



HAL
open science

Relations entre propriétés spectroscopiques et microstructurales de couches minces de titanates de terres rares élaborées par sol-gel et intégration dans des dispositifs actifs

Pierre Jenouvrier

► To cite this version:

Pierre Jenouvrier. Relations entre propriétés spectroscopiques et microstructurales de couches minces de titanates de terres rares élaborées par sol-gel et intégration dans des dispositifs actifs. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2003. Français. NNT: . tel-00004400

HAL Id: tel-00004400

<https://theses.hal.science/tel-00004400>

Submitted on 29 Jan 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Remerciements

Ce travail s'est déroulé à l'Institut de Microélectronique, Electromagnétisme et Photonique (IMEP, ex-LEMO) et au Laboratoire des Matériaux et du génie Physique (LMGP). Je tiens à remercier Messieurs Michel Bouthinon et Francis Balestra, directeurs successifs de l'IMEP, ainsi que Messieurs Roland Madar et François Weiss, directeurs successifs du LMGP, pour m'avoir accueilli dans ces deux laboratoires. Je remercie doublement Monsieur Roland Madar pour avoir également accepté de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Michel Langlet et Monsieur Jochen Fick au côté de qui j'ai passé trois années extrêmement riches tant d'un point de vue professionnel que personnel. Toujours à l'écoute et prêts à la discussion, ils m'ont encouragé et soutenu à tout moment tout en m'offrant une large autonomie. Leur investissement dans ce travail représente beaucoup plus que ces quelques lignes.

Je remercie les deux rapporteurs Monsieur Clément Sanchez du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (LCMC, Paris) et Monsieur Giancarlo Righini de l'Istituto di Fisica Applicata (IFAC, Florence, Italie) pour avoir accepté de juger ce travail. J'adresse également toute ma reconnaissance à Monsieur Pierre Benech pour sa participation au jury.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont bénéficié de nombreuses contributions. Une partie de ce travail de thèse a été effectuée avec l'aide d'étudiants en stage. Je tiens ainsi à remercier chaleureusement Romain Touvron, Rossella Ranica, Jean-Michel Melkonian et Guillaume Boccardi. Je remercie Monsieur Roger Rimet pour avoir suivi cette thèse. Je remercie également Monsieur Marc Audier pour avoir effectué les observations TEM et m'avoir initié à leur interprétation. Je remercie Monsieur Patrick Chaudouet pour les observations en AFM, Monsieur Bernard Bochu pour les mesures de diffraction X, Mademoiselle Sovanary Phok du LAIMAN (Annecy) pour les mesures d'ATD/ATG, Monsieur Jean-Michel Terrot du CIME (Grenoble) pour les gravures RIE et Madame Anne-Marie Jurduc du LPCML (Lyon) pour les mesures de spectres d'excitation.

Je remercie également les membres de l'IMEP et du LMGP pour le séjour agréable que j'ai passé durant ces trois années. Sans leurs contributions quotidiennes au sein du laboratoire, ces trois années ne se seraient pas aussi bien passées. Un grand merci particulier à : Fabienne, Josiane, Anne-Marie, Hervé, Gérard, Jean-Edouard, Daniel et Joseph pour le LMGP et Chalha, Valérie, Dalila, Elisabeth, Aude, Brigitte, Pierre et Grégory pour l'IMEP.

Enfin pour l'ambiance chaleureuse, merci à tous ceux et celles qui m'ont accompagnés : en particulier dans le désordre Elise, Sandrine, Laura, Caroline, Enrica, Adam, Yannis, Fred, Lionel, Hichem, Martin, Alexi, José, Vincent, Marco, Seb, Dom, Rémi, et tous les autres ...

Merci à mes parents et à Christine qui m'ont supporté et encouragé durant ces trois années.

*« Celui qui ne rêve pas sa vie,
ne peut pas la construire »*

le Fakir Jodapur, Inde.

Table des matières

INTRODUCTION	7
I DÉVELOPPEMENT DE COUCHES MINCES OPTIQUEMENT ACTIVES	11
I-1 ETAT DE L'ART EN SOL-GEL	12
I-1.1 Les verres oxydes	12
I-1.2 Les complexes organiques de terre rare	16
I-1.3 Le dopage avec des nanocristallites de terre rare	21
I-2 POTENTIEL D'APPLICATION DES COUCHES MINCES DOPÉES TERRES RARES	23
I-2.1 L'amplificateur optique intégré	23
I-2.2 La microcavité verticale	24
I-2.3 Applications à l'affichage	25
II INTERACTION ENTRE CHAMP ÉLECTROMAGNÉTIQUE ET MATIÈRE	27
II-1 NIVEAUX D'ÉNERGIE DES IONS DE TERRE RARE	28
II-1.1 Configuration électronique	28
II-1.2 Séparation de l'orbitale 4f en différents niveaux	30
II-2 INTERACTIONS ENTRE CHAMP ÉLECTROMAGNÉTIQUE ET ATOME	34
II-2.1 Emission spontanée	34
II-2.2 Absorption	40
II-2.3 Emission stimulée	41
II-2.4 Elargissement des raies d'émission	42
II-2.5 Désexcitations non-radiatives et transfert d'énergie	44
II-2.6 Le rendement quantique	49
II-2.7 L'amplification optique	50
II-3 INTRODUCTION À L'OPTIQUE GUIDÉE	51
II-3.1 Notion de mode de propagation	52
II-3.2 Pertes optiques	58
II-4 APPROCHES EXPÉRIMENTALES	59
II-4.1 Photoluminescence infrarouge	59
II-4.2 Durée de vie du niveau métastable	60
II-4.3 Emission visible par up-conversion	61
II-4.4 Champ proche optique	62
III COUCHES MINCES DE TITANATES DE TERRE RARE PAR VOIE SOL-GEL : PRINCIPES ET PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES	63
III-1 INTRODUCTION À LA CHIMIE SOL-GEL	64
III-1.1 Les précurseurs	64
III-1.2 Réaction en phase liquide	65
III-1.3 Transformation du sol en gel	66
III-2 CHIMIE SOL-GEL DES COMPOSÉS AU TITANE	67

III-2.1	Electronégativité, électropositivité et coordination	67	
III-2.2	Stabilisation du sol	68	
III-3	EFFET DU TRAITEMENT THERMIQUE POST-DÉPÔT	69	
III-4	ELABORATION DE COUCHES MINCES PAR VOIE SOL-GEL	71	
III-4.1	Procédés classiques	71	
III-4.2	Le procédé Aérosol-gel	72	
IV	DÉPÔT EN COUCHES MINCES DES SOLUTIONS SOLIDES DE TITANATES D'ERBIUM	76	
IV-1	ELABORATION ET CARACTÉRISATION DE COUCHES MINCES ER ₂ Ti ₂ O ₇	77	
IV-1.1	Résultats préliminaires	77	
IV-1.2	Nouvelles études	81	
IV-2	LES COUCHES MINCES DE YETO	86	
IV-2.1	Dépôt de couches YETO et comportement des précurseurs	86	
IV-2.2	Etudes microstructurales	89	
V	PROPRIÉTÉS ACTIVES DE COUCHES DE TITANATES DE TERRE RARE	107	
V-1	INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE FINAL	108	
V-1.1	Spectres de photoluminescence	108	
V-1.2	Durée de vie du niveau métastable	110	
V-1.3	Discussion	112	
V-2	INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE STABILISATION	116	
V-2.1	Spectres de photoluminescence	116	
V-2.2	Durée de vie du niveau métastable	117	
V-2.3	Influence du séchage	118	
V-2.4	Discussion	118	
V-3	INFLUENCE D'UN TRAITEMENT RTA	119	
V-3.1	Spectres de photoluminescence	119	
V-3.2	Durée de vie du niveau métastable	119	
V-3.3	Discussion	120	
V-4	MÉCANISMES PARASITES DE L'ÉMISSION INFRAROUGE	120	
V-4.1	Effets d'auto-extinction de concentration	120	
V-4.2	Effets d'up-conversion	123	
V-5	INFLUENCE DU CODOPAGE YTTERBIUM SUR L'ÉMISSION INFRAROUGE	125	
V-5.1	Spectres d'émission et d'excitation	128	
V-5.2	Durée de vie	130	
V-5.3	Discussion	131	
V-6	INFLUENCE DU CODOPAGE YTTERBIUM SUR LES PROCESSUS D'UP-CONVERSION	133	
V-6.1	Spectres d'émission	135	
V-6.2	Discussion	138	
V-7	DOPAGE MULTIPLE AVEC D'AUTRES TERRES RARES	144	

V-7.1 Solutions solides de (Y, Nd, Er) ₂ Ti ₂ O ₇	144
V-7.2 Solutions solides de (Y, Er, Tm, Yb) ₂ Ti ₂ O ₇	145
V-7.3 Conclusion	148
VI DISPOSITIFS ÉLÉMENTAIRES	149
VI-1 GUIDES D'ONDES CANAUX	150
VI-1.1 Modélisation	151
VI-1.2 Elaboration des guides confinés	1154
VI-1.3 Observation des guides confinés par microscopie	156
VI-1.4 Champ proche dans les guides	159
VI-1.5 Mesures de pertes	160
VI-1.6 Propriétés actives	161
VI-2 MICROCAVITÉ VERTICALE	164
VI-2.1 Modification de l'émission spontanée dans une microcavité	164
VI-2.2 Choix du résonateur et fabrication de la microcavité	165
VI-2.3 Caractérisation	167
CONCLUSION GÉNÉRALE	170
BIBLIOGRAPHIE	172
ANNEXE A : TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE	183
ANNEXE B : TRANSMISSION D'UN EMPILEMENT DE COUCHES DIÉLECTRIQUES	188

Introduction

La recherche sur les matériaux dopés terre rare menée durant ces cinquante dernières années a débouché sur des applications majeures tirant parti des spécificités des terres rares. La première d'entre elle est peut-être le laser YAG dopé néodyme apparu en 1974, peu après la fabrication du premier laser solide (laser à rubis, 1962). Le succès de ce laser est principalement lié à la grande conductivité thermique du cristal et à la forte émission du néodyme, permettant ainsi d'accéder à des puissances de sortie importantes. Les applications utilisant actuellement ce laser sont non seulement nombreuses, mais aussi extrêmement variées (découpe laser, optique non-linéaire, projection d'images,...). L'autre application qui a connu également un grand succès est l'écran de télévision couleur, qui contient parmi de nombreux composants des phosphores d'europium émettant du rouge. Ce sont eux qui assurent en partie la conversion de l'excitation électronique du tube cathodique en émission visible. La grande pureté spectrale de l'émission de l'europium permet d'obtenir une bonne saturation de la couleur rouge. Enfin plus récemment sont apparus les amplificateurs optiques à fibre dopés erbium, qui ont révolutionné les réseaux de télécommunications permettant d'obtenir des débits jusqu'alors jamais atteints. Le succès des fibres dopées erbium réside dans une propriété unique que possède cette terre rare : une ligne d'émission à 1530 nm, au centre de la troisième fenêtre des télécommunications, qui correspond à la longueur d'onde d'absorption minimum des fibres optiques actuelles. Le développement des amplificateurs à fibre dopés erbium (EDFA) dans les années 80 a eu une influence significative sur les réseaux à fibre optique [Mea87, Des94, Dej99].

Une forte demande en dispositifs optiques actifs pour les télécommunications a suivi ce changement et relancé la recherche sur les matériaux dopés terres rares. L'idée majeure est d'intégrer sur une puce optique faisant quelques centimètres de longueur diverses fonctions telles que l'amplification et le multiplexage, ou encore la commutation. Les guides d'ondes amplificateurs dopés erbium (EDWA) ont été développés dans ce sens. Cependant cette réduction de la taille du dispositif pose certains problèmes. Dans une fibre, l'amplification se fait sur plusieurs mètres alors que pour un guide, elle doit se faire sur quelques centimètres. Les matériaux amplificateurs composant ces guides doivent donc être fortement dopés afin d'atteindre des gains optiques comparables. Or à forte concentration de terre rare, on rencontre souvent des problèmes de solubilité et d'interactions non-radiatives entre les terres rares. Ces taux de dopage élevés représentent le défi majeur des guides amplificateurs et l'obtention d'un gain significatif n'est pas évidente. Ces problèmes purent cependant être surmontés et des amplificateurs dopés erbium et des diviseurs sans perte furent obtenus par échange d'ions dans des verres silicates [Cam96] ou dans des verres phosphates [Del97] et par implantation ionique dans de l'alumine [Hov96]. Aujourd'hui, des guides amplificateurs dopés erbium sont commercialisés [Yen97].

Cependant si la croissance débridée du marché des télécommunications a donné un coup de fouet à la recherche sur les matériaux dopés terre rare, il existe d'autres domaines d'application pour lesquels des dispositifs intégrés actifs contenant des terres rares sont envisagés. Des sources visibles et infrarouges sont actuellement développées pour les capteurs, les applications médicales ou encore l'affichage [Mon99, Bal99]. On peut citer entre autre les microlasers dopés néodyme [Ful02] émettant du visible à l'infrarouge proche ou encore le laser dopé erbium émettant à $2,7 \mu\text{m}$ [Hub99]. En fait, le grand nombre de terres rares permet de couvrir la plupart des longueurs d'onde du bleu au proche infrarouge, ce qui rend cette famille d'ions très versatile.

Comparé à d'autres méthodes d'élaboration, le procédé sol-gel est une méthode assez récente permettant de produire des matériaux oxydes (verres, céramiques, ...). Le premier article rapportant la fabrication d'un verre dopé erbium élaboré par la méthode sol-gel date de 1987 [Sun87]. Les avantages inhérents à la chimie sol-gel en ont fait une méthode très populaire. L'utilisation de réactifs chimiques très purs garantit à son tour la pureté des matériaux synthésés. La stœchiométrie des différents éléments chimiques peut être facilement contrôlée en mélangeant les différents précurseurs dans la solution initiale. La faible viscosité (en général) permet d'obtenir une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire. Ces différentes propriétés font du procédé sol-gel une méthode de choix pour l'élaboration de matériaux amorphes ou cristallisés. L'incorporation des différents constituants se faisant dans la solution, il est très facile d'obtenir de nombreux types d'oxydes avec différents dopages. Les réactions sol-gel prennent place à température ambiante. Des traitements thermiques sont généralement effectués après formation de la couche mince ou de l'échantillon massif pour densifier et pyrolyser les impuretés résiduelles. Les températures atteintes lors de ces traitements restent cependant relativement raisonnables. Par exemple, un verre de silice de bonne qualité peut être obtenu après un recuit autour de $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ à comparer aux 2000°C nécessaire pour fondre la silice cristalline sous forme de verre. Enfin un des aspects intéressants de manière pratique du procédé sol-gel tient au fait qu'il ne nécessite pas d'équipements lourds. Pour la production de solutions sources à l'échelle laboratoire, seuls un bécher, un agitateur magnétique et une plaque chauffante permettant l'agitation sont nécessaires. Pour déposer une couche mince, il faut rajouter à cet équipement de base une tournette (spin-coating) ou un appareil de trempe (dip-coating) et éventuellement un four. Comparé aux méthodes de dépôt sous vide, l'investissement est négligeable.

Cette thèse est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LGMP) et l'Institut de Microélectronique, Electromagnétisme et Photonique (IMEP). Le LMGP a développé depuis le début des années 1990 un procédé de dépôt basé sur la réaction sol-gel : l'Aérosol-gel [Lan90]. Cette méthode a montré ses capacités à produire des dépôts de bonne qualité de composés tels que la silice [Vau97] ou le dioxyde de titane [Bur00]. Par ailleurs, l'IMEP possède une activité de recherche sur des nouveaux matériaux actifs, et notamment sur des couches minces sol-gel

dopées terre rare [Str98a, Str98b]. C'est donc tout naturellement que ces deux partenaires se sont rapprochés à l'occasion du travail de thèse mené par Caroline Coutier sur la synthèse et la caractérisation de composés silicates sol-gel dopés terre rare [Cou01b]. Initié à partir des résultats et conclusions du travail de C. Coutier, un projet de recherche commun a été mené entre l'IMEP et le LMGP, dont le présent manuscrit rend compte.

Cette thèse présente un travail interdisciplinaire mené sur l'étude de solutions solides de titanates de terres rares obtenues par le procédé Aérosol-gel. Le chapitre I dresse un état de l'art des performances obtenues jusqu'à présent dans le domaine des couches minces dopées terre rare élaborées par sol-gel, et présente trois types d'applications dans lesquelles on peut trouver des couches minces dopées terre rare. Le chapitre II présente les bases théoriques nécessaires à la compréhension des différents phénomènes observés dans les couches minces dopées terre rare, ainsi que les approches expérimentales mises en œuvre. Les parties concernant l'élaboration et la caractérisation microstructurale des couches minces sont regroupées dans les chapitres III et IV. Ces derniers traitent respectivement des principes et procédures expérimentales permettant l'élaboration de couches minces de titanate de terre rare par voie sol-gel et du dépôt et de la caractérisation microstructurale de couches minces de solution solide de titanate de terre rare de type $Y_{2-x}Ln_xTi_2O_7$ (Ln : terre rare). Les propriétés actives des couches minces sont présentées pour des dopages erbium, ytterbium, neodyme et thulium dans le chapitre V. Puis deux types de dispositifs élémentaires (guides droits et microcavité), dans lesquels ces couches minces ont été intégrées, sont présentés dans le chapitre VI.

Chapitre I

Développement de couches minces actives en sol-gel et potentiel applicatif

Dans la première partie de ce chapitre, un état de l'art sur l'élaboration de couches minces dopées terres rares par le procédé sol-gel est présenté. Les différents matériaux étudiés dans la littérature sont regroupés en trois familles : les verres oxydes élaborés à haute température, l'encapsulation organique et les nanocristallites dopés terre rare. Les principaux résultats obtenus par ces trois approches sont présentés dans le paragraphe I-1. Ensuite dans la deuxième partie (paragraphe I-2), trois exemples d'applications dans lesquelles peuvent s'intégrer ces couches minces sont décrits : l'amplificateur optique, la microcavité verticale, les écrans d'affichage.

I-1 Etat de l'art en dépôt sol-gel

Pour pouvoir comparer les différents résultats obtenus et décrits dans la littérature, il convient de décrire les propriétés importantes des couches minces réalisées. Différentes mesures permettent de qualifier la qualité de la couche mince et son application potentielle dans un dispositif actif. La première consiste à observer si la couche mince émet effectivement de la lumière lorsqu'on l'excite et à quantifier cette émission (si c'est possible). Ensuite, la mesure de la durée de vie du niveau métastable d'où vient l'émission apporte une information relativement riche sur l'environnement de la terre rare. Pour une composition donnée de la couche mince il faut en théorie tendre vers une durée de vie maximale pour avoir les meilleures propriétés spectroscopiques. Cependant, il faut prendre certaines précautions sur l'interprétation de cette mesure. Elle reflète la durée de vie des atomes d'erbium qui sont actifs dans le matériau. Les ions erbium n'étant pas particulièrement solubles dans les verres silicates, ils ont tendance à partager des atomes d'oxygène libres dans la matrice et à former ainsi des clusters. L'émission dans ces clusters est quasiment inexistante. Dans des matériaux fortement dopés, on peut avoir à la fois présence de zones contenant des clusters et en contrepartie des zones faiblement dopées. La différence entre la concentration d'erbium totale et la concentration d'ions erbium actifs peut être très importante. Ainsi seule la mesure de gain optique, qui reste assez difficile à évaluer correctement, permet de connaître la proportion d'ions actifs. Enfin, il est toujours intéressant de connaître les pertes du matériau, qui seront déterminantes quant à la possibilité d'utiliser le dispositif pour des applications telles que l'amplification optique ou l'émission laser.

I-1.1 Les verres oxydes

Le dispositif dans lequel la couche mince sera intégrée va imposer certaines contraintes sur le choix du matériau. L'optique intégrée étant l'un des champs d'applications les plus importants des couches minces actives, la valeur de l'indice de réfraction du matériau est un paramètre déterminant. En effet, la réalisation de guides optiques nécessite d'avoir une couche active dont l'indice de réfraction est au moins supérieur à celui du substrat. Dans un premier temps, la silice est apparue comme un candidat idéal pour le dopage terre rare car c'était l'un des matériaux les plus étudiés en sol-

gel. Cependant, la silice pure (SiO_2) possède un indice de réfraction ($n = 1,46$ à $\lambda = 633 \text{ nm}$) plus bas que celui de la plupart des verres. Le dépôt d'une couche de silice sur un substrat de verre ou même de silice ne permettra pas d'avoir des propriétés de guidage d'onde. Il est donc nécessaire d'ajouter d'autres composants (minéraux ou organiques) à la silice afin d'augmenter l'indice de réfraction du matériau composite. L'étude de couches de silice dopées terre rare reste toutefois très importante. En effet, elle permet d'étudier l'influence des paramètres d'élaboration, et les interactions fondamentales entre la terre rare et la matrice. Les performances respectives des différentes compositions sont regroupées dans le tableau I-1.

Des couches de silice pure dopées Er^{3+} à des concentrations allant jusqu'à 1.0at.% ont été élaborées à partir de TEOS et de nitrate d'erbium [Slo01]. La durée de vie dans ces couches décroît de 12 à 10 ms en augmentant la concentration d'erbium. Elle reste cependant très grande à fort dopage (10 ms pour 1 at.%). Les auteurs expliquent cette grande durée de vie par une très faible teneur en groupes hydroxyles dans leurs couches. Cette faible teneur est en partie due au recuit sous vide à 900°C (des couches témoin recuites à 900°C à l'air ont une durée de vie 25% plus faible), mais également à la faible teneur en eau dans la solution de départ (ratio eau/TEOS = 1).

Les couches $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

L'incorporation de titane dans la silice permet d'augmenter de façon considérable l'indice de réfraction, à de faibles taux de dopage. On peut ainsi passer de $n = 1,45$ à $n = 2,4$ pour une teneur en titanate allant de 0% à 100% [Cou00]. Cependant la solubilité des terres rares dans ce composé n'est pas très grande et la probabilité de former des clusters est par conséquent importante. De plus, le titane a une forte tendance à induire une cristallisation prématurée ou bien encore une séparation de phase $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ au lieu de former un réseau Si-O-Ti. Pour une teneur en titane inférieure à 10%, les couches silice-titane traitées thermiquement à 850°C forment une matrice homogène amorphe. Cependant, avec l'augmentation de la teneur en titane, on observe une séparation de phase qui conduit à la formation de cristallites riches en titane dans une matrice riche en silicium. De manière générale, plus la concentration en titane est forte, plus la température à laquelle intervient la cristallisation est basse. Les couches de TiO_2 pures cristallisent autour de $350\text{-}400^\circ\text{C}$ [Alm97]. Dans le cas des couches dopées erbium, la température de cristallisation dépend des concentrations d'erbium et de titane. Des cristallites telles que Er_2TiO_5 , $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, TiO_2 (anatase ou rutile) peuvent se former dans la matrice vitreuse [Cou00, Yea00]. Après un traitement à 850°C , il faut une forte concentration de titane (20mol%) et d'erbium (5mol%) pour former des phases cristallines. A 1100°C , des concentrations de titane de 5mol% et d'erbium de 0,5mol% suffisent à faire apparaître des cristallites d'anatase. A des concentrations plus fortes d'erbium, on observe la phase $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [Cou00].

Pour augmenter la solubilité des terres rares, l'ajout d'aluminium ou de phosphore dans la composition du verre est souvent efficace. Des groupes $\text{AlO}_{4/2}$ et $\text{AlO}_{6/2}$ peuvent servir d'agent de dilution des terres

rare dans le réseau vitreux et ainsi éviter leur agglomération sous forme de clusters [Ori99]. Ainsi, la durée de vie augmente avec la concentration d'aluminium jusqu'à ce que tous les ions soient distribués de façon homogène, en pratique autour de 5mol% d'aluminium [Ori99, Str98a]. L'un des autres avantages de l'aluminium est qu'il conduit à un spectre d'émission de l'erbium relativement plat. Ceci est très important pour la réalisation d'amplificateurs optiques, pour lesquels l'amplification doit être la plus homogène possible sur une large bande spectrale. L'ajout de phosphore à un verre $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ permet de modifier les conditions de cristallisation. En dessous de 5-10mol%, le phosphore permet d'augmenter la température à laquelle les cristallites se forment dans le matériau. Cependant, au-delà de cette concentration, il induit la formation d'autres cristallites telles que SiP_2O_7 ou ErPO_4 .

Une forte émission ainsi qu'une durée de vie de 8 ms ont été rapportées pour des guides formés à partir d'une composition de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ [Yea99]. L'ajout de l'ytterbium (Yb) permet d'augmenter l'efficacité d'absorption des photons de pompe. Un gain relatif de 1 dB/cm a été mesuré dans des guides confinés. Cependant, l'estimation du gain théorique de ces guides montre que seuls 50% des ions contribuent au gain du matériau, suggérant la formation de clusters dans certaines zones.

Les couches $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$

L'un des critères lors du choix d'un matériau peut également se porter sur le taux de désexcitation non-radiative. La plupart des verres ont une grande énergie de phonon, ce qui réduit considérablement l'efficacité quantique du matériau. L'énergie de phonon maximale de GeO_2 est plus faible que celle de la silice (870 cm^{-1} au lieu de 1100 cm^{-1}), d'où son intérêt en tant qu'hôte pour les terres rares. Par ailleurs les verres germanates ont une excellente transparence dans le visible et le proche infrarouge. Leur indice de réfraction est suffisamment haut pour réaliser facilement des guides d'ondes par dépôt sur silice. Enfin, ils présentent une photosensibilité non-négligeable qui permet l'inscription de réseaux de diffraction permanent par illumination UV.

Des couches minces à base d'oxyde de germanium ont été fabriquées et caractérisées pour de nombreux mélanges $80\text{ GeO}_2\text{-}20\text{ M}_x\text{O}_y$ (mol%; $\text{M}=\text{Nb, Si, Sn, Ti, Te}$) [Str98a]. La composition la plus prometteuse pour le dopage erbium est $80\text{ GeO}_2\text{-}20\text{ SiO}_2$, à laquelle on ajoute 10mol% de P_2O_5 ou de Al_2O_3 . A concentrations d'erbium équivalentes, des durées de vie de 6 ms avec le phosphore et de 5 ms avec l'aluminium ont été observées. La concentration d'auto-extinction¹ avec l'ajout d'aluminium est de 0,9mol% en Er_2O_3 . La largeur à mi-hauteur de l'émission est plus grande avec l'aluminium (50 nm) qu'avec le phosphore (20 nm). Les couches contenant du phosphore sont recuites à 500°C . Au dessus de cette température, on observe une séparation de phase avec des zones riches en phosphore et des zones riches en germanium. Des couches $50\text{ GeO}_2\text{-}50\text{ SiO}_2$ dopées erbium ont

¹ La concentration d'auto-extinction correspond à la concentration pour laquelle la durée de vie du niveau d'émission est égale à la moitié de sa valeur à très faible concentration.

également été élaborées [Ben97a]. Un recuit à 900°C est nécessaire pour éliminer la majeure partie des groupements -OH résiduels. La durée de vie après un recuit à 800°C est de 3,4 ms avec un dopage de 0,25at%.

Les couches SiO₂-Al₂O₃

Comme nous l'avons vu précédemment, l'aluminium permet d'augmenter de façon considérable la solubilité des terres rares dans la matrice silice. L'élaboration de verres aluminosilicates présente donc un grand intérêt. L'ajout d'aluminium dans la silice permet également d'augmenter l'indice de réfraction. Des couches aluminosilicate dopées erbium ont été déposées par dip-coating [Ben97b]. Les pertes par propagation des guides plans sont de l'ordre de 0,2 à 0,5 dB/cm, ce qui est assez faible. Une forte émission à 1,53 µm accompagnée d'une émission par up-conversion dans le vert est observée dans ces couches. La durée de vie de l'émission à 1,53 µm est de 3,5 ms avec un dopage erbium de 0,5at.%. Le rôle des ions Al³⁺ est de diluer les ions Er³⁺. Cet effet peut être amélioré en utilisant un précurseur mixte d'isopropoxyde Er-Al [Ryu95]. L'intensité de photoluminescence est maximale pour une concentration d'environ 0,9mol%.

Les couches TiO₂

Le dioxyde de titane présente à la fois un haut indice de réfraction et une faible énergie de phonon (<800 cm⁻¹). L'utilisation de TiO₂ pur à la place du mélange SiO₂-TiO₂ permet également d'éviter les problèmes de séparation de phase. L'émission de photoluminescence a été observée pour des couches TiO₂ dopées Er³⁺ [Bah94] et Eu³⁺ [Pal01]. Le dopage erbium influence énormément le comportement microstructural des couches. Des observations par effet Raman et microscopie électronique à transmission (TEM) montrent que le dopage erbium a tendance à inhiber la cristallisation du TiO₂. Une étude récente montre que l'ajout d'yttrium permet d'améliorer l'intensité de l'émission infrarouge de l'erbium [Tin01]. Les auteurs de cette étude suggèrent que l'ajout d'yttrium induit une meilleure dispersion des ions Er³⁺. Des mesures EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) montrent que l'environnement de l'erbium dans ces couches est identique à celui de l'erbium dans Er₂O₃. De plus, l'ajout d'yttrium empêche la cristallisation du TiO₂.

Tableau I-1: Propriétés spectroscopiques des couches minces sol-gel dopées Er³⁺.

Matrix	conc. d'Er ³⁺	λ_{pic} [μm]	FWHM [nm]	Durée de vie [ms]	Ref.
SiO ₂	0,05 - 1at.%	1,530	-	10,0-12,0	[Slo01]
SiO ₂ -TiO ₂ -P ₂ O ₅	0,5at.%	1,530	25	3,8	[Cou01a]
SiO ₂ -TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Yb ₂ O ₃	0,2at.%	-	-	5,2	[Ori99]
SiO ₂ -TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Yb ₂ O ₃	0,5mol%	1,530	-	8,0	[Yea99]
Al ₂ O ₃ -SiO ₂	0,5at.%	1,531	47	3,3	[Ben97b]
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0,9at.%	1,530	~ 60	3,6	[Xia99]
SiO ₂ -GeO ₂ -Al ₂ O ₃		1,530	~ 60	3,1	
SiO ₂ -TiO ₂ -Al ₂ O ₃		1,530	~ 66	1,2	
GeO ₂ -SiO ₂	0,25at.%	1,533	36	3,4	[Ben97a]
GeO ₂ -SiO ₂ -P ₂ O ₅	0,2mol%	1,536	19	6,1	[Str98a]
GeO ₂ -SiO ₂ -Al ₂ O ₃		1,528	42	5,5	
TiO ₂	1,0mol%	1,530	7	1,5	[Bah95]
	15mol%	1,530	65	0,2	

I-1.2 Les complexes organiques de terre rare

Bien que les couches minces de verres oxydes traditionnels (§I-1.1) présentent des performances prometteuses, certaines limitations semblent être intrinsèques à ces matériaux. L'efficacité de photoluminescence est limitée par la faible section efficace d'absorption des terres rares et l'influence néfaste de la matrice. Une approche originale permettant de lever ces limitations consiste à associer à l'ion de terre rare une molécule organique. Les effets bénéfiques de cette complexation sont (1) l'écrantage de la terre rare par rapport à la matrice, (2) la possibilité de transfert d'énergie du complexe vers la terre rare, (3) une meilleure dilution des ions de terre rare. L'élaboration et les propriétés physiques des complexes de terre rare sont connues depuis longtemps (une excellente introduction peut être trouvée dans [Sin66]). Les résultats trouvés dans les années 60 montraient que ces complexes présentent de bonnes propriétés de photoluminescence. Leur introduction dans des dispositifs restait cependant exclue en raison de leur faible stabilité thermique, de leur forte dégradation à l'humidité et de leur faible résistance mécanique.

Le potentiel des complexes de terre rare dans les couches polymères a été largement étudié (voir ref. [Gao00] et [Slo02] pour des revues). En fait, un grand nombre de composants optiques passifs peuvent être fabriqués avec des polymères. En général, ils sont de bonne qualité optique et parfois même meilleurs que leurs homologues en verre inorganique. Cependant, les polymères directement dopés terre rare présentent des propriétés spectroscopiques très décevantes.

L'incorporation de complexes de terre rare à la place de terres rares seules a alors été étudiée. Les propriétés actives sont meilleures mais restent encore insuffisantes pour envisager la réalisation d'un dispositif fonctionnel.

Les matrices à base de verre inorganique ou hybride organique-inorganique (ORMOSIL, ORMOCER[®]) réalisées par sol-gel sont d'autres candidats très prometteurs du fait de leur bonne transparence optique, de leur forte stabilité chimique et de leur synthèse à basse température ($T = 20^{\circ}\text{C}$) indispensable pour conserver le complexe. L'application du procédé sol-gel pour la fabrication de tels matériaux dopés avec des complexes de terre rare est relativement récente. La possibilité de synthétiser des matériaux ORMOSIL directement dopés terre rare et montrant des propriétés de photoluminescence a été démontrée en 1994 [San94]. Ainsi l'incorporation de complexes de terre rare à la place de terres rares seules dans de tels matériaux fut naturelle. L'ensemble des travaux publiés sur ce sujet traitent essentiellement de la synthèse et des propriétés spectroscopiques. En général, il y a peu de résultats sur les conditions de propagation de la lumière dans ces matériaux. Ils demeurent néanmoins très prometteurs en raison de leur grande stabilité chimique et de leur facilité de fabrication.

Propriétés des complexes

Les complexes de terre rare sont formés par une liaison chimique entre un ion de terre rare et une molécule organique. Par exemple, l'ion Eu^{3+} peut être associé au groupe HTTA ou PHEN (HTTA: trifluorothényl acétonate, PHEN: 1,10-phénanthroline) [Ji00]. Le groupe organique permet une dispersion des terres rares et en même temps assure un certain écrantage de l'ion par rapport à la matrice. Il sert également d'antenne pour les photons d'excitation. Sous excitation UV, la plupart des composés organiques sont excités dans un état singulet S_1 , puis se dés excitent dans un état triplet T. Si l'énergie de l'état T est plus haute que le niveau d'énergie d'émission de la terre rare, on peut avoir un transfert d'énergie entre le groupe organique et l'ion. Ce processus d'interaction est présenté sur la figure I-1 dans le cas du terbium. Les conditions nécessaires pour obtenir une émission via ce processus peuvent être résumées de la façon suivante : (i) le niveau d'excitation de la terre rare doit être sous le plus bas niveau triplet du ligand organique; (ii) la durée de vie du niveau triplet doit être suffisamment longue pour qu'il y ait interaction entre le complexe organique et la terre rare mais pas trop de façon à ce que le niveau excité de la terre rare soit effectivement peuplé. Ce processus d'excitation indirecte est très attractif car les sections efficaces d'absorption des molécules organiques sont beaucoup plus grandes que celles des terres rares. A titre d'exemple, la section efficace d'absorption du composé cyc-H- Er^{3+} est cinq fois plus grande que celle d'ions Er^{3+} seuls [Slo02]. On peut également tirer parti du fait qu'une seule longueur d'onde de pompe permet par ce processus d'exciter différentes terres rares en même temps.

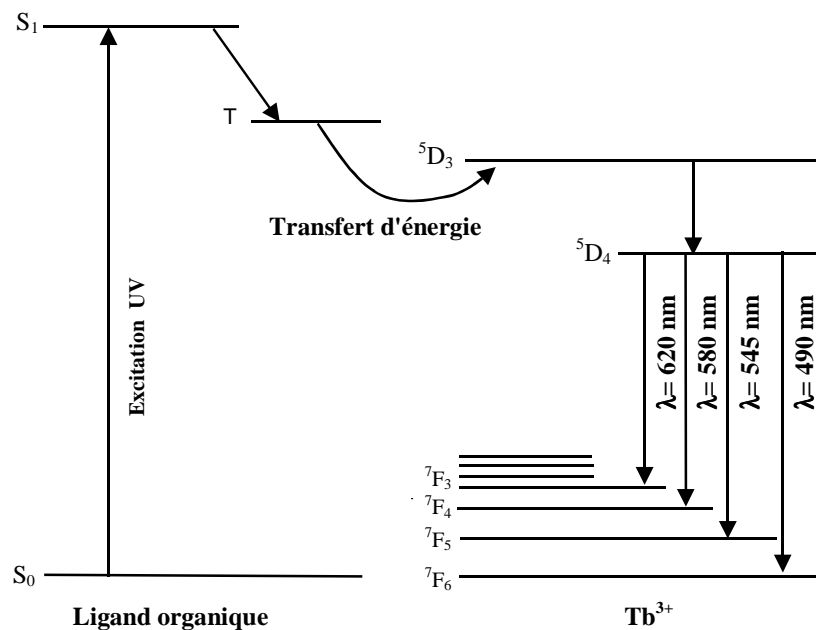


Figure I-1 : Schéma du transfert d'énergie dans le système Tb^{3+} -complexe.

Elaboration de la cage organique

Pour élaborer des couches minces ou des matériaux massifs par sol-gel, la première étape consiste à préparer la solution contenant les précurseurs. Cette étape est extrêmement critique car les complexes de terre rare ne doivent pas se décomposer ou induire une gélification prématurée de la solution. Dans la littérature, deux méthodes de préparation se dégagent. La première consiste à préparer les complexes séparément et à les ajouter ensuite à la solution contenant les précurseurs de la matrice [Ji00, Jin96, Li00, Men01, Jen01, Li01, Eti00]. La synthèse in-situ du complexe représente l'autre méthode de préparation majeure [Zha96, Guo97, Hao99]. Dans ce cas, le précurseur de terre rare et le ligand organique sont ajoutés séparément dans la solution. Le complexe se forme dans le sol mixte final ou bien lors de la gélification.

Une grande variété de complexes a été étudiée dans des gels massifs. Les terres rares les plus étudiées sont le terbium et l'euprium. Le tableau I-2 donne quelques exemples de composés utilisés dans des couches minces sol-gel.

Tableau I-2: Complexes de terre rare utilisés dans les couches minces sol-gel.

Complexe	Ligand organique	Ref.
Eu-(PHEN) ₂	PHEN : 1,10-phenanthroline	[Li01]
Tb-(PHEN) ₂		[Men00]
Eu-(BPY) ₂	BPY : 2,2'-bipyridyl	[Men00]
Tb-(BPY) ₂		[Men00]
Tb-SSA	HSSA : acide sulphosalicylique	[Jen01]
Eu-(TTFA) ₃	TTFA : Thenoyltrifluoro acetate	[Hao99]
Er-(PENT) ₃	PENT : 2,4-pentanedionate	[Eti00]
Eu-(DBM) ₃	DBM : Dibenzoylmethanide	[Men01]
Eu-(DBM) ₃ -PHEN		[Men01]

Propriétés actives

De nombreuses recherches se sont focalisées sur les gels monolithiques dopés avec des complexes de Tb³⁺. Le dépôt de ces matériaux en couches minces est plus récent. Les études spectroscopiques mettent en évidence des résultats très prometteurs. Tout d'abord, le spectre d'excitation consiste en une bande très large dans le domaine des longueurs d'ondes UV, ce qui correspond plus ou moins au spectre d'absorption du ligand organique (voir figure I-2). La bande d'excitation étroite typique du terbium autour de 280 nm que l'on observe pour le chlorure de terbium n'est plus visible pour le complexe de terbium. L'émission est constituée de lignes fines situées à 490 nm, 545 nm, 580 nm et 620 nm, ce qui correspond aux transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ et $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ du terbium. Ceci démontre que le rayonnement de pompe est essentiellement absorbé par le groupe organique, suivi d'un transfert d'énergie à l'ion de terre rare. Cet effet antenne a été démontré pour une grande variété de complexes de terbium dans des gels massifs : Tb-(BPY)₂ [Jin96, Bek98], Tb-(SAL)₃ [Ji00], Tb-(BENZ)₃ [Guo97], Tb-(PHEN)₂ [Zha99], Tb-(SSA) [Fan99], Tb-(PHTAL) [Zha96]. Les premières couches minces dopées avec des complexes de terbium furent des couches SiO₂ dopées Tb-(PHEN)₂ ou Tb-(BPY)₂ [Men00]. Elles présentent les mêmes propriétés d'excitation et d'émission que les matériaux massifs. L'émission des couches SiO₂-TiO₂ dopées Tb-(SSA) a également été étudiée [Jen01]. Les avantages du pompage indirect ont été mis en évidence en comparant l'intensité émise par des couches de silice dopées terbium seul ou dopées avec un complexe de terbium, préparées et mesurées dans les mêmes conditions. En général, l'intensité de photoluminescence est un ordre de grandeur plus forte dans la couche contenant le complexe [Guo97, Men00, Jin97, Fu99].

La stabilité thermique des couches a été étudiée en liaison avec leurs propriétés d'émission. Pour cela, les matériaux ont été traités thermiquement entre 60 et 350°C puis mesurés en photoluminescence. L'intensité d'émission croît jusqu'à 135-150°C, puis décroît fortement. L'évaporation d'eau résiduelle dans la couche peut expliquer l'augmentation de l'intensité jusqu'à 150°C. Au-delà de cette température, les complexes commencent à se dissocier pour atteindre une décomposition complète autour de 300°C [Zha96, Jin98a]. La comparaison entre une couche polymère et une couche de silice sol-gel dopés avec le même complexe de terbium montre une meilleure stabilité thermique de la couche sol-gel [Men00].

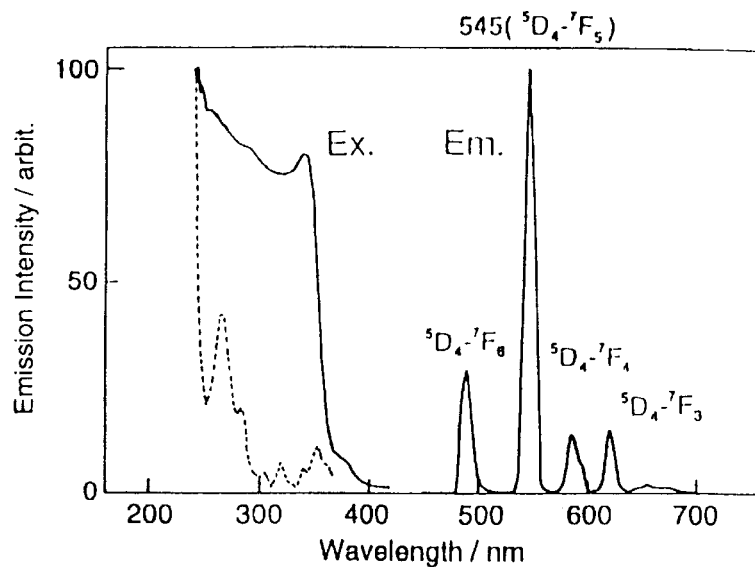


Figure 1-2 : Spectres d'excitation et d'émission du complexe $Tb(bpy)_2Cl_3 \cdot 2H_2O$ (ligne pleine) et de $TbCl_3$ (pointillé) d'après [Jin97].

Des résultats similaires ont été mesurés sur des couches minces dopées Eu^{3+} . Les spectres d'excitation relevés correspondent plus ou moins au spectre d'absorption des complexes organiques et l'intensité de photoluminescence est beaucoup plus forte avec un complexe (environ un ordre de grandeur). Très peu d'études traitent du dopage de matériaux sol-gel par des complexes d'erbium. Ceci s'explique vraisemblablement par une moindre efficacité du processus d'excitation indirecte pour obtenir l'émission infrarouge de l'erbium. En effet, l'écart énergétique entre l'excitation UV ($\sim 30000 \text{ cm}^{-1}$) et l'émission infrarouge ($\sim 6500 \text{ cm}^{-1}$) est très défavorable à un transfert d'énergie efficace. De plus, l'erbium est beaucoup plus sensible aux désexcitations par résonance de phonons (groupes -OH, ...) que le terbium ou l'euprimum (transitions de plus grande énergie). L'effet cage n'est sans doute pas suffisant pour annihiler ces désexcitations non-radiatives. Malgré cette limitation physique, la recherche de matériaux actifs pour les télécommunications a été une motivation suffisante pour justifier des études sur le dopage erbium. L'émission à $1,53 \mu\text{m}$ a été démontrée dans des polymères

dopés avec des complexes d'erbium par pompage ultraviolet [Slo02, Sun00]. Concernant les matériaux fabriqués par sol-gel, seule l'excitation directe de l'erbium à 488 nm ou à 980 nm est rapporté. Dans ce cas, le complexe sert uniquement de cage protectrice. L'émission de gels massifs dopés avec des complexes d'erbium est rapportée à 980 nm et 1540 nm sous excitation à 488 nm [Tay99]. A notre connaissance, seule une étude rapporte l'émission d'un complexe d'erbium dans une couche mince sol-gel [Eti00]. Dans cette étude des guides confinés contenant des complexes Er-(PENT)₃ luminescent à 1,53 μm sous excitation à 980 nm.

I-1.3 Le dopage avec des nanocristallites de terre rare

L'incorporation d'ions de terres rares dans un hôte cristallin présente certains avantages par rapport à une matrice amorphe. Les faibles énergies de phonons de certains composés cristallins se traduisent par une réduction des relaxations multiphonons non-radiatives. En outre, il est assez aisé de faire croître des cristallites contenant peu d'impuretés. L'effet des groupements hydroxyles est ainsi réduit de façon efficace. Enfin, l'hôte cristallin induit un environnement cristallographique uniforme pour la terre rare, ce qui favorise des lignes d'émission étroites. Ceci peut être avantageux pour la réalisation de lasers puisque la puissance émise est concentrée sur une zone spectrale étroite. De plus, l'ion de terre rare étant localisé sur des sites cristallographiques bien définis, la formation de clusters peut être évitée, alors qu'elle apparaît comme un facteur rédhibitoire pour des matrices vitreuses. Cependant, la fabrication de dispositifs optiques actifs intégrés nécessite la fabrication de couches minces guidantes. Dans ce cas, une matrice amorphe est préférable de façon à avoir peu de biréfringence. C'est pourquoi un bon compromis consisterait à intégrer des nanocristallites de terre rare dans une matrice amorphe pour avoir à la fois de bonnes propriétés actives ainsi qu'un bon guidage. Cette approche a été utilisée dans des verres dopés élaborés par différentes techniques autres que le sol-gel telles que la trempe [San95, Mor99]. La méthode de synthèse sol-gel a également été prospectée. Deux procédures se distinguent quant à l'incorporation des cristallites dans le matériau. Ils peuvent être formés par chimie colloïdale avant de les intégrer au sol, ou bien on peut les faire cristalliser dans la couche par un traitement thermique spécifique à haute température.

Les résultats obtenus par la première approche sont relativement récents [Que01a, Que01b, Que01c]. Des nanocristallites de Er₂O₃ et de Nd₂O₃ sont synthétisées par une technique de microémulsion. La taille de ces cristallites varie de 5 à 30 nm. Les cristallites sont ensuite incorporées dans une matrice hybride à base de titane et l'ensemble est déposé en couche mince par spin-coating. Les couches dopées Er₂O₃ émettent à 1540 nm sous excitation à 488 nm. Une émission par up-conversion est également observée à 545 nm sous excitation à 993 nm. La durée de vie du niveau correspondant à l'émission par up-conversion est de 14 μs. Pour les couches dopées Nd₂O₃, on observe une émission à 890, 1064 et 1336 nm sous excitation à 514 nm. Les performances de ces échantillons ne sont pas comparées à des échantillons témoins. Il est donc difficile d'évaluer l'amélioration des performances liée à l'encapsulation dans les nanocristallites. Concernant la

deuxième approche, deux études rapportent l'élaboration de couches minces par sol-gel. La première concerne la synthèse de couches de silice dopées $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{OF}$ [Fuj01]. Les nanocristallites sont formées après un traitement au-dessus de 600°C et leur taille moyenne est de 10 nm. L'émission rouge de l'euprium est observée à 611 nm. Une forte bande d'excitation est observée à 272 nm, résultant de l'absorption de l'ultraviolet par l'oxygène suivi d'un transfert de O^{2-} vers Eu^{3+} . La seconde étude concerne la formation de cristallites de $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (ETO) et ErPO_4 (EPO) dans des couches de SiO_2 - TiO_2 [Str98b]. Les cristallites sont formées dans la matrice par recuit thermique entre 900 et 1100°C . La taille des cristallites varie entre 16 et 34 nm. Une forte émission à 1530 nm est observée sous excitation à 980 nm.

Les résultats précédents valident l'intérêt de l'approche, mais ils mettent aussi en évidence certaines limitations. De manière générale, les cristallites ont un indice de réfraction très supérieur à celui de la matrice, conduisant à des pertes par diffusion de Mie. De façon à limiter cet effet, la taille des cristallites doit rester inférieure à quelques nanomètres [Fic00b]. Dans des particules de cette taille, une grande partie des atomes (jusqu'à 70%) est située près ou à la surface de la particule. Ces atomes ne bénéficient donc pas complètement des avantages offerts par la structure cristalline. Par exemple, les impuretés présentes à la surface de la cristallite peuvent induire une forte auto-extinction de la luminescence. De plus, l'autre difficulté soulevée par cette approche correspond au faible taux de dopage effectif du matériau composite. En effet, la matrice ne contenant pas d'ions actifs, il faut que les cristallites soient fortement dopées pour que le taux de dopage global devienne réellement intéressant.

Ces problèmes peuvent être partiellement résolu par l'élaboration de couches minces cristallines. Le taux de dopage requis sera moins élevé car les ions sont cette fois répartis de manière uniforme dans toute la couche. En outre, la présence d'une seule composition devrait faciliter la fabrication de la couche mince. C'est cette approche qui a été étudiée dans le cadre de cette thèse et qui sera développée dans les chapitres suivants.

I-2 Potentiel des couches minces dopées terre rare en optique intégrée active

Dans cette partie, trois applications dans lesquelles on trouve des couches minces dopées terre rare sont présentées. Les exemples de dispositifs tirés de la littérature illustrant ces applications sont souvent des dispositifs élaborés par d'autres méthodes de dépôt que le procédé sol-gel. En effet, la fabrication de couches minces dopées terre rare par sol-gel reste relativement récente par rapport à l'utilisation d'autres technologies plus matures dans ce domaine (PECVD, RF-sputtering, Flame hydrolysis), ce qui explique que l'on trouve peu de réalisations de dispositifs fonctionnels.

I-2.1 L'amplificateur optique intégré

Comme nous l'avons déjà souligné l'optique intégrée, et plus particulièrement la fabrication de guides d'ondes actifs, constitue l'un des plus grands champs d'application des couches minces dopées terre rare. Le fort confinement de la lumière dans les guides permet d'atteindre de fortes intensités lumineuses et d'accroître ainsi l'efficacité d'interaction entre les ions actifs et les photons de pompe.

Dans un système de transmission optique utilisé pour les télécommunications, le signal doit être régulièrement régénéré afin de compenser l'absorption et les effets non linéaires. En général, des fibres actives, faiblement dopées erbium et faisant plusieurs mètres de longueurs, sont utilisées pour l'amplification. L'avantage de l'amplificateur optique intégré est de réaliser la même fonction sur une puce de quelques centimètres de long, et qui de surcroît peut supporter d'autres fonctions passives telles que des multiplexeurs. L'ensemble des terres rares émettant dans le proche infrarouge et potentiellement utilisables dans un réseau de télécommunications est indiqué par leurs spectres d'émission sur la figure I-3. Il est à souligner que la grande majorité des réseaux utilisent des amplificateurs dopés avec des ions erbium et fonctionnent autour de $1,53 \mu\text{m}$ (i.e. la zone d'atténuation minimale dans les fibres optiques).

Par dépôt sol-gel, il n'y a à ce jour qu'une seule publication rapportant la fabrication d'un amplificateur optique dopé erbium [Hua02]. Dans cette étude, une couche de verre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ dopé erbium et ytterbium est utilisée pour réaliser un amplificateur fibre-à-fibre. A une puissance de pompe de 175 mW à 980 nm, le dispositif offre un gain de 5,4 dB à 1530 nm après une propagation de 5 cm. Il faut noter que jusqu'à présent, la plupart des études réalisées en sol-gel se sont focalisées sur le dépôt et la caractérisation de la couche mince. Or pour mesurer le gain du matériau et estimer son potentiel, la réalisation de guides confinés à partir de ces couches est nécessaire. Comme nous le verrons au chapitre VI, la fabrication de guides confinés est loin d'être triviale. Ceci explique peut-être le fait que nous n'ayons trouvé qu'une seule étude rapportant la réalisation d'un amplificateur optique fonctionnel.

Si on introduit en plus une rétroaction dans ces amplificateurs, on peut obtenir l'effet laser. L'introduction de la rétroaction (c'est à dire de deux miroirs formant la cavité laser) peut se faire simplement en gravant des réseaux de Bragg en surface. L'effet laser a été démontré en utilisant ce procédé [Bla02, Hub01].

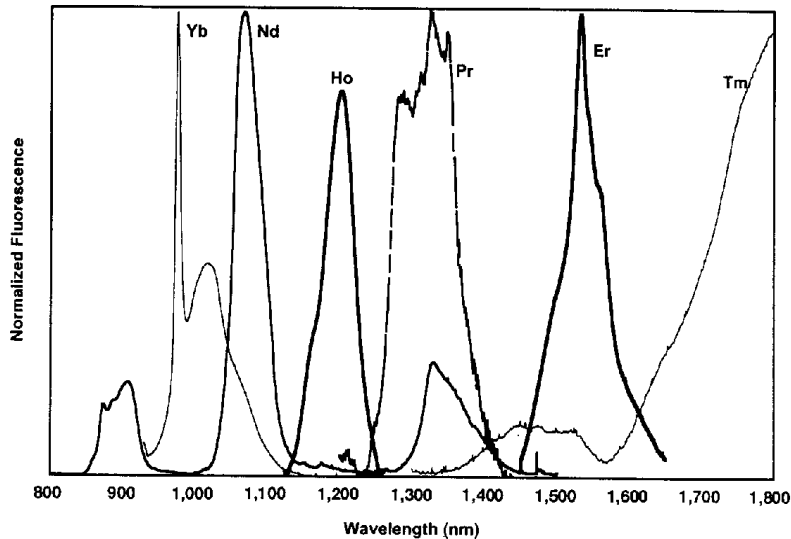


Figure I-3 : Spectres d'émission normalisés des ions Yb^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Pr^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} d'après [Dej99].

I-2.2 La microcavité verticale

Pour la réalisation d'un laser, on peut également adopter une géométrie verticale, couramment dénommée laser à cavité verticale à émission de surface (VCSEL : Vertical Cavity Surface Emitting Laser). Cette structure est composée d'une région active prise en sandwich entre deux miroirs de Bragg distribués. On désigne généralement par le terme de microcavité les cavités verticales dont la longueur de cavité est exactement $\lambda/2$ (i.e. la plus petite longueur de cavité possible). La propriété remarquable des microcavités par rapport aux cavités lasers classiques (i.e. de plus grande longueur de cavité) est de présenter un seuil de fonctionnement extrêmement faible [Yok92]. L'origine physique de cette propriété sera détaillée dans le chapitre VI. Les microcavités "dopées erbium" ont fait l'objet d'une recherche soutenue ces dix dernières années. Les quelques exemples suivants de réalisation de miroirs de Bragg relevés dans la littérature montrent la diversité des approches : structuration en silicium poreux [Zho00, Lop01], par alternance de couches Si/SiO₂ déposées par PECVD [Vre93, Lip00, Iac01], ou encore par alternance de couches Ta₂O₅/SiO₂ déposées par pulvérisation cathodique [Rig97]. On peut aussi remplacer un des deux miroirs de Bragg par un miroir métallique (Ag, Au ou encore Al) [Fin00].

Le procédé sol-gel est une méthode bien adaptée à la fabrication de ces microcavités. Il permet en effet de déposer des couches minces d'épaisseur contrôlée et de faible rugosité de surface. La flexibilité chimique du procédé permet également de déposer différents matériaux offrant de forts contrastes d'indice. La première microcavité en sol-gel a été réalisée par l'empilement de couches $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ [Che99]. Ces matériaux ont un contraste d'indice suffisant pour réaliser un miroir à haute réflectivité avec peu d'alternances. La microcavité rapportée dans cette publication résonne à 1500 nm mais le facteur de qualité, $Q = 35$, est relativement faible. Plus récemment, une microcavité constituée d'une couche active de silice dopée Eu^{3+} insérée entre deux miroirs de Bragg $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (7 bicouches chacun) a été réalisée [Bel01]. Le facteur de qualité de cette cavité est de 1200. L'émission de l'ion Eu^{3+} est renforcée d'un facteur 20 à la longueur d'onde de résonance et la largeur du pic d'émission est significativement réduite ($\text{FWHM} = 0,5 \text{ nm}$) (figure I-4).

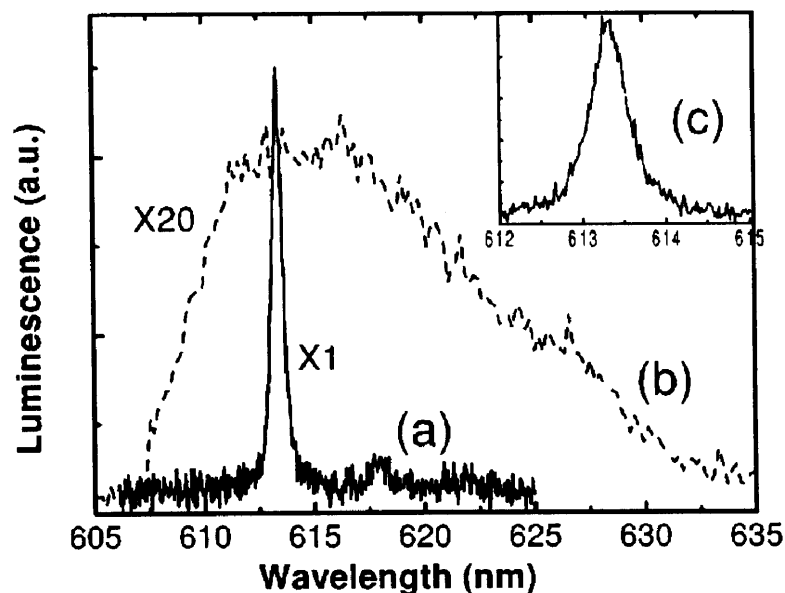


Figure I-4 : Spectre d'émission d'une couche SiO_2 dopée Eu^{3+} (a) insérée dans une cavité et (b) déposée sur un substrat nu, (c) agrandissement de (a) d'après [Bel01].

I-2.3 Applications à l'affichage

La possibilité d'émettre de la lumière visible à partir de matériaux dopés terre rare est exploitée depuis longtemps (écrans de télévision). La multiplication des besoins d'afficheurs vidéo et le grand nombre de technologies émergentes offrent un champ d'application très important pour les matériaux actifs en général, et pour les matériaux dopés terre rare en particulier. Pour ces applications, l'intérêt majeur des terres rares par rapport à d'autres éléments luminescents (semi-conducteurs, colorants organiques) est de présenter une grande pureté spectrale (lignes d'émission très fines). Les dispositifs se caractérisent essentiellement par le mode d'excitation de la terre rare qu'ils utilisent (cathodoluminescence, électroluminescence, excitation plasma, ...) [Bal99].

La possibilité de réaliser un dispositif tridimensionnel d'affichage à l'aide de verres fluorés dopés terre rare a été démontrée [Dow96]. L'excitation des terres rares à l'aide de deux photons infrarouges de longueurs d'onde différentes permet la formation d'images tridimensionnelles en couleur. Ce dispositif nécessite bien évidemment un matériau massif et sort un peu du domaine d'application des couches minces. Cependant le mécanisme d'excitation par up-conversion devient de plus en plus attractif à mesure que les diodes lasers infrarouges deviennent de plus en plus courantes et donc de moins en moins chères, ce qui ouvre des perspectives nouvelles pour ce type d'excitation. Nous reviendrons sur ces propriétés d'up-conversion et sur leurs possibles applications dans le chapitre V.

Enfin, la couche mince de terre rare peut également servir de transducteur pour transformer une longueur d'onde de haute énergie en une longueur d'onde visible (matériaux scintillateurs). Un exemple d'application de type scintillateur utilisant une couche mince de Gd_2O_3 dopée Eu^{3+} est présenté dans [Gar03]. L'idée principale consiste à convertir des photons X en photons rouges qui sont ensuite détectés par une caméra CCD classique (voir figure I-5).

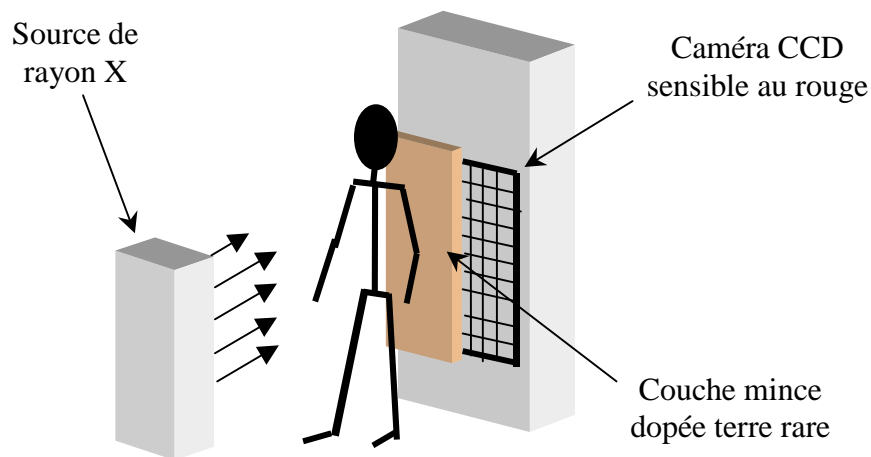


Figure I-5 : Principe d'utilisation de couches minces dopées terre rare scintillantes pour des applications d'imagerie X d'après [Gar03].

Chapitre II

Interaction entre champ électromagnétique et matière

Lors des débuts de la spectroscopie, on avait remarqué que certains solides avaient des lignes d'absorption et de fluorescence plus étroites que d'autres. Ces lignes fines étaient systématiquement observées dans les sels de terres rares. Cependant, l'origine de ce rétrécissement restait inexpliquée. Jusqu'à la fin du XIX^e siècle, les substances étudiées contenaient de nombreuses impuretés, les techniques de spectroscopie étaient encore rudimentaires, et il n'existait pas de théorie satisfaisante pour expliquer ce phénomène. Des progrès remarquables furent réalisés par J. Becquerel qui découvrit en 1906 que les bandes d'absorption de certaines terres rares rétrécissaient à mesure que l'on abaissait la température à 85 K, puis dans les études suivantes, jusqu'à 4 K [Bec25]. L'avènement de la théorie de Bohr (1913) et l'introduction de la mécanique quantique (1926) apportèrent les bases théoriques qui manquaient jusqu'alors. De nombreux progrès expérimentaux et théoriques suivirent et menèrent à une compréhension détaillée des phénomènes observés.

Une excellente introduction aux propriétés spectroscopiques des terres rares peut être trouvée dans l'ouvrage de G. H. Dieke [Die68] dont le paragraphe II-1 de ce manuscrit est largement inspiré. Le paragraphe II-2, qui suit le développement fait par O. Svelto [Sve98], revient ensuite sur l'origine des processus d'émission spontanée et stimulée.

II-1 Spectroscopie des terres rares

II-1.1 Configuration électronique

Pour comprendre d'où viennent les propriétés spectroscopiques particulières des terres rares, il est nécessaire de déterminer les bandes d'énergie de ces éléments, c'est à dire leur configuration électronique. Pour cela, nous pouvons en premier lieu partir sur un traitement analogue à celui du modèle simple de l'atome d'hydrogène. Nous considérons que l'atome est isolé et que ses électrons, supposés indépendants entre eux, sont soumis à un potentiel central. La résolution de l'équation de Schrödinger conduit à la détermination des nombres quantiques n , l , m_l , et m_s de l'électron. n et l représentent respectivement le nombre quantique principal et le nombre quantique orbital. Ils désignent l'orbite à laquelle se trouve l'électron que l'on note nl (ex: $4f$). La distance entre le noyau et la couche électronique croît avec n . On associe également à chaque électron les nombres m_l , projection du moment cinétique orbital, et m_s , projection du moment cinétique de spin. A chaque électron est associé un jeu unique de ces quatre nombres (Règle de Pauli). La répartition des électrons sur les orbites définit la configuration électronique d'un atome. Par exemple, si nous avons trois électrons externes sur des orbites $4f$, alors la configuration de l'atome sera $4f^3$. Comme nous ne prenons pas en compte les interactions entre électrons à ce stade du modèle, cette configuration correspond à un seul niveau énergétique. Ceci signifie que les trois orbitales ont la même énergie. Ce niveau est dit dégénéré et le nombre d'orbitales de ce niveau énergétique est appelé dégénérescence.

Les configurations électroniques des atomes de terres rares ainsi que celles des ions (+III) associés sont données dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Structure électronique des terres rares et des ions +III correspondants.

Élément	Configuration électronique	
	atome	ion (+III)
Scandium (Sc)	[Ar] 3d ¹ 4s ²	[Ar]
Yttrium (Y)	[Kr] 4d ¹ 5s ²	[Kr]
Lanthane (La)	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]
Cérium (Ce)	[Xe] 4f ² 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹
Praséodyme (Pr)	[Xe] 4f ³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ²
Néodyme (Nd)	[Xe] 4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ³
Prométhium (Pm)	[Xe] 4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁴
Samarium (Sm)	[Xe] 4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁵
Europium (Eu)	[Xe] 4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁶
Gadolinium (Gd)	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷
Terbium (Tb)	[Xe] 4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁸
Dysprosium (Dy)	[Xe] 4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹
Holmium (Ho)	[Xe] 4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰
Erbium (Er)	[Xe] 4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹¹
Thulium (Tm)	[Xe] 4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹²
Ytterbium (Yb)	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹³
Lutétium (Lu)	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴

[Ar] = 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶

[Kr] = 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s² 4p⁶

[Xe] = 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 5s² 5p⁶

Lorsqu'il est à l'état d'ion (+III), l'atome de terre rare perd ses deux électrons 6s et son électron 5d (ou un électron 4f s'il ne possède pas d'électron 5d). La figure II-1 représente les densités de probabilité de présence radiale des électrons des couches 4f, 5s, 5p et 6s pour l'ion monovalent Gd⁺. Nous remarquons que la bande correspondant aux électrons 4f est plus proche du noyau que les bandes 5s et 5p. Ces dernières étant remplies, les électrons présents sur l'orbitale 4f se trouvent écrantés vis-à-vis des interactions avec l'extérieur. Cette propriété est remarquable. En effet comme nous le verrons par la suite, les interactions entre électrons induisent une séparation des orbitales 4f en différents niveaux énergétiques. Les transitions optiques dans le visible et l'infrarouge se produisent majoritairement entre ces niveaux. L'écrantage de ces niveaux signifie que les raies d'émission d'une terre rare seront très peu différentes, qu'elle soit incluse dans un composé ou dans un autre.

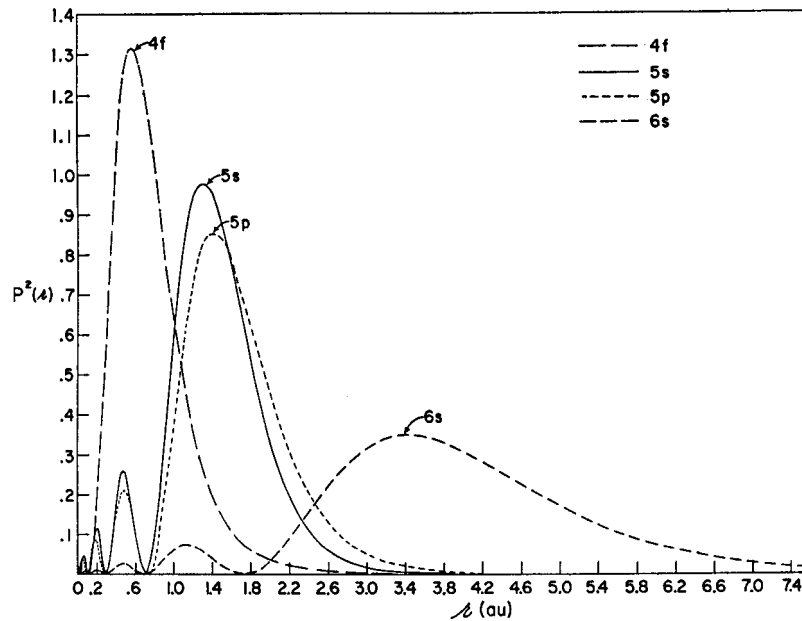


Figure II-1 : Densité de probabilité radiale des électrons des couches 4f, 5s, 5p et 6s de l'ion monovalent Gd^+ d'après [Die68].

II-1.2 Séparation de l'orbitale 4f en différents niveaux

Pour déterminer les positions des niveaux d'énergie à l'intérieur de la couche orbitale 4f, il faut faire intervenir dans notre modèle initial les interactions entre électrons, supposées jusqu'alors inexistantes. Nous passons d'une description individuelle des électrons à une description globale.

La première interaction à prendre en compte est l'interaction électrostatique (ou coulombienne) entre électrons. Elle conduit à une séparation de la couche 4f en différents niveaux séparés d'environ 10^4 cm^{-1} . Ces niveaux sont désignés par la notation ^{2S+1}L où L est le moment angulaire orbital donné par $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$, et S est le moment de spin total donné par $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$. La sommation sur i correspond à l'ensemble des électrons de l'orbite considérée. L est désigné par les lettres S, P, D, F, G, H et I correspondant respectivement aux valeurs 0, 1, 2, 3, 4, 5 et 6. Ce passage d'un seul niveau 4f à plusieurs niveaux est illustré sur la figure II-2 pour l'ion Er^{3+} .

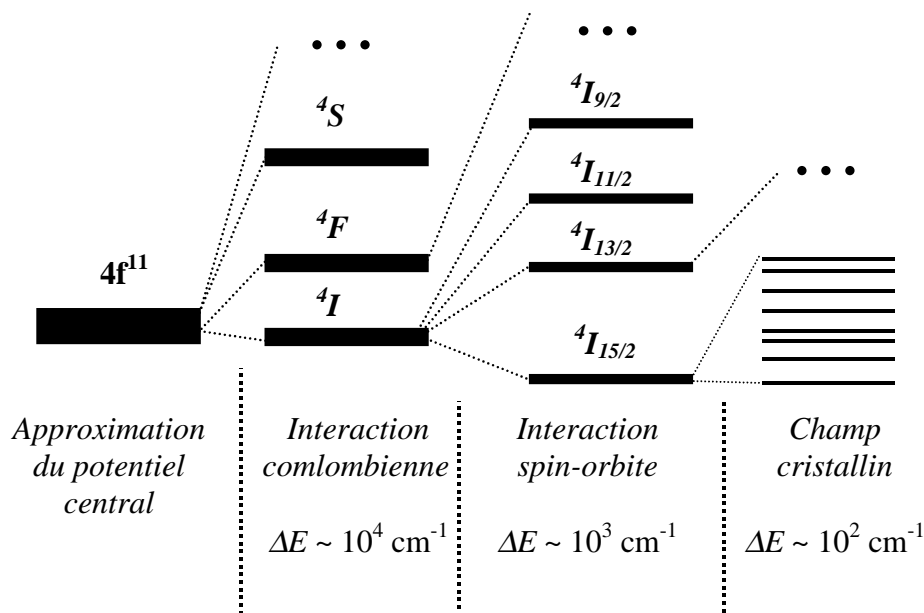


Figure II-2 : Illustration des différentes levées de dégénérescence dans le cas de l'ion Er^{3+} . ΔE correspond à l'ordre de grandeur de l'écart énergétique entre niveaux.

Pour affiner notre analyse des niveaux énergétiques, il faut maintenant considérer l'interaction entre le moment magnétique de spin des électrons et le moment magnétique orbital : c'est l'interaction spin-orbite. Cette interaction conduit à une séparation des niveaux ^{2S+1}L en différents niveaux séparés d'environ 10^3 cm^{-1} . Pour désigner les niveaux ainsi déterminés, on introduit généralement la notation de Russel-Saunders $^{2S+1}L_J$ qui complète la notation précédente en introduisant le moment cinétique orbital total J donné par $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, $|L - S| \leq J \leq |L + S|$. D'après la règle de Hund, le niveau fondamental de l'ion est celui qui correspond aux plus grandes valeurs de S et L . Pour ce niveau, J est égal à $J_{\min} = |L - S|$ si la couche est moins qu'à moitié remplie, et $J_{\max} = |L + S|$ dans l'autre cas. Nous possédons maintenant une bonne description des différents niveaux énergétiques des terres rares. Les positions de ces niveaux sont en général presque identiques d'un matériau hôte de la terre rare à un autre.

Cependant, lorsque nous regardons les spectres d'émission relevés expérimentalement, nous remarquons que si la transition a lieu à peu près à la même longueur d'onde, la forme des spectres est différente d'un hôte à un autre comme on peut le voir sur la figure II-3. L'origine de cette différence tient essentiellement au fait que l'ion de terre rare étant inclus dans une matrice hôte, il ne peut plus être considéré comme isolé. Les niveaux $^{2S+1}L_J$ peuvent alors être partiellement divisés en sous-niveaux par effet Stark lié à la présence d'un champ cristallin dans le milieu hôte vitreux ou cristallin

[Gar95]. A une valeur de J correspondant à un niveau $^{2S+1}L_J$ donné, il correspondra par exemple dans le cas de l'erbium $J+1/2$ sous-niveaux au maximum. L'incidence du champ cristallin agissant sur le site de l'ion est complexe. Dans un cristal cubique, le niveau $^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} sera séparé en 5 sous-niveaux Stark, alors que pour d'autres cristaux, le nombre de sous-niveaux peut aller jusqu'à 8 [Auz69]. Les sous-niveaux issus du même J sont séparés d'une centaine de cm^{-1} .

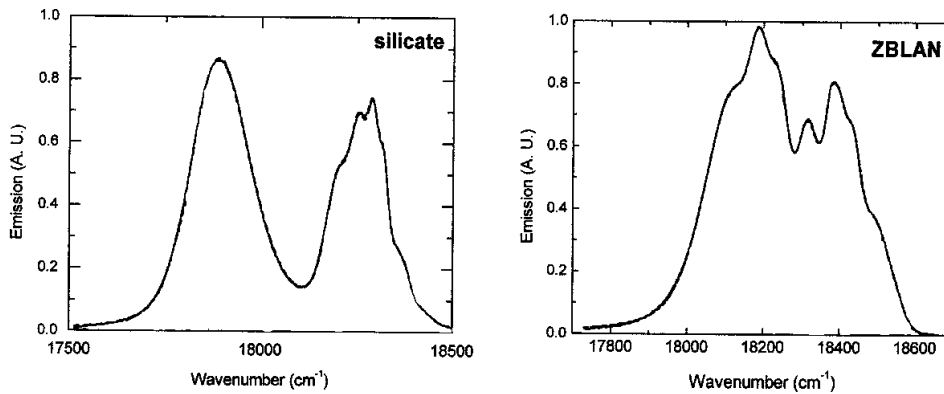


Figure II-3 : Spectres d'émission mesurés à 13K associés à la transition $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} inclus dans un verre de silice (silicate) et dans un verre fluoré (ZBLAN) d'après [Mor00].

La détermination des niveaux d'énergie des terres rares dans différents hôtes fait l'objet de nombreuses recherches aussi bien théoriques qu'expérimentales. La représentation la plus courante des niveaux d'énergie des terres rares correspond aux niveaux observés dans un cristal de LaCl_3 (figure II-4). La largeur des traits rend compte de la possible division des niveaux $^{2S+1}L_J$ en sous-niveaux Stark. Un demi-cercle a été rajouté aux niveaux à partir desquels une émission radiative est observée.

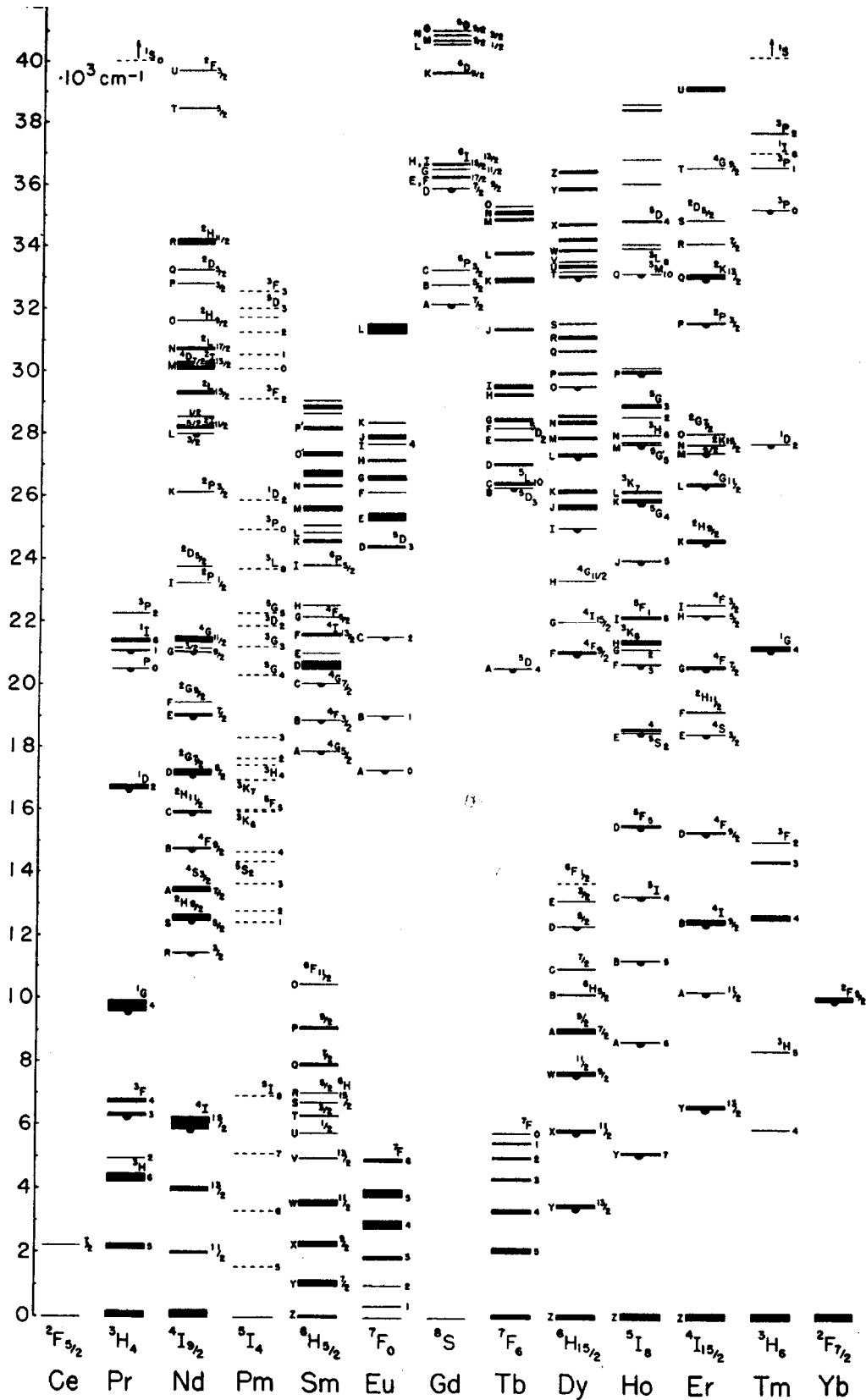


Figure II-4 : Niveaux d'énergie des ions Ln³⁺ observés dans LaCl₃ d'après [Die68]. La largeur des traits rend compte de la levée de dégénérescence due au champ cristallin. Un demi-cercle a été rajouté aux niveaux à partir desquels une émission est observée.

II-2 Interactions entre la lumière et les atomes

Dans ce paragraphe, nous allons développer l'interaction entre une onde électromagnétique et un atome interagissant très faiblement avec la matrice environnante, comme cela est le cas pour les matériaux dopés terre rare. Ceci va nous permettre d'introduire les phénomènes d'émission spontanée, d'absorption et d'émission stimulée.

II-2.1 Emission spontanée

Le phénomène d'émission spontanée, s'il fait partie de notre quotidien (lumière du soleil, lampes à incandescence, écrans de télévision,...), n'en reste pas moins relativement complexe à décrire correctement (i.e., en accord avec l'expérience). Dans un premier temps, nous suivrons une approche semi-classique : les atomes seront traités en tant qu'objet quantique (obéissant aux lois de la mécanique quantique) et le champ électromagnétique sera traité de manière classique (suivant les équations de Maxwell). Cette description, si elle permet de donner une image physique du phénomène, ne donne toutefois pas une solution en accord avec l'expérience. Seule une approche électrodynamique quantique (traitement quantique du champ et de l'atome) permet de décrire correctement l'émission spontanée. Ce traitement étant relativement complexe, nous ne donnerons ici que les principaux résultats de cette approche.

Considérons un atome, possédant uniquement deux niveaux 1 et 2 non-dégénérés, i.e. un seul électron est associé à ces niveaux. Supposons que cet atome initialement dans l'état excité 2 d'énergie E_2 se relaxe au niveau 1 d'énergie E_1 . Les fonctions d'ondes correspondant à ces deux états sont données par

$$\psi_1(\vec{r}, t) = u_1(\vec{r}) \exp[-j(E_1 / \hbar)t] \quad (\text{II-1a})$$

$$\psi_2(\vec{r}, t) = u_2(\vec{r}) \exp[-j(E_2 / \hbar)t] \quad (\text{II-1b})$$

où $u_{1,2}(\vec{r})$ est la fonction propre de l'état 1,2, \vec{r} est la coordonnée de l'électron impliqué dans la transition.

Lorsque l'atome subit la transition de 2 vers 1 par émission spontanée, sa fonction d'onde peut s'écrire comme une combinaison linéaire des fonctions d'ondes des deux états

$$\psi = a_1(t)\psi_1 + a_2(t)\psi_2 \quad (\text{II-2})$$

où $a_{1,2}$ représentent des nombres complexes dépendant du temps, respectant

$$|a_1|^2 + |a_2|^2 = 1 \quad (\text{II-3})$$

et donc $|a_1|^2$ et $|a_2|^2$ représentent les probabilités d'avoir à un instant t l'atome dans l'état 1 ou 2, respectivement. L'énergie de l'atome est alors donnée par

$$E(t) = |a_1(t)|^2 E_1 + |a_2(t)|^2 E_2 \quad (\text{II-4})$$

qui peut encore s'écrire

$$E(t) = E_1 + \hbar\omega_0 |a_2(t)|^2 \quad (\text{II-5})$$

avec $\omega_0 = (E_2 - E_1)/\hbar$. Calculons le moment dipolaire électrique de l'atome $\vec{\mu}$. D'après la mécanique quantique,

$$\vec{\mu} = -\int e|\psi|^2 \vec{r} dV \quad (\text{II-6})$$

où e représente la charge de l'électron, l'intégrale s'effectuant sur le volume total de l'atome. En remplaçant la fonction d'onde par sa valeur (II-2) dans l'expression du moment dipolaire électrique (II-6), on obtient

$$\vec{\mu} = -\int e\vec{r}|a_1|^2 |u_1|^2 dV - \int e\vec{r}|a_2|^2 |u_2|^2 dV + 2e \operatorname{Re}\left(a_1 a_2^* \int u_2^* e\vec{r} u_1 dV \exp j(\omega_0 t)\right) \quad (\text{II-7})$$

Un terme oscillant à la pulsation ω_0 apparaît dans l'expression de $\vec{\mu}$. D'après la théorie électromagnétique classique, un moment dipolaire oscillant rayonne une puissance dans l'espace environnant. Le processus d'émission spontanée est ainsi associé à ce rayonnement.

Déterminons maintenant l'évolution temporelle de l'intensité de ce rayonnement. La puissance rayonnée par un dipôle oscillant $\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 \cos(\omega_0 t + \phi)$ peut s'écrire

$$P_r = \frac{1}{12} \frac{n\omega_0^4}{\pi\epsilon_0 c^3} \mu^2 \quad (\text{II-8})$$

avec $\mu = |\vec{\mu}_0|$, n l'indice de réfraction du milieu entourant le dipôle, et c la vitesse de la lumière dans le vide. Dans le cas de notre atome, la partie oscillante du moment dipolaire donne lieu à une puissance rayonnée qui peut s'écrire

$$P_r = \frac{1}{12} \frac{n\omega_0^4}{\pi\epsilon_0 c^3} 4|a_1|^2 |a_2|^2 \left| \int u_2^* e\vec{r}u_1 dV \right|^2 \quad (\text{II-9})$$

Pour calculer le taux de désexcitation de l'atome, on peut utiliser la relation de conservation d'énergie

$$\frac{dE}{dt} = -P_r \quad (\text{II-10})$$

En remplaçant E par l'expression (II-5) et P_r par l'expression (II-7) dans l'équation (II-10) on obtient la relation temporelle suivante

$$\frac{d|a_2|^2}{dt} = -\frac{1}{\tau_{sp}} (1 - |a_2|^2) |a_2|^2 \quad (\text{II-11})$$

où nous voyons apparaître un temps caractéristique τ_{sp} . Ce temps est appelé durée de vie d'émission spontanée (ou radiative) du niveau 2 car il est caractéristique de la vitesse de désexcitation de l'atome à partir du niveau 2. Il vaut

$$\tau_{sp} = 3 \frac{\hbar\pi\epsilon_0 c^3}{n\omega_0^3} \frac{1}{\left| \int u_2^* e\vec{r}u_1 dV \right|^2} \quad (\text{II-12})$$

La solution de l'équation (II-11) peut alors s'écrire

$$|a_2|^2 = \frac{1}{2} \left[1 - \tanh \left(\frac{t - t_0}{2\tau_{sp}} \right) \right] \quad (\text{II-13})$$

où t_0 est fixé par la condition initiale, i.e. la valeur $|a_2(0)|^2$. La figure II-5 illustre le comportement temporel de $|a_2(t)|^2$ dans deux situations initiales extrêmes : $|a_2(0)|^2 = 0,01$ et $|a_2(0)|^2 = 0,96$. Ces deux conditions initiales peuvent s'apparenter à un atome que l'on a très faiblement excité dans le

premier cas, et fortement excité dans le deuxième cas. Nous remarquons que dans le premier cas, $|a_2(0)|^2 \ll 1$, alors $|a_1|^2 \cong 1$ dans l'équation (II-11) et le comportement temporel de $|a_2(t)|^2$ suit la loi exponentielle

$$|a_2(t)|^2 = |a_2(0)|^2 \exp[-(t/\tau_{sp})] \quad (\text{II-14})$$

alors que dans le deuxième cas, la désexcitation de l'atome suit une loi relativement complexe. Or l'expérience montre que quelle que soit la condition initiale, la désexcitation de l'atome suit une loi exponentielle. Nous voyons donc émerger un premier problème puisque notre modèle n'est en accord avec l'expérience que pour certaines conditions initiales.

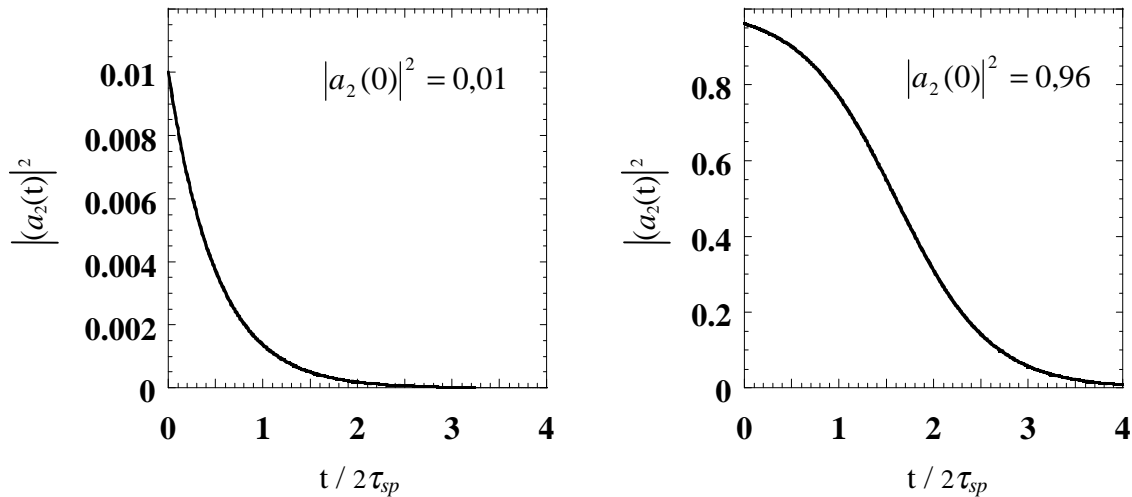


Figure II-5 : Comportement temporel de la probabilité d'occupation du niveau E_2 avec les conditions initiales $|a_2(0)|^2 = 0,01$ et $0,96$.

De plus, un cas particulier intéressant se présente lorsque $|a_2(0)|^2 = 1$. Dans ce cas, il n'y a pas de puissance rayonnée, ce qui signifie que l'atome ne peut pas se désexciter et se trouve dans un état d'équilibre, ce qui est contraire à l'expérience. La stabilité de cet équilibre reste cependant précaire car si on perturbe l'atome de telle manière que $|a_2| \neq 1$ à $t = 0$, alors un moment dipolaire oscillant est créé et l'atome se désexcite au niveau 1. Dans ce modèle, la condition initiale $|a_2(0)|^2 = 1$ correspond donc à un équilibre instable. Ainsi, s'il existe de façon permanente une source de perturbation autour de l'atome, celui-ci finit toujours par se relaxer quelles que soient les conditions initiales. Cependant, l'approche semi-classique ne permet pas de trouver une perturbation qui s'applique dans tous les cas. Elle ne décrit donc pas correctement le phénomène observé. Il faut alors faire appel à l'approche électrodynamique quantique.

La différence fondamentale entre l'approche semi-classique et l'approche électrodynamique quantique tient dans le traitement quantique du champ électromagnétique. Dans cette approche, le champ électromagnétique se décompose sur des modes de rayonnement existant dans l'espace environnant. La désexcitation de l'atome se traite alors comme le passage de l'état quantique $|\psi_2, 0\rangle$ (atome dans l'état 2, mode de rayonnement ω_0 vide) à l'état quantique $|\psi_1, 1\rangle$ (atome dans l'état 1, mode de rayonnement ω_0 occupé). Un des résultats importants de cette théorie tient en ce que les valeurs moyennes $\langle E^2 \rangle$ et $\langle H^2 \rangle$ d'un mode de cavité du champ électromagnétique sont toujours différentes de zéro (même à $T = 0$ K). Un demi-photon lié aux fluctuations du vide est toujours présent. On peut donc considérer que ces fluctuations sont celles agissant sur l'atome et impliquent qu'il est toujours perturbé. L'origine de l'émission spontanée est donc liée à ces fluctuations du vide. Un traitement complet de cette approche est donné par C. Cohen-Tannoudji et al [Coh87].

Concernant l'évolution temporelle de la population du niveau excité, les deux résultats les plus importants sont les suivants :

- (i) Contrairement à la théorie semi-classique, le comportement temporel de $|a_2|^2$ est toujours décrit, en bonne approximation, par une loi exponentielle quelle que soit la valeur initiale $|a_2(0)|^2$, ce qui est en accord avec l'expérience.
- (ii) L'expression de la durée de vie τ_{sp} est la même que celle donnée par l'équation (II-12).

Ces deux résultats nous serviront pour l'interprétation des mesures de déclin de photoluminescence. Nous considèrerons par la suite que les différents processus de désexcitation induisent une décroissance de forme exponentielle.

De l'équation (II-12), on peut écrire le taux d'émission spontanée $A = 1/\tau_{sp}$ par

$$A = \frac{1}{3} \frac{n\omega_0^3}{\pi\hbar\epsilon_0 c^3} \left| \langle u_2 | e\vec{r} | u_1 \rangle \right|^2 \quad (\text{II-15})$$

Nous n'avons jusqu'à présent tenu compte que du moment dipolaire électrique, interaction entre la charge électronique et le champ électrique. Le même raisonnement s'applique pour le moment dipolaire magnétique, interaction entre le spin de l'électron et le champ magnétique. Ces deux moments peuvent s'écrire sous la forme des opérateurs suivants

$$D_e = \sum_i e\vec{r}_i \quad \text{interaction dipolaire électrique} \quad (\text{II-16})$$

$$D_m = \sum_i \frac{e}{2m} (\vec{l}_i + 2\vec{s}_i) \text{ interaction dipolaire magnétique} \quad (\text{II-17})$$

où m est la masse de l'électron, et $\vec{r}_i, \vec{l}_i, \vec{s}_i$ sont respectivement la position, le moment orbital et le moment de spin de l'électron i . On définit alors la force de raie $S_{2,1}$ entre les niveaux 1 et 2 par

$$S_{2,1} = \sum_{i,j} \left| \langle 1_j | D | 2_i \rangle \right|^2 \quad (\text{II-18})$$

où la sommation se fait sur tous les électrons i associés au niveau 2 et tous les électrons j associés au niveau 1 (niveaux non nécessairement non-dégénérés), et $D = D_e + D_m$. Le taux d'émission spontanée appelé aussi coefficient d'Einstein s'écrit alors de manière plus générale

$$A_{2,1} = \frac{1}{3} \frac{n\omega_0^3}{\pi\hbar\epsilon_0 c^3} \left[\chi^2 \frac{1}{g_2} S_{2,1} \right] \quad (\text{II-19})$$

où g_2 est la dégénérescence du niveau 2 et χ la correction du champ local, qui représente l'accroissement du champ électrique au voisinage de l'atome causé par la polarisabilité du milieu. De manière générale, l'évolution temporelle pour un ensemble d'atomes de la population N_2 du niveau 2 est décrite par la relation suivante

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 \quad (\text{II-20})$$

Si l'atome possède plusieurs niveaux, la durée de vie d'un niveau initial i est alors définie par

$$\frac{1}{\tau_i} = \sum_f A_{i,f} \quad (\text{II-21})$$

où la sommation se fait sur tous les niveaux finaux possibles f .

Du fait de sa durée de vie finie, l'état excité d'énergie E_2 a une certaine dispersion en énergie, caractérisée par \hbar/τ (conséquence du principe d'incertitude d'Heisenberg). C'est la largeur naturelle du niveau 2. Les raies d'émission spontanée ne sont donc pas infiniment fines, mais présentent une certaine largeur.

Transitions autorisées et interdites

D'après l'équation (II-15), $A \neq 0$ si $\left| \langle 1_i | D | 2_j \rangle \right|^2 \neq 0$. On dit alors que la transition est autorisée. Dans le cas contraire, on dit que la transition est interdite. Pour les interactions dipolaires électriques, $\left| \langle 1_i | D | 2_j \rangle \right|^2 = 0$ si les états 1_i et 2_j sont de même parité (tous les deux symétriques ou bien tous les deux antisymétriques). Pour les interactions dipolaires magnétiques, $\left| \langle 1_i | D | 2_j \rangle \right|^2 = 0$ si les deux états 1_i et 2_j sont de parité opposée. On peut montrer que l'intensité des transitions dipolaires magnétiques permises est 5 ordres de grandeur plus faible que les transitions dipolaires électriques permises.

Si on considère les transitions $4f-4f$ des terres rares, les niveaux initiaux et finaux étant de même parité, seules les transitions dipolaires magnétiques sont autorisées. Cependant, on observe expérimentalement que les transitions $4f-4f$ sont majoritairement de type dipolaire électrique. Il existe deux interprétations de ce résultat. La première consiste à remarquer que lorsqu'un atome est placé dans un champ électrique externe (ex: champ cristallin du matériau) qui n'a pas de centre d'inversion, la parité des niveaux n'est plus définie. La seconde explication consiste à considérer qu'il peut y avoir un mélange des fonctions d'onde de l'atome avec des fonctions d'onde de parité opposée appartenant à d'autres configurations (excitées). Dans les deux cas, la transition est alors semi-autorisée. Cela signifie que la transition peut avoir lieu, mais que la durée de vie du niveau excité est très grande (de l'ordre de la milliseconde pour les transitions infrarouge). Ce niveau est généralement appelé niveau métastable. Une grande durée de vie est intéressante car elle permet le stockage de l'énergie dans les niveaux excités sur des temps relativement longs.

II-2.2 Absorption

Reprenons notre atome à deux niveaux du paragraphe II-2.1 auquel est associée maintenant une onde électromagnétique monochromatique de pulsation ω et de champ électrique $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0(\vec{r}) \sin(\omega t)$. La longueur d'onde est supposée suffisamment grande pour que $\vec{E}_0(\vec{r}) = \vec{E}_0$, c'est à dire que le champ vu par les électrons est le même quelle que soit l'orbite que l'on considère. Lorsque l'énergie des photons incidents $\hbar\omega$ est proche de la différence d'énergie entre les deux niveaux de l'atome, il peut y avoir interaction entre l'onde électromagnétique et l'atome. En traitement classique, on dit qu'il y a création d'une énergie d'interaction H' entre le moment dipolaire électrique de l'atome et l'onde incidente donnée par

$$H' = \vec{\mu} \cdot \vec{E} = -e\vec{r} \cdot \vec{E}_0 \sin \omega t \quad (\text{II-22})$$

En traitement quantique, cette énergie d'interaction est traitée comme un Hamiltonien d'interaction que l'on intègre à l'équation de Schrödinger. Cette interaction a pour conséquence d'exciter un électron du niveau 1 vers le niveau 2 en absorbant un photon.

Considérons le cas plus général d'une onde dont la pulsation centrale est toujours ω et dont la densité spectrale d'énergie est $\rho(\omega)$ (en J.s.m^{-3}). Si N_1 est le nombre d'atomes par unité de volume dans l'état E_1 , l'évolution temporelle de N_1 s'exprime par

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12}\rho(\omega)N_1 \quad (\text{II-23})$$

où B_{12} est le coefficient d'absorption d'Einstein (en $\text{m}^3.\text{s}^{-2}.\text{J}^{-1}$). Remarquons que le terme $B_{12}\rho(\omega)$ correspond à la probabilité d'absorption (en s^{-1}). On définit également la section efficace d'absorption $\sigma_{12}(\omega)$ par la relation

$$\sigma_{12}(\omega) = \frac{\hbar\omega}{c} B_{12} \frac{\rho(\omega)}{\int \rho(\omega)d\omega} \quad (\text{II-24})$$

où $\sigma_{12}(\omega)$ s'exprime en m^2 .

II-2.3 Emission stimulée

L'émission d'un photon peut également être stimulée par un autre photon dont l'énergie correspond à celle de la transition atomique, c'est l'émission stimulée. Le photon émis par ce processus possède alors des caractéristiques identiques (énergie, direction, phase, polarisation) au photon incident. Le comportement temporel de la population N_2 dans le cas d'une désexcitation par émission stimulée s'écrit

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21}\rho(\omega)N_2 \quad (\text{II-25})$$

où B_{21} représente le coefficient d'Einstein d'émission stimulée. De la même manière que pour l'absorption, on définit la section efficace d'émission stimulée par

$$\sigma_{21}(\omega) = \frac{\hbar\omega}{c} B_{21} \frac{\rho(\omega)}{\int \rho(\omega)d\omega} \quad (\text{II-26})$$

Une analyse thermodynamique montre que les différents coefficients d'Einstein sont liés par les relations

$$g_2 B_{21} = g_1 B_{12} \quad (\text{II-27})$$

où $g_{1,2}$ est la dégénérescence du niveau 1,2 et

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{h}{\pi^2} \left(\frac{\omega}{c} \right)^3 \quad (\text{II-28})$$

En remplaçant A_{21} par la durée de vie, cette relation peut encore s'écrire

$$B_{21} = \frac{\pi^2}{h} \frac{1}{\tau_{sp}} \left(\frac{c}{\omega} \right)^3 \quad (\text{II-29})$$

II-2.4 Elargissement des raies d'émission

La largeur des raies d'émission est liée à de nombreux phénomènes. On distingue généralement deux types d'élargissement : l'élargissement homogène et l'élargissement inhomogène. Un mécanisme dit "homogène" conduit à un élargissement de l'émission de chaque atome de manière identique. Au contraire, un mécanisme dit "inhomogène" conduit à une distribution spectrale des transitions atomiques. Ce mécanisme induit donc un élargissement de l'émission macroscopique sans altérer l'élargissement de l'émission individuelle de chaque atome. Ces deux phénomènes sont illustrés sur la figure II-6, où sont représentées quelques contributions atomiques individuelles (modélisées par des Lorentziennes) et la distribution spectrale conduisant à l'absorption macroscopique du matériau (modélisée par une Gaussienne). On peut montrer que quelle que soit la transition, l'élargissement en absorption ou en émission est identique.

II-2.4.1 Elargissement homogène

La première source d'élargissement homogène provient de l'interaction entre l'atome et les phonons de la matrice, encore appelée "collision". Après une collision, les fonctions propres ψ_1 et ψ_2 de l'atome subissent un changement de phase aléatoire. Ceci a pour conséquence de provoquer un changement de phase aléatoire dans la partie oscillante de $\vec{\mu}$ par rapport à l'onde électromagnétique incidente (équation (II-7)). Il n'y a donc plus d'interaction cohérente entre l'atome et l'onde

électromagnétique : le champ électrique vu par l'atome ressemble à des morceaux de sinusoïdes séparées par le temps moyen entre deux collisions τ_c . L'atome ne voit donc plus une onde monochromatique, mais une onde présentant une certaine dispersion en longueur d'onde. On peut montrer qu'une telle perturbation conduit à un élargissement lorentzien de la transition atomique. La forme spectrale de la transition $g(\nu - \nu_0)$ est alors donnée par

$$g(\nu - \nu_0) = \frac{2\tau_c}{1 + 4\pi^2\tau_c^2(\nu - \nu_0)^2} \quad (\text{II-30})$$

La largeur de la transition est égale à $\Delta\nu_0 = 1/\pi\tau_c$.

La deuxième source d'élargissement homogène provient de l'émission spontanée comme nous l'avions remarqué précédemment (§ II-2.1). Cet élargissement est dit naturel. Il conduit également à une forme spectrale lorentzienne, et l'élargissement résultant est égal à $\Delta\nu_0 = 1/2\pi\tau_{sp}$, avec τ_{sp} la durée de vie du niveau excité.

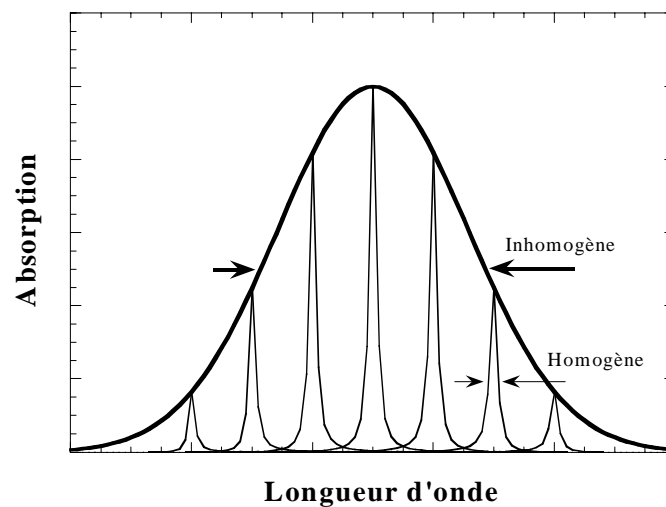


Figure II-6 : Illustration de la différence de grandeur entre la largeur homogène de la transition d'un atome et la largeur inhomogène d'un ensemble d'atomes.

II-2.4.2 Elargissement inhomogène

L'élargissement inhomogène dans les solides est principalement lié aux variations locales de l'environnement des atomes actifs. Ces variations dues aux inhomogénéités sont particulièrement marquées dans les verres. Les variations locales du champ cristallin conduisent à une perturbation des positions énergétiques des sous-niveaux dus à l'effet Stark et influent donc directement sur la fréquence des transitions atomiques. La distribution de la fréquence des atomes suit une loi gaussienne. La largeur inhomogène dépend donc directement du degré d'inhomogénéité des sites atomiques dans le matériau.

L'autre cause d'élargissement inhomogène dans les solides est liée à la température. En effet, la population des sous-niveaux Stark va varier en fonction de la température selon la statistique de Boltzmann. Un continuum découlant du recouvrement de niveaux discrets peut donc être obtenu si l'énergie d'agitation thermique $k_B T$ est suffisamment grande. Par exemple, cette énergie varie de 2.7 cm^{-1} pour $T = 4 \text{ K}$ à 210 cm^{-1} pour $T = 300 \text{ K}$, ce qui correspond à l'ordre de grandeur de la différence entre deux niveaux Stark ($\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$). Si on veut s'affranchir de cet effet, il est donc nécessaire de faire les mesures à basse température.

II-2.5 Désexcitations non-radiatives et transfert d'énergie

II-2.5.1 Désexcitations non-radiatives

L'interaction entre un atome dans l'état excité et les modes vibratoires du matériau hôte peut entraîner une relaxation non-radiative de l'atome. Ces modes vibratoires peuvent aussi bien être les phonons du réseau cristallin que les modes d'absorption des liaisons moléculaires d'un verre ou encore ceux d'impuretés. Par abus de langage, nous désignerons par la suite tous ces modes sous le terme de phonons. Dans la plupart des cas qui nous intéressent (visible et proche infrarouge), l'énergie des transitions électroniques entre état excité et état fondamental est plus élevée que celle du plus énergétique des phonons. La désexcitation non-radiative par phonons est donc un processus multi-phonons. En considérant le cas où un seul phonon de pulsation ω est impliqué, le taux de transitions non-radiative W_{nr} vaut

$$W_{nr} = A \exp(-B\Delta E / \hbar\omega) \quad (\text{II-31})$$

où A et B sont des constantes dépendant du matériau et ΔE est la différence d'énergie entre les deux niveaux de la transition. Le taux de transition décroît rapidement lorsque le nombre de phonons nécessaires $n = \Delta E / \omega$ croit. Il est également très différent d'un matériau à l'autre, car les modes

vibratoires varient énormément. De manière générale, l'influence de ces interactions conduit au comportement temporel suivant

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{N_2}{\tau_{nr}} \quad (\text{II-32})$$

où on introduit la durée de vie non-radiative $\tau_{nr} = 1 / W_{nr}$.

II-2.5.2 Transfert d'énergie

Les interactions dipôle-dipôle entre un atome excité D (Donneur) et un autre dans l'état fondamental A (Accepteur) conduisent également à une désexcitation non-radiative des niveaux excités. Cette interaction conduit à un transfert d'énergie du donneur à l'accepteur. Ce mécanisme a été étudié de manière exhaustive par Dexter dans les solides [Dex53]. Considérons que le donneur subit une transition de l'état excité au niveau fondamental à une distance $\vec{R} = \vec{r}_D - \vec{r}_A$ de l'accepteur. Durant cette transition, il y a génération d'un moment dipolaire $\vec{\mu}_D$ oscillant à la pulsation de la transition. Ce moment génère à son tour autour du donneur un champ électrique non-radiatif d'amplitude $\vec{E}_D(\vec{r}, t) = \vec{\mu}_D / 4\pi\epsilon_0 r^3$. Une relaxation non-radiative peut se produire par transfert d'énergie dû à l'interaction entre le champ $\vec{E}_D(\vec{R}, t)$ et le moment dipolaire oscillant de l'accepteur $\vec{\mu}_A$. L'énergie liée à cette interaction H peut s'écrire

$$H \propto |\vec{E}_D \cdot \vec{\mu}_A| \propto \frac{|\vec{\mu}_D \cdot \vec{\mu}_A|}{R^3} \quad (\text{II-33})$$

Un calcul détaillé de cette interaction montre que le taux de transfert donneur vers accepteur W_{DA} peut s'écrire sous la forme suivante

$$W_{DA} = \frac{3}{4} \frac{c^4}{\pi n^4 \tau_{sp}} \frac{1}{R^6} \int_0^\infty \frac{1}{\omega^4} g_D(\omega) \sigma_A(\omega) d\omega \quad (\text{II-34})$$

où τ_{sp} est la durée de vie, n l'indice de réfraction du matériau, g_D l'émission normalisée du donneur et σ_A la section efficace d'absorption de l'accepteur. Nous voyons que cette interaction est d'autant plus efficace que l'émission du donneur est proche de la ligne d'absorption de l'accepteur. De plus, le taux de transfert varie comme l'inverse de la distance donneur-accepteur à la puissance six, ce qui montre

que le transfert d'énergie ne se produit que si cette distance est très courte, i.e. si les deux espèces sont liées ou présentes en forte concentration.

Si les espèces donneuses et accepteuses sont identiques, une interaction entre ces espèces peut conduire à un phénomène de migration d'énergie où l'énergie se transfère de proche en proche. Cette migration se termine généralement à partir du moment où un des accepteurs qui vient de recevoir l'énergie est situé près d'une impureté. L'énergie peut alors être dissipée par une relaxation multi-phonons. Dans ce cas, on parle souvent d'auto-extinction de la photoluminescence (en anglais quenching). Dans un deuxième cas, les électrons d'un des atomes excités peuvent être promus à un niveau d'énergie supérieur. On désigne communément ce mécanisme par le terme anglais "up-conversion". Cet effet est détaillé dans le paragraphe suivant.

II-2.5.3 Mécanismes d'up-conversion

Le processus de transfert d'énergie décrit précédemment peut avoir lieu entre un donneur et un accepteur se trouvant déjà dans un état métastable et non dans son état fondamental.

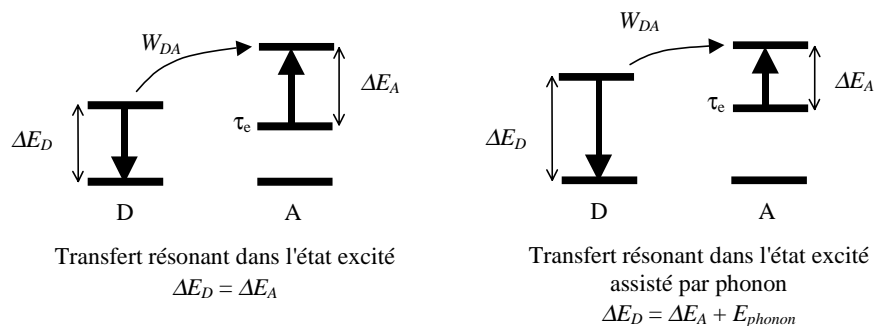


Figure II-7 : Transfert d'énergie avec l'accepteur dans un état excité métastable.

Pour que ce processus soit efficace, il faut néanmoins que le taux de transfert W_{DA} soit plus grand que le taux de relaxation radiatif et non-radiatif, i.e. $W_{DA} > 1/\tau_e$ avec τ_e durée de vie totale du niveau métastable. Ce processus peut être soit direct, soit assisté par un phonon comme indiqué sur les deux schémas de la figure II-7.

Lorsque des atomes actifs sont incorporés dans un matériau à un taux de dopage suffisamment fort, deux types de processus d'up-conversion peuvent avoir lieu : Addition de Photons par Transfert d'Énergie (APTE), ou bien des effets coopératifs par sensibilisation, émission ou absorption. Ces différents processus sont décrits ci-dessous pour certains composés dans lesquels ils interviennent. Ces exemples tirés de la réf [Auz90] sont illustrés sur les figures II-8 à II-12. Pour chaque composé illustré dans ces figures, l'efficacité quantique d'up-conversion (η) est donnée en cm^2/W et mesurée pour une puissance incidente identique (non précisée dans la publication).

Addition de Photons par Transfert d'Énergie (APTE)

Nous considérons dans cet exemple une matrice de YF_3 dopée avec des ions Er^{3+} et Yb^{3+} . Lorsque ce matériau est excité à la longueur d'onde de 980 nm, il peut se produire le phénomène suivant. Un premier photon d'excitation est absorbé par un ion Yb^{3+} . Un transfert d'énergie s'opère entre l'ion Yb^{3+} excité, qui se relaxe, et un ion Er^{3+} voisin, dont l'électron se trouve ainsi excité au niveau $^4I_{11/2}$. Puis, un deuxième photon d'excitation est absorbé à son tour par un autre ion Yb^{3+} suivi par un transfert d'énergie vers ce même erbium, dont l'électron se trouve alors excité au niveau supérieur $^4F_{7/2}$. A partir de ce niveau, il peut se relaxer non-radiativement vers le niveau $^4S_{3/2}$. Un photon à 545 nm peut alors être émis à partir de ce niveau par relaxation de l'ion erbium. Dans ce processus, deux photons à 980 nm ont été convertis en un photon à 545 nm.

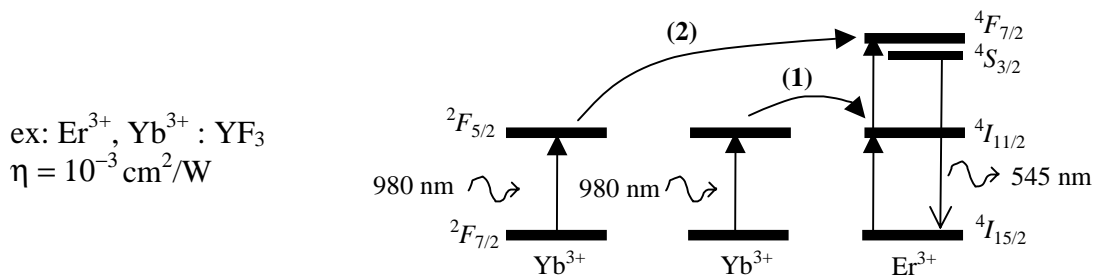


Figure II-8 : Addition de photons par transfert d'énergie (APTE)

Absorption dans l'état excité

L'exemple illustrant ce mécanisme est constitué d'une matrice de SrF_2 dopée Er^{3+} . Ce matériau est de nouveau irradié à la longueur d'onde de 980 nm. Un premier photon d'excitation est absorbé par l'ion Er^{3+} . Puis cet ion ainsi excité absorbe un deuxième photon d'excitation. L'électron se trouve alors de nouveau promu au niveau supérieur $^4F_{7/2}$, à partir duquel il peut se relaxer non-radiativement vers le niveau $^4S_{3/2}$ puis émettre un photon à 545 nm par désexcitation de ce niveau.

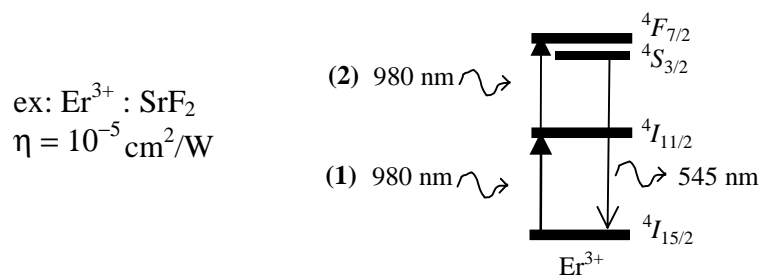


Figure II-9 : Absorption dans l'état excité.

Sensibilisation coopérative

Nous reprenons l'exemple de la matrice de YF_3 qui est cette fois dopée avec des ions Tb^{3+} et Yb^{3+} . Dans un premier temps, deux photons à 980 nm excitent deux ions Yb^{3+} . Puis ces deux ions transfèrent leur énergie à l'ion Tb^{3+} qui se trouve excité au niveau 5D_4 . L'ion Tb^{3+} ne possédant pas de niveau intermédiaire, ce transfert doit être simultané. A partir du niveau 5D_4 , l'ion peut se relaxer au niveau 7F_5 et émettre un photon à 545 nm.

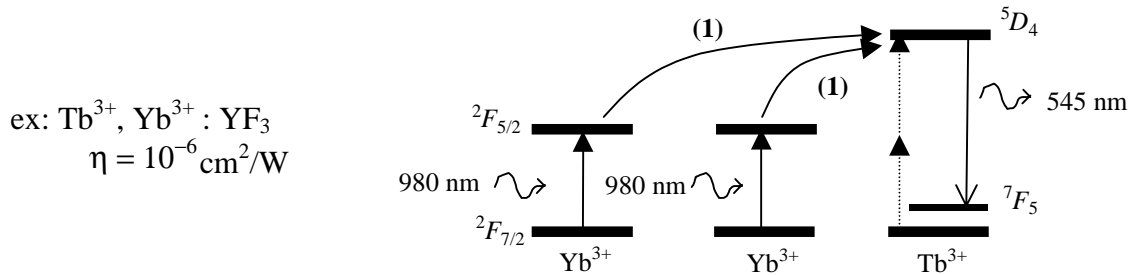


Figure II-10 : Sensibilisation coopérative.

Luminescence coopérative

Le matériau choisi pour illustrer ce mécanisme a pour composition YbPO_4 . Ici la terre rare active est l'ion Yb^{3+} . Deux photons à 980 nm sont absorbés par deux ions Yb^{3+} . L'interaction entre ces deux ions peut conduire à une relaxation simultanément et à l'émission d'un photon à 490 nm. Dans ce mécanisme, il n'y a pas de niveaux réels intermédiaires et finals.

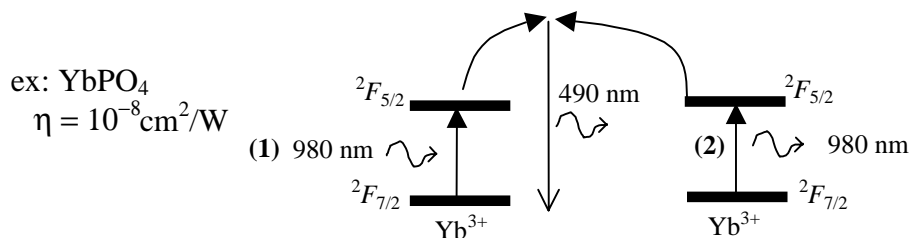


Figure II-11 : Luminescence coopérative

Génération de seconde harmonique

La génération de seconde harmonique qui peut se produire essentiellement dans un milieu monocristallin, par exemple un cristal de KDP, consiste en l'addition de deux photons qui sont convertis en un photon de fréquence double. Si les photons incidents ont une longueur d'onde de 980 nm, alors le photon de seconde harmonique créé aura une longueur d'onde de 490 nm. Ce processus diffère beaucoup des précédents car il ne nécessite aucun niveau énergétique réel et n'est donc pas lié

à la présence d'ions de terres rares. Cependant, comme c'est le processus le plus utilisé actuellement pour convertir des photons de basse énergie en photons de haute énergie, il est intéressant de comparer l'efficacité de ce processus par rapport aux précédents. La figure II-8 montre que l'efficacité de ce processus n'est que de $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{W}$ alors que celle du mécanisme d'APTE est de huit ordres de grandeur plus élevée, soit $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{W}$.

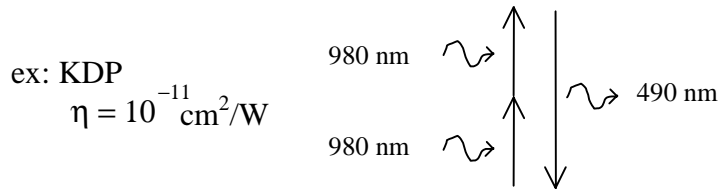


Figure II-12 : Génération de seconde harmonique

II-2.6 Le rendement quantique

En prenant en compte les processus radiatifs et non-radiatifs, l'évolution du niveau excité 2 d'un atome à deux niveaux peut s'écrire

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{1}{\tau_e} N_2 = -\left(\frac{1}{\tau_{sp}} + \frac{1}{\tau_{nr}} \right) N_2 \quad (\text{II-35})$$

où τ_e est la durée de vie mesurée expérimentalement, τ_{sp} est la durée de vie de l'émission spontanée définie au §II-2.1 et τ_{nr} est la durée de vie non-radiative définie au §II-2.5.1. L'évolution temporelle de $N_2(t)$ suit donc la loi exponentielle

$$N_2(t) = N_2(0) \exp(-t/\tau_e) \quad (\text{II-36})$$

En supposant que la relaxation radiative de notre atome se fait uniquement vers le niveau 1 à la pulsation ω_0 , alors la puissance correspondant à l'émission spontanée est donnée par

$$P(t) = \frac{N_2(t) \hbar \omega_0 V}{\tau_{sp}} \quad (\text{II-37})$$

où V est le volume du matériau. En remplaçant l'expression de N_2 par celle de l'équation (II-36), on obtient finalement

$$P(t) = \frac{N_2(0)\hbar\omega_0 V}{\tau_{sp}} \exp(-t/\tau_e) \quad (\text{II-38})$$

Le rendement quantique est défini comme le rapport entre le nombre de photons émis sur le nombre d'atomes initialement excités au niveau 2. Ce rendement s'écrit donc

$$\eta = \frac{\int (P(t)/\hbar\omega_0) dt}{N_2(0)V} = \frac{\tau_e}{\tau_{sp}} \quad (\text{II-39})$$

Pour optimiser les propriétés d'un matériau actif, il est donc important pour une même composition et une même microstructure de *maximiser la durée de vie* du niveau excité, de façon à tendre vers un rendement quantique proche de 1.

II-2.7 L'amplification optique

Considérons de nouveau notre atome à deux niveaux, avec N_1 et N_2 les populations respectives des niveaux 1 et 2, en présence d'une onde électromagnétique se propageant dans la direction Oz et dont la distribution spectrale est centrée sur la transition de 2 vers 1. L'évolution de l'intensité lumineuse I_ω en fonction de la propagation selon Oz est donnée par l'équation suivante

$$\frac{dI_\omega}{dz} = (\sigma_{21}N_2 - \sigma_{12}N_1 - \alpha)I_\omega \quad (\text{II-40})$$

où α correspond à l'absorption du matériau autre que celle due aux atomes actifs. Cette absorption comprend l'absorption du matériau et l'atténuation due à des phénomènes de diffusion : diffusion Rayleigh intrinsèque, diffusion due aux inhomogénéités, diffusion de surface dans le cas de couches minces, etc. Nous pouvons déjà remarquer que ces pertes doivent être les plus faibles possibles afin que le terme $(\sigma_{21}N_2 - \sigma_{12}N_1 - \alpha)$ soit positif et qu'il y ait amplification optique.

D'après l'équation (II-27), le terme liant les sections efficaces aux populations des niveaux peut s'écrire

$$\sigma_{21}N_2 - \sigma_{12}N_1 = \sigma_{21} \left(N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 \right) \quad (\text{II-41})$$

La possibilité d'obtenir une amplification implique donc une inversion de population efficace, i.e. le terme $(N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1)$ doit être le plus élevé possible, et une grande section efficace d'émission stimulée σ_{21} . D'après l'équation (II-28), la section efficace d'émission stimulée peut encore s'écrire

$$\sigma_{21}(\omega) = \frac{\pi}{2} \frac{1}{\tau_{sp}} \left(\frac{c}{\omega} \right)^2 \frac{\rho(\omega)}{\int \rho(\omega) d\omega} \quad (\text{II-42})$$

Or nous savons que $\omega/c = 2\pi n / \lambda_0$, avec λ_0 la longueur d'onde de l'onde électromagnétique dans le vide, et n l'indice du matériau. Cette expression peut donc s'écrire

$$\sigma_{21}(\omega) = \frac{1}{8\pi} \frac{\lambda_0^2}{n^2 \tau_{sp}} \frac{\rho(\omega)}{\int \rho(\omega) d\omega} \quad (\text{II-43})$$

Nous voyons ainsi que la section efficace d'émission varie comme une fonction inverse du carré de l'indice du matériau. Un faible indice est donc préférable pour maximiser la section efficace d'émission stimulée.

En conclusion, les caractéristiques optimales du couple atomes actifs - matériau hôte peuvent être résumées de la façon suivante:

- Matériau hôte

- Faible présence de centres de diffusion.
- Absorption parasite minimale aux longueurs d'onde de pompe et d'émission.
- Energie de phonon réduite.
- Faible concentration d'impuretés.
- Faible indice de réfraction.

- Atomes actifs

- Forte section efficace d'absorption à la longueur d'onde de pompe.
- Transfert efficace de l'énergie d'excitation du niveau de pompe au niveau métastable.
- Durée de vie de l'état métastable appropriée.
- Emission radiative efficace avec une efficacité quantique maximale.
- Concentration d'atomes actifs appropriée pour avoir une interaction atome-atome raisonnable.

Une fois choisi ce couple et pour une composition donnée, les mesures de l'intensité de photoluminescence et de la durée de vie du niveau métastable permettent d'optimiser les conditions d'élaboration du matériau.

II-3 Introduction à l'optique intégrée

Le principe du guidage optique est de contraindre un champ électromagnétique à se propager dans une direction bien précise tout en gardant ce champ confiné dans un espace restreint. Pour cela, on utilise le fait qu'il peut y avoir réflexion totale du champ électromagnétique à l'interface entre deux milieux d'indices différents. Par exemple, dans une fibre optique la lumière se propage dans le cœur de la fibre d'indice n_c . Ce milieu de cœur est entouré d'un autre milieu que l'on appelle gaine (d'indice $n_g < n_c$) de telle sorte que la lumière soit en condition de réflexion totale à l'interface entre les deux milieux (Figure II-13a). Ce concept a été transposé à l'optique intégrée : on obtient un confinement du champ dans une direction avec un guide plan (Figure II-13b) et dans deux directions avec un guide confiné (Figure II-13c).

Ce paragraphe résume les principes du guidage optique. Dans un premier temps, nous présentons une approche utilisant les relations d'optique géométrique classiques pour déterminer les conditions de propagation dans un guide d'onde planaire. L'optique géométrique permet d'appréhender le guidage optique en prenant l'image physique d'une onde se réfléchissant totalement aux interfaces et interagissant sous certaines conditions de manière constructive. Cette théorie n'est valable que dans le cas où les dimensions caractéristiques du guide sont grandes devant la longueur d'onde. Dans le cas de la plupart des dispositifs optiques intégrés, cette hypothèse est fautive et il est nécessaire d'utiliser les équations de Maxwell pour calculer correctement la propagation le long du guide. Les résultats obtenus par l'approche utilisant les équations de Maxwell sont rappelés dans la suite de ce chapitre. Pour une analyse plus complète, le lecteur pourra se reporter à l'ouvrage de D. L. Lee [Lee86].

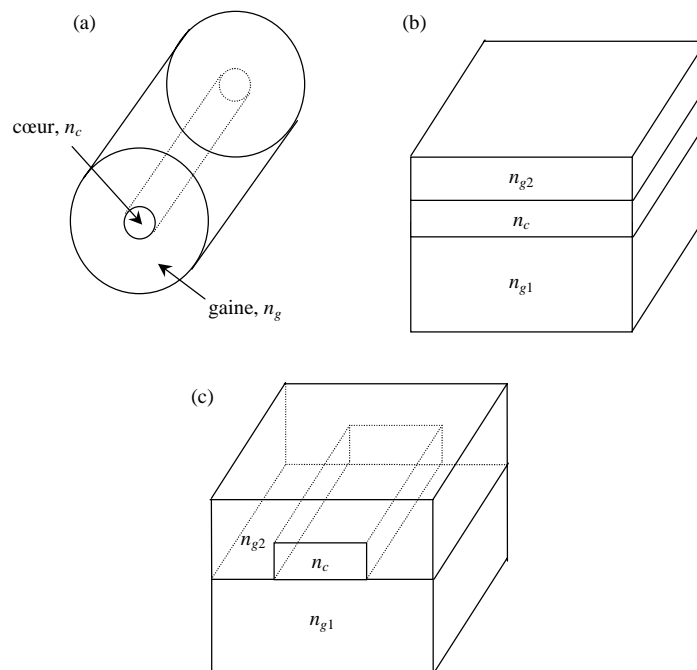


Figure II-13 : Schéma d'une fibre optique (a), d'un guide plan (b) et d'un guide confiné (c).

III-3.1 Notion de mode de propagation

Théorie des rayons

Commençons tout d'abord par considérer le cas d'une onde se réfléchissant à l'interface d'un milieu d'indice n_c et d'un milieu d'interface n_g , comme cela est représenté sur la figure II-14.

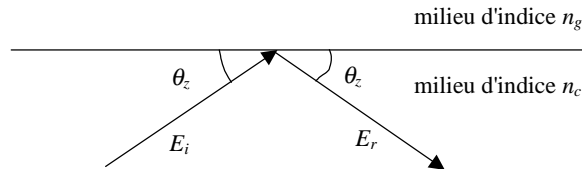


Figure II-14 : Réflexion totale à une interface entre deux matériaux d'indice n_c et n_g .

A la réflexion totale sur l'interface, l'onde plane subit un déphasage ϕ_r , donné par

$$\phi_r = -2 \text{Arc tan} \left(g \frac{\sqrt{\beta^2 - n_g^2}}{\sqrt{n_c^2 - \beta^2}} \right) \quad (\text{II-44})$$

où g est un facteur dépendant de la polarisation de l'onde incidente donné par

$$\begin{aligned} g &= 1 & \vec{E} \text{ parallèle à l'interface} \\ g &= n_c^2 / n_g^2 & \vec{H} \text{ parallèle à l'interface} \end{aligned} \quad (\text{II-45})$$

et β est donné par

$$\beta = n_c \cos \theta_z \quad (\text{II-46})$$

Plaçons nous maintenant dans le cas d'un guide plan représenté sur la figure II-15. Si nous considérons le plan de phase associé à l'onde se propageant suivant l'axe z , la propagation n'aura lieu que s'il y a des interférences constructives pour les différents chemins suivis par cette onde.

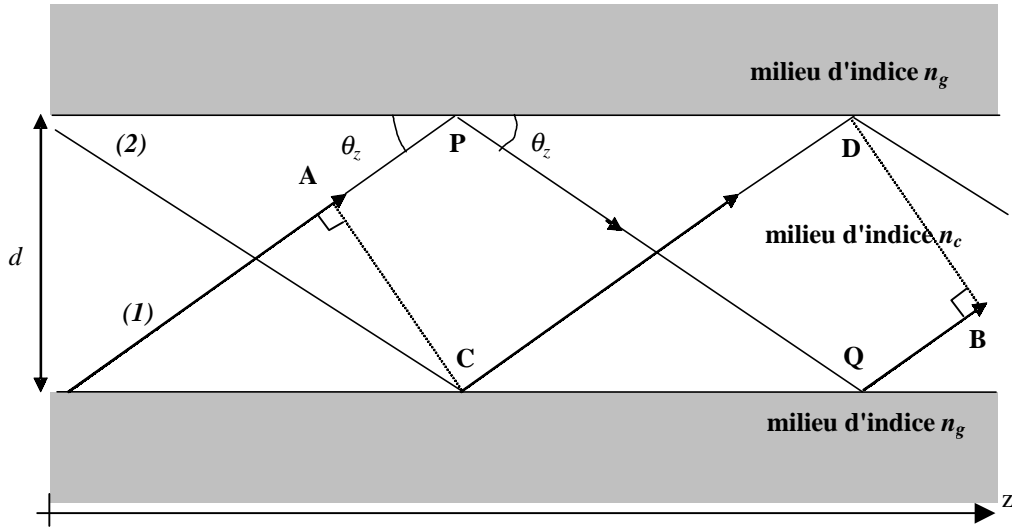


Figure II-15 : Propagation dans un guide plan à saut d'indice.

Les rayons (1) et (2) se réfléchissent aux interfaces avec le même angle θ_z . Ces rayons doivent être en phase au niveau des points A pour (1) et C pour (2), et également aux points (B) pour (1) et (D) pour (2). La phase accumulée de C à D est la même que celle de P à Q. La différence de phase au niveau des points D et B vaut donc

$$\phi_{APQB} - \phi_{CD} = \phi_{AP} + \phi_{QB} + 2\phi_r = 2kd\sqrt{n_c^2 - \beta^2} - 4\text{Arc tan}\left(g \frac{\sqrt{\beta^2 - n_g^2}}{\sqrt{n_c^2 - \beta^2}}\right) \quad (\text{II-47})$$

où d est l'épaisseur du milieu de cœur et k le vecteur d'onde dans le vide. Pour que les rayons (1) et (2) interfèrent de manière constructive, il faut que cette différence de phase soit égale à un multiple de 2π , ce qui conduit à la relation de dispersion

$$kd\sqrt{n_c^2 - \beta^2} - 2\text{Arc tan}\left(g \frac{\sqrt{\beta^2 - n_g^2}}{\sqrt{n_c^2 - \beta^2}}\right) = m\pi \quad (\text{II-48})$$

où m est un entier positif ou nul. Cette équation s'appelle l'équation de dispersion des modes du guide plan et montre que la propagation dans le guide plan ne peut se faire que pour des modes discrets auxquels correspondent des valeurs particulières de β que l'on note β_m .

Approche électromagnétique

Considérons dans cette approche le cas d'une onde se propageant dans le milieu d'indice n_c entouré de deux milieux d'indice n_{g1} et n_{g2} comme représenté sur la figure II-16. Les couches sont invariantes par translation suivant y et z .

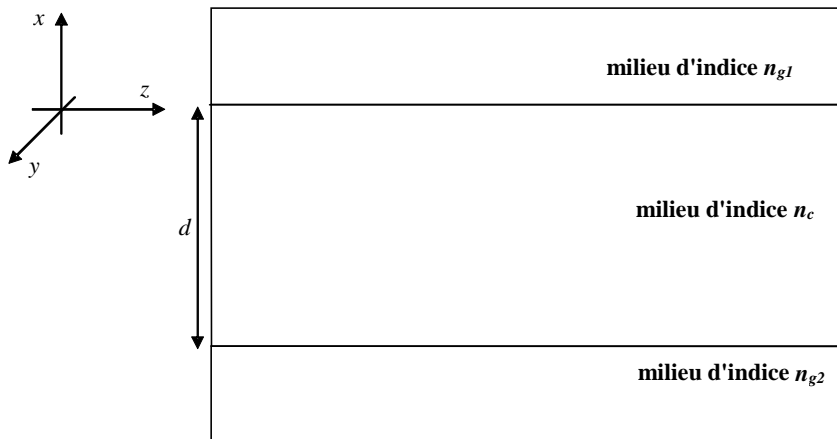


Figure II-16: Propagation dans un guide plan à saut d'indice asymétrique.

Regardons les champs électromagnétique se propagent suivant l'axe z et qui sont invariants suivant l'axe y . Ces champs vérifient les équations de Maxwell dans un milieu diélectrique.

$$\begin{aligned} \text{rot} \vec{E} &= -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \\ \text{rot} \vec{H} &= \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \end{aligned} \quad (\text{II-49})$$

où \vec{E} représente le champ électrique, \vec{H} le champ magnétique, ε le tenseur de permittivité électrique, μ_0 la perméabilité magnétique du vide. Supposons que le champ électromagnétique se propage selon la direction z et qu'il s'écrive sous la forme :

$$\begin{aligned} \vec{E}(x, y, z, t) &= \vec{E}(x, y) \exp(-j\beta \cdot z) \exp(j\omega t) + c.c. \\ \vec{H}(x, y, z, t) &= \vec{H}(x, y) \exp(-j\beta \cdot z) \exp(j\omega t) + c.c. \end{aligned} \quad (\text{II-50})$$

où β correspond à la constante de propagation du champ électromagnétique (c.c. : complexe conjugué).

Les équations de Maxwell s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} \text{rot}\vec{E} &= -j\omega\mu\vec{H} \\ \text{rot}\vec{H} &= j\omega\epsilon\vec{E} \end{aligned} \quad (\text{II-51})$$

Les solutions de ces équations sont de type transverses électriques TE ($E_z = 0$) ou transverses magnétiques TM ($H_z = 0$), qui sont orthogonales entre elles. La prise en compte des relations de continuité aux interfaces du champ électromagnétique transversal conduit à l'équation de dispersion suivante :

$$kd\sqrt{n_c^2 - \left(\frac{\beta}{k}\right)^2} - \text{Arc tan} \left(g_1 \frac{\sqrt{\left(\frac{\beta}{k}\right)^2 - n_{g1}^2}}{\sqrt{n_c^2 - \left(\frac{\beta}{k}\right)^2}} \right) - \text{Arc tan} \left(g_2 \frac{\sqrt{\left(\frac{\beta}{k}\right)^2 - n_{g2}^2}}{\sqrt{n_c^2 - \left(\frac{\beta}{k}\right)^2}} \right) = m\pi \quad (\text{II-52})$$

avec $g_i = 1$ si \vec{E} est parallèle à l'interface (TE) et $g_i = n_c^2 / n_{gi}^2$ si \vec{H} est parallèle à l'interface (TM). Cette relation est similaire à la relation (II-48). On appelle mode guidée un champ électromagnétique dont la constante de propagation β_m est solution de l'équation (II-52). On associe généralement à cette constante l'indice effectif n_{eff_m} par la relation $\beta_m = k n_{eff_m}$, où $k = 2\pi/\lambda_0$ et λ_0 représente la longueur d'onde dans le vide.

La forme de l'intensité du champ électrique associé aux trois premiers modes TE d'une structure symétrique ($n_{g1} = n_{g2}$) est donnée sur la figure II-17. Nous voyons d'après ces profils d'amplitude que l'intensité du champ électromagnétique se répartit différemment dans la couche de cœur suivant le mode envisagé.

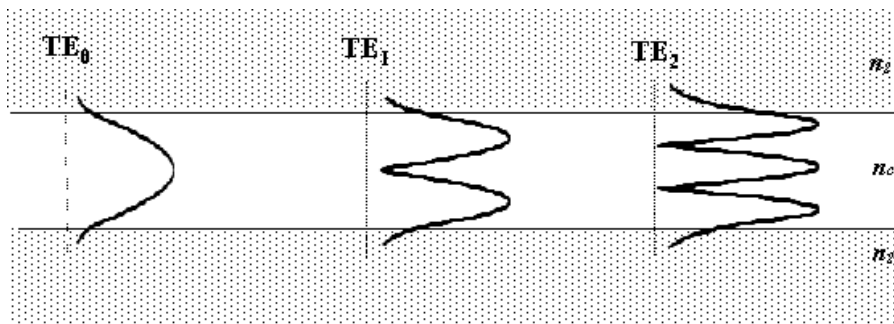


Figure II-17 : Profil de l'intensité du champ électrique des modes TE_0 , TE_1 et TE_2 dans un guide plan symétrique.

La valeur limite de condition de guidage d'un mode correspond au cas où β est égal à k multiplié par le maximum entre n_{g1} et n_{g2} , i.e. n_{eff} est égal au maximum de n_{g1} et n_{g2} . On se trouve alors à la coupure du mode. Dans le cas d'une structure symétrique et en remplaçant β par la valeur déduite de l'équation (II-52), l'épaisseur de coupure du mode d_m et la longueur d'onde de coupure du mode λ_m sont données par les relations :

$$d_m = \frac{m\pi}{k\sqrt{n_c^2 - n_g^2}} \quad (\text{II-53})$$

$$\lambda_m = \frac{2d\sqrt{n_c^2 - n_g^2}}{m} \quad (\text{II-54})$$

En toute rigueur, il faut également tenir compte de la dispersion de l'indice de réfraction dans la formule (II-54). Un guide est dit monomode à une longueur d'onde si un seul mode guidé (TE et TM) existe à cette longueur d'onde. Pour une structure asymétrique où $n_{g2} < n_{g1}$, l'épaisseur de coupure est donnée par :

$$d_m = \frac{m\pi + \text{Arc tan} \left(g_2 \frac{\sqrt{n_{g1}^2 - n_{g2}^2}}{\sqrt{n_c^2 - n_{g1}^2}} \right)}{k\sqrt{n_c^2 - n_{g1}^2}} \quad (\text{II-55})$$

Nous remarquons qu'il existe dans la structure asymétrique une épaisseur de coupure pour le premier mode guidé qui dépend de la polarisation de l'onde.

Application numérique : plaçons nous dans le cas de la structure représentée sur la figure II-18 où la couche mince active est caractérisée par un indice de réfraction $n = 2,05$ et une épaisseur d (ce cas de figure correspond aux couches minces qui seront présentées par la suite). Elle est déposée sur un substrat de silice d'indice $n = 1,45$, l'air étant le superstrat. Imaginons que cette couche soit dopée erbium, les deux longueurs d'onde intéressantes sont alors 980 nm (excitation de l'erbium) et 1530 nm (émission de l'erbium). A partir de la relation (II-55), nous pouvons déterminer les épaisseurs de coupure des modes supportés par la structure. L'épaisseur de coupure d_{TE0} du premier mode TE est de 105 nm à 1530 nm et 67 nm à 980 nm. L'épaisseur de coupure d_{TE1} du deuxième mode TE est de 633 nm à $\lambda = 1530$ nm et 405 nm à $\lambda = 980$ nm. Ceci signifie que pour guider l'onde de pompe (980 nm) et celle d'émission (1530 nm), la couche mince doit avoir une épaisseur supérieure à 105 nm. Cependant, pour permettre un guidage monomode de la pompe et du signal d'émission, l'épaisseur de la couche mince doit rester inférieure à 405 nm.

	$\lambda = 980 \text{ nm}$	$\lambda = 1530 \text{ nm}$
$d_{TE0} \text{ (nm)}$	67	105
$d_{TE1} \text{ (nm)}$	405	633

Figure II-18 : Epaisseurs de coupure à 980 nm et 1530 nm des modes TE_0 et TE_1 supportés par la structure asymétrique représentée à droite.

II-3.2 Pertes optiques

Les pertes d'un dispositif formé à partir d'un guide optique sont de nature diverse. Lorsque l'on caractérise les guides on parle souvent de pertes par insertion. Ces pertes correspondent à la différence entre la puissance que l'on amène avant le guide et celle que l'on récupère après le guide. Elles regroupent les pertes de couplage qui interviennent à l'entrée du guide et les pertes par propagation qui entrent en compte lors de la propagation de la lumière dans le guide.

Pertes de couplage

La première source de pertes par couplage provient de l'éventuelle inadéquation de mode entre la lumière incidente et les modes de propagation supportés par le guide d'onde. En effet, une onde lumineuse injectée dans un guide va voir sa puissance répartie sur les différents modes propagés par la structure. C'est la première cause de pertes. Dans le cas d'un couplage fibre-guide, ces pertes de couplage peuvent être estimées par la formule

$$C = \frac{4}{\left(\frac{r_x}{a} + \frac{a}{r_x} \right) \left(\frac{r_y}{a} + \frac{a}{r_y} \right)} \quad (\text{II-57})$$

où a est le rayon du mode de fibre, r_x le demi axe horizontal du mode guidé, et r_y le demi axe vertical du mode guidé.

Cette formule ne tient pas compte des éventuels rugosité d'interface ou du désalignement de la fibre excitatrice. En général, elle donne donc une estimation par défaut des pertes de couplage.

Pertes par propagation

Les pertes intervenant lors de la propagation dans le guide sont de deux natures : absorption ou diffusion. En choisissant un matériau transparent, l'absorption peut souvent être négligée. Cependant, la diffusion demeure un réel problème. Il existe plusieurs sources de diffusion : la diffusion Rayleigh intrinsèque, la diffusion par des inhomogénéités de volume, et la diffusion due aux interfaces et à la rugosité de surface. Les couches déposées doivent donc impérativement être de très bonne qualité pour minimiser ces pertes. Les séparations de phase ou la croissance de particules cristallines, qui sont présentes dans de nombreuses couches, posent en particulier de sérieux problèmes. Cette diffusion que l'on appelle souvent diffusion de Mie est la limitation majeure des couches amorphes dopées avec des particules cristallines dont la taille est proche de la longueur d'onde. Des simulations numériques montrent qu'en fonction de l'indice de réfraction, les cristallites doivent être de diamètre inférieur à 10 nm pour limiter cette diffusion [Fic00b]. La diffusion Rayleigh intrinsèque dans des couches SiO₂-TiO₂ est de l'ordre de 10⁻³ dB/cm, ce qui est négligeable comparé à la diffusion due aux rugosités de surface, qui est généralement de l'ordre de 0,5 – 1 dB/cm [Alm99]. Pour réduire cette diffusion de surface, on peut enterrer le guide en déposant une couche de plus faible indice à la surface.

La plupart des études sol-gel ont été réalisées sur des couches élaborées dans un environnement ouvert. Une contribution importante des pertes provient ainsi des particules de poussières qui sont malencontreusement introduites durant la procédure de dépôt. Faire le dépôt en salle blanche peut permettre d'améliorer les performances des couches. Par exemple, des pertes de 1dB/cm ont été mesurées dans une couche d'Al₂O₃ dopé erbium déposée dans une salle ouverte. Ces pertes ont été réduites à 0,2 dB/cm en travaillant en salle blanche [Ben97b]. Quelques résultats expérimentaux concernant les pertes par propagation de guides plans et de guides confinés sont données dans le tableau II-1.

Tableau II-2: Pertes par propagation dans des couches minces sol-gel.

Matrice	Pertes [dB/cm]	λ [nm]		Ref.
SiO ₂ -TiO ₂ -Al ₂ O ₃	0,7-1,0	633	salle grise	[Alm99]
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1,0 0,2 - 0,5	633	salle grise salle blanche	[Ben97b]
SiO ₂ -TiO ₂ -Al ₂ O ₃	0,6-0,8	1300	guide canal	[Yea99]
SiO ₂ -P ₂ O ₅	0,77	1300	guide canal	[Bru97]
SiO ₂ -P ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	< 0,2	1550	guide canal	[Hua02]
ormosil	< 0,3	1550	non dopé	[Cou97]

II-4 Approches expérimentales

II-4.1 Photoluminescence infrarouge

Pour mesurer la photoluminescence infrarouge de l'erbium, nous utilisons comme faisceau d'excitation une diode laser fibrée émettant à 977 nm. La lumière est couplée dans l'échantillon à l'aide d'une fibre monomode et se propage par guidage planaire au sein de l'échantillon. Pour assurer le guidage, les couches sont déposées sur des plaques de silice ou sur des substrats de silicium recouverts d'une couche de silice thermique de plusieurs microns d'épaisseur. Dans un premier temps, nous visualisons sur un écran le champ proche en sortie de l'échantillon à l'aide d'un objectif de microscope (x 25). Ceci permet d'optimiser le couplage entre la fibre d'entrée et l'échantillon. L'objectif est alors remplacé par une fibre multimode reliée à un analyseur de spectre. Le réglage du couplage entre l'échantillon et la fibre de sortie s'effectue en optimisant l'intensité de photoluminescence mesurée sur l'analyseur. La taille des échantillons est typiquement de 2 mm et la puissance de la diode de l'ordre de 100 mW.

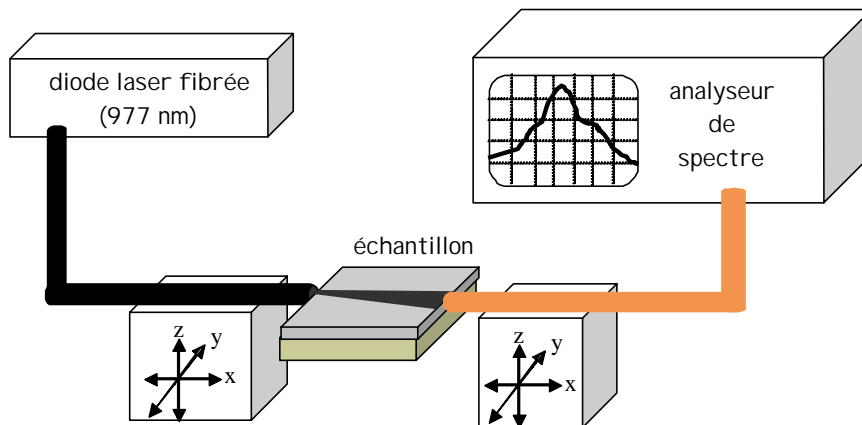


Figure II-19 : Banc de mesure de photoluminescence infrarouge.

II-4.2 Durée de vie du niveau métastable

La mesure de la durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ de l'ion Er^{3+} se fait de la même manière que la mesure de photoluminescence mais en coupant le faisceau de pompe de manière régulière. On observe alors la décroissance temporelle du signal émis à partir du niveau $^4I_{13/2}$. La durée de vie est égale au temps mis par le signal de photoluminescence pour décroître d'un facteur $1/e$. Le schéma du banc de mesure est représenté sur la figure II-20. Le faisceau de pompe est d'abord focalisé sur un hacheur mécanique. Ceci permet d'avoir une coupure très rapide du faisceau. Le faisceau est ensuite focalisé sur la face d'entrée de la couche mince. Puis une lentille placée après la couche permet de focaliser le

signal émis sur un détecteur InGaAs. Un filtre placé devant ce détecteur coupe toute lumière de longueur d'onde inférieure à 1400 nm de façon à éliminer la pompe résiduelle. Le détecteur est ensuite relié à un oscilloscope numérique permettant un moyennage sur 256 mesures. Ce banc permet de mesurer des durées de vie allant de 0,2 à 10 ms. La précision moyenne sur la mesure est de l'ordre de 0,2 ms.

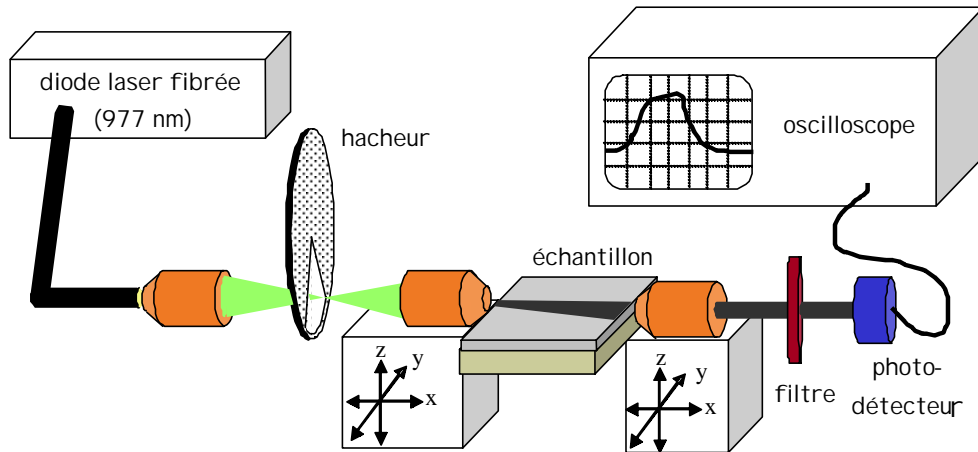


Figure II-20 : Banc de mesure de durée de vie.

II-4.3 Emission visible par up-conversion

Pour mesurer l'émission due à l'up-conversion, le couplage du faisceau de pompe à 977 nm est toujours assuré par une fibre monomode. Cependant comme le montre la figure II-17, l'échantillon est placé verticalement dans ce banc de mesure. Ainsi la surface de la couche mince se trouve en face de la fente d'entrée du monochromateur, et nous mesurons alors l'intensité lumineuse émise à travers la surface de la couche mince. La longueur de l'échantillon est d'environ 1 cm. Un échantillon témoin est systématiquement mesuré de façon à pouvoir comparer les performances des différents échantillons entre eux. Le monochromateur utilisé est un Jobin-Yvon HR640, associé à un photomultiplicateur Hamamatsu.

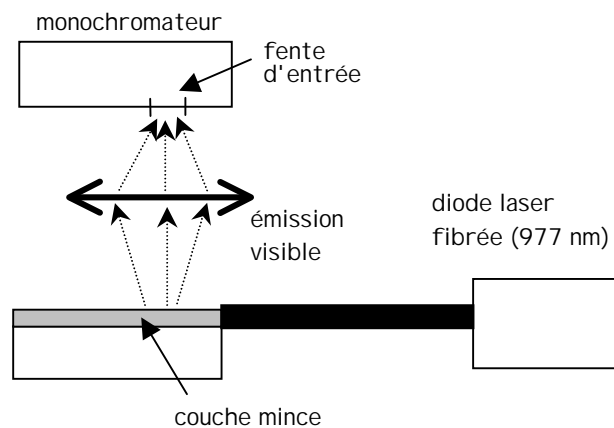


Figure II-21 : Banc de mesure de l'émission visible par up-conversion.

II-4.4 Champ proche optique

La mesure de champ proche correspond à l'observation de la forme de l'intensité du champ électromagnétique en sortie d'un guide confiné. Cette mesure permet de déterminer si le guide assure bien sa fonction de guidage du champ électromagnétique. De plus, le nombre et la forme des zones de forte intensité nous donnent une idée du caractère monomode ou multimode du guide.

Pour les mesures de champ proche, un faisceau laser est couplé dans un guide confiné à l'aide d'une fibre monomode (figure II-22). La répartition spatiale de l'intensité du champ électromagnétique est ensuite projetée à l'aide d'un objectif de microscope sur une caméra CCD.

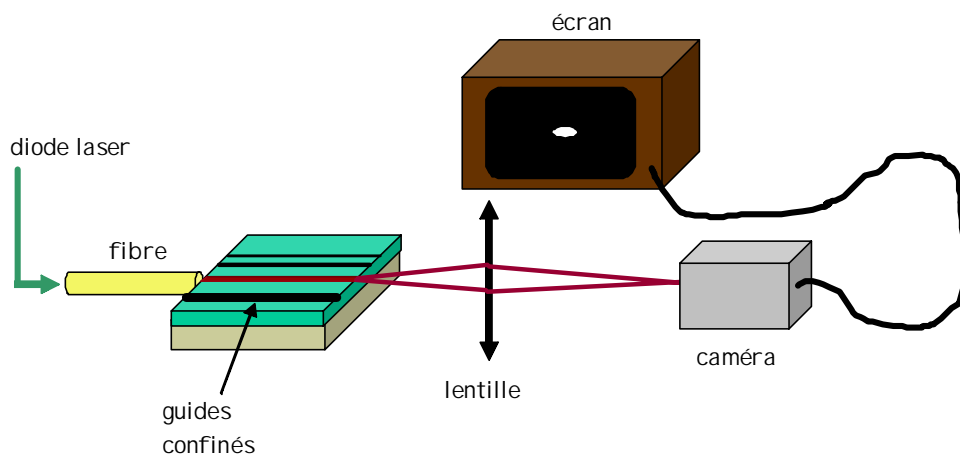


Figure II-22 : Banc de mesure de champ proche optique.

Le banc de mesure de champ proche peut également servir à mesurer les pertes par insertion. Pour effectuer cette mesure, la caméra CCD est remplacée par un puissance-mètre étalonné. La puissance P_1 en sortie de guide est d'abord mesurée. Puis l'échantillon est enlevé et la fibre excitatrice est amenée à l'endroit où se trouvait la face de sortie du guide. La puissance P_2 est alors mesurée. Le rapport P_2/P_1 donne les pertes par insertion.

Chapitre III

*Couches minces de titanates de terre rare
élaborées par voie sol-gel :
principes et procédures expérimentales*

La chimie sol-gel est un procédé de fabrication de matériaux fondé sur une réaction de polymérisation inorganique prenant place à température ambiante. Elle possède un potentiel d'application très vaste de par la variété de matériaux et de formes qu'il est possible d'élaborer : couches minces, préformes de fibres, fibres, verres monolithes, poudres nanométriques, aérogels, etc.

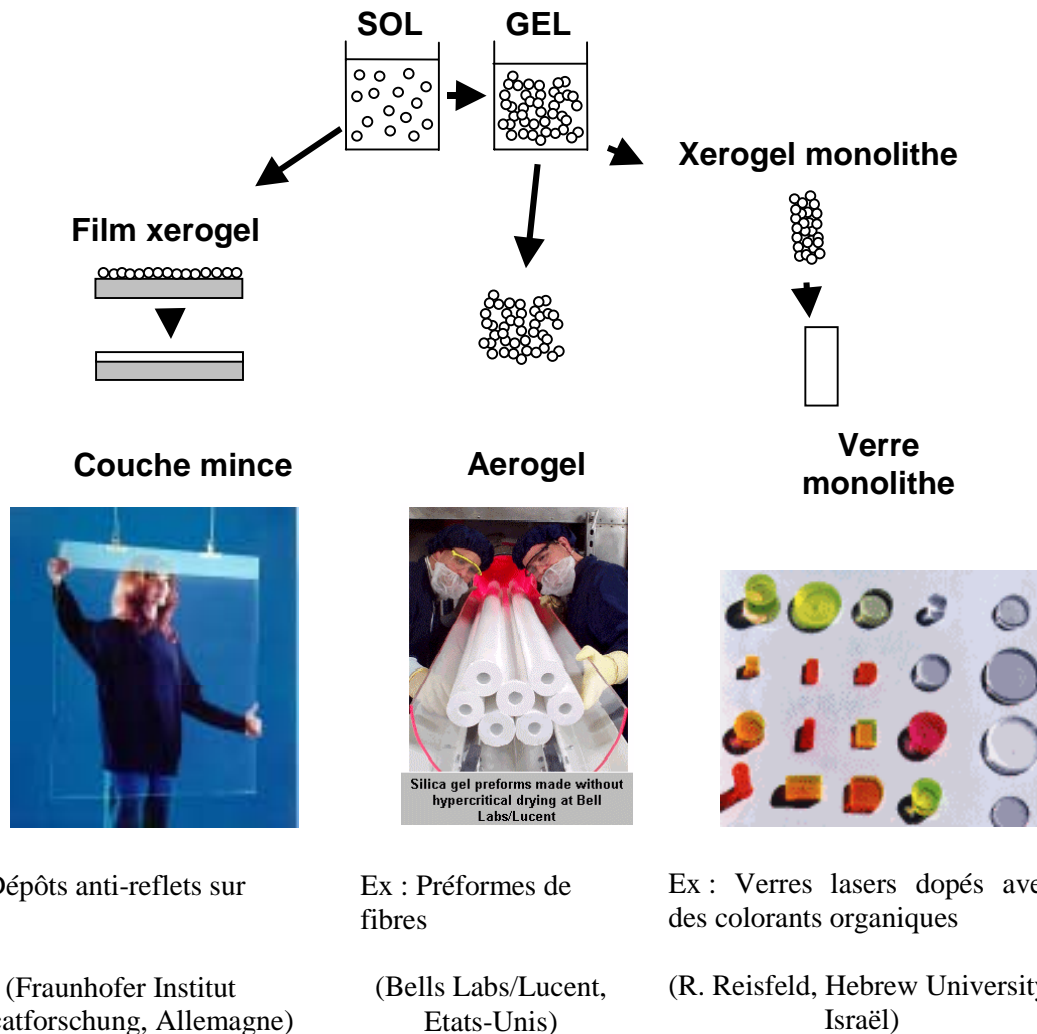


Figure III-1 : Les possibilités de la chimie sol-gel

Quelques illustrations de réalisation sol-gel sont présentées sur la figure III-1. L'essentiel des phénomènes décrits dans ce chapitre sont tirés de l'excellente introduction à la chimie sol-gel et à ses applications faite par C. J. Brinker et G. W. Sherer [Bri90]. Dans ce chapitre, nous décrivons les principes de base qui ont servi à l'élaboration par voie sol-gel des couches minces de titanates de terres rares étudiées dans cette thèse.

III-1 Introduction à la chimie sol-gel

III-1.1 Les précurseurs

Les précurseurs les plus couramment utilisés pour la fabrication d'oxydes par voie sol-gel sont des organométalliques hydrolysables, appelés alkoxydes et notés $M(OR)_x$ (M: métal, OR: groupe alkoxy). D'autres précurseurs tels que les nitrates et les chlorures hydratés sont aussi très utilisés. Le tableau III-1 donne une vision des précurseurs généralement employés pour l'élaboration de couches minces dopées terre rare.

Tableau III-1: Précurseurs généralement employés pour l'élaboration de couches minces dopées terre rare.

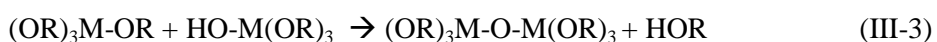
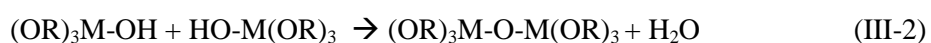
Élément	Nom usuel	Formule
Silicium	Tétraethoxysilane (TEOS)	$Si(OC_2H_5)_4$
Germanium	Tétraethoxyde de germanium (TEOG)	$Ge(OC_2H_5)_4$
Titane	Isopropoxyde de titane (TIPT) ou Tétraisopropyl orthotitanate (TPOT)	$Ti(OC_3H_7)_4$
Aluminium	Butoxyde d'aluminium Nitrate d'aluminium hydraté	$Al(OC_4H_9)_3$ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
Terre Rare	Nitrate de terre rare hydraté Chlorure de terre rare	$La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ $LaCl_3$

III-1.2 Réaction en phase liquide

Les précurseurs que nous venons de décrire sont introduits dans une solution contenant essentiellement un solvant. C'est dans cette solution que démarrent les réactions sol-gel. Décrivons cette étape en prenant l'exemple d'alkoxydes métalliques coordonnés quatre fois introduits dans une solution d'alcool contenant également des molécules d'eau. Les alkoxydes réagissent directement avec les molécules d'eau par une réaction d'hydrolyse suivant la réaction



En fonction de la quantité d'eau présente dans la solution et de la présence d'éventuels catalyseurs, la réaction d'hydrolyse peut se poursuivre jusqu'au remplacement de tous les groupes OR par des groupes OH. L'alkoxyde peut également rester partiellement hydrolysé. Ces molécules hydrolysées (partiellement ou totalement) peuvent se lier entre elles par une réaction de condensation. Cette réaction produit alors de l'eau ou de l'alcool



Si la condensation produit une molécule d'eau, cette réaction est appelée oxolation ; si elle produit une molécule d'alcool, elle est appelée alcoxolation. Les réactions élémentaires qui sont à l'origine de l'hydrolyse et de la condensation sont dans la plupart des cas des mécanismes de substitution nucléophile qui suivent le schéma décrit sur la figure III-2 : (a) dans un premier temps, l'oxygène nucléophile de la molécule XOH se lie au métal électrophile de la molécule MOR (addition nucléophile); (b) puis il s'opère un transfert de proton H^+ dans l'état de transition, de l'oxygène nucléophile jusqu'à l'oxygène du groupe MOR; (b') la protonation peut aussi avoir lieu par apport d'un proton contenu dans le solvant (catalyseur acide); (c) enfin le groupe HOR protoné ainsi formé quitte l'état moléculaire de transition et le monomère XOM est formé.

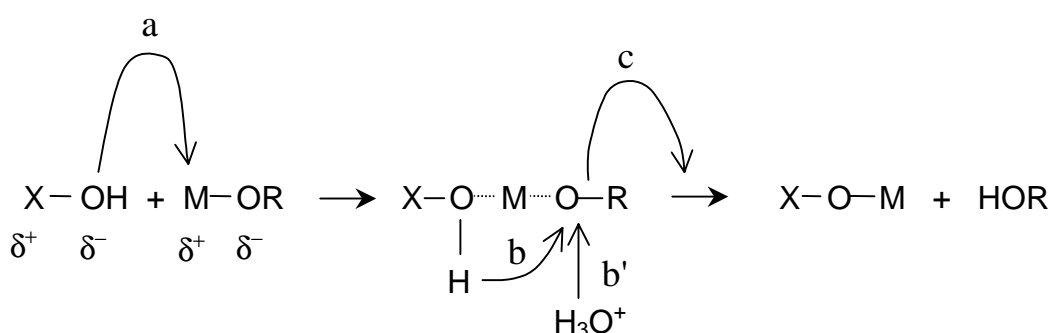


Figure III-2 : Réactions de substitution nucléophile. Si X est un atome de métal, la réaction est une condensation, si X est un proton H^+ la réaction est une hydrolyse.

Les monomères formés par les premières réactions d'hydrolyse et de condensation vont à nouveau subir d'autres réactions successives d'hydrolyse et de condensation (réactions de polycondensation). Ce processus réactionnel aboutit finalement à la formation de polymères inorganiques. La forme des polymères obtenus dépend du nombre de liaisons possibles pour le monomère, i.e. sa fonctionnalité.

Ainsi la solution devient un *sol* à travers les réactions d'hydrolyse et de condensation des monomères d'alkoxydes. De manière générale, le *sol* est "une suspension colloïdale de particules (dont la taille varie entre 1 nm et 1 μ m) contenue dans un liquide (l'alcool dans notre exemple)".

III-1.3 Transformation du sol en gel

Les polymères présents dans la solution peuvent croître jusqu'à former de gros agrégats, puis finalement un seul agrégat qui occupe la majeure partie de la solution. Celui-ci alors appelé *gel* est composé d' "un squelette solide continu enfermant une phase liquide continue". Le point de gélification, qui se caractérise par une augmentation soudaine de la viscosité de la solution, correspond à l'instant où la dernière liaison formant la macromolécule est formée. C'est lors de cette

transformation du *sol* en *gel*, qui a généralement lieu à température ambiante, que l'on peut obtenir une couche mince solide, une préforme de fibre, une fibre ou encore un gel monolithe qui servira de matériau précurseur à la synthèse d'un verre massif.

Dans une troisième étape, qui selon les conditions expérimentales peut se superposer ou succéder à l'étape de formation du gel, le liquide (essentiellement l'eau et l'alcool de dilution) évacue le squelette solide par évaporation et conduit à la formation d'un gel sec appelé *xerogel*. Durant cette étape, le réseau solide continue à se développer (polycondensation) sous l'effet d'un accroissement de la concentration des espèces réactives. Dans le même temps, le gel subit une réduction de volume d'un facteur 5 à 10 par rapport au gel humide originel sous l'effet de la contraction induite par les forces capillaires liées à l'évaporation du liquide. Le matériau final désiré est généralement obtenu à partir du xerogel en opérant un traitement thermique. Les effets de ce dernier sont entre autres de densifier le matériau, de favoriser la formation de liaisons spécifiques, de provoquer des changements de phases, d'éliminer les groupes alkoxy et hydroxyles ou encore les molécules d'eau.

III-2 Chimie sol-gel des composés au titane

Du fait de la forte réactivité des alkoxydes de titane, la synthèse par voie sol-gel de composés au titane nécessite des précautions expérimentales particulières que nous avons dû prendre en compte pour le dépôt en couches minces des titanates de terre rare étudiés dans cette thèse. Toutefois, la forte réactivité des alkoxydes de titane s'est également avérée être un atout pour notre étude. En effet, les précurseurs de terre rare (nitrates dans cette étude) présentent généralement une faible réactivité sol-gel. Il est donc extrêmement délicat d'obtenir des couches minces de composés de terre rare par voie sol-gel (problèmes de démouillage post-dépôt dus à des effets de tension superficielle). Dans notre cas, ce problème a pu être résolu grâce au développement rapide d'un réseau d'oxyde de titane lors de la réaction de gélification, dans lequel les précurseurs de terre rare étaient dispersés de façon homogène. Il n'est pas non plus exclu que le titane et la terre rare forment un composé mixte complexe dans la solution liquide. Cette partie résume les principaux aspects régissant la formation de dioxyde de titane TiO_2 par voie sol-gel.

III-2.1 Electronegativité, électropositivité et coordination

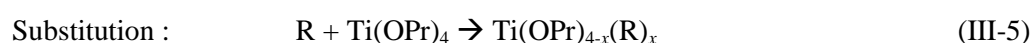
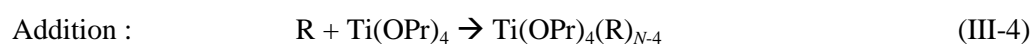
L'hydrolyse et la condensation des alkoxydes s'opèrent par un mécanisme de substitution nucléophile. Lors de cette réaction, le substituant ayant la plus grande charge partielle négative est le nucléophile, tandis que le titane et le groupement possédant la plus grande charge partielle positive constituent respectivement l'espèce réceptive et le groupement substitué. La forte électropositivité du titane en environnement alkoxy rend les alkoxydes de titane extrêmement réactifs à l'hydrolyse et à la condensation [Liv88].

Les métaux de transition présentent souvent plusieurs coordinations stables, et quand ils sont insaturés du point de vue électronique, ils peuvent augmenter leur coordination via des réactions d'olation (condensation avec formation d'un pont hydroxy entre deux atomes métalliques), oxolation, alcoxylation, ou par le biais d'autres mécanismes d'association nucléophile. Puisque l'état de transition d'hydrolyse et de condensation implique un mécanisme cinétique d'association, il est gouverné par la coordination du métal. Les alkoxydes de titane présentent une coordination maximale supérieure à leur valence habituelle et sont donc particulièrement susceptibles d'augmenter leur coordination par les mécanismes réactionnels cités précédemment. C'est une deuxième raison expliquant la très forte réactivité sol-gel des alkoxydes de titane.

III-2.2 Stabilisation du sol

En l'absence de précaution particulière, les alkoxydes de titane réagissent directement avec les molécules d'eau pour former un précipité blanchâtre incompatible avec la formation de couches mince optiques. La structure du composé final va donc dépendre de la manière dont on peut contrôler les taux de réactions d'hydrolyse et de condensation. Le tétraisopropyl orthotitanate (TIPT) est un des précurseurs alkoxydes de titane les plus employés pour le dépôt de couches minces de TiO₂. La stabilisation de ce précurseur très réactif se fait principalement par deux méthodes : l'emploi d'additifs chimiques et/ou l'introduction de catalyseurs.

- ✓ Ajout d'additifs chimiques : ils permettent de modifier la coordination du titane. Dans les alkoxydes de titane, pour lesquels la coordination du titane N est insaturée, la modification se fait par addition et/ou substitution nucléophile entre un agent R et l'alkoxyde selon les réactions



Ces réactifs, en se substituant à des groupements alkoxy hydrolysables ou en saturant la coordination du titane, permettent de réduire la fonctionnalité de l'alkoxyde. Les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation dépendent alors de la stabilité des composés formés à partir des additifs chimiques introduits et/ou de la stabilité de ces additifs chimiques.

Deux grandes familles d'additifs chimiques se distinguent :

- les ligands hydrolysables : ils sont éliminés par hydrolyse quand les autres ligands (plus réactifs) ont été éliminés. Par exemple, l'acide acétique est un très bon stabilisateur pour TIPT [Liv89]. Durant l'hydrolyse, les groupes propoxy OPr sont hydrolysés préférentiellement, tandis que les ligands acétates restent liés au titane durant la quasi-totalité du processus de densification.

III-3 Effet du traitement thermique post-dépôt

Le traitement thermique opéré après le dépôt du xerogel permet d'éliminer les résidus des précurseurs utilisés dans le sol en les pyrolysant (par exemple les groupements azotés provenant des précurseurs nitrates de terre rare ou encore les espèces hydroxy-carbonées provenant des précurseurs alkoxy). Le traitement thermique permet également de densifier le matériau et éventuellement de le cristalliser dans la phase désirée. Nous verrons que les degrés de densification et de cristallisation sont deux paramètres essentiels qui régissent les propriétés spectroscopiques des couches minces de titanates de terre rare. Dans le paragraphe suivant, nous résumons les processus de densification et de cristallisation impliqués lors du traitement thermique post-dépôt.

Le moteur de la densification des matériaux est la minimisation de l'énergie de surface. La matière se déplace par flux visqueux ou par diffusion atomique de façon à réduire la porosité et ainsi réduire le nombre de zones d'interface solide-vapeur qui augmentent son énergie [Bri90]. De plus, les matériaux ont tendance à aller de régions de courbure positive (convexe) vers des régions de courbure négative (concave), ce qui conduit au remplissage des pores intergranulaires.

Pour les matériaux amorphes, l'essentiel de la densification s'opère par un processus de flux visqueux. En d'autres termes, la matière se déplace de telle sorte que l'interface solide-vapeur diminue, ce qui conduit à une diminution de l'énergie de surface.

Pour les matériaux cristallisés, la densification se produit par diffusion atomique suivant différents mécanismes : diffusion à la surface de la particule, diffusion en phase vapeur, diffusion à travers le réseau cristallin et diffusion aux joints de grains. La mobilité des atomes est forte au niveau des joints de grain mais le flux d'atomes est faible car la zone de joint de grains est très mince (~ 1 nm). La diffusion à travers le réseau est beaucoup plus lente, mais le flux peut se faire à travers une épaisseur beaucoup plus grande, donc le taux net de transport par diffusion est plus important.

La principale différence caractérisant la densification d'un matériau amorphe et celle d'un matériau cristallisé réside dans l'existence d'une énergie d'interface spécifique au niveau des plans de contact des cristaux ou joints de grains. Cette énergie rend compte du possible désaccord d'orientation des plans cristallographiques des différentes cristallites au niveau du joint de grains. L'existence d'une énergie liée aux joints de grains signifie que l'énergie gagnée en réduisant la porosité est partiellement compensée par l'énergie investie dans la création de points de contact entre grains. Cela signifie également que les grains ont tendance à croître de façon à minimiser leur énergie en diminuant le ratio surface sur volume.

Il résulte de ces différents processus que le mécanisme de transport par flux visqueux est beaucoup plus rapide que le mécanisme de diffusion. Ainsi, pour une densification optimale lors du traitement thermique post-dépôt, il est préférable de définir une procédure permettant une densification totale avant que ne débute la cristallisation du matériau.

Un contrôle adapté de la cinétique de traitement thermique peut permettre de maîtriser le poids relatif des processus de densification et de cristallisation comme le montrent les études menées sur des composés aluminosilicates [Pan89] et sur des couches minces de TiO₂ [Ked91]. Dans ces deux études, la densification des échantillons est forte lorsque la vitesse de montée en température du four est très rapide (<10°C/min), alors qu'elle reste faible pour des rampes de température lentes. De plus, le traitement avec une rampe rapide provoque un retard à la cristallisation pour les composés étudiés : i.e. il faut monter à plus haute température pour les faire cristalliser. Or nous avons souligné précédemment que les mécanismes de densification sont beaucoup moins efficaces pour un matériau cristallisé que pour un matériau amorphe. Il ressort de ces expériences deux résultats majeurs. Tout d'abord, pour densifier au maximum un matériau, il faut essayer de le conserver sous forme amorphe le plus longtemps possible et donc utiliser de préférence des rampes de chauffage rapides. De plus, l'utilisation d'un chauffage rapide va modifier le processus de cristallisation du composé. D'une part, la température de cristallisation sera plus élevée qu'avec un recuit lent. D'autre part, le composé va traverser rapidement la gamme de température où la nucléation domine et favoriser ainsi la croissance cristalline. A contrario, un recuit lent va favoriser la nucléation de cristaux dans une matrice poreuse.

III-4 Elaboration de couches minces par voie sol-gel

III-4.1 Procédés classiques

Les différentes méthodes permettant de réaliser des couches minces par le procédé sol-gel sont relativement simples. Le sol contenant les différents précurseurs est répandu sur un substrat à l'aide d'une tournette (*spin-coating*), d'un appareil de trempe (*dip-coating*), ou par pulvérisation à l'aide d'un atomiseur (*spray-coating*) ou par voie ultrasonore (*Aérosol-gel* voir §III-4.2). Les dépôts peuvent être effectués sur des surfaces métalliques, sur des supports plastiques, des substrats céramiques ou vitreux. L'opération de dépôt est réalisée à température ambiante, suivie d'un traitement thermique post-dépôt à plus ou moins haute température selon les supports et les applications envisagés.

Les techniques de *spin-coating* et de *dip-coating* sont les techniques les plus connues et les plus utilisées (figure III-5). Pour le *dip-coating*, le revêtement de la couche sur le substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/mn) d'un substrat immergé préalablement dans le sol. L'épaisseur du film est liée à différents types de forces dont les deux principales sont le frottement visqueux et la gravité. Le frottement visqueux détermine la quantité de liquide emportée sur les deux faces du substrat au cours du tirage. La force de gravité régit le drainage.

Le procédé de *spin-coating* consiste à étaler le sol par centrifugation sur un substrat tournant à vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Généralement, ce procédé est décrit par quatre étapes. Tout d'abord, un excès de sol est déposé sur le substrat immobile. Puis le substrat est mis en rotation et le liquide s'étale. L'excès de liquide déposé est évacué par la force centrifuge. Enfin, le

solvant s'évapore et le xérogel se forme. Il convient de noter que le solvant s'évapore durant toutes les étapes si l'atmosphère de la chambre de dépôt n'est pas contrôlée.

Ces deux procédés conduisent généralement à des films de haute qualité optique. Après dépôt, les films liquides réagissent selon les réactions sol-gel classiques. La possibilité de réaliser l'ensemble de la procédure dans un espace fermé à atmosphère contrôlée accroît la reproductibilité du procédé de dépôt.

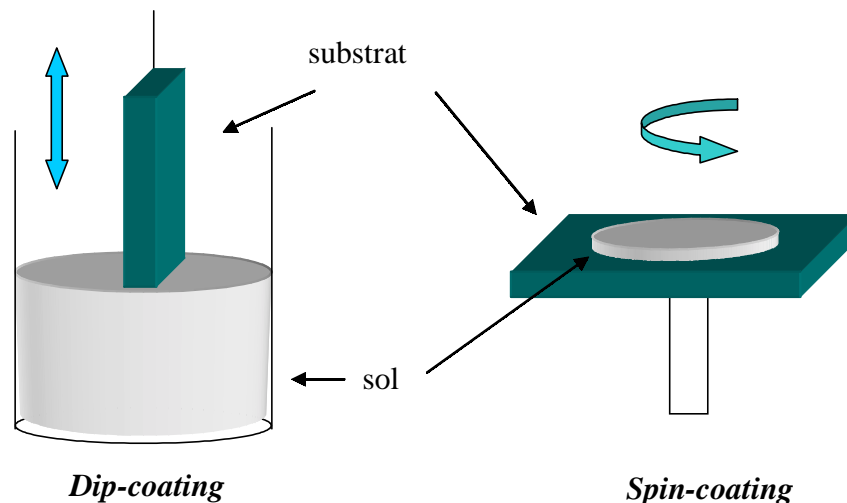


Figure III-5 : Représentation schématique d'appareillages de dépôt par dip- et spin-coating.

Bien que le *spray-coating* soit souvent mentionné comme un outil potentiel de dépôt sol-gel, très peu d'articles mentionnent son utilisation pour le dépôt sol-gel de couches optiques. Ceci provient vraisemblablement de la difficulté à maîtriser la réactivité des gouttelettes pulvérisées durant leur trajet vers le substrat, du fait d'une projection violente liée au système de pulvérisation (on utilise généralement un pulvérisateur pneumatique) et donc d'une durée de transport très courte.

III-4.2 Le procédé Aérosol-gel

La technique Aérosol-gel a été inventée au LMGP (INPG) dans les années 1990 [Lan90] et elle a déjà fait l'objet de nombreuses thèses ainsi que de plusieurs projets de recherche et de collaborations. Par rapport aux techniques traditionnelles de spin- et de dip-coating, la technique Aérosol-gel se distingue par le fait qu'elle est compatible avec les technologies en ligne (dispositif à défilé ou à carrousel) pour une production de masse à moindre coût [Vau98]. Les études effectuées depuis les années 1990 ont porté sur des matériaux oxydes tels que SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , PbTiO_3 [Mar93, Vau98, Bur00, Lan90], des matériaux non-oxydes tels que TiN [Jim94], ainsi que des couches dans des systèmes multi-composants tels que $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Er}_2\text{O}_3$ [Cou01b] et $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ [Man01]. La procédure de dépôt Aérosol-gel inclut différentes phases expérimentales successives qui permettent de séparer efficacement les étapes de balayage d'aérosol (dépôt) et d'évaporation du

solvant (gélification). Le procédé Aérosol-gel autorise donc un contrôle précis des conditions expérimentales. Dans ce qui suit, nous résumons ces étapes et nous décrivons l'appareillage utilisé pour les expériences de laboratoire. Une description plus détaillée de l'appareillage et des conditions de fonctionnement est donnée par C. Vautey dans [Vau98].

① Formation de l'aérosol

Tout d'abord, le sol est pulvérisé sous forme de microgouttelettes par excitation ultrasonore. Les microgouttelettes constituent un aérosol (figure III-6). La chambre de pulvérisation consiste en un récipient serti avec un transducteur piézoélectrique que l'on excite à sa fréquence de résonance (800 kHz). Le sol est introduit dans le pot de pulvérisation à l'aide d'une burette à niveau constant. L'excitation ultrasonore produit un geysier à la surface du liquide et un aérosol à l'interface liquide/gaz. Les vibrations à la surface du liquide et la cavitation à l'interface liquide/gaz, sont les deux phénomènes responsables de la formation de l'aérosol. L'efficacité de pulvérisation (le rendement de production de l'aérosol) dépend essentiellement de la viscosité et de la tension de surface du liquide. Cette efficacité est d'autant plus grande que l'on utilise des liquides à faible viscosité et tension superficielle tels que les solutions diluées dans l'éthanol utilisées au cours de cette thèse.

② Transport de l'aérosol

L'aérosol formé dans la chambre de pulvérisation est alors transporté à la surface du substrat par un gaz vecteur qui balaye la surface du liquide sous excitation ultrasonore. C'est l'étape la plus critique dans le procédé Aérosol-gel, puisque les espèces réactives présentes dans les microgouttelettes constituant l'aérosol peuvent réagir chimiquement pendant le transport, avant de se déposer sur le substrat. Une réaction sol-gel prématurée a des effets préjudiciables sur la morphologie et la qualité optique du film xerogel final car elle peut nuire à la coalescence des gouttelettes déposées sur le substrat du fait d'une viscosité trop élevée du liquide, et conduire à des dépôts inhomogènes. Pour assurer un transport adéquat de l'aérosol (absence de réaction prématurée), un contrôle précis de température et de pression de vapeur du solvant dans le réacteur est impératif. Ce contrôle est assuré par des éléments régulés thermiquement et par l'usage de gaz vecteurs saturés en solvant (solvant identique à celui de la solution source). De plus, pour éviter des problèmes de réaction pendant le transport, il est préférable d'utiliser des solutions à réactivité limitée.

③ Dépôt de l'aérosol et formation d'un film liquide

Lorsque l'aérosol atteint le substrat, les microgouttelettes viennent s'étaler à sa surface. Le mécanisme de croissance du film liquide est contrôlé par la coalescence de surface des

microgouttelettes. Dans les premiers instants du dépôt, les microgouttelettes d'aérosol sont déposées individuellement sur le substrat. Quand leur densité augmente à la surface du substrat, les microgouttelettes les plus proches coalescent et forment de grands îlots. Le dépôt continu d'aérosol et la coalescence totale conduisent finalement à la formation d'un dépôt liquide homogène. L'obtention d'un film liquide homogène implique la complétion du mécanisme de coalescence avant que ne débute la réaction de polymérisation sol-gel, ce qui justifie donc les précautions prises pour le transport de l'aérosol. L'épaisseur du film xerogel final est contrôlée par la durée de la phase de dépôt (durée de la phase de balayage d'aérosol). C'est une autre caractéristique qui distingue cette méthode des techniques de spin- et de dip-coating.

④ Formation du film xerogel

Après un temps de balayage d'aérosol fixé, l'excitation ultrasonore est interrompue et l'aérosol résiduel est évacué du réacteur. Jusque là, dans des conditions de transport adéquates, aucune évaporation de solvant n'a eu lieu et le film liquide présente une composition identique à celle de la solution source. Le flux d'air saturé est alors interrompu et remplacé par un flux d'air sec qui induit une évaporation du solvant. Durant cette étape, le film réagit par voie sol-gel pour donner un film xerogel. A ce stade, le film peut être retiré du réacteur et traité thermiquement.

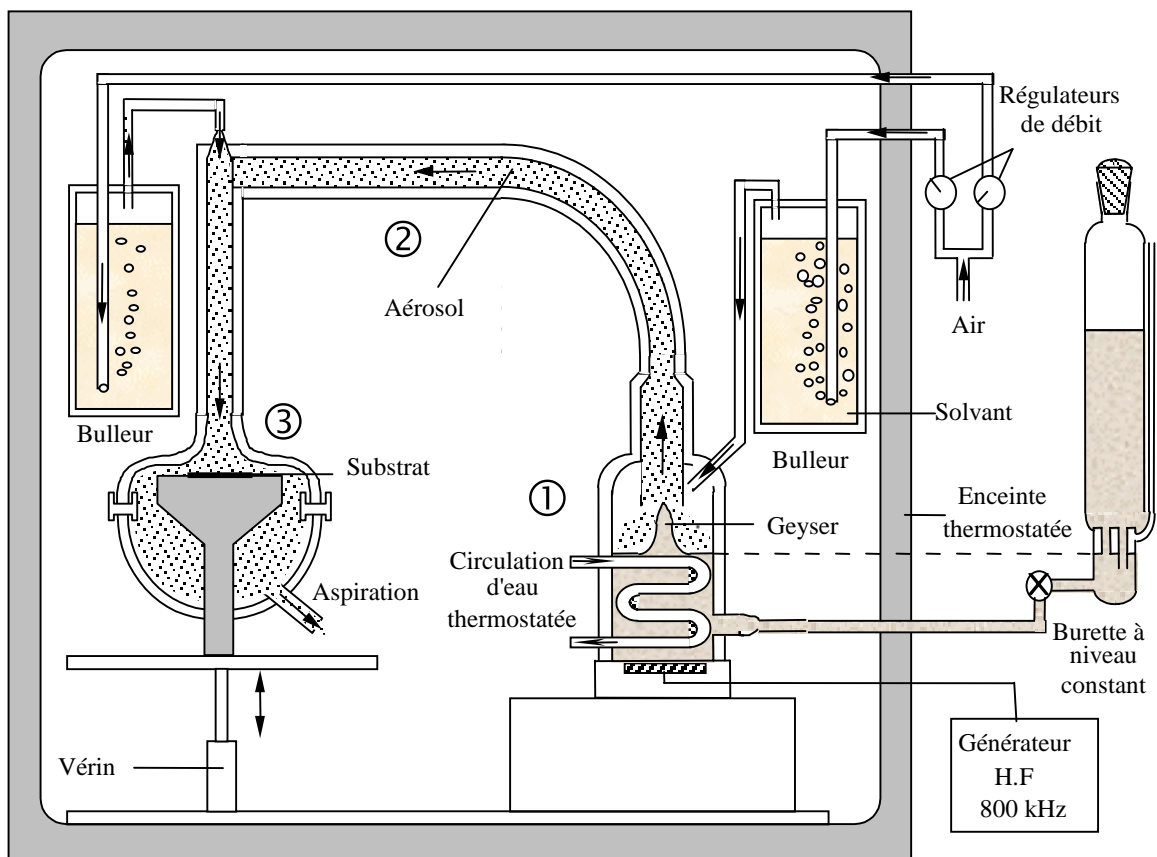


Figure III-6 : Représentation schématique en coupe du réacteur Aérosol-gel.

➤ **Le réacteur Aérosol-gel**

Une représentation schématique du réacteur est donnée sur la figure III-6. Le réacteur entier est installé dans une armoire régulée thermiquement, fonctionnant à 20°C. Pour éviter l'augmentation de température du sol causée par l'excitation ultrasonore, la chambre de pulvérisation est équipée d'un échangeur thermique (non représenté sur le schéma). Le conduit principal (transport de l'aérosol) est constitué d'une seule pièce de verre. Ceci rend possible la visualisation de l'aérosol. De plus, l'inertie thermique du verre permet d'éviter les variations de température dans le conduit, causées par l'ouverture fréquente de l'armoire (introduction et retrait de l'échantillon). Enfin, le fait que le conduit soit monobloc permet d'éviter la pollution des dépôts. En effet, dans le cas d'un réacteur constitué de plusieurs pièces séparées par des joints, ces derniers sont susceptibles de piéger une partie du liquide transporté qui, en polymérisant, conduit à la formation de grains susceptibles de se détacher et de tomber sur le substrat.

L'introduction d'un gaz vecteur dans la chambre de pulvérisation permet le transport de l'aérosol par le conduit principal. Une deuxième arrivée de gaz est située sur le conduit à la verticale de la chambre de dépôt. Ce deuxième flux de gaz sert à uniformiser la distribution de l'aérosol dans la section du conduit et à la surface du substrat, ce qui garantit l'homogénéité de recouvrement du substrat. La saturation du gaz vecteur est assurée par deux récipients de bullage (remplis de solvant de dilution) installés en amont du réacteur. Ces systèmes sont régulés thermiquement à environ 20°C, ce qui permet de compenser l'effet de refroidissement lié à l'évaporation endothermique du liquide pendant un bullage prolongé. Dans la chambre de dépôt, le substrat est soutenu par une plaque d'acier régulée thermiquement à 20°C. Finalement, un système d'extraction (non représenté sur le schéma) permet d'éliminer les microgouttelettes qui n'auraient pas été déposées.

Chapitre IV

Dépôt en couches minces des solutions solides de titanates d'erbium

Une solution permettant de dépasser les limitations posées par le dopage de verres minéraux avec des nanocristallites de terre rare consiste à fabriquer directement un matériau cristallin dense. Un tel matériau bénéficie des avantages de l'environnement cristallin tout en présentant une forte concentration en terre rare. Pour étudier cette approche, nous avons élaboré et caractérisé des couches minces d' $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (ETO). L'ensemble des résultats présentés dans le paragraphe « Résultats préliminaires » a fait l'objet d'études antérieures à cette thèse [Lan01]. Nous les présentons brièvement car ils sont à l'origine des études réalisées par la suite. Les enseignements tirés de cette étude préliminaire nous ont amenés à développer des couches minces de solutions solides $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ - $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Dans la suite du chapitre, nous présenterons les conditions d'élaboration et les caractérisations microstructurales de ces couches.

IV-1 Elaboration et caractérisation de couches minces $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (ETO)

IV-1.1 Résultats préliminaires

Procédure expérimentale

La solution conduisant au dépôt de couches minces d'ETO a été préparée à partir de TPT (Tétraisopropyl-orthotitanate, Fluka), de nitrate d'erbium hydraté ($\text{Er}(\text{NO}_3)_3$, STREM Chemicals), d'éthanol absolu (R. P. Normapur, Prolabo), d'eau desionisée et d'acide chlorhydrique. Dans un premier temps, une solution A contenant le TPT a été préparée avec un rapport molaire eau/TPT égal à 0,8, un pH égal à 1,27 et une concentration en TPT égale à 0,4 mol/l. Le nitrate d'erbium dilué dans de l'éthanol a ensuite été ajouté à cette solution A, formant ainsi une solution B. Les concentrations respectives d'erbium et de titane dans la solution B étaient de 0,15 mol/l et le rapport eau/(erbium + titane) a été ajusté à 2. Avant dépôt, la solution B a été mise à l'étuve à 60°C pendant 20 h.

Des couches minces d'ETO ont été déposées par Aérosol-gel. Une procédure multicouche a été adoptée afin d'obtenir un dépôt final d'épaisseur 150 nm. Après le dépôt de chaque monocouche, l'échantillon était séché à 60°C pendant 5 min puis densifié à 300°C ou 600°C pendant 5 min. Le dépôt multicouche final a été traité pendant 1 h à une température comprise entre 300 et 400°C (densification intermédiaire à 300°C) ou entre 600 et 1000°C (densification intermédiaire à 600°C). Les dépôts ont été réalisés sur des substrats de silicium recouverts d'une couche de silice de 8 μm d'épaisseur. Ils ont été analysés en diffraction X (XRD), microscopie électronique à transmission (MET) et photoluminescence guidée.

Résultats expérimentaux

Diffraction des rayons X

Les mesures de diffraction X montrent que les couches d'ETO traitées à 900 et 1000°C sont cristallisées. Les couches traitées à des températures inférieures restent amorphes. Tous les pics de

diffraction relevés correspondent à ceux de la phase cubique ETO ($Fd3m$, $a = 10,076 \text{ \AA}$, type *pyrochlore*) [Jcp1]. Les couches sont polycristallines et non texturées. La taille moyenne des cristallites est estimée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction principal (222) par la formule de Laue-Scherrer (Annexe A). Elle est d'environ 30 nm pour les couches traitées à 1000°C.

Observations MET

Après un traitement à 800°C, la couche d'ETO apparaît amorphe et poreuse. La taille des pores oscille entre 1 et 10 nm. Après un traitement à 900 et 1000°C, les couches apparaissent polycristallines. L'indexation des anneaux de diffraction électronique montre que les couches sont constituées de la seule phase ETO. La taille des grains croît lentement avec la température de recuit, de 5-20 nm à 900°C à 10-40 nm à 1000°C. Les zones de joint de grains apparaissent relativement épaisses (1 nm ou plus). Le degré de porosité des couches décroît avec l'augmentation de la température de traitement. Cependant, des pores d'environ 10 nm sont toujours perceptibles après traitement à 1000°C.

Photoluminescence

Les spectres de photoluminescence présentés sur la figure IV-1 ont été obtenus en injectant un faisceau à 977 nm dans la couche d'ETO selon le processus décrit dans le chapitre II-4, à la différence que le signal émis a été récolté au-dessus de la zone d'injection à l'aide d'une fibre multimode fixée sur une potence perpendiculairement à la couche. Le signal mesuré correspond donc à la photoluminescence émise dans l'air au-dessus de l'échantillon. Cette adaptation du banc de mesure est utilisée pour les échantillons présentant une émission faible ou de fortes pertes par propagation. Pour des températures de traitements inférieures à 600°C, aucune émission n'a pu être détectée. Après un traitement à 600°C ou plus, les couches ETO présentent une émission de photoluminescence mesurable. La forme des spectres d'émission apparaît fortement liée au degré de cristallisation de la phase ETO. En effet, les spectres des couches amorphes traitées à 600 et 800°C sont identiques. Ils diffèrent des spectres des couches cristallisées traitées à 900 ou à 1000°C qui apparaissent quant à eux très semblables.

La durée de vie du niveau métastable $^4I_{13/2}$ de l'erbium a été mesurée au LPCML (Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, UCBL, Lyon), car elle était trop courte pour être mesurée sur le banc disponible à l'IMEP. Pour cela, les échantillons ont été pompés à 800 nm avec un laser à colorant pulsé. Les déclinés des couches traitées à 600 et 800°C sont représentés sur la figure IV-2. La couche ETO traitée à 600°C présente un déclin non-exponentiel avec une durée de vie de 0,5 μs . Dans ce cas, la couche est amorphe et contient de nombreux groupes hydroxyles qui ont été mis en évidence par spectroscopie FTIR (large bande autour de 3300 cm^{-1}). Après un traitement à 800°C, le déclin est mono-exponentiel et la durée de vie est de 9,5 μs . La couche est

toujours amorphe mais la bande d'absorption liée aux groupes hydroxyles n'est plus détectable par spectroscopie FTIR. Un déclin mono-exponentiel est également observé pour les couches cristallines traitées à 900 et 1000°C, avec une durée de vie de 10 μ s.

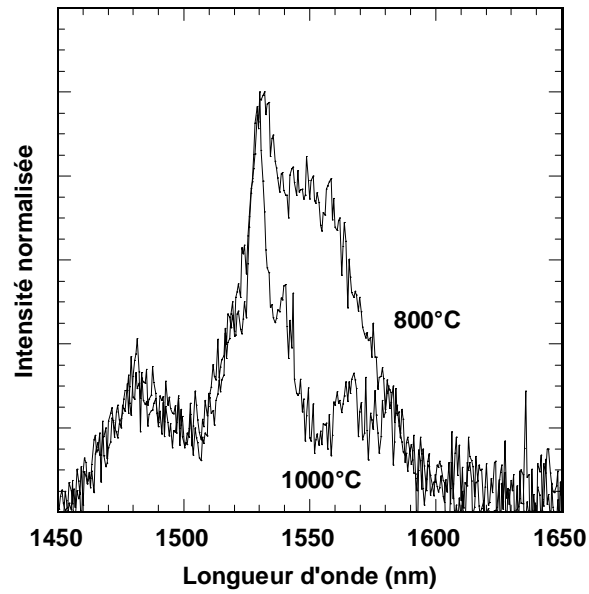


Figure IV-1 : Spectre de photoluminescence de couches ETO recuites à 800 et 1000°C.

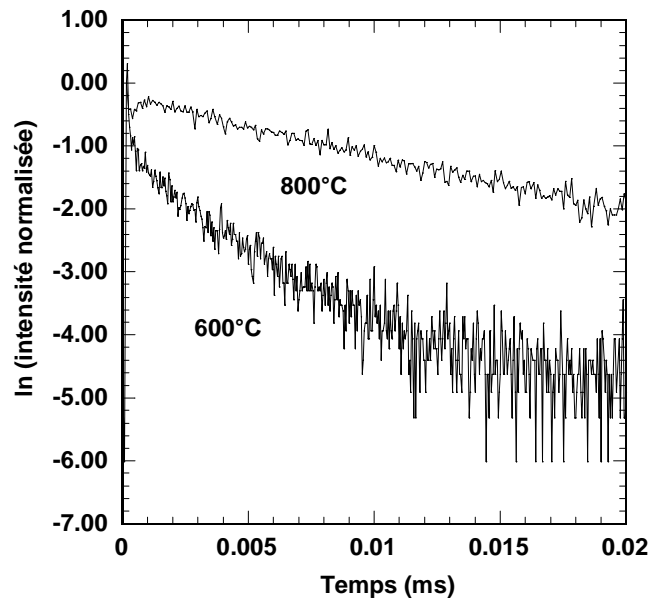


Figure IV-2 : Déclins de photoluminescence des couches ETO traitées à 600 et 800°C.

Discussion et conclusion

Cette étude a montré qu'il était possible d'obtenir des couches minces de bonne qualité du composé $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (ETO) par le procédé Aérosol-gel. Les propriétés de photoluminescence des couches dépendent de la température de traitement thermique. La couche traitée à 600°C présente une durée de vie extrêmement faible ($0,5 \mu\text{s}$) et un déclin non-exponentiel. La présence de nombreux groupes hydroxyles induit probablement une désexcitation non-radiative importante du niveau métastable par effet d'auto-extinction. Le fait qu'aucune émission n'ait pu être observée pour les couches traitées à 300 et 400°C confirme cette hypothèse. Pour les couches traitées à 800°C et au-delà, une durée de vie de $10 \mu\text{s}$ a été mesurée quel que soit le degré de cristallisation de la couche. Le fait que les déclins des couches cristallisées soient mono-exponentiels suggère que les ions erbiums sont distribués sur des sites équivalents d'un point de vue spectroscopique. Ceci est appuyé par l'analyse de la structure cristallographique de la phase pyrochlore [Ken95], dont une représentation est donnée sur la figure IV-3.

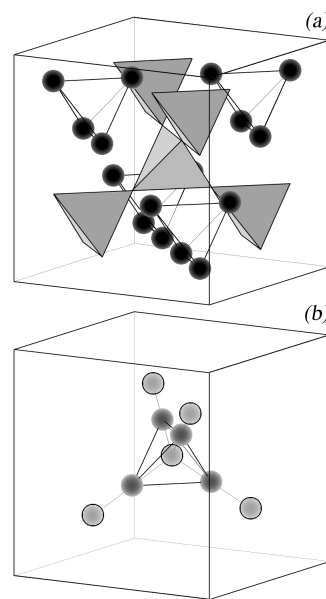


Figure IV-3 : Illustration de la structure $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (ETO) : (a) squelette des tétraèdres formés par les sites atomiques des ions Er et Ti (Ti : boules noires, les tétraèdres d'Er sont liés entre eux par leurs sommets); (b) sites d'O présents dans et autour des tétraèdres d'Er (Er en gris foncé et O en gris clair).

Les atomes d'erbium sont distribués aux sommets de tétraèdres d'arête $a/2\sqrt{2}$. Les tétraèdres d'erbium sont liés entre eux par leurs sommets, tandis que les tétraèdres de titane sont isolés. Si l'on tient compte des sites oxygène, chaque atome d'erbium apparaît lié à deux atomes d'oxygène à une distance de $a/3\sqrt{3}$. Les atomes d'erbium forment ainsi un réseau de tétraèdres constitués de quatre atomes d'erbium entourant un atome d'oxygène. Dans ces derniers, les distances Er-Er et Er-O sont

respectivement de 3,56 Å et de 1,94 Å. En résumé, les ions erbium sont distribués de façon périodique sur un seul site cristallographique, ce qui peut être relié au fait que le déclin de photoluminescence soit mono-exponentiel. D'autre part, la distance entre erbium proches voisins étant extrêmement faible, des effets d'auto-extinction de concentration sont sûrement à l'origine de la faible durée de vie. La durée de vie de 10 µs ou moins est en effet extrêmement faible comparée aux valeurs mesurées dans les verres dopés erbium (de l'ordre de la milliseconde) mais la concentration en erbium des couches ETO n'est pas comparable à celles des verres faiblement dopés. Par exemple, Orignac et al [Ori99] ont montré qu'augmenter la concentration d'erbium de 0,1 at.% à 2 at.% (% par rapport à l'ensemble des atomes excepté l'oxygène) induisait une chute de la durée de vie de 6 à 1 ms dans des verres SiO₂-TiO₂-Al₂O₃. Par comparaison, dans les couches ETO la concentration d'erbium est de l'ordre de 50 at.% (référéncée par rapport au contenu Er + Ti). Ainsi la très faible durée de vie des couches ETO est sûrement due à des effets d'auto-extinction liés à la très courte distance Er-Er au sein de la maille ETO.

IV-1.2 Nouvelles études

Dans un premier temps, nous avons cherché à reproduire les dépôts de couches minces d'ETO afin d'optimiser leurs conditions d'élaboration. Des différences notables sont apparues dans les conditions d'élaboration des couches par rapport à celles qui avaient été élaborées lors de l'étude précédente.

Les précurseurs employés pour l'élaboration de la solution sont identiques à ceux de l'étude précédente, à savoir TPT, nitrate d'erbium hydraté, éthanol absolu, eau desionisée et acide chlorhydrique, et les conditions de préparation sont également identiques. Les premiers dépôts avec des concentrations respectives d'erbium et de titane de 0,15 mol/l (concentrations de l'étude précédente) présentaient une mauvaise homogénéité et une faible qualité optique. Ceci a été corrélé au fait que l'aérosol formé était très peu opaque, signe d'une faible efficacité de pulvérisation. Pour obtenir un bon rendement de pulvérisation garantissant le dépôt de couches de bonne qualité, les concentrations respectives d'erbium et de titane ont été abaissées à 0,05 mol/l. Des dépôts multicouches (10-couches) d'une épaisseur finale d'environ 150 nm ont été réalisés sur des substrats de silice sur silicium. Ils ont été traités pendant 1h à 600 et 800°C (avec une densification intermédiaire à 600°C). L'analyse de ces couches par diffraction X donne des résultats différents de ceux obtenus dans l'étude précédente. Si la couche traitée à 600°C est toujours amorphe, celle traitée à 800°C est cristallisée alors qu'elle était amorphe dans l'étude précédente. Les pics de diffraction observés correspondent à la phase pyrochlore Er₂Ti₂O₇ et la largeur du pic de diffraction principal est nettement inférieure à celle de l'étude précédente ($\Delta 2\theta = 0,2^\circ$ à comparer à $\Delta 2\theta = 0,4^\circ$ pour les couches recuites à 900°C de l'étude précédente). La taille des cristallites formées, estimée par la formule de Laue-Scherrer, est d'au moins 100 nm, alors qu'elle était d'environ 30 nm dans l'étude

précédente. La valeur de 100 nm est peut-être même sous-estimée car dans ce cas, la largeur du pic étant proche de l'ouverture instrumentale du diffractomètre, les plus grosses cristallites ne sont pas prises en compte par la formule de Laue-Scherrer. Nous observons donc une cristallisation à plus basse température et une taille moyenne de grains plus importante que lors de l'étude précédente. Par ailleurs, les indices de réfraction des couches traitées à 600 et 800°C valent respectivement 1,93 et 2,10. Les valeurs de ces indices pour des traitements identiques dans l'étude précédente étaient de 1,92 et 2,05. Il y a donc une légère différence pour l'échantillon traité à 800°C, ce qui corrèle le changement de microstructure observé en diffraction X.

Afin de déterminer précisément à quelle température la couche ETO cristallise, nous avons effectué des traitements d'une heure à des températures allant de 600 à 800°C. Les diagrammes de diffraction correspondant à ces couches sont présentés sur la figure IV-4. Nous voyons que le pic de diffraction (222) commence à apparaître à partir de 720°C, mais qu'il n'est vraiment intense qu'après traitement à 750°C ou plus.

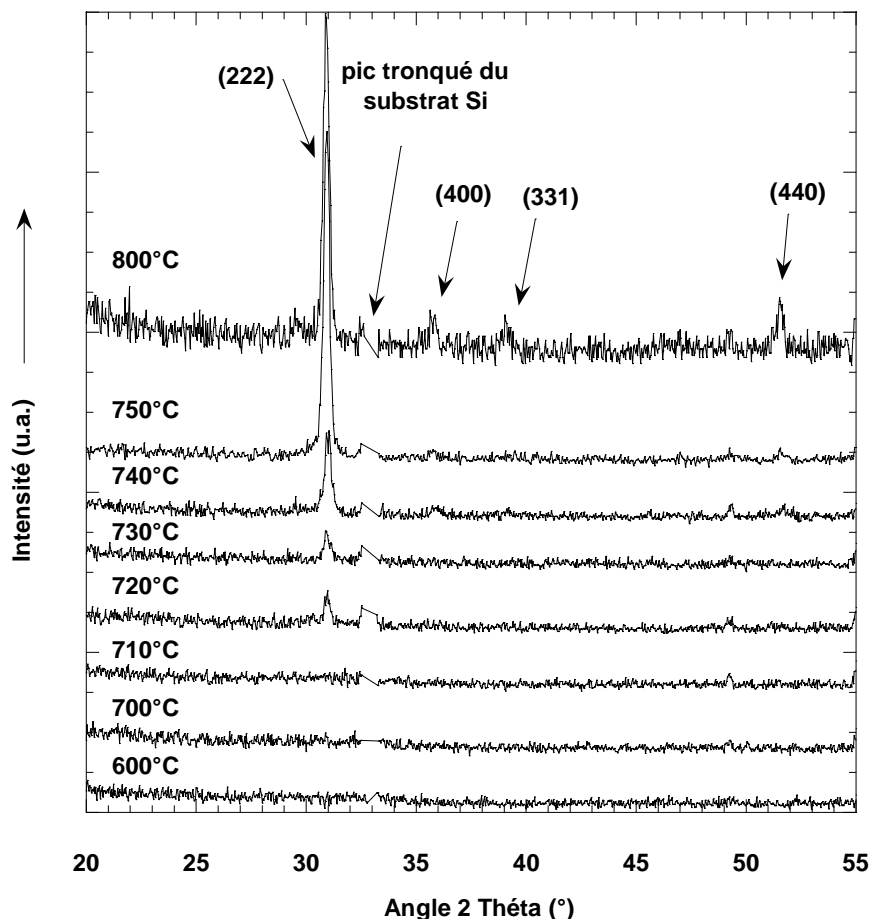


Figure IV-4 : Diagrammes de diffraction X de couches ETO traitées entre 600 et 800°C pendant 1 heure.

Nous avons également étudié l'influence d'un étuvage et de la teneur en eau de la solution de départ sur la cristallisation des couches ETO et sur leurs propriétés actives. Ainsi, quatre solutions de départ ont été préparées. La figure IV-5 résume le processus d'élaboration de ces solutions.

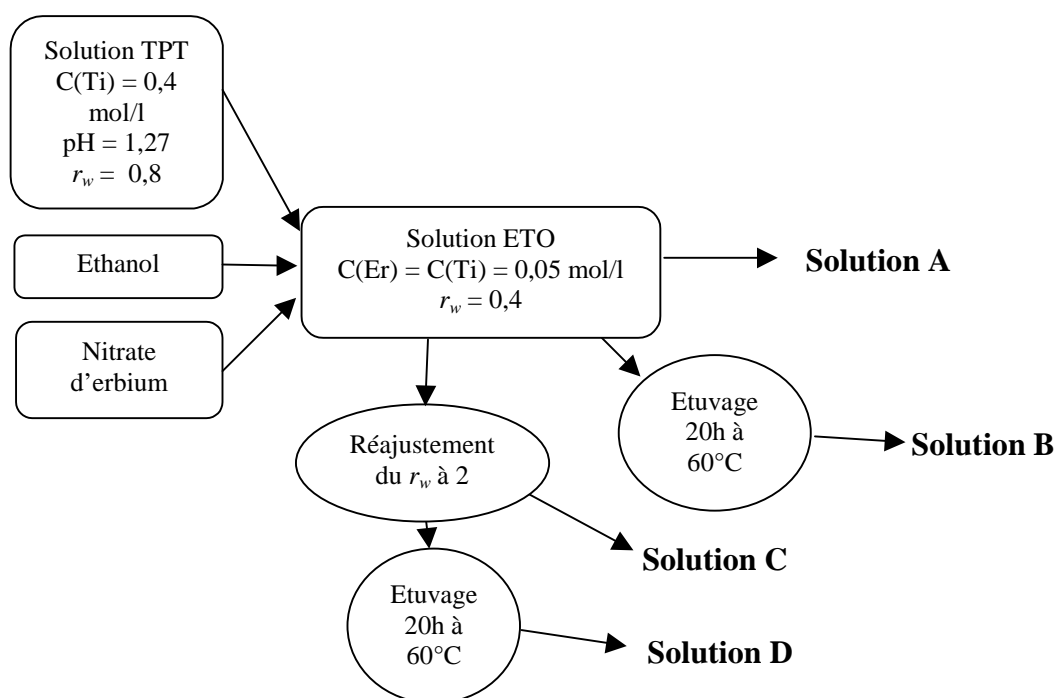


Figure IV-5 : Procédure de préparation des solutions.

La première solution (A) présente un rapport eau / erbium + titane (r_w) de 0,4. La deuxième solution (B) a été élaborée de manière identique à la solution A, puis mise à l'étuve à 60°C pendant 20 h avant dépôt. Pour la troisième solution (C), le rapport r_w a été ajusté à 2. Enfin, la quatrième solution (D) est préparée de manière identique à la solution C, puis mise à l'étuve à 60°C pendant 20 h. La solution D correspond à celle utilisée pour les dépôts étudiés jusqu'à présent. Des couches ont été réalisées à partir de ces solutions et traitées à 600, 700, 750 et 800°C pendant 1 heure. Elles apparaissent cristallisées pour les traitements à 750 et 800°C. La largeur et l'intensité du pic de diffraction (222) sont identiques pour les dépôts provenant des quatre solutions.

Nous avons également étudié la photoluminescence de ces échantillons en pompant les couches à 977 nm. Pour les couches amorphes traitées à 600 et 700°C, nous observons une émission autour de 1530 nm quelle que soit la solution utilisée. Les spectres des couches obtenues avec la solution A sont représentés sur la figure IV-6. La couche déposée avec cette solution et traitée à 700°C

présente une émission dix fois plus intense que toutes les autres couches traitées à 600 et 700°C. Ces dernières présentent quant à elles une émission d'intensité comparable. Les couches recuites à 750 et 800°C présentent des intensités de photoluminescence extrêmement faibles, à la limite du seuil de détection de notre analyseur de spectre. Nous n'avons pas eu la possibilité de mesurer les durées de vie de ces différents échantillons.

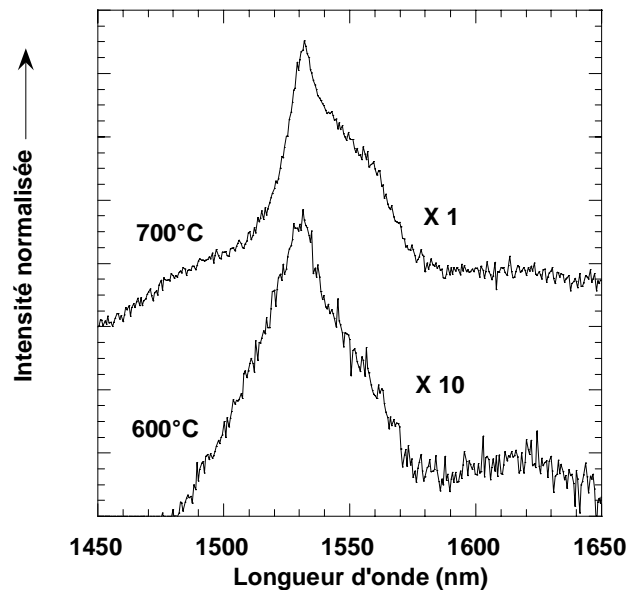


Figure IV-6 : Spectres de photoluminescence de couches ETO déposées à partir de la solution A et traitées à 600 et 700°C pendant 1 heure.

Discussion et conclusion

Il apparaît que l'étuvage et/ou le réajustement du rapport r_w de la solution n'influent pas ou très peu sur la température de cristallisation des couches et sur leur degré de cristallisation (intensités et largeurs du pic (222) identiques). Les propriétés actives sont identiques pour toutes les couches amorphes sauf pour celle déposée avec la solution A ($r_w = 0,4$; pas d'étuvage) et traitée à 700°C qui présente une émission plus intense. Pour la suite de cette étude, nous avons donc choisi d'utiliser la procédure de préparation utilisée pour la solution A.

Nous n'avons pas pu déterminer l'origine des différences entre les couches ETO synthétisées durant cette thèse et les couches ETO de l'étude préliminaire. Il est possible que notre fournisseur en précurseurs nitrate d'erbium ait changé sa procédure d'élaboration des poudres, ce qui aurait pu induire une légère modification des processus réactionnels dans la solution et lors du dépôt. En

particulier, le précurseur nitrate que nous utilisons est hydraté mais nous ne contrôlons pas sa teneur en eau. La teneur en eau est un paramètre crucial dans la préparation de solutions sol-gel. Une augmentation de cette teneur entraîne une hausse de la réactivité de la solution. La solution A présente a priori une réactivité plus faible que celle de l'étude préliminaire (r_w plus faible, pas d'étuvage et concentration des précurseurs plus faible). Par rapport à l'étude préliminaire, le fait que nous ayons été amenés à diminuer cette réactivité pour obtenir des dépôts de bonne qualité était donc peut-être imposé par une augmentation de la teneur en eau de la solution liée à un tau d'hydratation plus important du précurseur nitrate.

IV-2 Les couches minces de $Y_{2-x}Er_xTi_2O_7$ (YETO)

La très faible durée de vie mesurée dans les couches ETO suggère que la distance entre erbium dans ces couches est trop faible pour inhiber de façon raisonnable les effets de transfert d'énergie entre ions erbium, et ainsi les effets d'auto-extinction de concentration. Nous avons par ailleurs souligné que la structure même du matériau présente des avantages non négligeables en termes spectroscopiques. Une solution permettant d'augmenter la distance entre ions erbium tout en conservant les avantages de la structure cristalline consiste à intégrer une autre terre rare dans le matériau. Nous obtiendrons ainsi un composé cristallin en solution solide dans lequel l'erbium devrait être dilué de façon homogène. Pour cela, il faut choisir convenablement l'ion supposé substituer l'erbium sur une partie des sites de la structure pyrochlore.

L'ion choisi dans cette étude est l'yttrium (dépôt de couches minces $Y_{2-x}Er_xTi_2O_7$). Cet ion présente un rayon ionique très proche de celui de l'erbium ($r_{yttrium} = 1,017 \text{ \AA}$, $r_{erbium} = 1,000 \text{ \AA}$) et les paramètres de maille des composés ETO et YTO sont également très proches ($a = 10,076 \text{ \AA}$ pour ETO et $a = 10,095 \text{ \AA}$ pour YTO). De plus, cet ion ne présente pas de bandes d'absorption dans les domaines de transitions visible et infrarouge de l'erbium.

Nous avons tout d'abord cherché à optimiser le traitement thermique des couches en caractérisant en parallèle leur microstructure et leurs performances spectroscopiques. Pour cette étude, nous avons fixé le rapport Er : Y à 1 : 75 (soit environ 1,3 at.% d'erbium par rapport à l'ensemble (Er+Y)). Ceci correspond à une concentration d'erbium d'environ $2 \cdot 10^{20}$ ions/cm³, qui est la concentration d'auto-extinction des verres sol-gel classiques. Nous désignerons par la suite le composé $Y_{2-x}Er_xTi_2O_7$ par l'acronyme YETO. Les conditions de dépôt et les caractéristiques microstructurales des couches YETO sont présentées dans ce qui suit. Leurs propriétés spectroscopiques seront détaillées au chapitre V.

IV-2.1 Dépôt de couches YETO et comportement des précurseurs

La solution YETO a été préparée à partir des mêmes précurseurs que ceux utilisés pour la formation des couches ETO. Le précurseur d'yttrium utilisé est un nitrate d'yttrium $Y(NO_3)_3$ hydraté (STREM Chemicals). La procédure de préparation de la solution est identique à celle présentée pour la solution A de la figure IV-5. Le nitrate d'erbium et le nitrate d'yttrium sont d'abord dilués séparément dans l'éthanol. Ils sont ensuite ajoutés à la solution contenant le TPT. Les concentrations respectives en (Er+Y) et Ti sont de 0,05 mol/l et le rapport molaire eau / (Er+Y+Ti), r_w , est de 0,4.

Les dépôts sont réalisés par procédé Aérosol-gel. La procédure de dépôt de ce composé se déroule de la façon suivante. Dans un premier temps, la solution est pré-pulvérisée pendant 10 s sans que le gaz vecteur ne soit mis en circulation. Ensuite, la circulation d'air saturé en éthanol est mise en route pendant 20 s. L'aérosol se dirige alors vers le substrat. Puis la pulvérisation est stoppée en laissant le gaz vecteur circuler pendant 40 s, ce qui permet de purger le réacteur en aérosol résiduel et

assure la bonne reproductibilité du dépôt. Enfin, la circulation du gaz vecteur est interrompue et laisse place à une injection d'air sec dans le réacteur, qui a pour objectif de sécher de manière contrôlée le film liquide déposé. Cette dernière étape dure 2 min. L'échantillon est alors extrait du réacteur et placé directement dans un four préchauffé à la température T_s (entre 100 et 800°C) pour une durée de 5 min. Cette étape constitue le traitement intermédiaire de stabilisation. Un autre dépôt peut alors être réalisé sur l'échantillon après refroidissement. Lorsque le nombre de couches déposées conduit à une épaisseur suffisante, l'échantillon est étudié tel quel ou subit un traitement thermique final à une température T_f (entre 200°C et 900°C, supérieure ou égale à T_s). Cette procédure de préparation des échantillons est résumée sur la figure IV-7. Après chaque cycle dépôt/stabilisation, l'incrément d'épaisseur est d'environ 10 nm par monocouche déposée, avec quelques faibles variations selon la température de stabilisation.

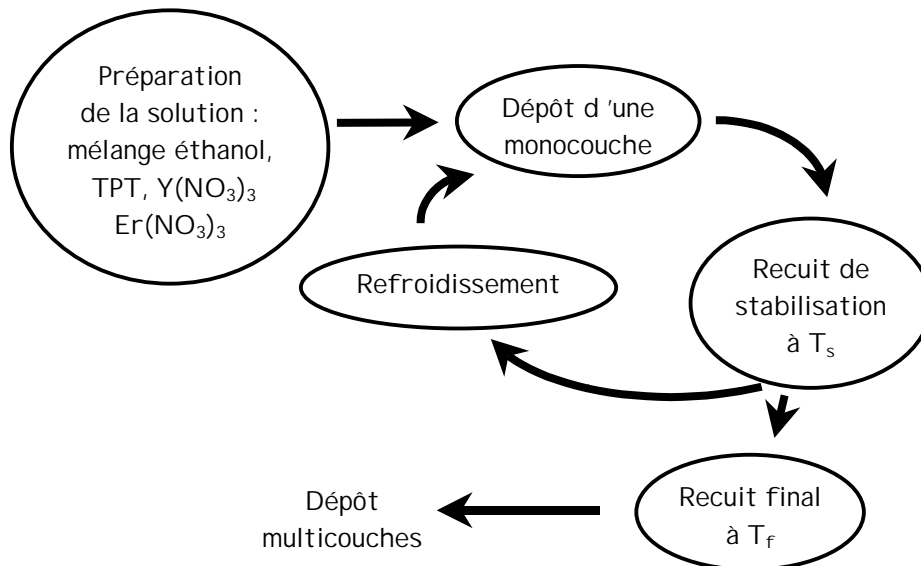


Figure IV-7 : Procédure de préparation d'un échantillon multicouche.

De façon à déterminer la température à laquelle les groupements azotés des précurseurs nitrates de terre rare sont pyrolysés, des mesures d'ATD (Analyse Thermique Différentielle) /ATG (Analyse ThermoGravimétrique) ont été effectuées sur les poudres de précurseurs en utilisant un chauffage de 20 à 950°C sous oxygène avec une rampe de 10°C/min (figure IV-8). L'allure générale des courbes d'ATD et d'ATG est la même pour les deux précurseurs nitrates d'erbium et d'yttrium. Les deux pics endothermiques situés autour de 115 et 200°C correspondent à des étapes de déshydratation de la poudre. Un hydroxynitrate se forme ensuite autour de 270°C [Hus94]. Le nitrate d'yttrium se transforme autour de 400°C en oxynitrate de type $Y_4O(NO_3)_8$. Une réaction similaire a lieu vers 370°C pour le nitrate d'erbium. Enfin, les oxydes Y_2O_3 et Er_2O_3 se forment respectivement au-dessus de 515°C et 500°C. Le fait que la décomposition soit accompagnée de pics endothermiques

suggère que les nitrates se décomposent sans fondre [Hus01]. Pour les deux précurseurs, la perte de masse cesse autour de 600°C. A cette température, tous les groupements azotés ont donc été pyrolysés.

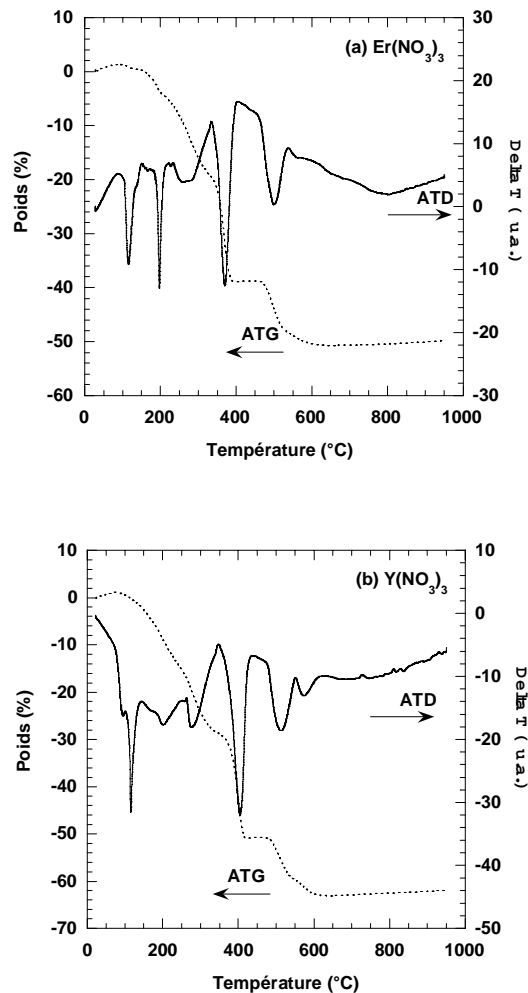


Figure IV-8 : Courbes d'ATG / ATD des précurseurs de terre rare (a) $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ et (b) $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ chauffés sous oxygène avec une rampe de 10°C/min.

De façon à corréler ces mesures avec le comportement de nos dépôts, une couche YETO a été déposée sur un substrat de silicium et caractérisée par spectroscopie FTIR en transmission. Nous avons en particulier étudié l'évolution des bandes d'absorption dues aux liaisons nitrates et aux groupes alkoxy du précurseur titane en fonction de la température du traitement thermique. Les traitements ont été effectués pendant 1h à une température T_s comprise entre 100 à 400°C. La figure IV-9 illustre le comportement des bandes d'absorption situées entre 800 et 2000 cm^{-1} . Les deux bandes apparaissant autour de 1300 et 1500 cm^{-1} sont caractéristiques des groupes $(\text{NO}_3)^-$ [Soc94]. La bande située autour de 1630 cm^{-1} correspond quant à elle à un mode de vibration de l'eau moléculaire. Les

trois pics situés à 1030, 1075 et 1110 cm^{-1} sont attribués à des groupes alkoxy non hydrolysés [Bur99b].

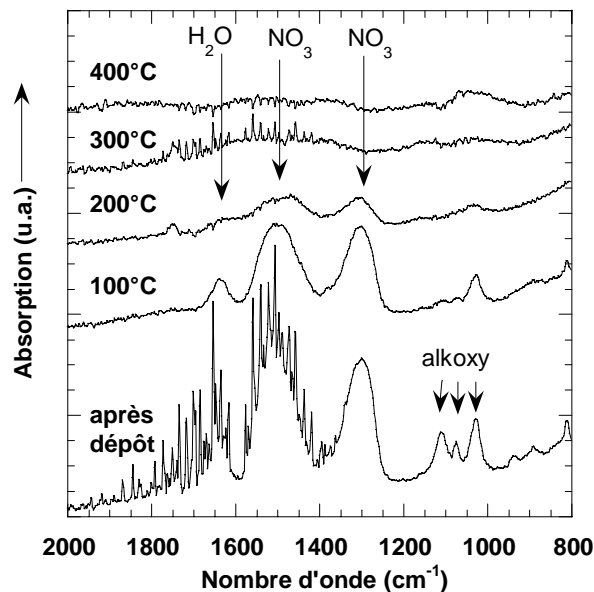


Figure IV-9 : Spectre de transmission infrarouge d'une couche YETO après dépôt, puis après un recuit d'une heure à 100°C, 200°C, 300°C et 400°C.

Les bandes liées à l'eau moléculaire et aux groupes alkoxy non-hydrolysés disparaissent après traitement à 300°C. Après un traitement à 400°C, les bandes liées aux groupements nitrates ne sont plus détectables. La température de 400°C apparaît donc comme un seuil au-delà duquel le traitement thermique doit permettre de pyrolyser efficacement les espèces azotées et carbonées présentes dans le film xerogel.

IV-2.2 Etudes microstructurales

De manière générale, deux types d'échantillons multicouches ont été réalisés afin d'étudier l'influence du traitement thermique sur les propriétés microstructurales des couches YETO. Des échantillons 4-couches ont été déposés sur des substrats de silicium nu afin de mesurer l'indice et l'épaisseur du dépôt multicouche final par ellipsométrie et d'étudier les bandes d'absorption par spectroscopie FTIR en transmission. Des échantillons 25-couches ont été déposés sur des substrats de silicium recouverts d'une couche de silice thermique de 3 μm . Ces échantillons ont permis d'effectuer des mesures de photoluminescence en mode guidé (chapitre V) et leurs caractéristiques microstructurales ont été étudiées par XRD et MET. Nous avons en particulier étudié diverses procédures de traitement thermique susceptibles d'influencer la porosité des couches et leur

granulométrie. En effet, les pertes par propagation de la lumière dans nos couches seront d'autant plus faibles que les couches seront peu poreuses et que les cristallites seront petites.

IV-2.2.1 Influence du traitement final

Une première série d'échantillons a été réalisée en stabilisant les couches à $T_s = 600^\circ\text{C}$ puis en opérant un traitement final de 1 heure à une température T_f allant de 600 à 950°C . Comme pour le traitement de stabilisation, le traitement final se fait par introduction directe des échantillons dans le four pré-chauffé. Les résultats des mesures de diffraction X sont identiques à ceux obtenus pour les couches ETO. Comme nous pouvons le voir sur la figure IV-10, les couches traitées de 600 à 700°C restent amorphes, alors que celles traitées à 750°C ou plus sont cristallisées.

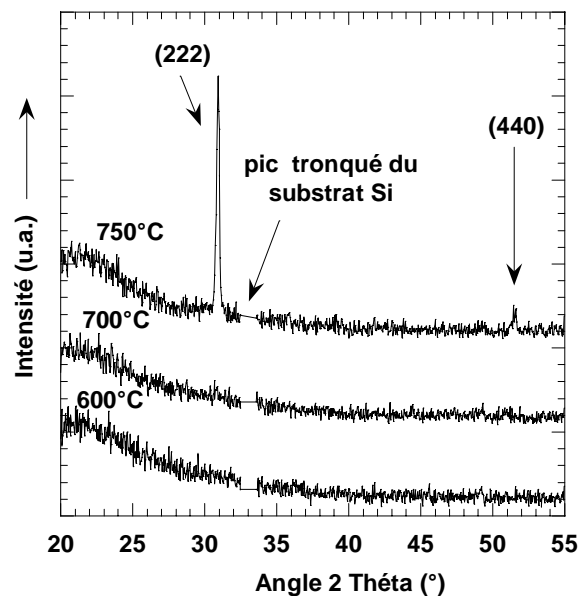


Figure IV-10 : Diagrammes de diffraction X de couches YETO traitées pendant 1 heure à 600, 700 et 750°C .

Seule la phase pyrochlore est mise en évidence sur les diffractogrammes, i.e. aucune phase parasite n'est observée. Aucune différence significative n'a pu être observée entre la position des pics des couches YETO et celle des couches ETO, car la résolution angulaire utilisée pour l'acquisition des diffractogrammes est trop faible ($\Delta 2\theta = 0,05^\circ$) pour pouvoir distinguer la phase YTO de la phase ETO. Cette mesure ne nous permet donc pas de conclure à la formation de deux phases pyrochlores distinctes ETO et YTO, ou à la formation d'une solution solide. La largeur à mi-hauteur du pic (222) est identique à celle des couches ETO ($\Delta 2\theta \sim 0,2^\circ$). La taille des cristallites estimée par la formule de Laue-Scherrer est donc d'au moins 100 nm.

Afin de déterminer l'influence du temps de traitement thermique sur la cristallisation des dépôts, nous avons traité des échantillons pendant 10 et 20 min à 750, 800 et 850°C. La figure IV-11 présente l'évolution du pic de diffraction (222) pour les recuits de 10 min. L'intensité de ce pic augmente de façon significative au-dessus de 800°C. A la température de 850°C, il atteint la même intensité que pour les traitements d'une heure à 750°C ou plus (figure IV-10). Ceci suggère que la couche traitée 10 min à 850°C est majoritairement cristallisée alors que celle traitée à 800°C ne l'est probablement que partiellement. Pour les traitements de 20 min, l'échantillon traité à 750°C reste majoritairement amorphe alors que les deux échantillons traités à 800 et 850°C sont cristallisés et présentent des pics de diffraction d'intensités comparables à l'échantillon recuit 10 min à 850°C. L'échantillon traité 20 min à 800°C est donc également majoritairement cristallisé.

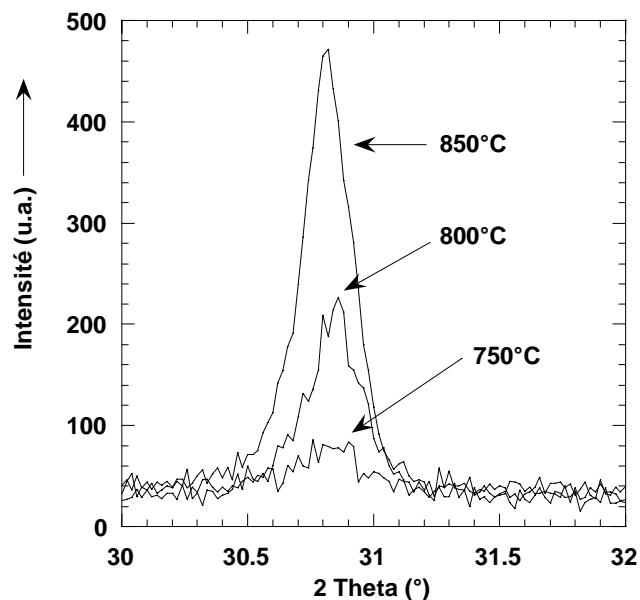


Figure IV-11 : Pic de diffraction (222) des couches YETO traitées 10 min à 750, 800 et 850°C.

La cristallisation des couches YETO a également été étudiée en suivant l'évolution du spectre d'absorption IR dans les bas nombres d'ondes en fonction du temps de traitement. La figure IV-12 représente les spectres mesurés pour des couches YETO traitées à 750°C pendant 10, 20, 45 et 60 min. Une bande d'absorption située autour de 375 cm^{-1} apparaît au bout de 20 min. Une deuxième bande apparaît autour de 450 cm^{-1} après 45 min de traitement. Cette deuxième bande correspond au mode de vibration TO1 de la silice thermique qui s'est développée à l'interface couche-substrat et/ou sur la face arrière du substrat (la mesure étant effectuée en transmission) [Lan89]. Comme la bande située à 375 cm^{-1} ne correspond pas à un mode de vibration de la silice thermique et que par ailleurs une seule phase cristalline apparaît dans les diagrammes de diffraction X, cette bande reflète sans ambiguïté un mode de vibration de la structure pyrochlore YETO. La figure IV-12 montre que la bande à 375 cm^{-1}

augmente en intensité et que sa largeur diminue à mesure que nous augmentons la durée de traitement thermique. Ceci illustre l'évolution du degré de cristallisation de la couche YETO. En effet, à mesure que la couche cristallise, les atomes s'ordonnent dans la couche et la dispersion des angles des liaisons inter-atomiques tend à se réduire. Par voie de conséquence, les bandes d'absorption correspondant aux différents modes de vibrations des liaisons inter-atomiques diminuent en largeur et augmentent en intensité.

Ainsi, les mesures de diffraction X et d'absorption IR mettent en évidence un processus de cristallisation activé à la fois par la durée et la température de traitement thermique.

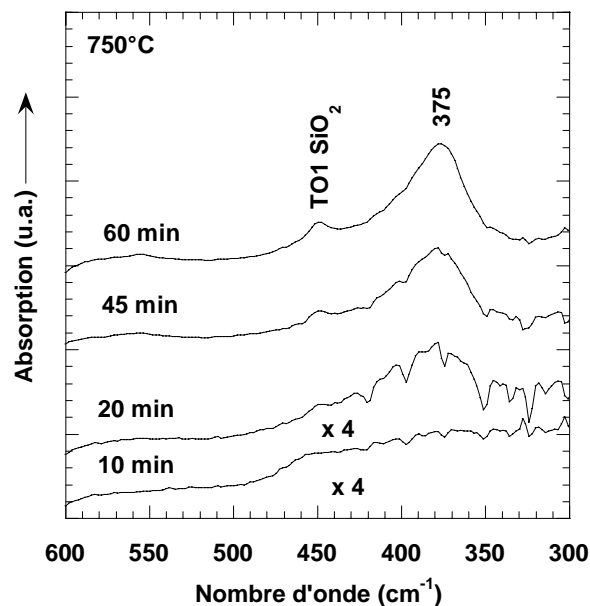


Figure IV-12 : Spectre d'absorption FTIR dans la gamme des faibles nombres d'ondes pour des couches YETO traitées à 750°C pendant 10, 20, 45 et 60 min.

Jusqu'à présent, nous avons utilisé un mode d'introduction direct dans le four préchauffé, qui induit un échauffement très rapide de l'échantillon. Or comme nous l'avons souligné au chapitre V, des études publiées montrent que la vitesse de chauffage peut influencer de manière significative la façon dont un composé cristallise. Nous avons donc également traité un échantillon dans un four permettant d'imposer une rampe de chauffage très lente. L'échantillon a été introduit dans le four préchauffé à 600°C. La température suivait ensuite une rampe de 0,1°C/min jusqu'à atteindre 800°C. L'échantillon a ensuite été directement retiré du four. Le diagramme de diffraction X montre que la couche a uniquement cristallisé dans la phase pyrochlore. La largeur à mi-hauteur du pic est la même que pour les recuits directs, suggérant une taille de cristallite identique. Ainsi, la taille des cristallites ne semble pas varier même si l'on traverse lentement la zone de nucléation. Par contre, l'intensité du pic est environ deux fois plus forte que pour un traitement direct d'une heure à 800°C, ce qui suggère

un degré de cristallisation plus important et montre que les couches ayant subi un recuit direct ne sont pas totalement cristallisées.

IV-2.2.2 Influence de la température de stabilisation

De façon à déterminer l'influence du traitement de stabilisation utilisé lors de la procédure multicouche sur la microstructure des couches YETO, nous avons préparé des couches stabilisées à $T_s = 600, 775$ et 800°C . Ces échantillons ont été étudiés tels quels ou ont été traités pendant 20 min à $T_f = 785$ ou 800°C (traitement final).

Les mesures de diffraction X montrent que les échantillons stabilisés à 600 ou 775°C sans traitement final sont amorphes. Les autres échantillons sont cristallisés et l'intensité du pic de diffraction (222) est comparable pour tous les échantillons, quelles que soient les conditions. La largeur du pic (222) est identique à celle observée pour les échantillons cristallisés précédents, impliquant une taille de cristallite similaire.

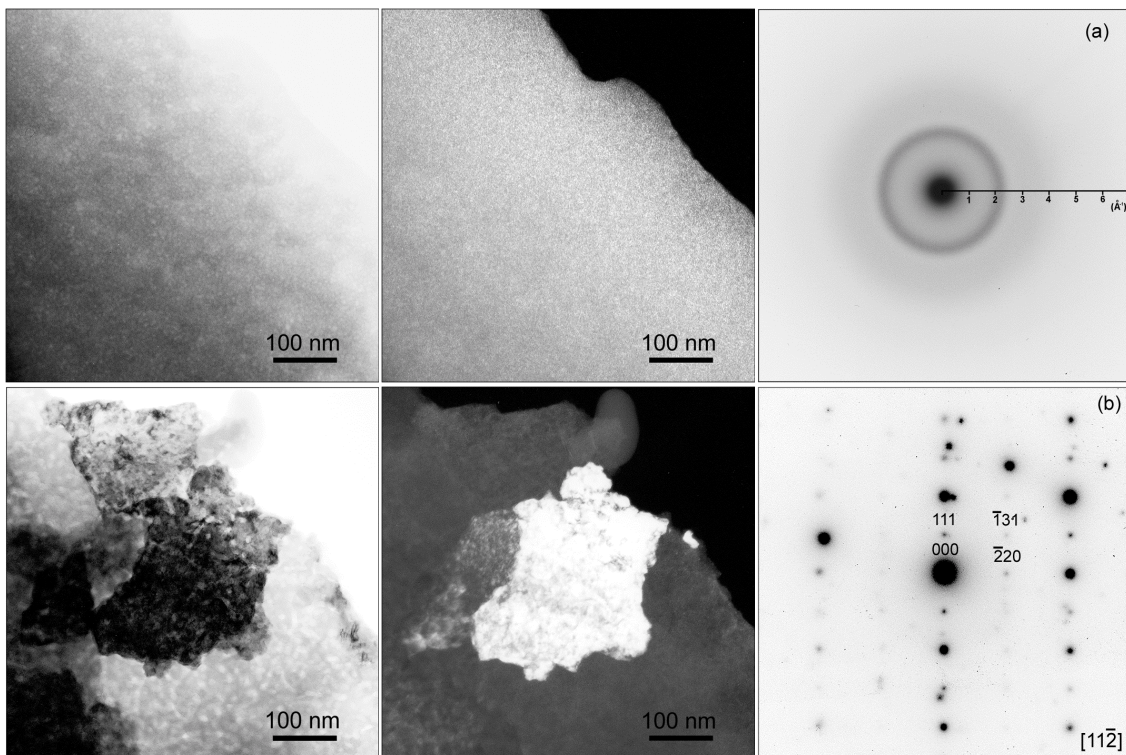


Figure IV-13 : Observations MET des couches stabilisées à (a) 775°C (haut) et (b) 800°C (bas). De gauche à droite : images en champ clair, en champ noir et cliché de diffraction électronique.

Pour affiner notre analyse, la microstructure des couches (taille des cristallites et porosité) a été caractérisée par MET. L'ensemble des observations MET est en accord avec les mesures de diffraction X. Seuls les échantillons stabilisés à 600°C et à 775°C apparaissent amorphes. La figure IV-13 représente les observations effectuées sur les échantillons stabilisés à 775°C et à 800°C. L'échantillon stabilisé à 800°C est polycristallin. La taille des grains est estimée en recoupant les images en champ clair et en champ noir. Elle varie de 100 à 500 nm (observations sur différentes zones de l'échantillon), ce qui confirme que la taille déduite des diagrammes de XRD est sous-estimée. Par ailleurs, nous observons des points blancs qui correspondent aux pores de la couche. Ces pores apparaissent à la fois à l'extérieur et à l'intérieur des cristallites (taille de pores de l'ordre de 10 nm). L'indexation du cliché de diffraction électronique démontre la cristallisation d'une structure pyrochlore Fd3m unique. Nous pouvons donc conclure à la formation d'une solution solide YETO sans formation de phases satellites ETO ou YTO. Par ailleurs, les observations effectuées sur l'ensemble des échantillons cristallisés ($T_f = 785^\circ\text{C}$ ou 800°C pendant 20 min, ou $T_s = 800^\circ\text{C}$) ne montrent aucune différence entre chaque traitement thermique en termes de taille de grains et de phase cristalline.

L'observation en champ clair et en champ noir de l'échantillon stabilisé à 775°C montre l'absence totale de cristallites. Les petits points blancs observés sur la figure IV-13 correspondent aux pores nanométriques de la couche amorphe (taille de pores de l'ordre de 1 nm). Sur le cliché de diffraction électronique correspondant, la structure amorphe se caractérise par un anneau relativement large situé à $2,19 \text{ \AA}^{-1}$.

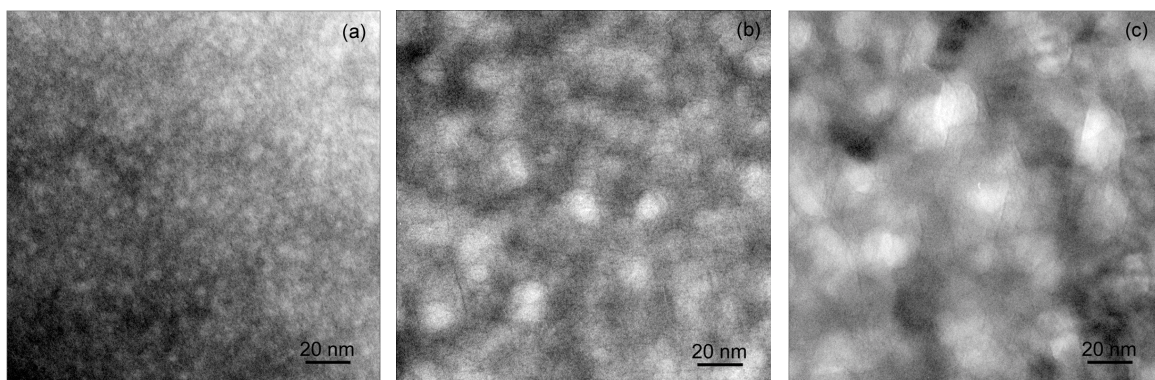


Figure IV-14 : Observations MET en champ clair des échantillons stabilisés à 775°C (a) sans traitement final, et traités additionnellement pendant 20 min à (b) 785°C et (c) 800°C.

L'étude MET montrent également que la taille des pores est étroitement liée au traitement thermique. La figure IV-14 représente les clichés en champ clair des échantillons amorphes stabilisés à 775°C sans traitement final, ou ayant subi un traitement final de cristallisation à 785°C et 800°C pendant 20 min. De manière générale, la taille moyenne des pores des couches cristallisées à $T_s =$

800°C, ou cristallisées après un traitement final à $T_f = 785^\circ\text{C}$ ($T_s = 600$ ou 775°C) est de 10 nm. Celle des échantillons traités pendant 20 min à 800°C ($T_s = 600, 775$ ou 800°C) est de 20 nm. Une augmentation de T_f de 785 à 800°C induit donc un élargissement des pores dans les couches polycristallines (porosité intra- et extra-granulaire). Cet accroissement de porosité et la formation de cristallites poreux suggèrent que les nanopores initialement présents dans les couches amorphes suivent un mécanisme de coalescence intra- et extra-granulaire au cours de la cristallisation.

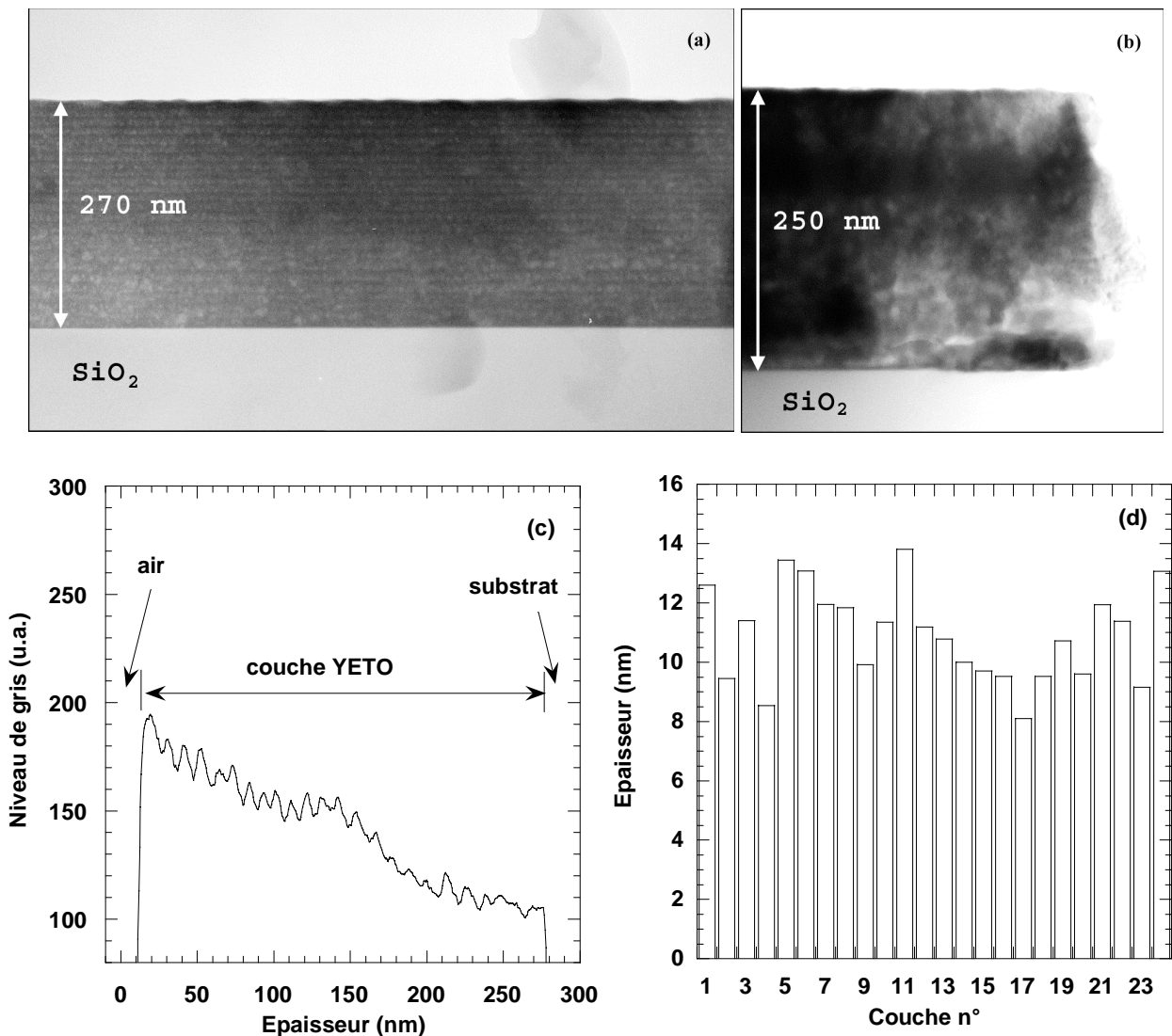


Figure IV-15 : Observations par MET d'une section d'un échantillon stabilisé à (a) 775°C et (b) 800°C, sans traitement final ; (c) Variation du contraste en fonction du profil vertical illustré sur la vue (a) ; (d) Interprétation de ce contraste en termes de monocouches déposées (le numéro des couches croît de l'interface couche/substrat jusqu'à l'interface couche/air).

Une observation en tranche de l'échantillon amorphe stabilisé à 775°C sans traitement final est présentée sur la figure IV-15a. Nous voyons que la couche présente une bonne planéité. Par ailleurs, nous observons un contraste lignes claires/lignes noires qui semblent être dû à la formation d'une zone

poreuse entre deux couches successives lors du processus de fabrication multicouche. En traitant cette image (addition des valeurs du niveau de gris selon la direction horizontale), nous obtenons la courbe de contraste présentée sur la figure IV-15b. Les oscillations présentées par cette courbe sont régulières. Nous avons déterminé la distance entre deux minima successifs (figure IV-15c) et interprété cette distance en terme de monocouches déposées. Le nombre de couches ainsi déterminé est de 24 et l'épaisseur moyenne d'une couche est de 10 nm (figure IV-15d). Le nombre réel de couches déposées étant de 25, soit une de plus que le nombre déterminé par cette méthode, il est possible qu'une des couches à l'interface substrat/dépôt ou air/dépôt ne soit pas visible. En revanche, cette observation nous montre clairement que l'accumulation de traitements de stabilisation intervenant lors de la procédure de dépôt multicouche n'induit aucune densification préférentielle dans les couches profondes (celles ayant subi le plus de traitements thermiques). Il en ressort donc une bonne uniformité des dépôts dans l'épaisseur. Les images MET en tranche des couches cristallisées montrent la disparition du contraste lignes claires/lignes noires que l'on observe sur les dépôts amorphes, pour laisser apparaître des pores distribués de façon homogène (ex : vue en tranche de la couche cristallisée stabilisée à 800°C sur la figure IV-15b). Cette observation confirme notre hypothèse de coalescence des pores au cours de la cristallisation.

L'indice de réfraction a également été mesuré sur des échantillons 4-couches. Les variations de l'indice en fonction du traitement thermique sont représentées sur la figure IV-16. Lorsque la couche est stabilisée à 600°C, l'indice de réfraction est de 1,96. Il atteint la valeur de 2,03 pour $T_s = 775^\circ\text{C}$. Pour $T_s = 800^\circ\text{C}$, l'indice est de 2,01. Rappelons que les échantillons stabilisés à 600°C et 775°C sont amorphes alors que l'échantillon stabilisé à 800°C est cristallisé. Pour $T_s = 600$ et 775°C, le traitement final à 785 ou 800°C provoque une augmentation de l'indice qui atteint une valeur de l'ordre de 2,15 (ces échantillons sont alors cristallisés). Pour $T_s = 800^\circ\text{C}$, le traitement final à 800°C induit une hausse plus faible de l'indice de réfraction ($n = 2,09$).

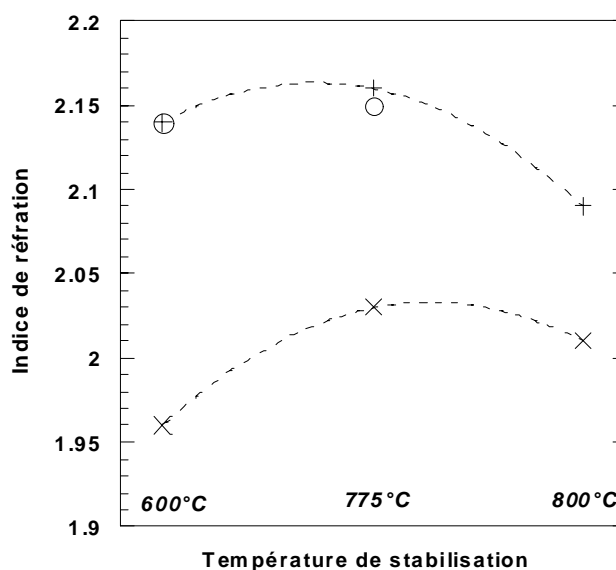


Figure IV-16 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la température de stabilisation pour des couches n'ayant pas subi de traitement final (X) ou ayant été additionnellement traitées à 785°C (O) ou 800°C (+) pendant 20 min.

Pour une même composition Y-Er-Ti-O, et en supposant que les couches sont totalement oxydées (absence de résidus azotés ou hydroxy-carbonés provenant des précurseurs), l'indice de réfraction varie de manière inversement proportionnelle à la porosité de la couche. Nous supposons donc que les variations d'indice de réfraction reflètent une variation significative du degré de densification de nos couches. Les mesures obtenues pour les trois températures de stabilisation 600, 775 et 800°C illustrent une compétition entre densification et cristallisation lors du traitement thermique. Les couches amorphes stabilisées à 775°C sont mieux densifiées que celles stabilisées à 600°C, ce qui traduit une activation thermique du mécanisme de densification par flux visqueux. Par contre, les couches stabilisées à 800°C sont cristallisées et leur indice de réfraction n'augmentent pas par rapport à une stabilisation à 775°C. Ceci illustre le fait que la densification est partiellement inhibée par la cristallisation de la couche. La température de 775°C apparaît ainsi comme un seuil maximum de traitement de stabilisation conduisant à la fois à des couches amorphes et à un degré de densification optimum. Les résultats obtenus pour les couches ayant subi un traitement final vont dans le même sens. Pour $T_s = 600$ et 775°C et un traitement final à 785 ou 800°C, l'indice de réfraction atteint environ 2,15. Le processus de densification continue donc probablement pendant la cristallisation de la couche. Mais pour l'échantillon stabilisé à $T_s = 800$ °C et retraité à $T_f = 800$ °C, l'indice n'est que de 2,09. Ceci suggère une densification plus faible due à une cristallisation prématurée de la couche pendant la stabilisation.

Une estimation de la porosité volumique V_p peut être obtenue à partir de l'indice de réfraction n de la couche et de la valeur de l'indice n_0 du matériau massif en utilisant la relation de Lorenz-Lorentz [Bor75] :

$$V_p = 1 - \frac{(n^2 - 1)(n_0^2 + 2)}{(n^2 + 2)(n_0^2 - 1)} \quad (\text{IV-1})$$

En supposant que les couches YETO sont faiblement dopées et ont ainsi un indice de réfraction proche de celui du matériau YTO, nous avons utilisé une valeur de n_0 égale à 2,34 mesurée pour le matériau massif YTO [Ers77]. Pour les couches cristallisées d'indice 2,15, la porosité est donc de 9 vol.%, ce qui est relativement faible pour une couche mince. La porosité des couches amorphes est légèrement supérieure (15 vol.% pour un indice de 2,03, obtenu à $T_s = 775^\circ\text{C}$).

Nous avons également observé la surface de ces échantillons au microscope optique. La figure IV-17 représente les images obtenues pour les échantillons stabilisés à 775°C sans traitement final (a), ou ayant subi un traitement additionnel pendant 20 min à 785°C (b), et pour l'échantillon stabilisé à 800°C sans traitement final (c). Pour $T_s = 775^\circ\text{C}$, la couche ne présente pas de fissures visibles, alors que pour $T_s = 800^\circ\text{C}$ elle est complètement fissurée (fissures fines non discernables sur les clichés de la figure IV-17). Parmi les couches cristallisées, seul l'échantillon stabilisé à 775°C et traité additionnellement à 785°C ne présente pas de fissures discernables. Les échantillons cristallisés à 800°C après une stabilisation à 600 ou 775°C , et l'échantillon stabilisé à 600°C et cristallisé à 785°C , présentent également des fissures, mais toutefois en moindre quantité que l'échantillon (cristallisé) stabilisé à 800°C .

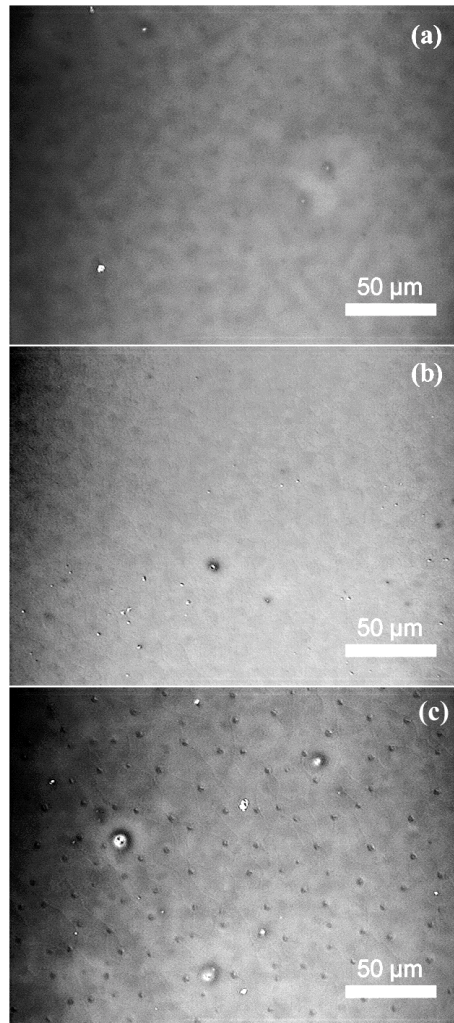


Figure IV-17 : Observations au microscope optique de la surface des échantillons stabilisés à 775°C (a) sans traitement final, (b) traité additionnellement pendant 20 min à 785°C, et (c) stabilisé à 800°C sans traitement final.

En conclusion, la température de stabilisation optimale conduisant à des couches amorphes est 775°C car elle conduit au meilleur degré de densification. Pour cristalliser la couche, le traitement final à $T_f = 785^\circ\text{C}$ pendant 20 min après stabilisation à $T_s = 775^\circ\text{C}$ semble le plus intéressant car il n'induit pas de fissuration et conduit à une taille de pore minimale.

IV-2.2.3 Influence du séchage post-dépôt

Après avoir été déposée et avant d'avoir été traitée thermiquement, les couches YETO présentent systématiquement une forte opalescence. Cette opalescence n'est plus visible après le

traitement de stabilisation et les couches apparaissent plane et de bonne qualité au microscope optique, si tant est que le traitement ne conduise pas à des fissurations (paragraphe précédent). Cependant, l'opalescence initiale suggère des effets de diffusion optique induits par une porosité importante. Nous nous sommes donc intéressés à l'impact d'un séchage à 60°C, réalisé avant traitement de stabilisation, sur les caractéristiques des couches. Un séchage préliminaire avant traitement à haute température est une procédure couramment utilisée en sol-gel pour pré-densifier les couches.

Après un séchage post-dépôt de 30 min à 60°C, la couche perd son aspect opalescent et apparaît transparente à l'œil nu. Pour déterminer si le séchage influence la porosité des couches traitées thermiquement, nous avons mesuré l'indice de réfraction d'un dépôt multicouche (4-couches) préparé avec et sans séchage, et stabilisé à 775°C. L'indice de réfraction ne varie pas notablement et reste autour de 2,03. Ainsi, le séchage n'influe pas de façon significative sur la porosité de la couche après traitement thermique.

Des dépôts 25-couches ont été analysés en diffraction X et en MET avec séchage et sans séchage, amorphes (sans traitement final) et cristallisées (traitement final de 20 min à 785°C). Les observations MET en tranche et sur des fragments de surface montrent que le séchage n'induit aucune différence de morphologie après traitement thermique (degré de cristallisation, porosité). Par ailleurs dans le cas des échantillons cristallisés après séchage à 60°C, le diagramme de diffraction X présente des largeurs et des intensités de raies similaires à celles observées sans séchage.

En conclusion, un séchage post-dépôt n'influe pas notablement sur la microstructure des couches, à la fois en termes de porosité et de taille de grains.

IV-2.2.4 Traitement final par RTA

Nous avons également testé un autre type de traitement final à l'aide d'un chauffage rapide par lampe halogène (RTA : Rapid Thermal Annealing) dans un four JIPELEC FAV4. Les échantillons multicouches ont été stabilisés à 775°C pendant 5 min en four traditionnel. Puis, ils ont été traités à 850°C par RTA pour une durée allant de 5 à 60 s.

Les diagrammes de diffraction X montrent la présence de la seule phase pyrochlore Fd3m. L'intensité du pic de diffraction (222) croît de façon continue pour des durées de traitements allant de 5 à 30 s. L'intensité est maximale et n'augmente plus au-delà de 30 s (figure IV-18). L'accroissement d'intensité en fonction de la durée du traitement indique une augmentation du degré de cristallisation de la couche. L'intensité maximale obtenue par RTA est comparable à celle obtenue pour un traitement dans un four classique à 785°C pendant 20 min. De plus, l'accroissement d'intensité s'accompagne d'une réduction de la largeur à mi-hauteur des pics. Ce comportement révèle donc une croissance des grains dans la couche. La taille moyenne des cristallites déduite de la largeur à mi-hauteur du pic (222) est de l'ordre de 80 nm pour les couches traitées pendant 5 et 15 s, et de 100 nm pour le traitement de 30 s.

Pour les traitements RTA, le pic (222) est centrée autour de 30,92°. Pour le traitement classique, le pic est centré autour de 30,78° (20 min à 785°C). Cette position angulaire est plus proche de la position du pic de la poudre de référence (30,65°) que celle observée pour des traitements RTA.

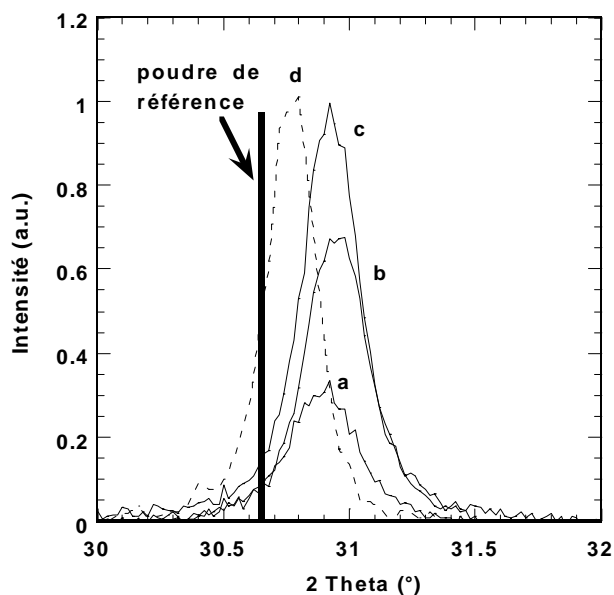


Figure IV-18 : Pics de diffraction (222) des couches YETO traitées par RTA à 850°C pendant (a) 5 s, (b) 15 s et (c) 30 s, et (d) traitées dans un four classique à 785°C pendant 20 min. La flèche indique la position du pic de diffraction (222) d'une poudre de référence d' $Y_2Ti_2O_7$ (JCPDS 85-1584).

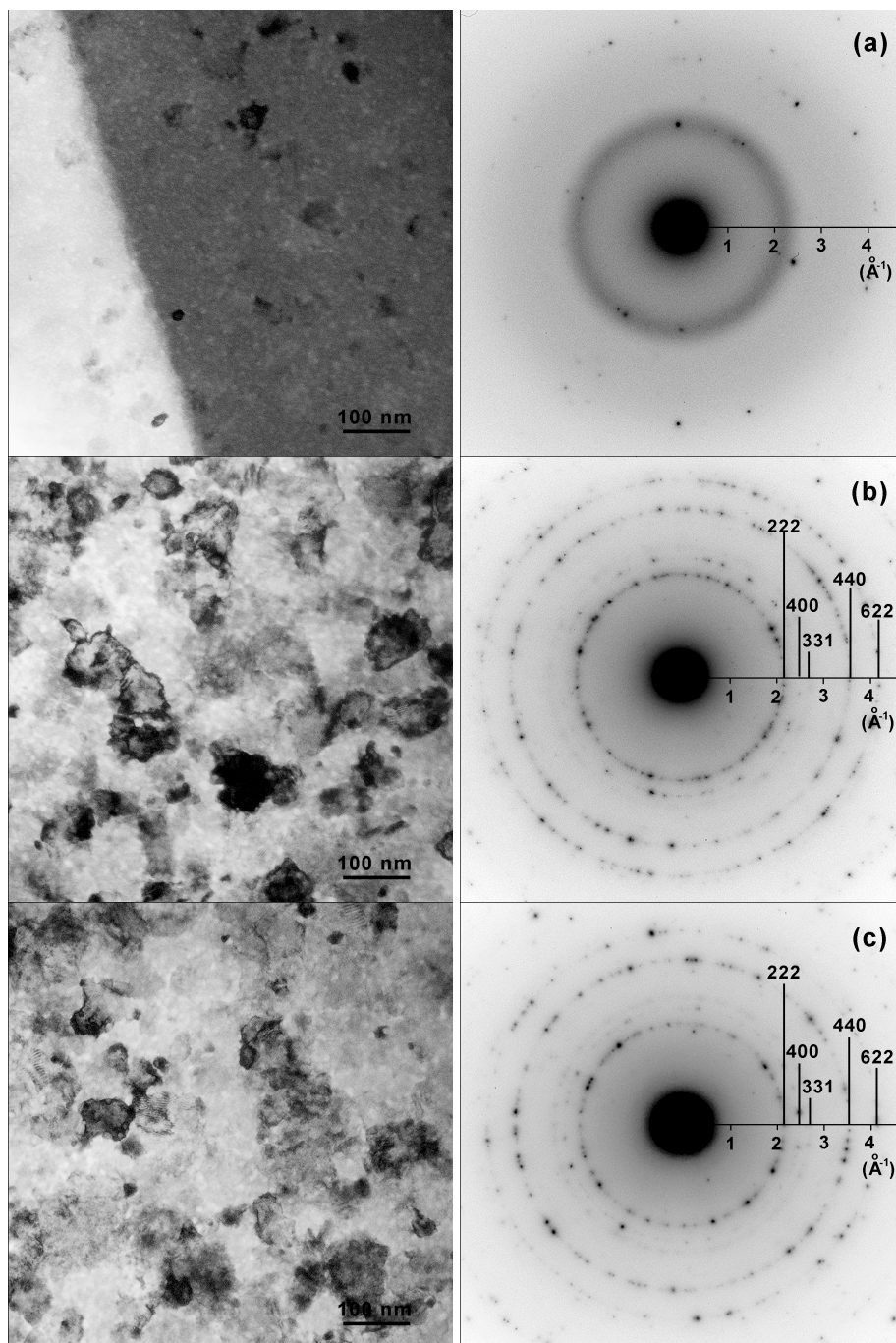


Figure IV-19 : Images MET en champ clair et clichés de diffraction électronique associés de couches YETO traitées par RTA à 850°C pendant (a) 5 s, (b) 15 s et (c) 30 s.

La figure IV-19 montre les images en champ clair obtenues par MET et les clichés de diffraction électronique associés correspondant aux traitements RTA. La couche traitée pendant 5 s (a) apparaît majoritairement amorphe. Quelques cristallites d'un diamètre allant de 10 à 20 nm sont observées ponctuellement. Sur le cliché de diffraction électronique correspondant, le large anneau central situé à $2,19 \text{ \AA}^{-1}$ reflète le caractère majoritairement amorphe de la couche. Les quelques points noirs présents sur ce cliché correspondent à des réflexions dues aux petites cristallites satellites. Les

couches traitées pendant 15 et 30 s (b)-(c) sont essentiellement polycristallines. Les clichés de diffraction électronique correspondant montrent des réflexions dues uniquement à la phase pyrochlore. La taille des grains varie entre 30 et 100 nm. Celle-ci est notablement plus faible que pour les traitements en four classique. La taille des pores intra- et extra-cristallites est d'environ 10 nm.

Les études par XRD sont donc globalement confirmées par l'observation MET. Les observations MET apportent toutefois des indications supplémentaires. Elles suggèrent une cristallisation en deux temps de la couche. Tout d'abord, un processus de nucléation s'opère ponctuellement après 5 s de RTA et conduit à l'apparition de quelques nanocristallites (10~20 nm) dans l'environnement amorphe. Le processus de nucléation est suivi par la croissance de grains cristallisés, induisant une certaine hétérogénéité dans la taille des cristallites (30~100 nm). Toutefois, comparée aux traitements dans un four classique (100~500 nm), l'hétérogénéité en taille et la taille maximale des cristallites sont beaucoup plus faibles.

Le paramètre de maille a été calculé à partir de la position angulaire du pic (222) mesuré par XRD. Dans une configuration $\theta/2\theta$ conventionnelle, seuls les plans réticulaires parallèles à la surface de la couche participent aux phénomènes de réflexion des rayons X. Le paramètre de maille obtenu par cette technique n'est donc représentatif que des distances entre plans mesurées dans la direction normale à la surface de la couche. En d'autres termes, pour une couche contrainte la distorsion du paramètre de maille décrite par diffraction X correspond uniquement à une contrainte appliquée dans une direction perpendiculaire à la surface de la couche [Lan88]. Un paramètre de maille cubique de 10,008 Å, 10,053 Å et 10,096 Å a été calculé respectivement pour les couches traitées par RTA, les couches traitées en four conventionnel et la poudre de référence. Comparé à la valeur déduite pour l'échantillon poudreux de référence (non contraint), le paramètre de maille mesuré sur les deux types d'échantillons sol-gel est plus faible. Ceci est probablement dû à des contraintes anisotropes induites par la procédure de traitement thermique (dilatation différentielle à l'interface couche/substrat lors du chauffage ou du refroidissement). Un paramètre de maille plus faible que celui de la poudre reflète une contraction de la couche dans une direction perpendiculaire à sa surface, et donc une dilatation planaire. Nos mesures montrent que cette dilatation est plus forte pour les couches traitées par RTA, ce qui suggère qu'une vitesse de chauffage plus grande induit des contraintes plus importantes. Cependant, il faut souligner qu'aucune fissure n'est visible sur les échantillons cristallisés par RTA.

La taille des pores des échantillons traités par RTA est similaire à celle observée pour l'échantillon traité pendant 20 min à 785°C dans un four classique. Nous avons également mesuré l'indice de réfraction de ces différents échantillons. Après un traitement de 5 s, il est de 2,09. Il atteint la valeur de 2,12 pour 15 et 30 s. La porosité estimée par la formule de Lorenz-Lorentz est alors de 10 vol.%, ce qui est comparable à celle trouvée pour les échantillons cristallisés en four classique. Les études par MET et ellipsométrie montrent donc que la porosité des couches traitées en four traditionnel est comparable à celle des couches traitées par RTA.

La comparaison entre les deux procédures (RTA et four conventionnel) montre donc que la différence essentielle concernant la microstructure des couches réside dans la taille de cristallites qui est notablement plus petite dans le cas d'un traitement par RTA. Ceci est très intéressant car une réduction substantielle de la taille des cristallites doit permettre de réduire notablement les pertes par propagation. Toutefois, la taille moyenne obtenue par RTA reste encore importante et il faudrait atteindre des tailles inférieures à environ 10 nm pour s'affranchir de la diffusion induite par les cristallites.

IV-2.2.5 Discussion et conclusion

Si nous dressons un bilan des diverses procédures utilisées, nous pouvons classer les échantillons obtenus selon trois types de microstructure : amorphe (a), partiellement cristallisée (a+c), et majoritairement cristallisée (c). La figure IV-20 représente la structure des échantillons en fonction de la température de traitement final dans un four classique (introduction directe de l'échantillon dans le four) pour une stabilisation à 600°C. La taille de cristallites est comprise entre 100 et 500 nm.

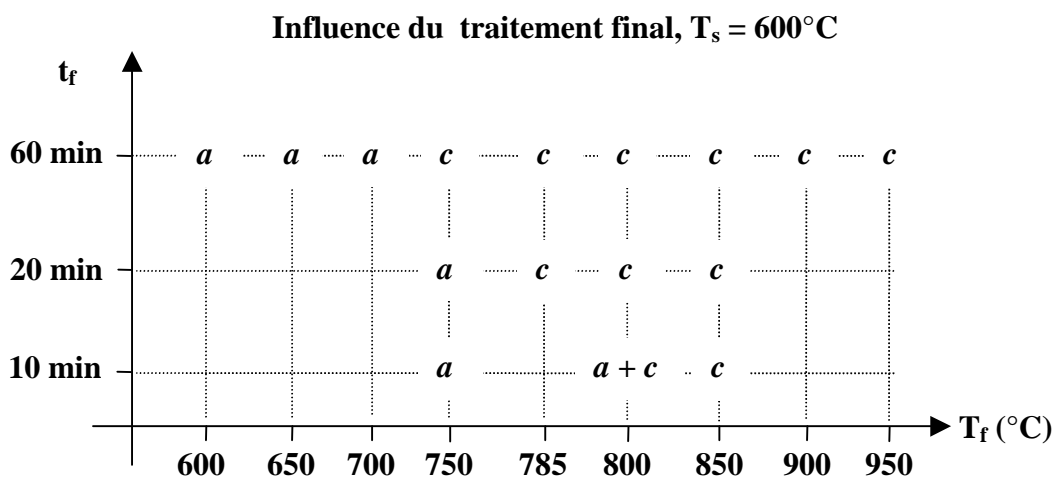


Figure IV-20 : Microstructure des échantillons stabilisés à 600°C en fonction du traitement final. Les échantillons amorphes sont notés a, ceux présentant conjointement des zones amorphes et des zones cristallisées a+c et les échantillons majoritairement cristallisés c.

La figure IV-21 résume la microstructure des couches en fonction de la température de stabilisation. Une température de stabilisation de 775°C semble la plus adaptée car c'est celle qui conduit au meilleur degré de densification à la fois pour des couches amorphes (sans traitement final) et des couches cristallisées (après traitement final). Le traitement final optimal conduisant à des couches cristallisées consiste en un recuit de 20 min à 785°C. Il conduit à des couches exemptes de fissures.

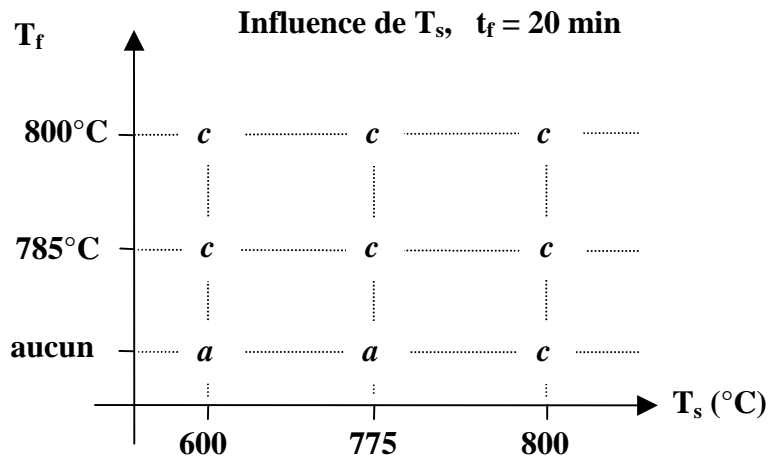


Figure IV-21 : Microstructure des échantillons stabilisés à 600, 775 et 800°C en fonction du traitement final.

La comparaison entre un chauffage rapide par introduction directe dans le four ou un chauffage lent en utilisant une rampe de chauffage montre que la taille des cristallites reste la même. Le degré de cristallisation est par contre un peu plus important avec un chauffage lent.

Nous avons étudié l'effet d'un recuit rapide par RTA. Ce type de traitement donne des tailles de grains plus faibles (30~100 nm) qu'un recuit en four traditionnel. La porosité est similaire à celle obtenue avec un traitement classique et les contraintes sont un peu plus importantes. La microstructure des échantillons est résumée sur la figure IV-22.

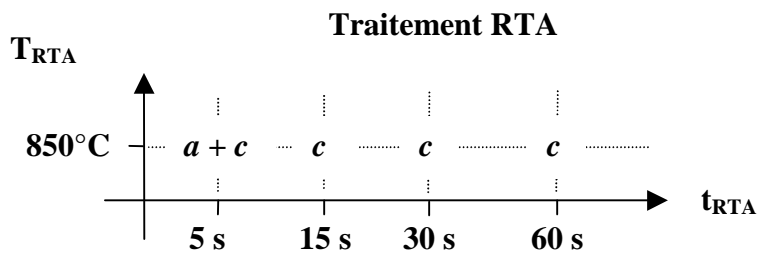


Figure IV-22 : Microstructure des échantillons stabilisés à 775°C en four traditionnel puis traité par RTA à 850°C pour différentes durées.

Il est intéressant de comparer nos résultats à ceux présentés dans la littérature. Tout d'abord une étude portant sur des verres aluminosilicates rapporte la synthèse d'échantillons traités avec différentes rampes de chauffage [Pan89]. La densification des échantillons traités avec une rampe rapide est complète alors qu'elle ne l'est pas pour une rampe lente. Une fois cristallisé, le matériau devient très difficile à densifier. En effet, la densification se fait alors par des processus de diffusion atomique qui sont beaucoup moins efficaces que le mécanisme de flux visqueux. Une autre étude portant sur des couches minces TiO_2 rapporte des résultats similaires [Ked91]. Les couches recuites

aux vitesses lentes ($0,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$) forment plus de cristaux que les échantillons traités aux vitesses rapides ($70^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et $8000^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Ainsi des vitesses rapides retardent la nucléation et favorisent la croissance des grains dans un matériau dense alors que des vitesses lentes favorisent la nucléation de cristaux (qui peuvent être poreux) dans une matrice poreuse. Une autre expérience montre que la cristallisation est également retardée aux vitesses rapides.

Pour les couches YETO, nous n'observons aucune différence entre une vitesse lente de chauffage ($0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$) et une vitesse rapide (introduction directe dans le four préchauffé) en termes de taille de cristallites. Par ailleurs, les cristallites apparaissent poreux pour les recuits avec introduction directe dans le four. Ces résultats sont différents de ceux trouvés dans la littérature. Le traitement avec une vitesse lente de chauffage aurait dû induire une nucléation plus efficace, et ainsi des cristallites plus petites. Par ailleurs, la formation de cristallites poreuses n'est envisagée par J. L. Keddie [Ked91] que pour les vitesses de recuit lentes, or nous les trouvons également pour des vitesses rapides (introduction directe).

Les résultats obtenus par un traitement RTA sont un peu plus en accord avec les études précédentes au niveau du mécanisme de cristallisation. La cristallisation prend place en deux temps avec une phase de nucléation réduite et une croissance de grains favorisée. La taille des cristallites est toutefois plus faible que pour les procédures d'introduction directe ou de rampe lente, et les grains restent poreux. Ce résultat est étonnant car une rampe rapide devrait défavoriser le mécanisme de nucléation et donc conduire à une plus petite taille de cristallites.

En terme de densification, nos résultats sont comparables à ceux obtenus pour les verres aluminosilicate et les couches TiO_2 dans le sens où les couches YETO sont mieux densifiées lorsqu'elles sont stabilisées dans la phase amorphe avant une éventuelle cristallisation à plus haute température par un recuit final.

Nous avons réalisé différents échantillons amorphes et cristallisés suivant différentes procédures et étudié leurs propriétés microstructurales. Dans le chapitre suivant, nous allons étudier les propriétés spectroscopiques de ces couches. La confrontation entre ces différentes mesures nous permettra de définir la procédure donnant les échantillons les plus intéressants.

Chapitre V
Propriétés actives de couches de titanates
de terre rare

Dans ce chapitre, nous rapportons les caractérisations spectroscopiques réalisées sur les différentes séries d'échantillons présentées dans le chapitre IV. Nous discutons ces propriétés en relation avec la microstructure des couches. Dans un premier temps, nous abordons les propriétés des couches stabilisées à 600°C et traitées par recuit direct à différentes températures. Ensuite, nous étudions l'influence de la température de stabilisation sur les propriétés actives des couches ainsi que l'influence du traitement par RTA sur des couches stabilisées à 775°C. Finalement, nous traitons des différents processus qui induisent une perte d'émission infrarouge : l'auto-extinction de concentration et l'up-conversion.

V-1 Influence du traitement thermique final

Les couches présentées dans ce paragraphe ont été stabilisées à 600°C (5 min) pendant la procédure multicouche, puis traitées additionnellement par recuit direct à différentes températures et pendant des durées variables.

V-1.1 Spectres de photoluminescence

Pour l'ensemble des couches traitées pendant 1 heure, une émission de photoluminescence est observée autour de 1530 nm (figure V-1). Les couches amorphes traitées à 600 et 650°C présentent un spectre constitué d'une large bande d'émission (largeur à mi-hauteur de 45 nm). La forme de ce spectre est proche de celles observées pour des verres dopés erbium. Par rapport aux couches ETO traitées à 600°C, l'intensité est environ cinq fois plus importante. Deux larges bandes apparaissent à 1490 et 1580 nm après traitement à 700°C. L'intensité relative des couches amorphes traitées entre 600 et 700°C augmente légèrement avec la température de recuit. Après un traitement à 750°C (ou plus), les couches sont cristallisées et leur spectre est composé de pics étroits situés à 1510, 1520, 1530 et 1540 nm. L'intensité de ces couches est quatre à cinq fois plus faible que celle des couches YETO amorphes.

Dans le cas de couches recuites pendant des durées de 10 et 20 min, les spectres suivent une évolution similaire à celle illustrée sur la figure V-1, mais la transition entre un spectre typique d'une couche amorphe et celui d'une couche cristallisée est observée à plus haute température. La figure V-2 illustre l'apparition progressive de pics étroits pour des couches traitées pendant 10 min entre 750 et 850°C. L'intensité d'émission des échantillons amorphes de cette série (température de 750°C ou moins) est du même ordre de grandeur que celle correspondant aux traitements de 1 heure entre 600 et 700°C. L'intensité la plus forte parmi les échantillons cristallisés est observée pour le traitement de 10 min à 850°C. Toutefois, cette intensité est deux fois plus faible que celle des échantillons amorphes.

Une couche cristallisée par chauffage lent entre 600 et 800°C avec une rampe de 0,1°C/min a également été caractérisée. Elle présente un spectre identique aux autres échantillons cristallins. Les

pics sont situés aux mêmes longueurs d'onde mais leur intensité est deux fois plus faible que celle de l'échantillon traité pendant 10 min à 850°C.

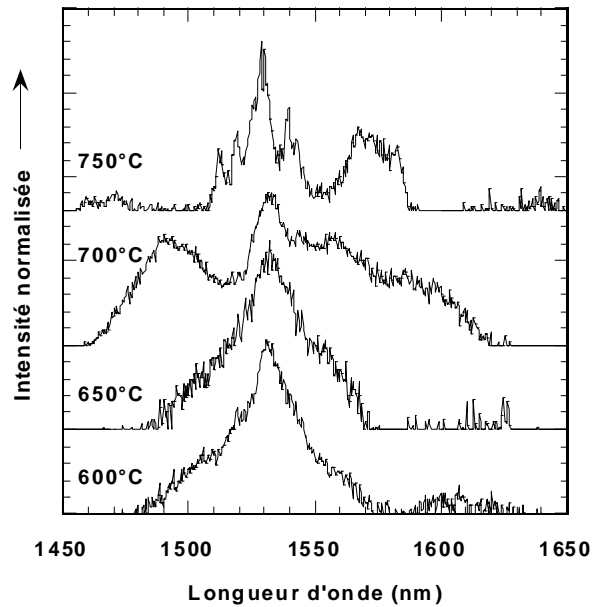


Figure V-1 : Spectres de photoluminescence infrarouge de couches YETO stabilisées à 600°C et recuites pendant 1 heure à 600, 650, 700 et 750°C.

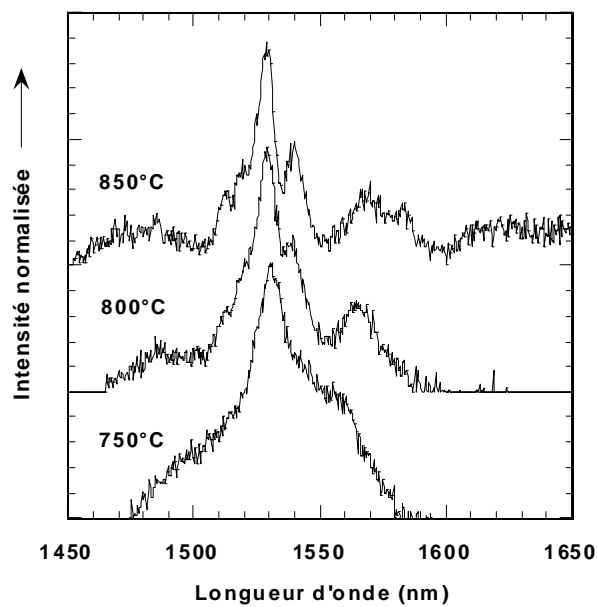


Figure V-2 : Spectres de photoluminescence infrarouge de couches YETO stabilisées à 600°C et recuites pendant 10 min à 750, 800 et 850°C.

V-1.2 Durée de vie du niveau métastable

La figure V-3 présente les déclin de photoluminescence ($\lambda = 1530$ nm) des couches traitées pendant 1 heure à 600, 700, 750 et 800°C. Le déclin de la couche amorphe traitée à 600°C est non-exponentiel. La non-exponentialité disparaît presque totalement après traitement à 700°C. Dans ce cas, la couche est toujours amorphe. Les déclin des couches cristallisées sont mono-exponentiels sauf celui correspondant à la couche traitée à 750°C, qui est bi-exponentiel. Ces comportements seront analysés dans le paragraphe suivant dans le cas de déclin moins bruités. La durée de vie, définie comme le temps pour lequel l'intensité de photoluminescence décroît d'un facteur e ($\tau_{1/e}$), est respectivement de 1,1 et 1,5 ms après traitement à 600 et 700°C (couches amorphes). Elle est nettement supérieure pour les couches cristallisées. Sa valeur est de 4,5 ms après traitement à 750°C, pour finalement atteindre 7,0 ms après traitement à 800 et 850°C. Les déclin de photoluminescence des couches cristallisées sont beaucoup plus bruités que dans le cas des couches amorphes, ce qui est corrélé avec leur plus faible intensité d'émission. La couche traitée à 900°C présente une photoluminescence trop faible pour pouvoir en déduire la durée de vie avec notre banc de mesure. Ces effets d'intensité seront plus précisément quantifiés dans le paragraphe V-2.1.

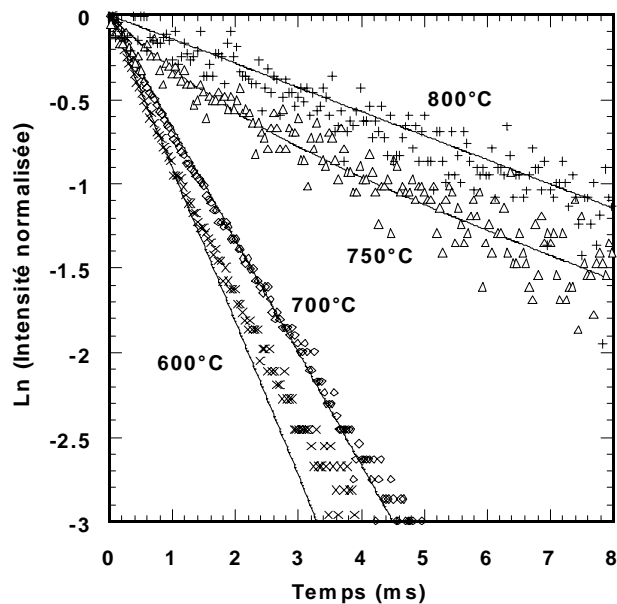


Figure V-3 : Courbes de déclin de photoluminescence de couches YETO stabilisées à 600°C et recuites pendant 1 heure à 600, 700, 750 et 800°C. Les lignes continues correspondent aux courbes ajustées selon des lois mono- ou bi-exponentielles

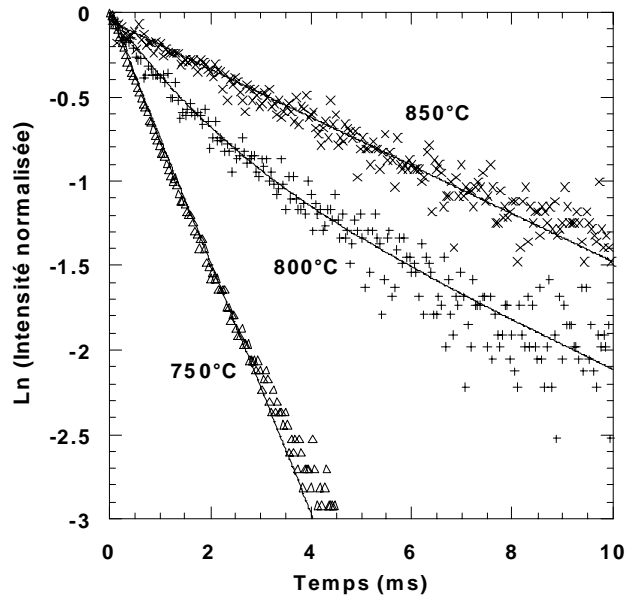


Figure V-4 : Courbes de déclin de photoluminescence de couches YETO stabilisées à 600°C et recuites pendant 10 min à 750, 800 et 850°C. Les lignes continues correspondent aux courbes ajustées selon des lois mono- ou bi-exponentielles.

Dans le cas des couches recuites pendant 10 min à 750, 800 et 850°C, les durées de vie sont respectivement de 1,3 ms, 3,4 ms et 7,0 ms. Le déclin de l'échantillon amorphe traité à 750°C présente une non-exponentialité très faiblement marquée, alors que celui de l'échantillon cristallisé à 850°C apparaît rigoureusement mono-exponentiel (figure V-4). Le déclin de la couche traitée à 800°C peut être précisément ajusté par l'addition de 2 exponentielles de poids égal et de constantes de temps respectives de 1,3 et 7,0 ms. Lorsque le traitement de recuit est effectué pendant 20 min, la durée de vie est respectivement de 1,5 et 7,0 ms pour des températures de 750 et 800°C. Aucune augmentation du temps de vie n'est observée à plus haute température.

La couche YETO cristallisée par chauffage lent entre 600 et 800°C (0,1°C/min) présente un déclin mono-exponentiel et une durée de vie de 8,6 ms. C'est le seul échantillon cristallisé pour lequel nous observons une nette augmentation de la durée de vie, par rapport à la valeur de 7,0 ms mentionnée jusqu'alors.

La figure V-5 résume l'évolution des durées de vie en fonction de la température et de la durée du traitement final.

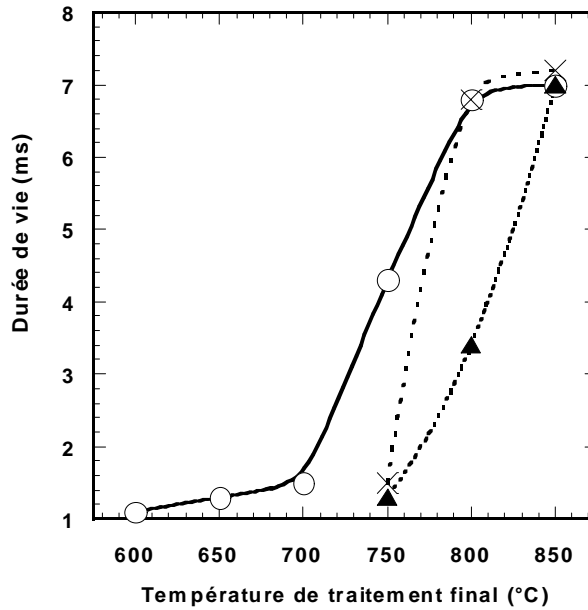


Figure V-5 : Durée de vie du niveau ${}^4I_{13/2}$ de l'erbium pour des couches YETO stabilisées à 600°C et traitées pendant 10 min (\blacktriangle), 20 min (\times) et 1h (\circ) à des températures comprises entre 600 et 850°C .

V-1.3 Discussion

Une très bonne corrélation est observée entre la forme des spectres de photoluminescence et la microstructure des couches. Les couches YETO recuites aux plus basses températures présentent un spectre de photoluminescence typique d'un matériau amorphe dopé erbium (ex : un verre silicate dopé erbium). Pour les couches cristallisées, le spectre est composé de lignes d'émissions très fines. L'apparition des cristallites est donc accompagnée d'un changement de forme du spectre d'émission. Ce comportement est lié principalement à deux phénomènes. Tout d'abord l'effet Stark, qui tend à lever la dégénérescence des niveaux ${}^4I_{13/2}$ et ${}^4I_{15/2}$ impliqués dans la transition, est généralement plus prononcé dans les composés cristallins que dans les composés amorphes. Donc, le spectre des couches cristallines s'étend sur une plus grande gamme spectrale. La plus grande largeur des transitions interbandes observées pour les couches amorphes peut quant à elle s'expliquer par le fait que l'environnement est légèrement différent pour chaque ion erbium, comme c'est le cas pour la plupart des matériaux amorphes. On parle alors d'élargissement inhomogène (chapitre II). Dans les couches YETO cristallisées, les ions erbium occupent un seul type de site cristallographique. Un élargissement spectral inhomogène ne peut donc être dû qu'à d'éventuelles déformations de la maille cristalline. De façon à illustrer ces comportements, nous avons utilisé un modèle simple permettant de mettre en évidence d'une part l'importance de la position des sous-niveaux Stark, et d'autre part l'importance de la largeur inhomogène. Dans ce modèle, les niveaux ${}^4I_{15/2}$ et ${}^4I_{13/2}$ de l'erbium se dissocient

respectivement en quatre et cinq sous-niveaux Stark. Les transitions possibles entre ces différents niveaux repérées F_{ij} sont représentées par des courbes de forme gaussienne. Leurs intensités respectives sont ajustées manuellement en suivant la règle suivante : l'intensité décroît à mesure que i et j augmentent. Les spectres obtenus à l'aide de ce modèle sont représentés sur la figure V-6. Les spectres expérimentaux sont rappelés en traits pointillés. Seules les transitions majeures composant le spectre total sont représentées dans un souci de clarté mais le spectre total tient compte de toutes les transitions possibles F_{ij} . Pour déterminer les positions énergétiques des sous-niveaux, nous avons d'abord déconvolué le spectre d'une couche cristallisée. Puis partant des positions déduites de cette déconvolution, nous avons simplement réduit l'écart énergétique entre les sous-niveaux et augmenté la largeur à mi-hauteur des transitions pour ajuster le spectre d'une couche amorphe. Les largeurs à mi-hauteur des bandes correspondant aux transitions F_{ij} passent ainsi de 6-10 nm pour les couches cristallisées à des largeurs de 10-17 nm pour les couches amorphes. Les intensités des différentes transitions déterminées pour la couche cristallisée sont conservées pour l'ajustement du spectre de la couche amorphe. Ce modèle simple nous permet ainsi de passer facilement du spectre d'une couche cristallisée à celui d'une couche amorphe en réduisant l'écart entre les sous-niveaux et en augmentant la largeur à mi-hauteur des transitions. Une réduction de l'écart entre les sous-niveaux correspond à un effet Stark moins prononcé. D'autre part, l'augmentation de la largeur à mi-hauteur revient en fait à rajouter une incertitude sur la position des niveaux, qui résulte elle-même de la distribution inhomogène des ions erbium dans l'environnement amorphe (largeur inhomogène).

De manière générale, l'intensité mesurée sur les couches amorphes est plus importante que celle mesurée sur les couches cristallisées. Le fait que notre mesure se fasse en configuration guidée sur une longueur de 2 mm peut avoir une grande importance. Elle est dans ce cas très sensible aux pertes par propagation (diffusion aux joints de grains). Il est donc probable que l'intensité plus faible mesurée sur des couches cristallisées découle de pertes par propagation (atténuation des signaux d'excitation et d'émission).

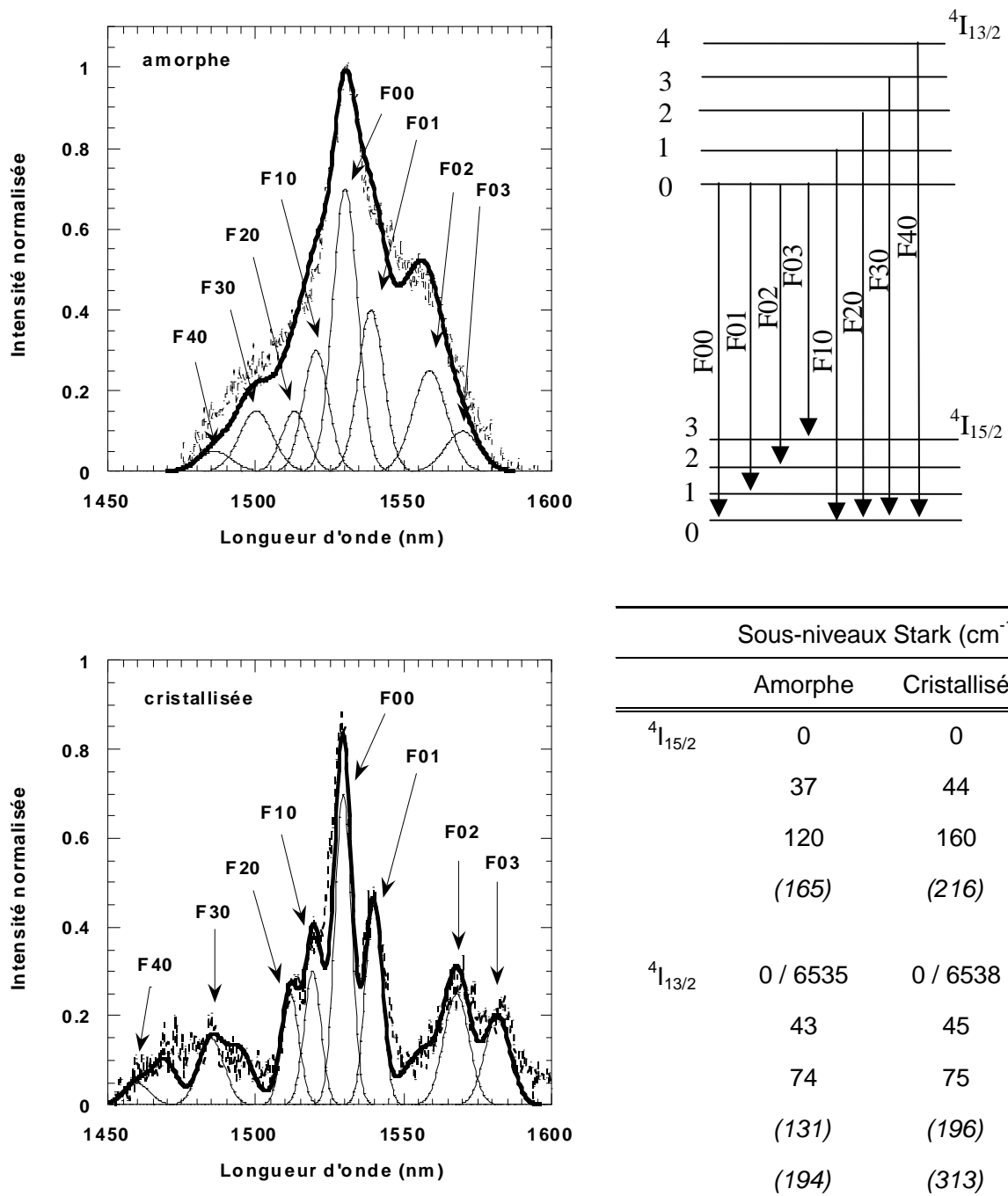


Figure V-6 : Déconvolution gaussienne des spectres de couches amorphes et cristallisées. A gauche, spectres expérimentaux (ligne pointillée), ajustés (ligne pleine) et transitions majeures F_{ij} . A droite, niveaux énergétiques et transitions F_{ij} correspondantes (haut) et position des sous-niveaux Stark pour les couches amorphes et cristallisées (bas). Les niveaux donnés entre parenthèses en italique sont définis à au moins $\pm 25 \text{ cm}^{-1}$ près.

Comme nous l'avons déjà remarqué pour les spectres d'émission, il existe également une corrélation très importante entre la microstructure de la couche et la durée de vie du niveau métastable. Les durées de vie des couches amorphes et cristallisées sont respectivement d'environ 1,5 ms et 7,0 ms. La durée de vie de 8,6 ms mesurée sur l'échantillon traité avec une rampe de chauffage lente reflète probablement un plus fort degré de cristallisation favorisant une meilleure activité spectroscopique des ions erbium. Une augmentation de la durée de vie lors du passage de l'état amorphe à l'état cristallisé peut s'expliquer par une expulsion des groupes hydroxyles hors du cristal. Ces groupes interagissent ainsi beaucoup plus faiblement avec l'ensemble des ions erbium qui sont majoritairement encapsulés dans la maille cristalline. Les désexcitations non-radiatives se trouvent alors fortement réduites et la durée de vie est plus longue.

La non-exponentialité très faiblement marquée observée sur les déclinés des couches amorphes signifient que bien que le désordre structural favorise une distribution inhomogène des ions erbium, cette inhomogénéité est toutefois très limitée. Elle apparaît très inférieure à ce qu'on observe souvent dans des matrices hôtes vitreuses. Il est donc vraisemblable que les effets d'agrégation conduisant à une auto-extinction de concentration ne jouent pas de rôle et en particulier n'expliquent pas la plus faible durée de vie mesurée sur les couches amorphes comparée à celle des couches cristallisées. Les déclinés rigoureusement mono-exponentiels mesurés sur les couches cristallisées illustrent quant à eux la distribution uniforme des ions erbium sur des sites cristallographiques identiques. Pour des couches partiellement cristallisées, constituées d'une phase amorphe et d'une phase cristalline, on observe des déclinés qui s'ajustent remarquablement bien par l'addition de deux exponentielles avec des constantes de temps correspondant respectivement aux couches amorphes et aux couches majoritairement cristallisées. Enfin, les durées de vie mesurées pour les couches amorphes et cristallisées sont supérieures de 2 à 3 ordres de grandeur à celles mesurées sur des couches ETO. Nous confirmons ainsi la formation d'une solution solide YETO et non d'une couche biphasée de type YTO-ETO qui se traduirait par un déclin extrêmement rapide. Nous confirmons ainsi l'intérêt d'une approche solution solide pour le dépôt de couches optiquement actives.

V-2 Influence de la température de stabilisation

Une nouvelle série d'échantillons a été fabriquée par stabilisation à 600, 775 ou 800°C (procédure multicouche, traitement de 5 min), puis étudiée sans traitement final ou après traitement à 785 ou 800°C pendant 20 min.

V-2.1 Spectres de photoluminescence

La figure V-7 représente les spectres de couches stabilisées à 775°C sans traitement final (couche amorphe) ou avec un traitement final à 785°C pendant 20 min (couche cristallisée). Les deux spectres présentent les caractéristiques typiques des couches amorphes et cristallisées détaillées auparavant. Les couches amorphes stabilisées à 600 ou 775°C et étudiées sans traitement final présentent des spectres identiques. Une intensité de 260 pW est mesurée pour l'échantillon stabilisé à 775°C alors qu'elle n'est que de 50 pW pour l'échantillon stabilisé à 600°C (tableau V-1).

Les autres échantillons présentés dans le tableau V-1 sont cristallisés. Leur spectre est identique à celui de la couche cristalline illustrée sur la figure V-7. Parmi les couches cristallisées, la couche stabilisée à 775°C et traitée pendant 20 min à 785°C présente l'émission la plus intense (190 pW), bien que plus faible que celle mesurée sur les meilleurs échantillons amorphes.

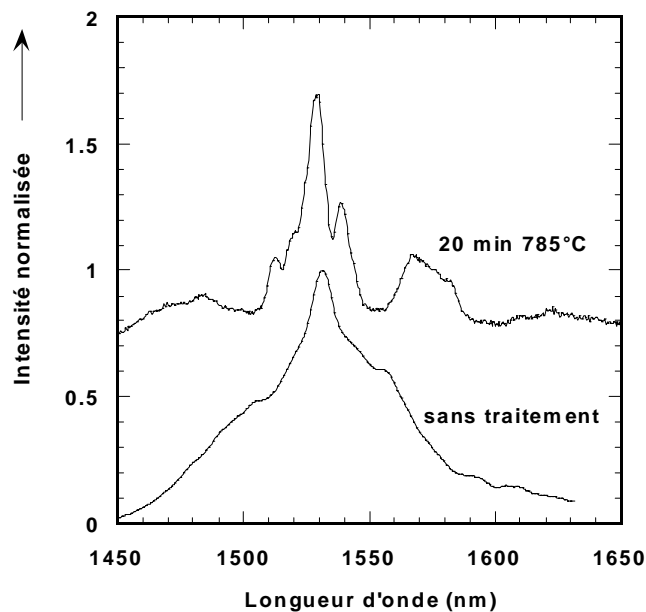


Figure V-7 : Spectres de photoluminescence infrarouge de couches YETO stabilisées à 775°C sans traitement final ou recuites pendant 20 min à 785°C.

Tableau V-1 : Propriétés spectroscopiques des couches YETO stabilisées à 600, 775 et 800°C, et recuites pendant 20 min à 785 ou 800°C.

Température de stabilisation (°C)	Traitement final	Microstructure	Intensité à 1,53 μm (pW)	Durée de vie (ms)
600	x	amorphe	50	1
	20 min @ 785°C	cristallisée	100	7
	20 min @ 800°C	cristallisée	50	7
775	x	amorphe	260	2
	20 min @ 785°C	cristallisée	190	7
	20 min @ 800°C	cristallisée	130	7
800	x	cristallisée	80	7
	20 min @ 800°C	cristallisée	90	7

V-2.2 Durée de vie du niveau métastable

Les déclin de photoluminescence des échantillons stabilisés à 775°C sans traitement final ou avec un traitement final à 785°C pendant 20 min sont présentés sur la figure V-8. Un déclin rigoureusement mono-exponentiel est observé pour l'échantillon cristallisé alors que l'échantillon amorphe présente une légère non-exponentialité. Tous les échantillons de cette série présentent des comportements similaires à ceux illustrés sur la figure V-8, selon qu'ils sont amorphes ou cristallisés. La durée de vie de la couche stabilisée à 775°C (2 ms) est la plus grande mesurée pour une couche amorphe. Les durées de vie des couches cristallisées sont toutes de 7,0 ms, quelles que soient les conditions de préparation.

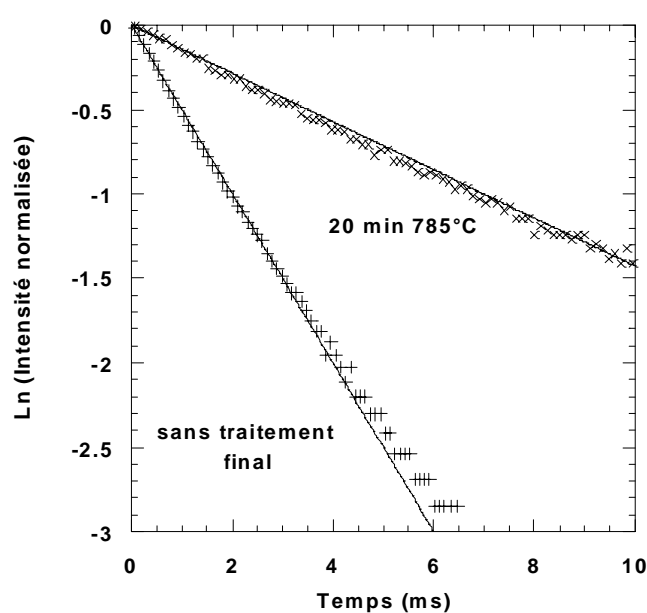


Figure V-8 : Courbes de déclin de photoluminescence de couches YETO stabilisées à 775°C sans traitement final (+) ou recuites pendant 20 min à 785°C (X). Les lignes continues correspondent aux courbes ajustées selon une loi mono-exponentielle.

V-2.3 Influence du séchage

Les couches amorphes ou cristallisées, séchées pendant 30 min à 60°C avant stabilisation, présentent des propriétés spectroscopiques similaires à celles des couches stabilisées sans séchage. La photoluminescence ne varie pas, aussi bien au niveau intensité d'émission et forme spectrale qu'au niveau de la durée de vie. Nous retrouvons en particulier des durées de vie de 2,0 ms et 7,0 ms, respectivement pour des couches amorphes stabilisées à 775°C et des couches cristallisées à plus haute température. Nous confirmons donc que le séchage de la couche avant stabilisation n'a aucune influence sur les propriétés du dépôt multicouche final.

V-2.4 Discussion

Parmi l'ensemble des couches amorphes, l'intensité la plus forte est observée pour une couche stabilisée à 775°C. Nous avons remarqué au chapitre IV que, pour une couche amorphe, cet échantillon présente également l'indice de réfraction le plus élevé, suggérant ainsi un haut degré de densification. Les pertes par diffusion induites par la porosité de la couche sont donc vraisemblablement minimisées. Par ailleurs, une stabilisation à haute température conduit probablement à une libération efficace des impuretés résiduelles. Elle doit en particulier permettre une élimination plus efficace des groupes hydroxyles qu'une stabilisation à 600°C, et ainsi réduire les phénomènes de désexcitations non-radiatives. Cette hypothèse est d'ailleurs corroborée par la mesure de durée de vie. La valeur de 2 ms mesurée sur les couches stabilisées à 775°C sans recuit final, est la plus importante mesurée sur une couche amorphe.

Parmi les couches cristallisées, celle présentant l'intensité la plus forte a été stabilisée à 775°C et traitée additionnellement pendant 20 min à 785°C. Nous avons déjà souligné que ce traitement est le plus intéressant du point de vue microstructural car il n'induit pas de fissuration tout en favorisant une taille de pore minimale (voir chapitre IV), ce qui conduit à minimiser les pertes par diffusion. Le fait que l'intensité de photoluminescence de cette couche soit la plus forte observée pour une couche cristallisée semble confirmer la corrélation entre faibles pertes optiques et forte émission. Par ailleurs, la durée de vie (7,0 ms) mesurée pour cette couche est identique à celle des autres échantillons cristallisés.

V-3 Influence d'un traitement RTA

Pour cette étude, des couches stabilisées à 775°C et traitées additionnellement par RTA pendant 5, 15, 30 s à 850°C ont été réalisées.

V-3.1 Spectre de photoluminescence

Les spectres des échantillons traités par RTA sont présentés sur la figure V-9. Le signal de photoluminescence évolue continûment depuis une forme spectrale typique d'une couche amorphe (5 s) jusqu'à un spectre typique d'une couche majoritairement cristallisée (30 s). L'intensité de la couche traitée pendant 5 s est à peu près identique à celle d'une couche sans traitement final. En revanche, l'intensité des couches traitées pendant 15 et 30 s est deux fois plus faible.

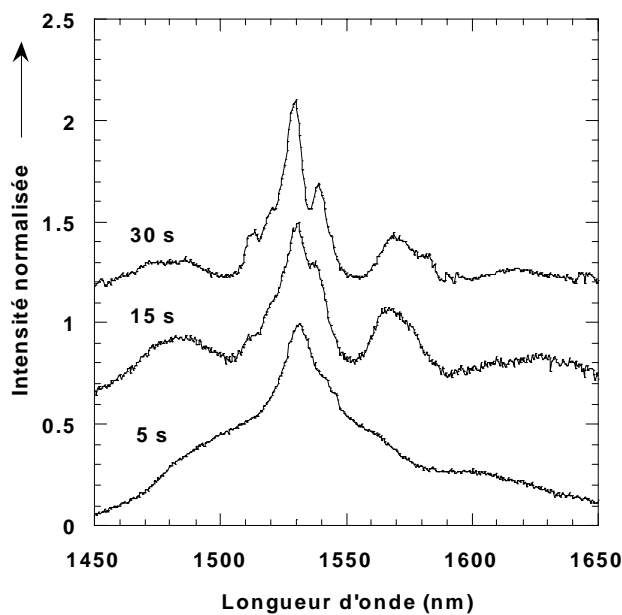


Figure V-9 : Spectres de photoluminescence infrarouge de couches YETO stabilisées à 775°C et recuites par RTA pendant 5, 15 et 30 s à 850°C.

V-3.2 Durée de vie du niveau métastable

Les déclins de photoluminescence des couches stabilisées à 775°C étudiées sans traitement final ou traitées additionnellement par RTA pendant 5 et 15 s à 850°C sont présentés sur la figure V-10. Les durées de vie de ces échantillons sont respectivement de 2, 2,7, et 5,0 ms. La durée de vie de la couche traitée pendant 30 s (déclin non présenté sur la figure V-10) est quant à elle de 6,0 ms.

Les déclin correspondants ne sont pas mono-exponentiels mais ont pu être précisément ajustés par l'addition de deux courbes exponentielles dont les constantes de temps sont respectivement $\tau_1 = 2$ ms et $\tau_2 = 7$ ms. Pour la couche traitée pendant 5 s, le poids de l'exponentielle correspondant à τ_2 est de 28 %. Pour les couches traitées 15 et 30 s, ce poids passe respectivement à 70 %, puis 85 %.

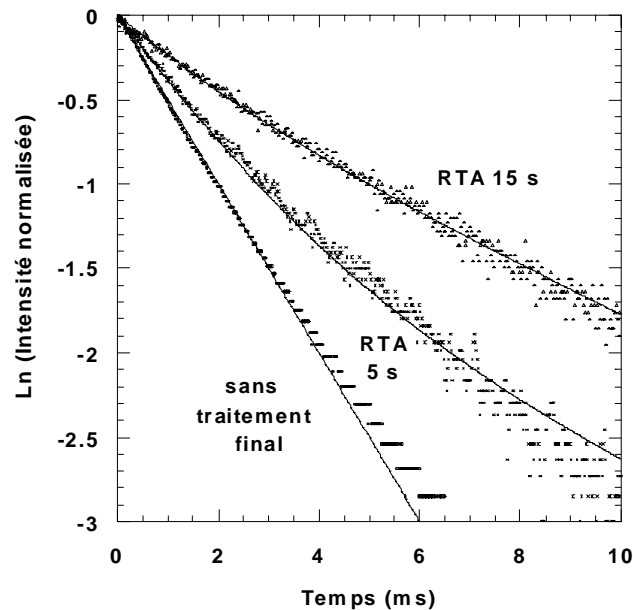


Figure V-10 : Courbes de déclin de photoluminescence de couches YETO stabilisées à 775°C sans traitement final et recuites par RTA pendant 5 et 15 s à 850°C. Les lignes continues correspondent aux courbes ajustées.

V-3.3 Discussion

L'évolution des courbes de déclin est corrélée par les analyses microstructurales (études MET et XRD du chapitre IV). Le poids du temps de vie correspondant à une phase cristalline ($\tau_2 = 7$ ms) augmente par rapport à celui d'une phase amorphe ($\tau_1 = 2$ ms) lorsque le degré de cristallisation augmente. Cette corrélation confirme le lien entre l'augmentation de la durée de vie et l'augmentation du degré de cristallisation de la couche. Par ailleurs, nous mettons en évidence le fait que la mesure de durée de vie donne une information pertinente sur le degré de cristallisation des couches YETO. Concernant l'intensité absolue des couches cristallisées, elle est toujours plus faible que celle des couches amorphes. La réduction de la taille des cristallites à 30-100 nm induite par le traitement RTA n'a donc pas d'effet bénéfique sur l'intensité mesurée. Il est probable que les cristallites sont encore trop larges pour que la diffusion puisse être réduite de façon significative.

V-4 Mécanismes parasites de l'émission infrarouge

V-4.1 Effets d'auto-extinction de concentration

La différence entre la durée de vie d'une couche ETO (10 μ s) et celle d'une couche YETO cristallisée, dont le rapport Er : Y = 1 : 75, est d'environ trois ordres de grandeur. La concentration d'erbium correspondant au rapport 1 : 75 est estimée à $2,0 \cdot 10^{20}$ ions/cm³ alors qu'elle avoisine les $1,6 \cdot 10^{22}$ ions/cm³ pour une couche ETO². La concentration en erbium exerce donc une influence majeure sur la valeur de la durée de vie. Aussi nous avons étudié des couches YETO amorphes (stabilisation à 775°C sans traitement final) et cristallisées (stabilisation à 775°C et traitement final de 20 min à 785°C) présentant différentes concentrations d'erbium. Les concentrations étudiées vont de $5,0 \cdot 10^{19}$ ions/cm³ à $2,0 \cdot 10^{21}$ ions/cm³. Les durées de vie mesurées sont présentées sur la figure V-11. Elles sont comparées à celles obtenues pour des couches SiO₂-TiO₂ dopées erbium [Ori99].

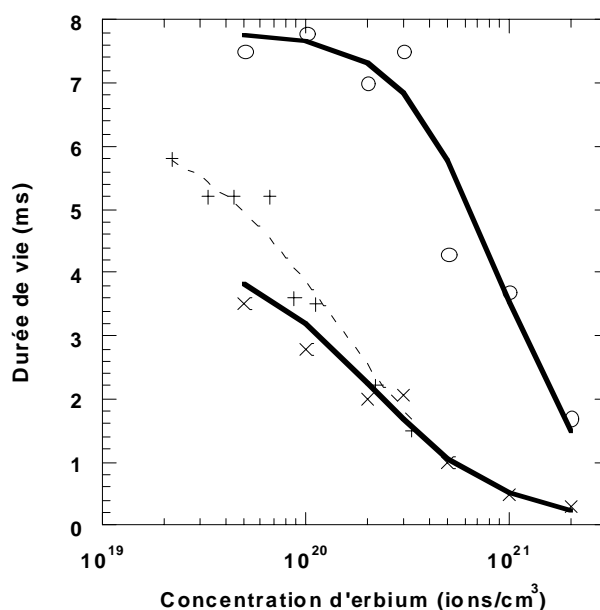


Figure V-11 : Durées de vie de couches YETO amorphes (X) et cristallisées (O) et de couches SiO₂-TiO₂ dopées Er³⁺ (+) (d'après [ORI1999]) en fonction de la concentration d'erbium.

Dans le cas de couches cristallisées, la durée de vie reste relativement stable aux faibles concentrations en erbium, puis elle chute sensiblement pour des concentrations supérieures à $2,0 \cdot 10^{20}$ ions/cm³. Pour

² La concentration en erbium est estimée à partir du paramètre de maille de la structure pyrochlore ($a \sim 10$ Å) et du nombre de terres rares par maille (16 positions). Cette estimation ne tient pas compte de la porosité qui peut introduire une erreur de l'ordre de 10% par rapport à la valeur réelle.

les couches amorphes, elle baisse graduellement à mesure que la concentration augmente de $5,0 \cdot 10^{19}$ ions/cm³ à $2,0 \cdot 10^{21}$ ions/cm³. Les couches SiO₂-TiO₂ dopées Er³⁺ suivent un comportement similaire.

A mesure que la concentration d'erbium augmente, les interactions entre erbiums proches voisins sont de plus en plus probables, ce qui favorise l'auto-extinction de la luminescence (chapitre II). En effet, si la probabilité qu'un ion erbium transfère son énergie à un ion voisin devient aussi forte que la probabilité de désexcitation radiative, le mécanisme de transfert d'énergie peut prédominer. Ce transfert cesse généralement lorsqu'un des ions excités se trouve proche d'une impureté (par exemple de type hydroxyle). Le transfert s'opère alors vers l'impureté, qui absorbe l'énergie et se relaxe de façon non-radiative. Ce mécanisme d'auto-extinction a pour effet de faire chuter la durée de vie du niveau métastable. La diminution du temps de vie induite par auto-extinction de la luminescence est généralement modélisée par la relation empirique [Ori99] :

$$\tau(C) = \frac{\tau_0}{1 + \left(\frac{C}{Q}\right)^p} \quad (\text{V-1})$$

où τ est la durée de vie du composé à la concentration C , τ_0 la durée de vie dans le cas limite d'une concentration d'erbium infinitésimale (i.e. sans effet résonnant entre ions erbiums), C la concentration d'erbium, Q la concentration d'auto-extinction correspondant à $\tau = \tau_0 / 2$, et p un paramètre phénoménologique. La concentration d'auto-extinction Q est généralement considérée comme offrant le meilleur compromis entre une forte concentration en centres émetteurs garantissant une intensité de luminescence importante, et une minimisation des effets d'auto-extinction dûs à la forte concentration d'ions actifs. Les valeurs des différents paramètres déduits des courbes présentées sur la figure V-11 sont présentées dans le tableau V-2.

Tableau V-2 : Paramètres déduits des courbes d'auto-extinction pour les couches YETO amorphes et cristallisées et les couches SiO₂-TiO₂ : Er³⁺.

	τ_0 (ms)	Q (ions/cm ³)	p
YETO amorphe	4,5	$2,0 \cdot 10^{20}$	1,27
YETO cristallisé	7,8	$9,0 \cdot 10^{20}$	1,80
SiO ₂ -TiO ₂ : Er ³⁺	6,4	$1,4 \cdot 10^{20}$	1,20

Il ressort du tableau V-2 que la concentration d'auto-extinction des couches YETO amorphes est proche de celle des couches SiO₂-TiO₂ dopées Er³⁺. En revanche, celle des couches YETO cristallisées est six fois plus grande. Cette constatation renforce l'intérêt d'un composé YETO en solution solide par rapport à une matrice silice. Par ailleurs, les couches YETO amorphes présentent des caractéristiques plus faibles que les couches cristallisées, mais elles restent aussi intéressantes que

celles des couches SiO₂-TiO₂ dopées Er³⁺. Le paramètre p est plus grand pour les couches cristallisées, montrant ainsi une rupture de comportement au-delà d'une certaine concentration seuil (de l'ordre de $2 \cdot 10^{20}$ ions/cm³) alors que la chute de la durée de vie dans les couches amorphes se fait de manière plus continue. Ceci suggère que dans les couches cristallisées, la diminution rapide de la durée de vie au-delà d'un seuil de concentration est plutôt liée à une interaction à courte distance intervenant à partir d'une distance critique erbium-erbium. Pour les couches amorphes, il est probable que l'augmentation de la concentration augmente également la probabilité d'interaction avec les groupes hydroxyles, réduisant ainsi la durée de vie de manière beaucoup plus progressive. Aux fortes concentrations, le mécanisme d'interaction erbium-erbium se rajoute alors à l'interaction erbium-groupes hydroxyles.

V-4.2 Effets d'up-conversion

Outre l'émission infrarouge typique des ions erbium, la caractérisation spectroscopique des couches YETO a également mis en évidence une émission verte notable. Cette émission provient d'un phénomène bien connu pour l'erbium, et que l'on désigne communément sous le terme d'up-conversion (voir chapitre II). Les deux lignes d'émission verte de l'erbium sont intenses et observables à l'œil nu. Elles correspondent aux transitions $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ et $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Les spectres d'émission verte des couches YETO amorphes et cristallisées sont représentés sur la figure V-12.

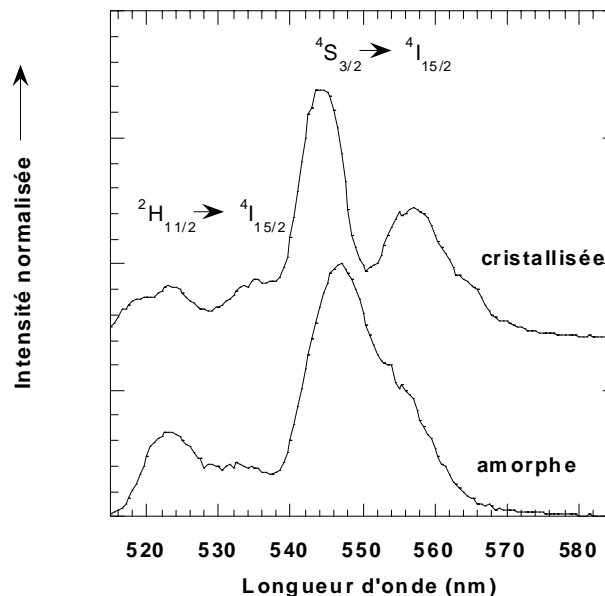


Figure V-12 : Spectres d'émission par up-conversion de couches YETO amorphes et cristallisées pour une concentration d'erbium de $2 \cdot 10^{21}$ ions/cm³.

Sous une excitation à 977 nm, deux mécanismes sont à l'origine du peuplement des niveaux $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$. Le premier mécanisme est l'absorption dans l'état excité : l'erbium se voit d'abord excité au

niveau $^4I_{11/2}$ par l'absorption d'un premier photon à 977 nm, puis il absorbe un second photon et se retrouve excité au niveau $^4F_{7/2}$. Le deuxième mécanisme est l'up-conversion coopérative : deux ions erbium absorbent un photon à 977 nm et sont excités dans l'état $^4I_{11/2}$; l'un des deux se relaxe au niveau fondamental $^4I_{15/2}$ en transférant son énergie au deuxième, qui se retrouve ainsi excité au niveau $^4F_{7/2}$. Dans les deux cas, l'électron excité au niveau $^4F_{7/2}$ se relaxe ensuite non-radiativement majoritairement au niveau $^2H_{11/2}$ ou au niveau $^4S_{3/2}$. D'autres mécanismes d'up-conversion peuvent également entrer en jeu mais leur probabilité est beaucoup moins importante (chapitre II).

Nous avons étudié l'importance de cette émission par up-conversion en fonction de la concentration d'erbium dans la couche YETO. La figure V-13 présente l'intensité de l'émission à 545 nm pour des concentrations d'erbium allant de $5,0 \cdot 10^{19}$ ions/cm³ à $2,0 \cdot 10^{21}$ ions/cm³. Cette intensité augmente continûment avec la concentration en ions actifs. Nous pouvons donc conclure que le deuxième mécanisme évoqué ci-dessus prédomine aux fortes concentrations. Cependant, cette intensité n'augmente pas indéfiniment à mesure que la concentration d'erbium augmente. En effet, les couches ETO (concentration d'erbium d'environ $1,6 \cdot 10^{22}$ ions/cm³) présentent une up-conversion cent fois plus faible que la couche YETO amorphe présentant une concentration d'erbium d'environ $2,0 \cdot 10^{21}$ ions/cm³. Comme pour l'émission infrarouge, il existe donc un certain seuil de concentration au-delà duquel l'intensité d'émission par up-conversion chute sous l'effet d'une auto-extinction de concentration. Les couches YETO amorphes présentent une up-conversion plus forte que les couches cristallisées (figure V-13), ce qui est ici encore probablement lié aux pertes par diffusion des signaux de pompe et d'émission dans les couches cristallisées.

Le phénomène d'up-conversion est un processus extrêmement néfaste pour l'émission infrarouge, au même titre que l'auto-extinction de concentration. Cependant, l'émission obtenue par up-conversion peut présenter un certain intérêt. Nous reviendrons sur les mécanismes d'up-conversion dans le paragraphe V-6.

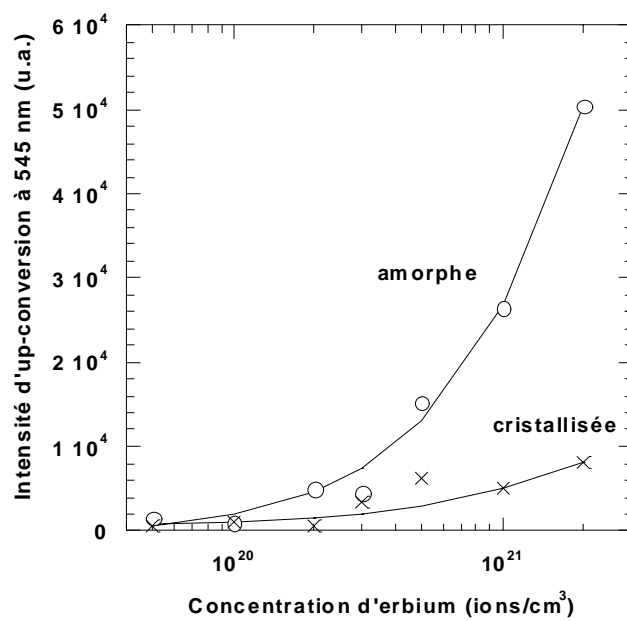


Figure V-13 : Intensité à 545 nm de couches YETO amorphes et cristallisées en fonction de la concentration d'erbium.

V-5 Influence du codopage ytterbium sur l'émission infrarouge

Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés au cas de composés dopés avec un seul ion actif, l'erbium. Ces composés sont excités au niveau $^4I_{11/2}$ par pompage optique à 977 nm pour obtenir une émission à 1530 nm. La section efficace d'absorption de ce niveau de l'erbium est relativement faible. Une solution permettant d'augmenter la section efficace d'excitation de l'erbium autour de 977 nm consiste à introduire des ions ytterbium (Yb^{3+}). La section efficace d'absorption de l'ytterbium à 977 nm est un ordre de grandeur plus grande que celle de l'erbium, et sa bande d'absorption couvre une plage spectrale plus large, entre 850 nm et 1000 nm. L'énergie absorbée par l'ytterbium est majoritairement transférée à l'erbium par transfert d'énergie résonant selon le processus décrit sur la figure V-14. Ce mode d'excitation de l'erbium est très courant dans les amplificateurs optiques [Del97, Ori99, Str01] et dans les verres lasers [Bla01].

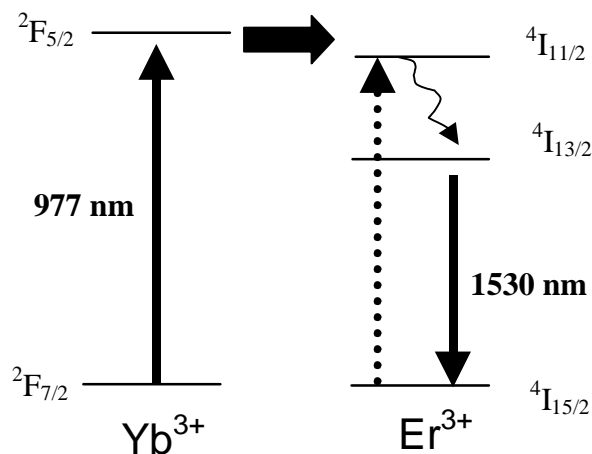


Figure V-14 : Processus d'excitation de l'erbium par transfert d'énergie de l'ytterbium vers l'erbium pour l'émission infrarouge autour de 1530 nm.

Des spectres d'excitation à 1530 nm de couches YETO amorphes (stabilisée à 775°C sans traitement final) et cristallisées (traitement final à 785°C pendant 20 min) sont représentés sur la figure V-15. Ces spectres correspondent à des couches uniquement dopées en erbium (figure V-15a) et à des couches dopées en erbium et codopées en ytterbium (figure V-15b). La mesure d'un spectre d'excitation consiste à relever l'évolution de l'intensité d'émission en faisant varier la longueur d'onde d'excitation. Pour cela, la couche a été excitée à l'aide d'un laser saphir-titane accordable. Cette

mesure a été effectuée au LPCML. En l'absence d'ytterbium, le spectre d'excitation consiste en une bande unique centrée autour de 974 nm et 968 nm respectivement pour les couches amorphes et cristallisées. Outre le décalage du maximum d'excitation, la cristallisation se traduit par une discrétisation de la bande d'excitation en plusieurs pics. Cette discrétisation est similaire à celle observée pour les spectres d'émission. Pour les couches codopées ytterbium, les spectres d'excitation s'étendent sur une plage spectrale beaucoup plus large (de 880 nm à 1000 nm). Ces spectres sont typiques de couches dopées erbium et codopées ytterbium. Le fait que l'on puisse exciter l'erbium sur une plage spectrale très large met en évidence la présence d'un transfert d'énergie efficace entre l'ytterbium et l'erbium [Str01]. La bande présente autour de 977 nm pour la couche amorphe se scinde en trois pics distincts à 966, 970 et 976 nm pour la couche cristallisée et nous observons également un décalage du maximum d'excitation de 977 à 970 nm.

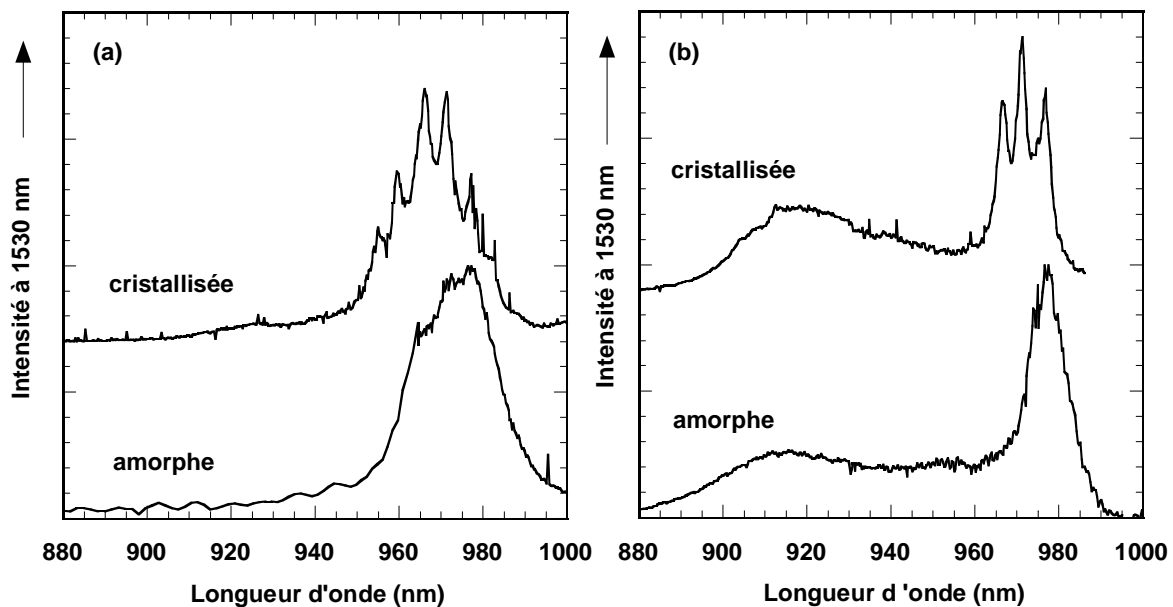


Figure V-15 : Spectre d'excitation à 1530 nm de couches YETO amorphes et cristallisées (a) de composition 1Er-51Y et (b) codopées ytterbium de composition 1Er-3Yb-72Y.

Dans l'étude qui suit, nous nous sommes intéressés à l'influence d'un codopage ytterbium sur la luminescence des couches YETO. Les couches amorphes sont stabilisées à 775°C (5 min) et étudiées sans traitement final. Les couches cristallisées sont stabilisées à 775°C (5 min) et traitées additionnellement pendant 20 min à 785°C. Deux séries d'échantillons ont été élaborées. Pour la première série, la concentration d'erbium est fixée à $2 \cdot 10^{20}$ ions/cm³ et la concentration d'ytterbium varie de $2 \cdot 10^{20}$ ions/cm³ à $2 \cdot 10^{21}$ ions/cm³. Pour la deuxième série, le rapport erbium/ytterbium est fixé à 1 et la concentration d'erbium (et donc d'ytterbium) vaut $1 \cdot 10^{21}$ ions/cm³ ou $2 \cdot 10^{21}$ ions/cm³. Le tableau V-3 résume l'ensemble des échantillons réalisés et fait la liaison entre les proportions et les concentrations des différents ions.

Tableau V-3 : Echantillons élaborés pour l'étude du codopage ytterbium.

	Proportions			Concentration d'erbium (ions/cm ³)	Concentration d'ytterbium (ions/cm ³)
	Er	Yb	Y		
Série 1	1		75	$2 \cdot 10^{20}$	
	1	1	74	$2 \cdot 10^{20}$	$2 \cdot 10^{20}$
	1	3	72	$2 \cdot 10^{20}$	$6 \cdot 10^{20}$
	1	5	70	$2 \cdot 10^{20}$	$1 \cdot 10^{21}$
	1	10	65	$2 \cdot 10^{20}$	$2 \cdot 10^{21}$
Série 2	5	5	66	$1 \cdot 10^{21}$	$1 \cdot 10^{21}$
	10	10	56	$2 \cdot 10^{21}$	$2 \cdot 10^{21}$

V-5.1 Spectres d'émission et intensité de luminescence

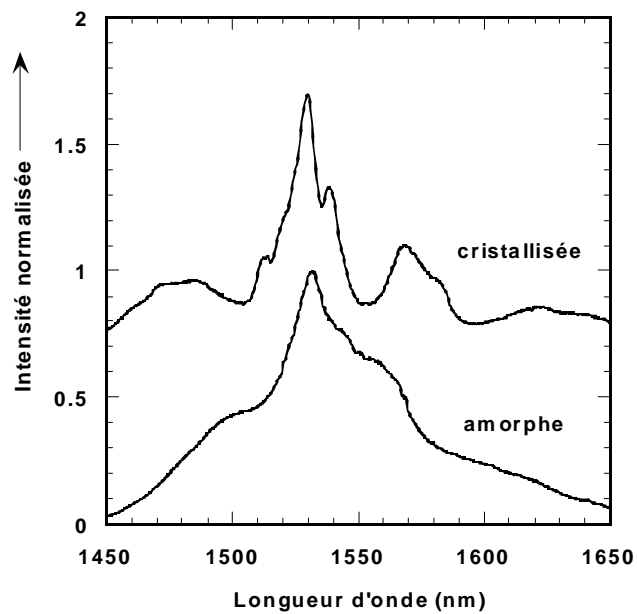


Figure V-16 : Spectres de photoluminescence infrarouge de couches 1Er-5Yb amorphe et cristallisée.

Les spectres d'émission normalisés de couches amorphes et cristallisées de composition 1Er-5Yb sont représentés sur la figure V-16. Ces spectres sont identiques aux spectres mesurés pour l'ensemble des couches YETO amorphes et cristallisées. La figure V-17 représente les intensités mesurées à 1530 nm pour les échantillons de la première série (concentration d'erbium fixée à $2 \cdot 10^{20}$ ions/cm³). Nous voyons que, dans le cas d'une couche amorphe et pour une concentration d'ions ytterbium de $1 \cdot 10^{21}$ ions/cm³ (composition 1Er-5Yb), l'émission est dix fois plus intense (la puissance mesurée est de 2,3 nW) que pour une couche ne contenant pas d'ions ytterbium. Par contre si cette concentration est doublée ($2 \cdot 10^{21}$ ions/cm³), l'intensité chute notablement. Les couches cristallisées suivent une tendance similaire tout en gardant des intensités d'émission beaucoup plus faibles que pour des couches amorphes, conformément à ce qui a été observé sur des couches YETO sans ytterbium. Pour les échantillons de la deuxième série (rapport Er/Yb égal à 1) l'intensité d'émission à 1530 nm, comparée à celle mesurée sur la couche de composition 1Er-5Yb, est environ deux fois (huit fois) plus faible dans le cas de couches amorphes et 2 fois (2,5 fois) plus faible dans le cas de couches cristallisées de composition 5Er-5Yb (10Er-10Yb).

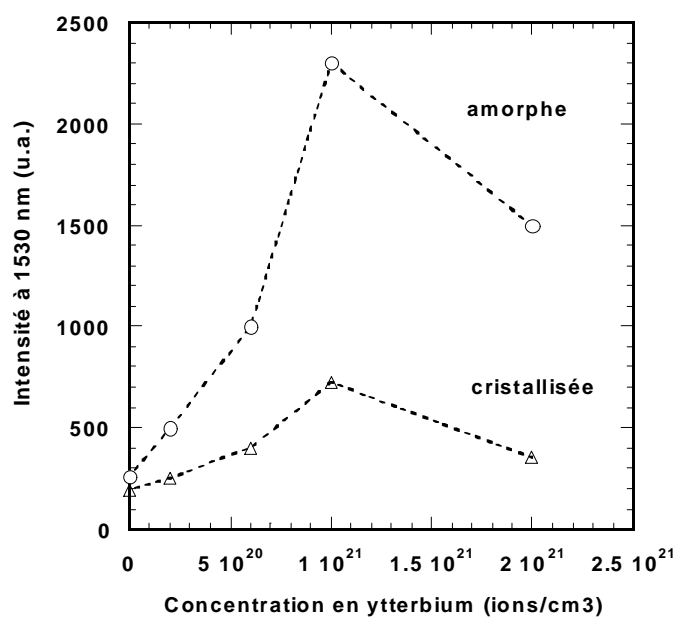


Figure V-17 : Intensité à 1530 nm de couches YETO codopées ytterbium, amorphes et cristallisées, en fonction de la concentration d'ytterbium. La concentration d'erbium est fixée à $2 \cdot 10^{20}$ ions/cm³.

V-5.2 Durée de vie

Nous avons également étudié l'influence des ions ytterbium sur la durée de vie du niveau métastable $^4I_{13/2}$ de l'erbium (niveau d'émission à 1530 nm). Les déclin de photoluminescence d'échantillons cristallisés de composition 1Er-5Yb, 1Er-10Yb, 5Er-5Yb et 10Er-10Yb sont représentés sur la figure V-18. Le déclin de l'échantillon 1Er-5Yb est proche d'un déclin mono-exponentiel, ce que nous observons également pour les échantillons 1Er-1Yb et 1Er-3Yb (non illustrés). En revanche, les déclin des échantillons 1Er-10Yb, 5Er-5Yb et 10Er-10Yb sont clairement non-exponentiels. Par ailleurs, comme nous l'avons observé pour les couches YETO, les déclin des échantillons amorphes des deux séries présentent une non-exponentialité faiblement marquée.

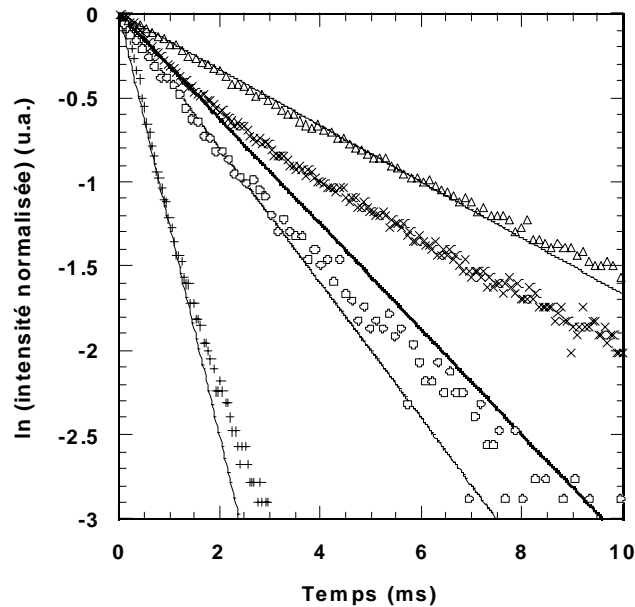


Figure V-18 : Courbes de déclin de photoluminescence de couches YETO cristallisées codopées ytterbium de composition 1Er-5Yb (\square), 1Er-10Yb (\times), 5Er-5Yb (\circ) et 10Er-10Yb ($+$). Les lignes continues correspondent à des déclin modélisés selon une loi mono-exponentielle.

Les durées de vie mesurées pour l'ensemble des échantillons sont présentées dans le tableau V-4. Dans les couches amorphes, la durée de vie reste autour de 1 ms pour tous les échantillons de la première série. Pour les échantillons de la deuxième série (5Er-5Yb et 10Er-10Yb), le déclin de photoluminescence est plus rapide que la résolution temporelle de notre banc de mesure, i.e. 0,2 ms. Dans les couches cristallisées de la première série, la durée de vie chute continûment de 7,2 ms à 4,0

ms à mesure que la concentration d'ytterbium augmente de $2 \cdot 10^{20}$ à $2 \cdot 10^{21}$ ions/cm³. Pour les échantillons de la deuxième série, les durées de vie sont de 2,5 et 0,8 ms pour les compositions respectives 5Er-5Yb et 10Er-10Yb.

Tableau V-4 : Durées de vie du niveau $^4I_{13/2}$ de l'erbium pour des échantillons YETO codopés ytterbium amorphes et cristallisés.

Proportions			Durée de vie (ms)	
Er	Yb	Y	amorphe	cristallisé
1		75	2,0	7,0
1	1	74	1,0	7,2
1	3	72	1,0	5,8
1	5	70	1,1	6,2
1	10	65	1,1	4,0
5	5	66	< 0,3 (*)	2,5
10	10	56	< 0,3 (*)	0,8

(*) durée de vie inférieure à la résolution de notre banc de mesure

V-5.3 Discussion

La forme des spectres des couches YETO amorphes et cristallisées contenant des ions ytterbium est identique à celle observée pour des couches YETO pures. L'ion ytterbium s'intègre donc parfaitement dans la phase pyrochlore. De plus, l'intensité de l'émission à 1530 nm est d'une manière générale plus grande que celle de couches YETO ne contenant pas d'ytterbium.

Des mesures d'intensité à 1530 nm ont été effectuées sur des échantillons de 2 mm de longueur afin de s'affranchir au mieux des problèmes de réabsorption des signaux d'émission et de réaliser des mesures comparables. Ainsi nous considérons en bonne approximation que le pompage de l'échantillon est homogène sur toute la longueur de l'échantillon. La figure V-17 montre qu'il existe une concentration optimale en ytterbium, ce qui définit une limite à l'amélioration que peut apporter cet élément. En effet, à partir d'une certaine concentration d'ions ytterbium, un processus concurrent

du transfert d'énergie simple de l'ytterbium vers l'erbium apparaît : le double transfert. Ce dernier consiste en un transfert d'énergie de deux ions ytterbium vers un ion erbium, conduisant à une émission par up-conversion sur laquelle nous reviendrons dans le paragraphe suivant. Suivant la concentration d'ions ytterbium, nous pouvons globalement nous trouver dans trois régimes. Le premier correspond à l'absence d'ions ytterbium. La section efficace d'excitation des ions erbium étant faible, l'émission infrarouge reste limitée. Le deuxième régime correspond à la présence d'ions ytterbium en concentration équivalente à celle de l'erbium et en présence d'une quantité d'erbium suffisamment faible. Le transfert d'énergie se fait principalement d'un ion ytterbium vers un ion erbium et l'intensité de l'émission infrarouge augmente du fait de la plus grande section efficace d'excitation de l'erbium en présence d'ytterbium. Le troisième régime apparaît lorsque la concentration d'ions ytterbium et/ou d'erbium est importante. Deux mécanismes de transfert d'énergie sont alors en compétition : transfert d'un ion ytterbium vers un ion erbium ou transfert de deux ions ytterbium vers un erbium. Le premier domine pour les faibles concentrations du troisième régime alors que le second est prépondérant pour les concentrations les plus fortes. En résumé, à mesure que la concentration d'ions ytterbium augmente, l'émission infrarouge augmente, atteint un optimum puis diminue. Les pertes par up-conversion sont susceptibles d'augmenter fortement avec la concentration d'ions ytterbium. Cependant, cette augmentation atteint une limite lorsque l'on se trouve dans le troisième régime correspondant aux fortes concentrations d'ions ytterbium et/ou d'ions erbium (voir §V-6). Il faut alors tenir compte des processus d'auto-extinction de concentration qui vont fortement réduire à la fois l'émission infrarouge et l'émission par up-conversion. Ce régime est illustré par les mesures effectuées sur les échantillons de la deuxième série. Pour une couche amorphe où la concentration en ions erbium et ytterbium est de $2 \cdot 10^{21}$ ions/cm³, l'intensité de l'émission infrarouge est quasiment un ordre de grandeur inférieure à celle mesurée pour la couche contenant $2 \cdot 10^{20}$ ions erbium/cm³ et $1 \cdot 10^{21}$ ions ytterbium/cm³.

Les mesures de durée de vie confortent cette analyse. La durée de vie des couches amorphes de la première série (~ 1 ms) est légèrement inférieure à celle des couches amorphes ne contenant pas d'ytterbium (~ 2 ms). De plus, les déclins sont non-exponentiels. Il existe donc sûrement des processus de transfert d'énergie (erbium vers erbium, erbium vers ytterbium, up-conversion) plus importants que dans les couches ne contenant pas d'ytterbium. Ceci est partiellement confirmé par les échantillons amorphes de la deuxième série. La durée de vie de l'échantillon cristallisé contenant des concentrations de $1 \cdot 10^{21}$ ions/cm³ d'erbium et d'ytterbium est inférieure à 0,2 ms alors qu'elle est de 0,5 ms pour un échantillon contenant $1 \cdot 10^{21}$ ions erbium par cm³ sans codopage ytterbium. Pour les échantillons cristallisés de la première série, la durée de vie chute continûment de 7,2 ms à 4,0 ms. Elle passe même à 2,5 ms puis 0,8 ms pour les compositions respectives 5Er-5Yb et 10Er-10Yb. Cette chute de la durée de vie s'accompagne d'une perte de la mono-exponentialité des déclins, ce qui corrobore l'hypothèse de transferts d'énergie néfastes à l'émission infrarouge.

Par ailleurs, nous observons que l'émission des couches amorphes est plus intense que celle des couches cristallisées, ce que nous avons déjà vu pour les couches YETO ne contenant pas d'ytterbium. La première explication de ce comportement vient sans doute de la diffusion aux joints de grains qui augmente les pertes par propagation dans la couche cristallisée. Une explication complémentaire nous est donnée par la mesure des spectres d'excitation. En effet, les mesures d'émission sont effectuées sous une excitation à 977 nm. Cette longueur d'onde correspond au maximum d'excitation observé pour des couches amorphes codopées ytterbium (figure V-15). L'excitation est donc plus efficace pour une couche amorphe que pour une couche cristallisée, pour laquelle le maximum d'excitation se situe à 970 nm.

V-6 Influence du codopage ytterbium sur les processus d'up-conversion

L'ytterbium est également utilisé pour favoriser les processus d'up-conversion intervenant pour certains ions de terre rare. L'intérêt d'un codopage ytterbium est d'obtenir une forte émission dans le visible par up-conversion en tirant profit de la grande section efficace d'absorption de l'ytterbium dans l'infrarouge. Par exemple, le couple erbium/ytterbium conduit, sous certaines conditions de concentration, à une émission verte très intense [Gua01, Hub97, Mit93, Mat02]. D'autres couples permettent également d'obtenir une émission visible par up-conversion. Par exemple sous excitation infrarouge, nous pouvons obtenir une émission bleu avec le couple thullium (Tm)/ytterbium (émission principale à 480 nm) [Thr94] et avec le couple praseodyme (Pr)/ytterbium (émission principale à 475 nm) [Loz98], ou encore une émission rouge avec le couple europium (Eu)/ytterbium (émission principale à 615 nm) [Mac00]. Dans ce qui suit, nous étudions l'émission par up-conversion des échantillons présentés au paragraphe précédent.

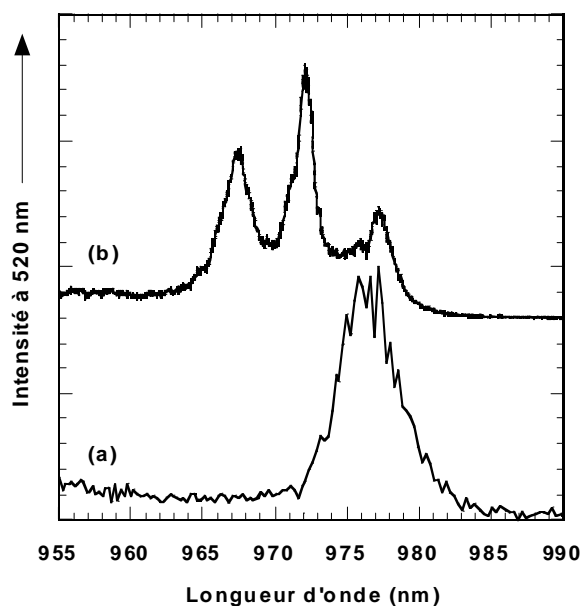


Figure V-19 : Spectre d'excitation à 520 nm de couches YETO codopées ytterbium de composition 1Er-3Yb (a) amorphe et (b) cristallisée.

La figure V-19 représente le spectre d'excitation correspondant à l'émission par up-conversion à 520 nm de couches YETO codopée ytterbium (1Er-3Yb), amorphes (stabilisée à 775°C sans traitement final) et cristallisées (traitement final à 785°C pendant 20 min). Ces mesures ont été réalisées au LPCML. Pour la couche amorphe, ce spectre consiste en une bande unique centrée autour de 977 nm, i.e. la longueur d'onde d'excitation utilisée pour la mesure d'émission. Le spectre de la couche cristallisée est différent. Comme nous l'avons déjà observé pour les spectres d'excitation infrarouge à 1530 nm, la bande observée pour la couche amorphe se scinde en trois pics distincts à 967, 972 et 977

nm dans le cas d'une couche cristallisée. Ces positions sont très proches de celles observées sur le spectre d'excitation infrarouge. De plus, nous observons un décalage du maximum d'excitation vers les plus courtes longueurs d'onde pour la couche cristallisée. Ce comportement est similaire à celui observé pour l'excitation infrarouge.

V-6.1 Spectres d'émission

Dans un premier temps, l'émission par up-conversion a été étudiée dans une plage correspondant aux longueurs d'onde visibles (450-850 nm). La figure V-20 représente les spectres mesurés sur les échantillons amorphes de compositions 1Er-5Yb, 1Er-10Yb et 10Er-10Yb. Nous remarquons la présence de deux lignes majeures autour de 525 et 545 nm, et d'une émission plus faible autour de 660 nm. La couche 1Er-5Yb présente une émission verte trois fois supérieure à la couche 1Er-10Yb, et sept fois supérieure à la couche 10Er-10Yb. L'ensemble des couches amorphes présentent des spectres identiques à ceux présentés sur la figure V-20, et le rapport d'intensité entre l'émission rouge et l'émission verte reste quasiment constant quelle que soit la composition de la couche.

Les spectres des couches cristallisées de composition 1Er-5Yb, 1Er-10Yb et 10Er-10Yb sont représentés sur la figure V-21. Nous voyons qu'à la différence des couches amorphes, le rapport d'intensité entre l'émission rouge et l'émission verte évolue. Par ailleurs, l'intensité de l'émission verte de l'échantillon 1Er-5Yb est deux fois plus grande que celle de l'échantillon 1Er-10Yb, et quarante fois plus grande que celle de l'échantillon 10Er-10Yb. En revanche, l'intensité d'émission rouge de l'échantillon 1Er-5Yb est deux fois plus faible que celle de l'échantillon 1Er-10Yb, et du même ordre de grandeur que celle de l'échantillon 10Er-10Yb. Pour ce dernier échantillon, nous observons une très faible émission autour de 800 nm que nous n'observons pour aucun autre échantillon. Pour résumer, la cristallisation des couches YETO codopées ytterbium se traduit par une forte sensibilité du rapport émission rouge/émission verte en liaison avec la teneur en erbium et en ytterbium, alors qu'aucune variation notable de ce rapport n'est observée pour les couches amorphes.

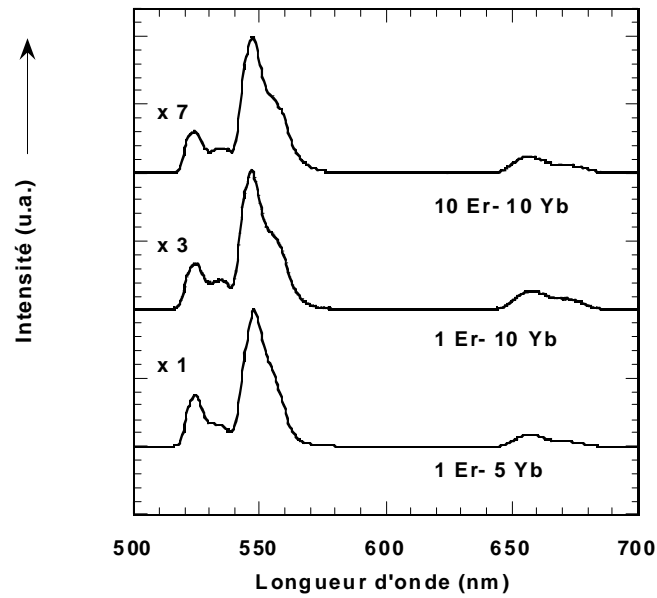


Figure V-20 : Spectres d'émission par up-conversion (excitation à 977 nm) de couches YETO amorphes codopées ytterbium de composition 1Er-5Yb, 1Er-10Yb et 10Er-10Yb.

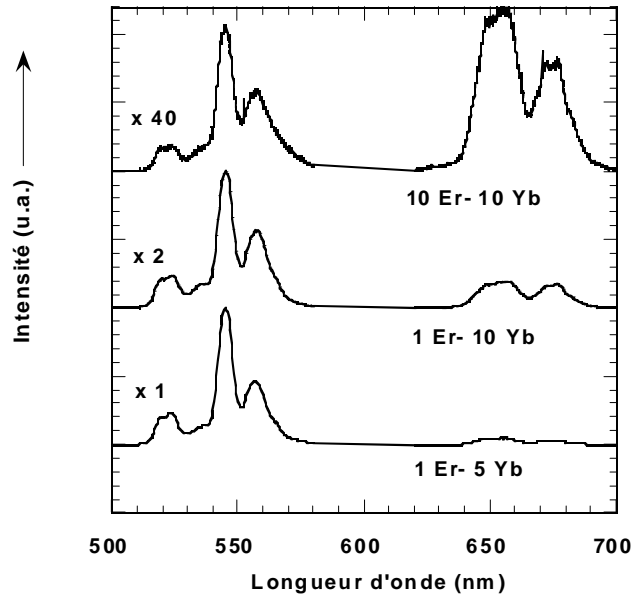


Figure V-21 : Spectres d'émission par up-conversion (excitation à 977 nm) de couches YETO cristallisées codopées ytterbium de composition 1Er-5Yb, 1Er-10Yb et 10Er-10Yb.

La figure V-22 présente des observations de surface, réalisées à l'aide d'une binoculaire équipée d'une caméra numérique sur des échantillons de quelques millimètres de long. Les zones blanches sur l'image correspondent à des photons venant du faisceau de pompe.

L'émission par up-conversion est clairement visible à l'œil nu. Elle se présente sous la forme d'une ligne de couleur verte pour l'échantillon amorphe 1Er-5Yb et jaune pour l'échantillon cristallisé 10Er-10Yb.

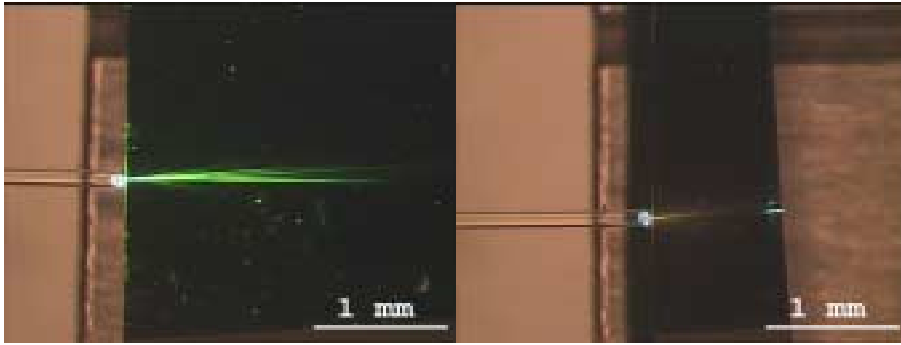


Figure V-22 : Observation d'une couche amorphe de composition 1Er-5Yb (image de gauche) et d'une couche cristallisée de composition 10Er-10Yb (image de droite) excitée à 977 nm. Le faisceau d'excitation est amené par la fibre visible sur la partie gauche de l'image et couplé dans la section de la couche mince.

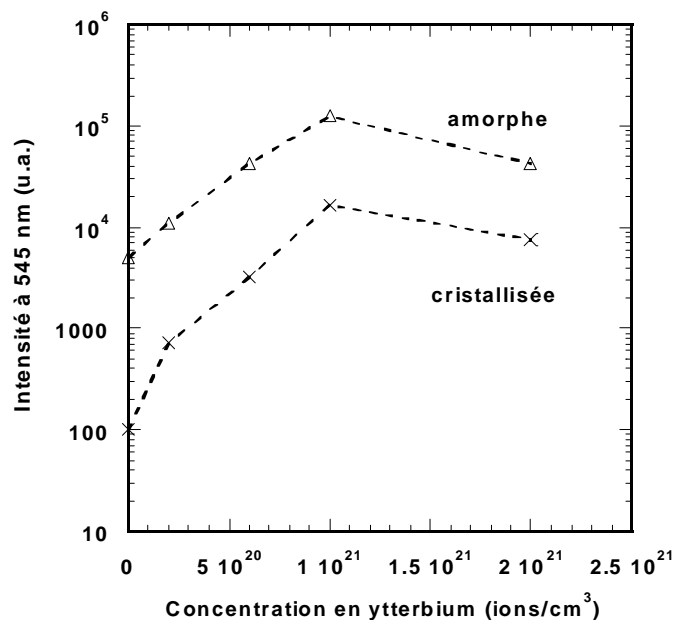


Figure V-23 : Evolution de l'intensité à 545 nm en fonction de la concentration en ions ytterbium pour des couches YETO amorphes et cristallisées dont la concentration en ions erbium est de $2 \cdot 10^{20}$ ions/cm³.

L'intensité de l'émission à 545 nm pour les échantillons amorphes et cristallisés de la première série ($2 \cdot 10^{20}$ ions erbium par cm^3) est représentée sur la figure V-23. Cette émission augmente notablement jusqu'à une concentration en ions ytterbium de $1,0 \cdot 10^{21}$ ions/ cm^3 (composition 1Er-5Yb), puis décroît pour de plus grandes concentrations. Pour les échantillons de la deuxième série (rapport Er/Yb égal à 1), l'intensité d'émission à 545 nm, comparée à celle mesurée sur la couche amorphe de composition 1Er-5Yb, est environ vingt fois (cent fois) plus faible dans de couches amorphes et cinq fois (deux cent fois) plus faible dans le cas de couches cristallisées de composition 5Er-5Yb (10Er-10Yb).

Nous avons également étudié les processus d'up-conversion donnant lieu à une émission à d'autres longueurs d'onde que le vert. La figure V-24 représente le spectre d'up-conversion dans la plage 360-440 nm (ultraviolet et violet) sous excitation à 977 nm de l'échantillon amorphe 1Er-5Yb qui présente l'émission à 545 nm la plus intense parmi l'ensemble des échantillons. Nous observons deux lignes d'émissions correspondant aux transitions $^4G_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (380 nm) et $^4G_{11/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$ (410 nm). Par rapport à l'émission verte à 545 nm, l'émission violette à 410 nm (380 nm) est cinquante fois (trois cent fois) plus faible. Pour les couches amorphes 1Er-10Yb, 5Er-5Yb et 10Er-10Yb, l'émission à 410 nm n'est que cinq fois moins intense que l'émission à 545 nm. Les autres échantillons amorphes et l'ensemble des échantillons cristallisés (listes dans le tableau V-4) présentent globalement le même rapport d'intensité entre l'émission à 410 nm et celle à 545 nm que l'échantillon amorphe de composition 1Er-5Yb.

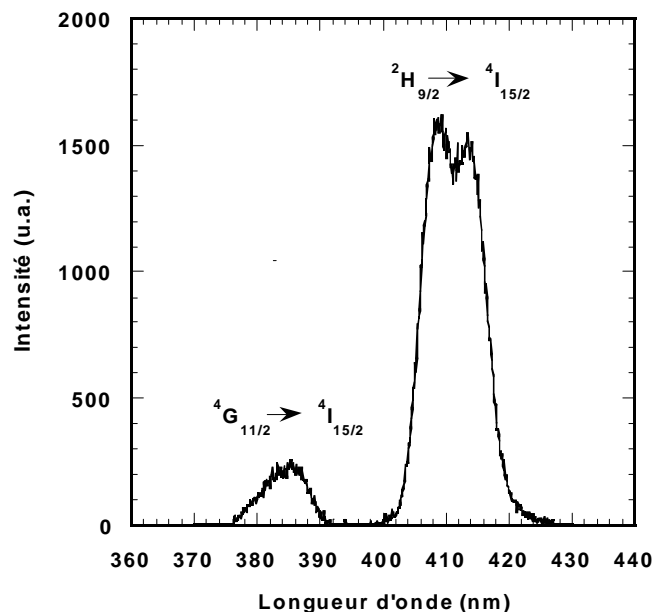


Figure V-24 : Spectres d'émission par up-conversion d'une couche YETO amorphe codopée ytterbium de composition 1Er-5Yb.

V-6.2 Discussion

L'origine des lignes d'émission observées dans le vert a déjà été expliquée au paragraphe V-4.2 dans le cas d'interaction erbium-erbium. Dans ce qui suit, nous étendons cette analyse à l'ensemble des lignes d'émission observées (ultraviolet, violet, vert, rouge) et proposons des mécanismes donnant lieu à ces transitions dans le cas plus général des transferts erbium-erbium et ytterbium-erbium.

Pour les composés contenant des ions ytterbium et erbium, le principal mécanisme d'up-conversion consiste en une addition de photons par transfert d'énergie (APTE, chapitre II) entre l'ion ytterbium et l'ion erbium, ce qui conduit à une émission visible/ultraviolet (figure V-25). Ce processus se déroule de la façon suivante : (1) tout d'abord l'ion erbium est excité au niveau $^4I_{11/2}$ par transfert d'énergie d'un ion ytterbium excité vers l'ion erbium ; (2) un deuxième transfert d'énergie s'effectue d'un ion ytterbium excité vers l'ion erbium qui se retrouve alors excité au niveau $^4F_{7/2}$. Il peut alors se relaxer non-radiativement aux niveaux $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$ ou encore $^4I_{9/2}$, puis émettre des photons par relaxation radiative au niveau $^4I_{15/2}$ à de longueurs d'ondes respectives de 525, 545, 660 et 810 nm. Il est également possible qu'un troisième transfert d'énergie s'opère lorsque l'ion erbium se trouve dans les états $^2H_{11/2}$ ou $^4S_{3/2}$ (3). Il se retrouve alors excité dans l'état $^4G_{7/2}$, puis se relaxe non-radiativement aux niveaux $^4G_{11/2}$ ($^2H_{9/2}$) d'où il peut émettre des photons autour de 380 (410 nm) en se relaxant au niveau fondamental.

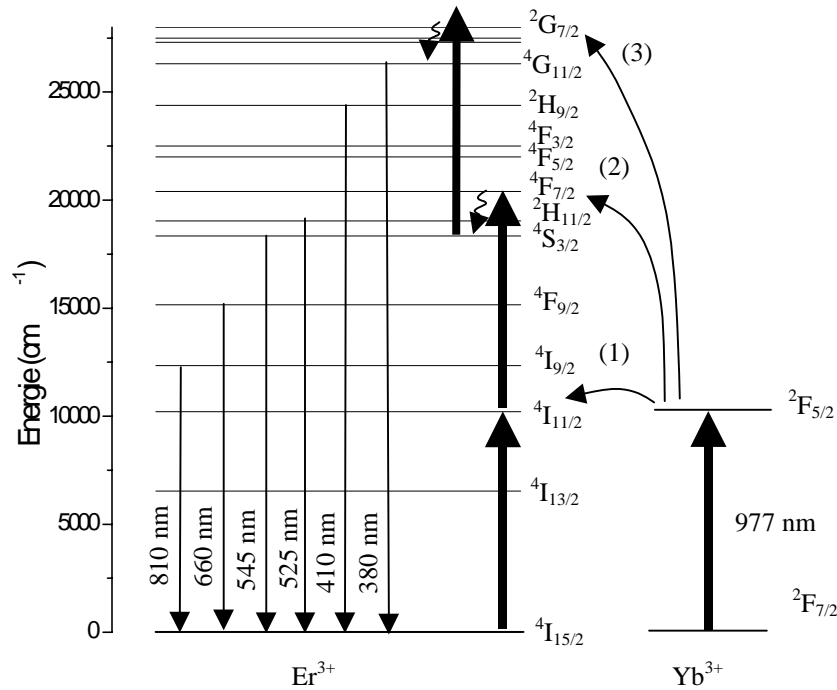
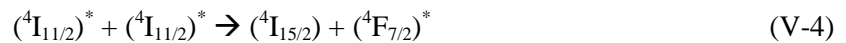
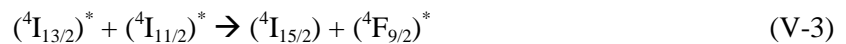
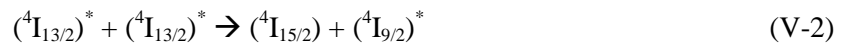


Figure V-25 : Processus d'up-conversion par addition de photons par transfert d'énergie

Les autres mécanismes d'up-conversion diffèrent uniquement dans le mécanisme d'excitation. L'absorption de l'erbium dans un état excité est un de ces mécanismes. L'ion erbium est excité au niveau $^4I_{11/2}$ par l'absorption d'un premier photon à 977 nm, puis il absorbe un second photon et se retrouve excité au niveau $^4F_{7/2}$. Il existe également d'autres processus coopératifs qui impliquent des transferts d'énergie résonants entre ions erbium. Quelques transferts résonants possibles sont illustrés ci-dessous (les ions erbium sont décrits par le niveau dans lequel se trouve leur électron périphérique, une étoile signifie que l'ion est dans un état excité):



Le transfert (V-2) peut donner lieu à une émission d'up-conversion à 810 nm, le transfert (V-3) à une émission d'up-conversion à 660 ou 810 nm, et le transfert (V-4) à une émission à 525, 545, 660 ou encore 810 nm. Au regard des mesures expérimentales dont nous disposons, il nous est impossible de déterminer la part relative de ces différents mécanismes dans l'évolution de l'up-conversion de nos échantillons.

L'intensité de l'émission verte des différents échantillons, amorphes ou cristallisés, suit un comportement similaire à celui observé dans le cas de l'émission infrarouge. Dans un premier temps, l'intensité augmente pour une concentration croissante en ions ytterbium. Puis au-delà d'une concentration seuil, elle diminue car l'émission verte rentre en concurrence avec des mécanismes d'auto-extinction. De manière générale, nous constatons qu'à composition équivalente, les couches amorphes présentent une émission d'up-conversion environ dix fois plus intense que les couches cristallisées. Si cela était dû à une plus faible interaction par transfert d'énergie entre ions ytterbium et ions erbium, nous devrions observer un maximum d'émission à plus haute concentration pour les couches cristallisées. Or aux fortes concentrations, l'intensité des couches cristallisées diminue et reste toujours inférieure à celles des couches amorphes. Cette plus faible intensité est tout d'abord liée à l'importance des pertes par propagation du faisceau d'excitation et du signal émis dans le cas de couches cristallisées. La seconde raison est liée à la longueur d'onde d'excitation utilisée (977 nm), qui est plus favorable à l'émission des couches amorphes que celle des couches cristallisées, comme le montrent les spectres d'excitation (figure V-19).

Par ailleurs, nous avons montré que les couches cristallisées fortement dopées se comportent différemment des couches amorphes. Cette différence est très prononcée pour la couche cristallisée de composition 10Er-10Yb, correspondant conjointement à une forte concentration en erbium et en ytterbium. L'intensité d'émission à 525 et 545 nm diminue fortement lorsqu'on augmente le dopage en erbium et en ytterbium, alors que l'intensité d'émission à 660 nm reste équivalente à celle de l'échantillon dont l'émission verte est la plus intense (couche amorphe 1Er-5Yb). Ce changement s'accompagne d'une faible émission autour de 800 nm (pour la couche cristallisée de composition 10Er-10Yb). Pour les couches amorphes, nous n'observons pas ces phénomènes. Le fait que l'émission rouge ne diminue pas signifie que le pompage reste aussi efficace quels que soient les taux de dopage. La diminution de l'émission à 525 et 545 nm suggère donc que les électrons présents sur les niveaux d'émission du vert se désexcitent majoritairement par un processus non-radiatif qui semble avoir une probabilité plus grande que l'émission radiative.

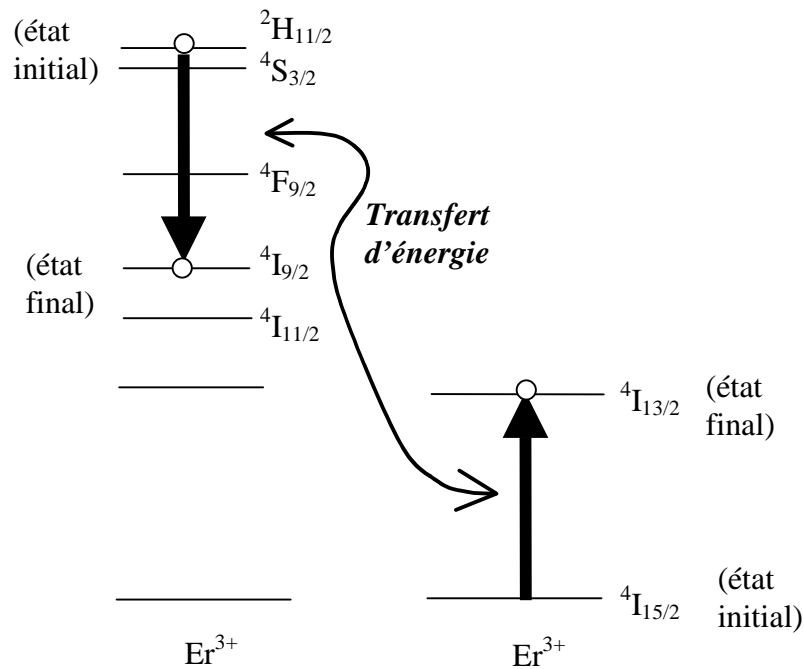


Figure V-26 : Transfert d'énergie résonant entre deux ions erbium.

Ce comportement a été observé dans des nanocristaux d'yttria codopée Er^{3+} et Yb^{3+} (composition 79 Y-20 Yb-1 Er) [Mat02] et dans des nanocristaux de ZrO_2 dopé Er^{3+} (1 at.%) [Pat02]. Dans ces études, un transfert d'énergie résonant entre deux ions erbium a été proposé en tenant compte du fait que les transitions $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ et $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ sont énergétiquement très proches de la transition $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$. Le transfert d'énergie par résonance entre un ion excité dans l'état $^2\text{H}_{11/2}$ ou $^4\text{S}_{3/2}$ et un ion dans l'état $^4\text{I}_{15/2}$ peut donc théoriquement avoir lieu (figure V-26). Ce transfert se produit plus probablement à forte concentration en erbium. Par ailleurs, ce mécanisme ne modifie pas la population du niveau $^4\text{F}_{9/2}$, ce que nous observons expérimentalement puisque l'intensité de l'émission rouge n'est pas modifiée. De plus, il contribue au peuplement du niveau $^4\text{I}_{9/2}$ à partir duquel il peut y avoir émission autour de 800 nm, ce que nous observons uniquement pour la couche cristallisée la plus fortement dopée.

Enfin, une dernière constatation renforce l'hypothèse de ce transfert d'énergie résonant. Le rapport d'intensité entre l'émission à 410 nm et celle à 545 nm présente un comportement différent pour la composition 10Er-10Yb, selon que la couche est amorphe ou cristallisée. Pour la couche amorphe où le rapport d'émission rouge/vert ne dépend pas du taux de dopage, nous voyons une augmentation relative de la composante à 410 nm. Pour la couche cristallisée, cette augmentation n'est pas observée. L'émission à 410 nm implique un processus de transfert d'énergie dit « à trois photons ». Il est donc plus probable aux fortes concentrations. Par ailleurs, les mécanismes de type APTE (transfert de 3 Yb^{3+} vers 1 Er^{3+}) ou d'absorption dans l'état excité seront d'autant plus efficace

que les électrons présents sur les niveaux $^2H_{1/2}$ ou $^4S_{3/2}$ ne se désexcitent pas trop rapidement (figure V-25). L'effet de résonance décrit ci-dessus a pour conséquence de réduire sensiblement la durée de vie de ces niveaux. Ainsi, les mécanismes de type APTE ou absorption dans l'état excité sont moins probables et l'émission autour de 380 et 410 nm reste faible.

Si ce mécanisme de résonance semble favorisé par de fortes concentrations de dopants, il est cependant plus difficile d'expliquer pourquoi il ne se produit que dans des couches cristallisées. A priori, on peut penser que l'écartement des sous-niveaux Stark est plus prononcé dans un composé cristallisé, ce qui induit une possibilité de résonance sur une plage énergétique plus importante. Cette hypothèse nécessite d'être confirmée par d'autres mesures.

V-7 Dopage multiple

Dans cette étude, nous avons étendu notre approche de solution solide à d'autres ions de terre rare afin d'évaluer la possibilité d'intégrer dans un même composé plusieurs ions actifs émettant à des longueurs d'onde différentes.

V-7.1 Couches minces de $(Y, Nd, Er)_2Ti_2O_7$

Une couche amorphe contenant à la fois des ions néodyme (Nd^{3+}) et erbium a été élaborée. La composition de cette couche est 1Nd-1Er-74Y.

Sous excitation à 977 nm, la couche présente un spectre d'émission typique de l'erbium d'une couche YETO amorphe. L'émission à 1530 nm est aussi intense que celle de la couche amorphe 1Er-75Y. En revanche la durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ n'est que de 0,6 ms et le déclin est non-exponentiel ($\tau = 2$ ms pour la composition 1Er-75Y). Il existe donc probablement une interaction entre le néodyme et l'erbium. Les transitions $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (6500 cm^{-1}) de l'erbium et $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (6250 cm^{-1}) du néodyme sont très proches énergétiquement, le niveau $^4I_{9/2}$ étant le niveau fondamental du néodyme. Un transfert d'énergie d'un ion erbium excité au niveau $^4I_{13/2}$ vers un ion néodyme dans son état fondamental est donc possible, ce dernier se retrouvant ainsi excité au niveau $^4I_{15/2}$.

Nous avons également excité cet échantillon en focalisant un faisceau à 810 nm de faible intensité ($100\ \mu\text{W}$) sur la surface de la couche, et mesuré la photoluminescence émise au-dessus de la zone d'excitation à l'aide d'une fibre multimode reliée à un analyseur de spectre. Le spectre d'émission obtenu est représenté sur la figure V-27. L'émission observée autour de 1075 nm correspond à la transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ du néodyme. Nous n'avons par contre observé aucune émission provenant des ions erbium alors que ceux-ci peuvent théoriquement être excités à 810 nm. Ce résultat suggère que l'intensité du faisceau d'excitation est trop faible pour que l'on puisse observer l'émission de l'erbium.

Le fait que nous puissions observer à la fois l'émission du néodyme et celle de l'erbium dans un même composé montre la grande souplesse de notre approche solution solide. Cependant, les interactions entre les différents ions actifs doivent être prises en compte. Par ailleurs, l'excitation d'une couche codopée Er-Nd nécessite deux faisceaux de pompe différents, ce qui suivant l'utilisation peut être un avantage ou un inconvénient.

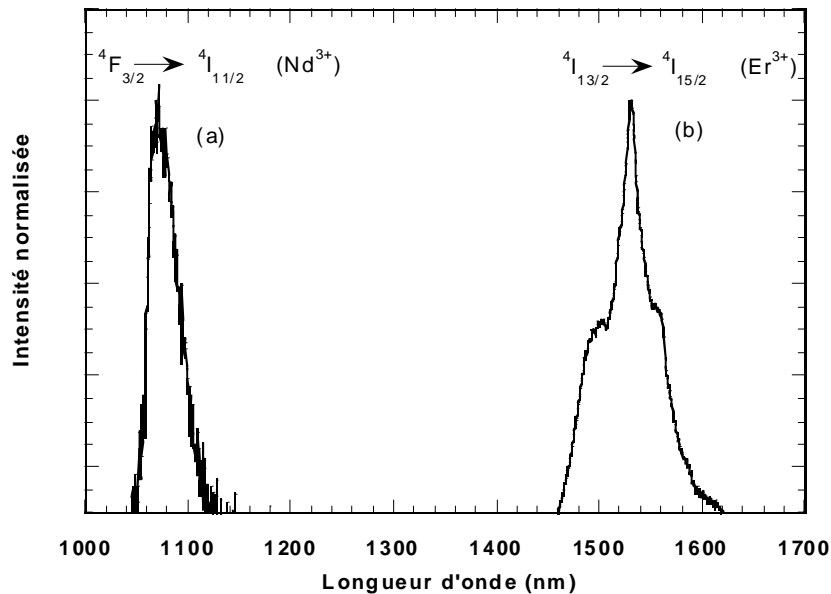


Figure V-27 : Spectres d'émission d'une couche YETO amorphe codopée néodyme de composition 1Nd-1Er-74Y sous excitation à 810 nm (a) et 977 nm (b).

V-7.2 Couches minces de (Y, Er, Tm, Yb)₂Ti₂O₇

Nous avons étudié la possibilité d'obtenir une émission bleu par up-conversion en excitant à 977 nm une couche amorphe dopée thulium (Tm³⁺) et codopée ytterbium. La composition erbium-ytterbium donnant l'émission par up-conversion la plus intense étant 1Er-5Yb, nous avons donc choisi une composition similaire (1Tm-5Yb) pour étudier cette émission bleue.

Le spectre d'émission de cette couche est représenté sur la figure V-28. Nous observons trois lignes d'émission principales à 490, 650 et 800 nm correspondant aux transitions respectives $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ et $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ du thulium (voir figure V-29). L'intensité de l'émission bleu (490 nm) est environ deux fois plus faible que celle de l'émission verte de la couche 1Er-5Yb mesurée dans les mêmes conditions.

En présence d'ytterbium, le processus d'excitation du thulium ressemble beaucoup à celui présenté pour le couple erbium-ytterbium (figure V-29). Tout d'abord (1), l'ion thulium est excité au niveau 3H_5 par transfert d'énergie provenant d'un ion ytterbium excité. Ce transfert est sans doute assisté par phonons étant donné l'écart énergétique notable entre le niveau $^2F_{5/2}$ de l'ytterbium et le niveau 3H_5 du thulium. L'ion thulium se relaxe ensuite au niveau 3F_4 par un processus non-radiatif. Un deuxième transfert d'énergie s'opère alors d'un ion ytterbium vers l'ion thulium (2), lequel se retrouve excité au niveau 3F_2 et se relaxe non-radiativement au niveau 3H_4 . Un troisième transfert

d'énergie (sans doute aussi assisté par phonon) s'opère alors d'un ion ytterbium vers l'ion thullium, qui se retrouve excité au niveau 1G_4 . Il peut alors émettre des photons autour de 490, 650 et 800 nm, ce qui correspond respectivement aux transitions radiatives du niveau 1G_4 vers les niveaux 3H_6 , 3F_4 et 3H_5 [Thr94].

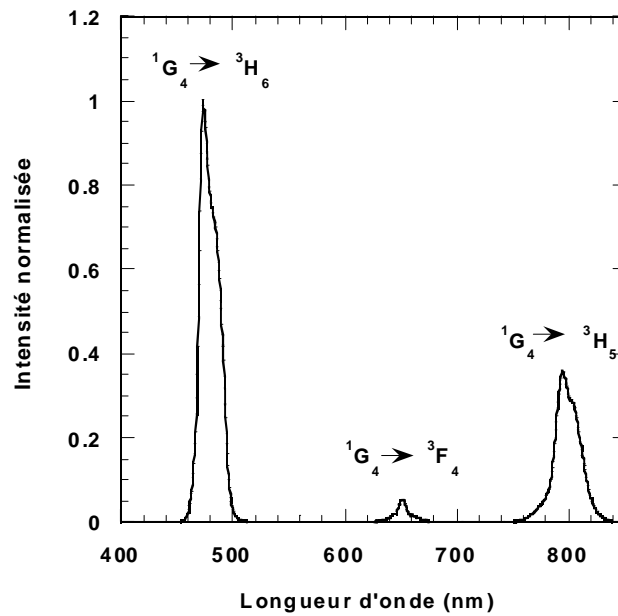


Figure V-28 : Spectres d'émission par up-conversion d'une couche amorphe de composition 1Tm-5Yb-70Y sous excitation à 977nm.

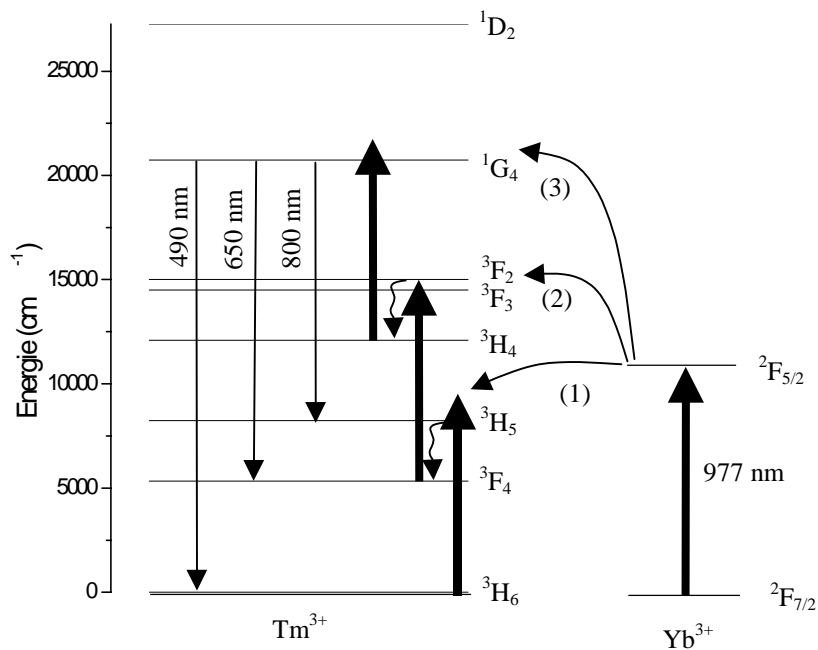


Figure V-29 : Processus d'up-conversion par addition de photons par transfert d'énergie entre l'ytterbium et le thullium d'après [Hub97].

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, nous pouvons exciter l'erbium à 977 nm et obtenir une émission verte et rouge. Nous venons de montrer qu'il est possible d'exciter indirectement le thullium à 977 nm et d'obtenir une émission bleue (490 nm) et rouge (650 nm). Nous avons donc élaboré une couche amorphe contenant des ions erbium, thullium et ytterbium afin d'étudier la possibilité d'obtenir une émission dans les trois couleurs fondamentales bleu, vert et rouge, à l'aide d'une seule longueur d'onde d'excitation. La composition de la couche est 0,5Er-0,5Tm-5Yb-70Y.

Le spectre d'émission par up-conversion de cet échantillon sous excitation à 977 nm est présenté sur la figure V-30. Nous observons simultanément les lignes d'émission à 490 et 650 nm du thullium, et à 525, 545 et 660 nm de l'erbium. Nous voyons que l'intensité de l'émission bleue est plus forte que la verte. Il s'agit donc d'une tendance inverse à ce qui a été observée en comparant l'intensité de couches de composition 1Er-5Yb et 1Tm-5Yb. Par ailleurs, la durée de vie du niveau métastable $^4I_{13/2}$ de l'erbium n'est que de 0,65 ms et le déclin de photoluminescence est non-exponentiel, ce qui traduit sans doute une interaction forte entre les transitions de l'erbium et du thullium.

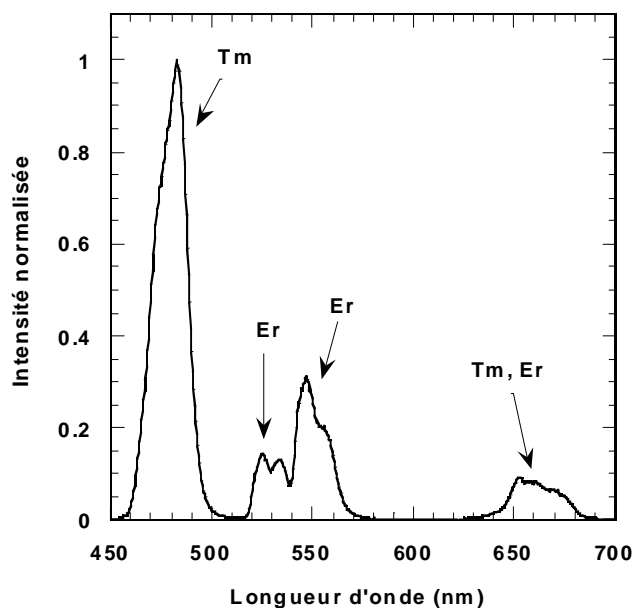


Figure V-30 : Spectres d'émission par up-conversion d'une couche amorphe de composition 0,5Er-0,5Tm-5Yb-70Y sous excitation à 977nm.

La figure V-31 présente des images réalisées dans les mêmes conditions que celles présentées sur la figure V-22. L'émission par up-conversion est clairement visible à l'œil nu. Elle se présente sous la forme d'une ligne de couleur bleu pour l'échantillon 1Tm-5Yb-70Y (image de gauche), et d'une ligne bleue blanchâtre pour l'échantillon 0,5Er-0,5Tm-5Yb-70Y (image de droite). Nous sommes donc proches d'une émission blanche obtenue par combinaison de trois couleurs fondamentales à partir d'une excitation monochromatique à 977 nm. Notons que l'échantillon étudié était une couche amorphe. Or nous avons vu dans le cas d'un dopage erbium que l'état amorphe

privilégie une émission verte plutôt qu'une émission rouge. Ces résultats suggèrent donc qu'une émission blanche de grande pureté pourrait être obtenue à partir de couches cristallisées en réajustant le taux de dopage en erbium et thullium, i.e. en réajustant l'intensité d'émission dans les trois couleurs fondamentales.



Figure V-31 : Observation d'une couche amorphe de composition 1Tm-5Yb-70Y (image de gauche) et d'une couche amorphe de composition 0,5Er-0,5Tm-5Yb-70Y (image de droite) excitée à 977 nm. Le faisceau d'excitation est amené par la fibre visible sur la partie gauche de l'image et couplé dans la couche mince.

V-7.3 Conclusion

Nous avons montré qu'il est possible de réaliser un codopage multiple en terre rare de nos couches de titanate et d'obtenir une émission intense à différentes longueurs d'onde. Ceci montre la souplesse de l'approche solution solide. Par ailleurs, nous avons mis en évidence des processus d'up-conversion permettant d'obtenir une émission dans les trois couleurs fondamentales, ce qui pourrait présenter un intérêt pour des applications dans des dispositifs intégrés d'affichage ou d'éclairage.

Chapitre VI

Dispositifs élémentaires

VI-1 Guides d'ondes canaux

La fabrication de guides d'ondes peut se faire sous des formes diverses et nécessite plusieurs étapes technologiques. Pour réaliser des guides optiques confinés, il est nécessaire de créer des différences d'indice effectif entre différentes zones dans la direction latérale, afin de contraindre le champ électromagnétique à se propager dans un volume fixé. Cette différence d'indice peut être réalisée par un saut d'indice entre zones, ou par une transition continue d'un indice à un autre. Une gravure directe de la couche mince permet d'obtenir un saut d'indice effectif et conduit ainsi au confinement latéral (Figure VI-1). Cependant, elle induit en général de fortes pertes par diffusion causées par la rugosité des flancs. On peut réduire ces pertes en réalisant un reflux thermique qui adoucit les bords du guide [Sym97]. Une autre solution consiste à déposer une couche sur la couche active et à la graver [For99, Ori99, Yan97]. On appelle cette géométrie "guides chargés" (figure VI-1). Dans ce cas, la qualité de la gravure influe peu sur les pertes (seule une petite partie du champ "voit" le ruban). Des guides $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sol-gel dopés erbium réalisés par cette approche présentent des pertes inférieure à 0,8 dB/cm [Yea99]. La technique d'échange d'ions peut également être utilisée pour réaliser le confinement latéral. Cette technologie est bien établie dans le domaine de l'optique intégrée sur verre. Des guides canaux ont été obtenus dans des couches sol-gel à base de GeO_2 dopés erbium par échange Na^+/K^+ et Na^+/Ag^+ [Fic00a]. Dans les matrices hybrides organiques/inorganiques, l'indice de réfraction peut être modifié localement par exposition UV. Ainsi des guides peuvent être obtenus par simple exposition UV à travers un masque. Un traitement thermique final stabilise ensuite la couche. Plusieurs études montrent que ce procédé permet d'obtenir des guides à faibles pertes par propagation [Cou97][Por98]. Dans cette étude, nous avons évalué la possibilité de fabriquer des guides canaux à partir de couches YETO.

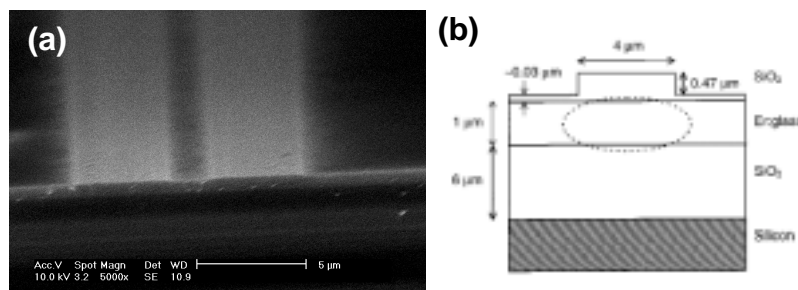


Figure VI-1 : (a) Guides gravés par RIE d'après [Jen00]; (b) Schéma d'un guide chargé d'après [Yan97].

VI-1.1 Modélisation

Guidage planaire

Nous considérons tout d'abord une couche mince YETO d'épaisseur e et d'indice de réfraction n déposée sur un substrat de silice d'indice $n = 1,45$, avec un superstrat constitué d'air. Nous pouvons déterminer à l'aide de l'équation (II-53) le nombre de modes supportés par la structure en fonction de la longueur d'onde λ , de l'épaisseur e et de l'indice n de la couche YETO. Comme nous l'avons vu dans la chapitre IV-2, l'indice moyen d'une couche YETO amorphe est de 2,05 et celui d'une couche cristallisée de 2,15. Deux longueurs d'onde nous intéressent particulièrement : 980 nm (pompage de l'erbium) et 1530 nm (émission infrarouge de l'erbium). La résolution de l'équation de dispersion nous permet de déterminer le nombre de modes en fonction de l'épaisseur e de la couche YETO et d'évaluer les indices effectifs associés (voir chapitre II-3). La figure VI-2 représente l'indice effectif associé aux modes TE à 980 et 1530 nm. Nous voyons que pour obtenir un bon confinement du champ électromagnétique dans la couche à ces deux longueurs d'onde tout en gardant un guidage monomode, une épaisseur de 200 à 350 nm semble appropriée. L'épaisseur de la couche active YETO dans nos guides d'ondes a donc été fixée à 300 nm.

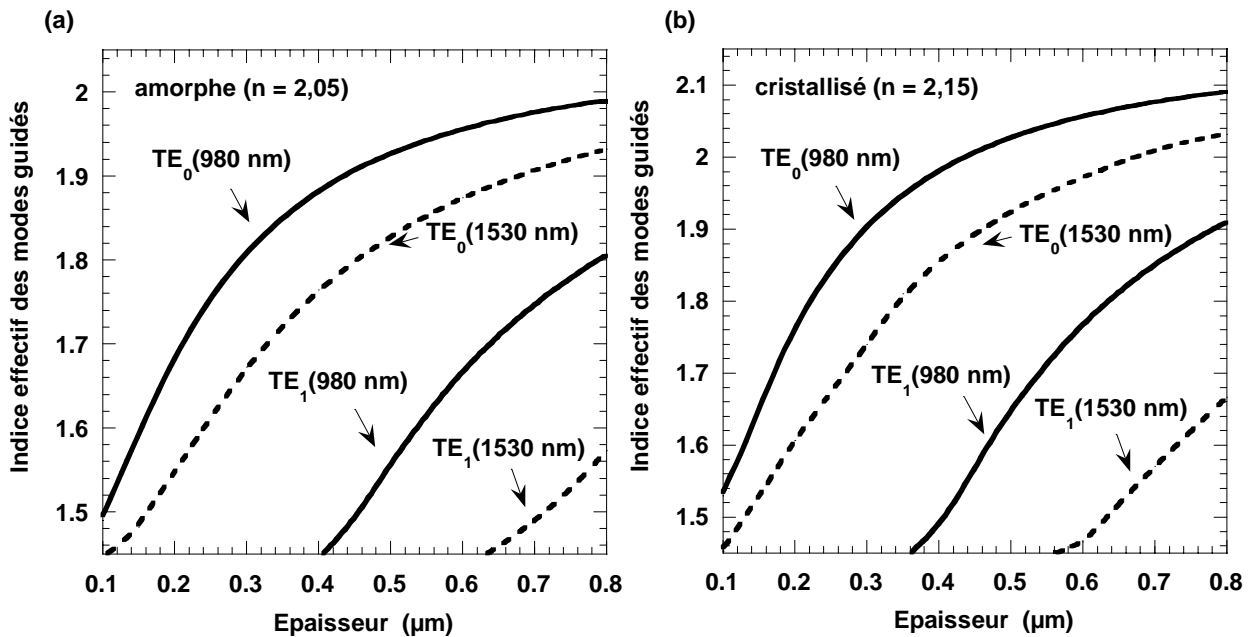


Figure VI-2 : Indices effectifs associés aux modes de guidage planaire en fonction de l'épaisseur de la couche YETO dans les cas : (a) $n = 2,05$ (amorphe) ; (b) $n = 2,15$ (cristallisée).

Il nous faut désormais définir la largeur des guides d'ondes et la géométrie du guide confiné. Nous avons choisi deux structures particulièrement bien adaptées à notre couche YETO représentées en coupe sur la figure VI-3 : les guides chargés et les guides inversés. Ces deux types de structures sont fondées sur la gravure de la silice (superstrat ou substrat) et permettent d'éviter la gravure directe

de la couche YETO. Une gravure directe aurait nécessité la mise au point d'un processus de gravure (sèche ou humide) pour un composé sur lequel aucune étude de ce type n'a été réalisée jusqu'à présent. A contrario, la gravure de la silice est très bien maîtrisée et permet ainsi d'obtenir rapidement des guides d'ondes. Par ailleurs, comme nous le soulignons dans l'introduction, une gravure directe de la couche conduit en général à de fortes pertes par diffusion, ce qui peut être évité par une gravure indirecte.

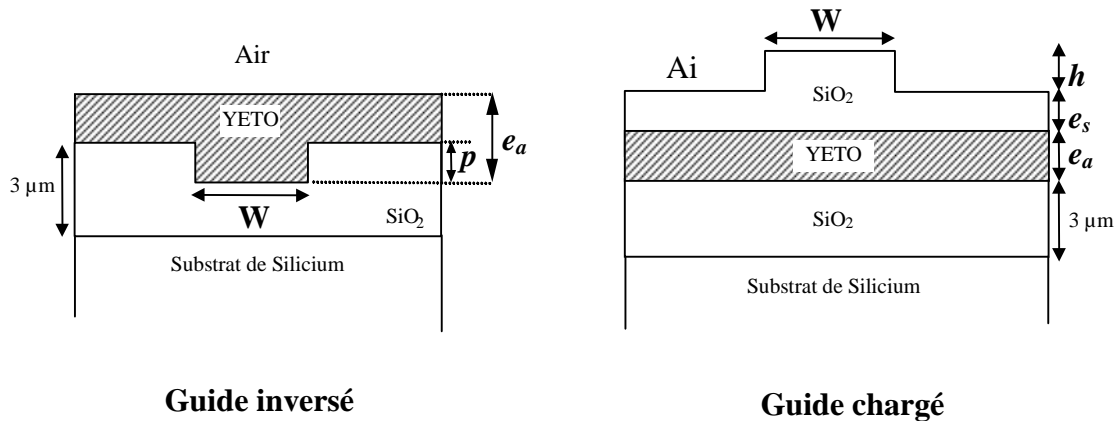


Figure VI-3 : Géométrie des échantillons élaborés.

Divers paramètres sont introduits sur la figure VI-3 : W est la largeur du guide, e_a l'épaisseur de la couche active dans le guide, p la profondeur du trait pour les guides inversés, e_s et h respectivement l'épaisseur et la hauteur de la marche de silice pour les guides chargés. Nous avons utilisés le solveur de mode 2D *Photonic 1.4* réalisé par M. Guntau [Gun94] pour déterminer les modes de propagation dans ces deux guides suivant leur largeur W .

Guides inversés

L'épaisseur e_a a été fixée à $0,3 \mu\text{m}$ et la profondeur de gravure p à $0,1 \mu\text{m}$. Cette profondeur devrait permettre un bon confinement du champ dans la direction latérale. En effet d'après la figure VI-2a la différence d'indice effectif entre une couche YETO d'épaisseur $0,2 \mu\text{m}$ (épaisseur hors zone gravée) et une couche d'épaisseur $0,3 \mu\text{m}$ (au niveau de la zone gravée) est $\Delta n_{eff} = 0,13$. Ces deux épaisseurs correspondent à ce que le champ "voit" dans le guide et en dehors. La propagation dans la structure a été étudiée pour des largeurs de guide W allant de $0,5 \mu\text{m}$ à $5 \mu\text{m}$. Les profils de l'intensité des modes TE sont donnés sur la figure VI-4 pour un guide de largeur $1 \mu\text{m}$ et un guide de largeur $5 \mu\text{m}$ (couches YETO amorphes ; $n = 2,05$). Nous remarquons que pour des largeurs inférieures ou égales à $1 \mu\text{m}$, le guidage des champs à 980 nm et 1530 nm est monomode. L'idéal serait donc de réaliser la structure "guide inversé" avec des largeurs de guide de $1 \mu\text{m}$. Par ailleurs, le mode TE_0 est beaucoup moins confiné pour une largeur de guide $W = 1 \mu\text{m}$ que pour $W = 5 \mu\text{m}$. Ceci n'est pas étonnant puisque le guide de $1 \mu\text{m}$ étant monomode, l'indice effectif correspondant au mode TE_0 est

nécessairement plus faible que celui du mode TE_0 des guides multimodes de $5 \mu\text{m}$. Pour les couches cristallisées, les résultats sont similaires.

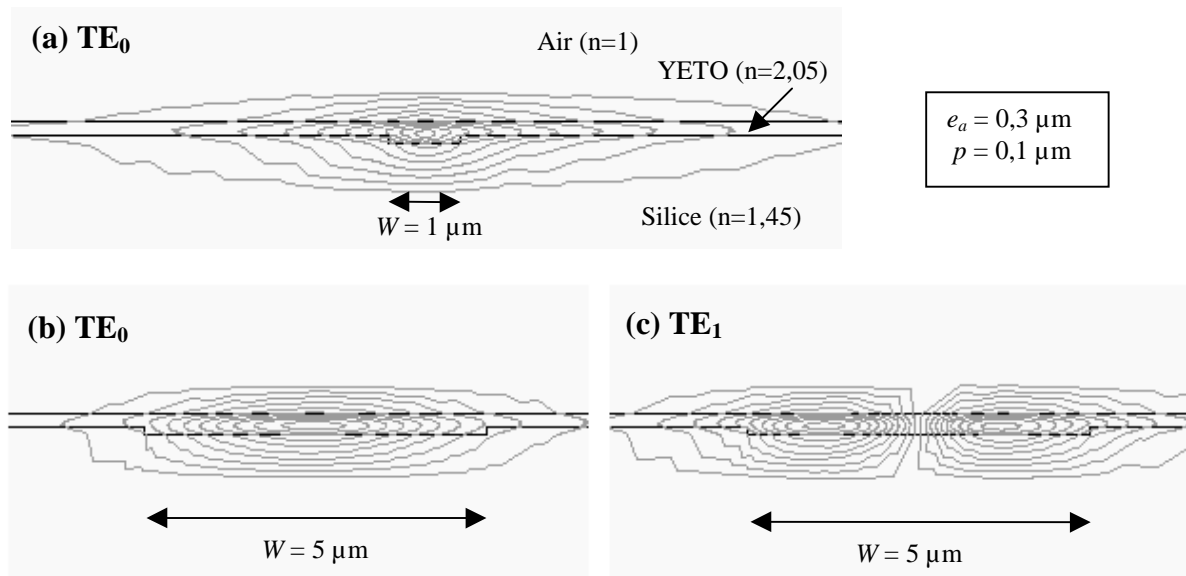


Figure VI-4 : Profils d'intensité à 1530 nm des modes du champ électrique dans les guides inversés avec $W = 1$ et $5 \mu\text{m}$. La différence entre chaque ligne isointensité est de 10% .

Guides chargés

La valeur de h (voir figure VI-3) a été fixée à $0,15 \mu\text{m}$ et la valeur e_s à $0,05 \mu\text{m}$. Ce choix conduit à une différence d'indice effectif entre le guide et les zones adjacentes de $\Delta n_{eff} = 0,0093$. Ces valeurs permettent d'obtenir une différence d'indice effectif suffisante pour avoir un guidage confiné avec des largeurs de guide raisonnables ($1 < W < 10 \mu\text{m}$). Le guidage dans cette structure est monomode pour des largeurs d'environ $1 \mu\text{m}$. Pour des largeurs de $4 \sim 5 \mu\text{m}$, il est fortement multimode. Les profils d'intensité des modes TE sont donnés sur la figure VI-5 pour un guide de largeur $1 \mu\text{m}$ et un guide de largeur $5 \mu\text{m}$. En comparant ces profils avec ceux présentées sur la figure VI-4, nous observons que cette structure confine moins bien le champ électromagnétique dans le guide que la structure "guide inversé". Ceci s'explique par le fait que la différence d'indice effectif entre le guide et les zones adjacentes est plus grande pour le guide inversé que pour le guide chargé.

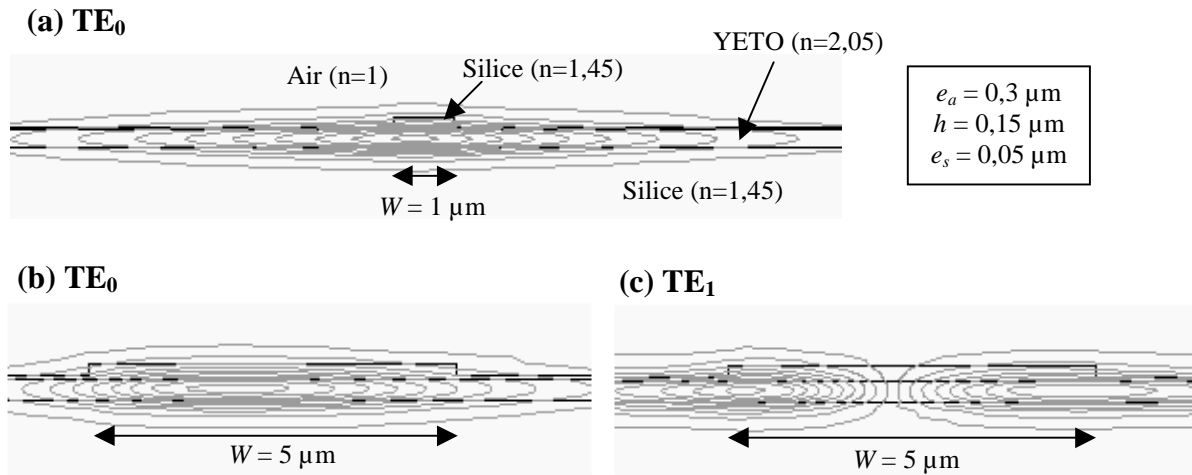


Figure VI-5 : Profil d'intensité à 1530 nm des modes du champ électrique dans les guides chargés avec $W = 1$ et $5 \mu\text{m}$. La différence entre chaque ligne isointensité est de 10%.

VI-1.2 Elaboration des guides confinés

Principe du masquage

Pour réaliser les étapes de gravure sélective nécessaire à la réalisation de nos guides inversés et chargés, il faut procéder par photolithographie standard. La procédure décrite dans la figure VI-6 montre comment on peut reproduire un motif sur une couche mince. Tout d'abord, une couche de résine photosensible est déposée sur la couche à graver (Etape 1). Pour reporter le motif des guides, la résine est insolée par illumination UV à travers un masque de photolithographie (Etape 2). Ce masque est en fait une plaque de quartz sur laquelle une couche de chrome a été déposée puis gravée. La résine ainsi insolée est ensuite développée. Pour le développement, l'échantillon est plongé dans une solution chimique adaptée à la résine. Suivant le type de résine employée (positive ou négative) une des parties (insolée ou non insolée) se dissout. Le motif porté par le masque est alors reproduit de façon positive ou négative (Etape 3). Le masquage de certaines zones de l'échantillon par la résine va ainsi permettre de graver la couche de manière sélective. Dans l'exemple de la figure VI-6, la couche mince est gravée par gravure plasma (Reactive Ion Etching) (Etape 4). Une fois la gravure terminée, il suffit de décaper la résine présente sur les zones masquées par plasma oxygène (Etape 5) ou par voie chimique. Pour nos échantillons, la gravure de la silice par RIE a été réalisée au CIME³.

³ CIME : Centre Inter-universitaire de MicroElectronique de Grenoble.

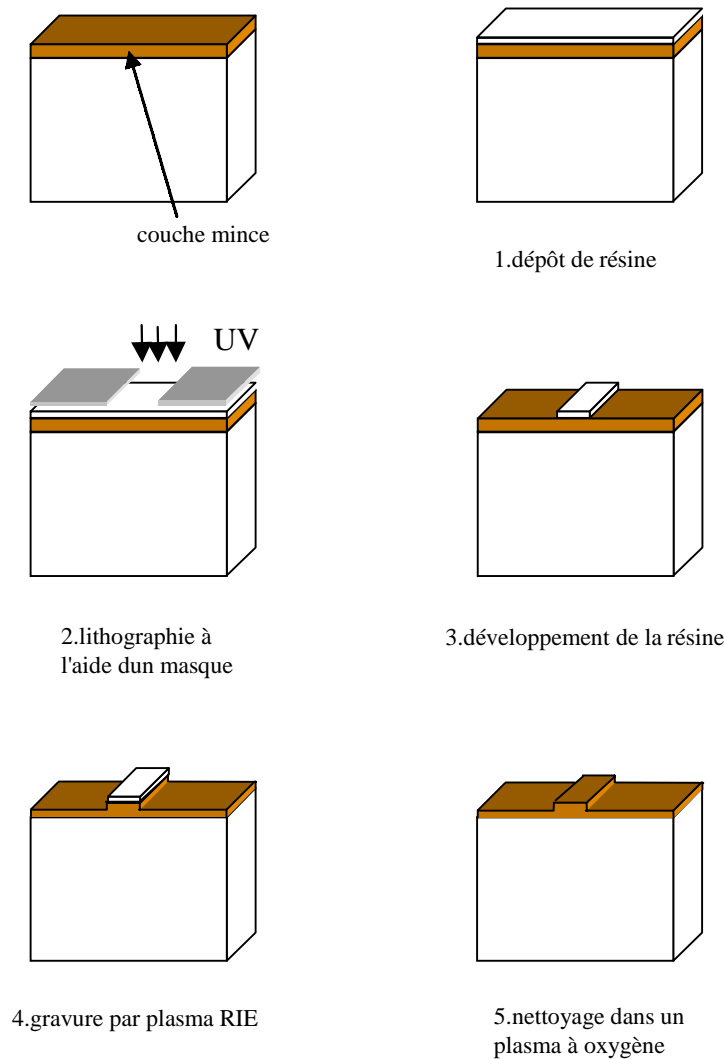


Figure VI-6 : Principales étapes de l'élaboration d'un guide confiné de type ruban.

Fabrication des guides

Les deux types de guides confinés, inversés et chargés, ont été fabriqués. Le support employé pour ces deux guides est constitué d'un substrat de silicium sur lequel une couche de silice de $3\ \mu\text{m}$ a été formée par oxydation thermique humide.

Pour les guides inversés, cette couche de silice a été masquée puis gravée par RIE sur $100\ \text{nm}$ de profondeur afin de créer un sillon en forme de ruban (Figure VI-7). Les sillons sont répartis en série de largeurs différentes comprises entre $0,7$ et $10\ \mu\text{m}$. Il faut toutefois souligner que notre procédure de lithographie n'est pas assez précise pour que les guides de largeur inférieure à $2,5\ \mu\text{m}$ soient développés. Nous n'avons donc pas pu étudier des guides monomodes. La couche active YETO a ensuite été déposée par Aérosol-gel. Le recuit de stabilisation après chaque dépôt est de $5\ \text{min}$ à 775°C . 20 couches ont été déposées afin d'atteindre une épaisseur de $200\ \text{nm}$ hors zone gravée et 300

nm dans la zone gravée. En effet, la surface de la zone gravée est très petite par rapport à la surface totale de l'échantillon, ce qui implique que les sillons sont remplis dès le premier dépôt tout en conservant une épaisseur d'environ 10 nm hors zone gravée. Un échantillon a également été recuit pendant 20 min à 785°C afin de cristalliser la couche YETO.

Pour les guides chargés, la couche active YETO est déposée sur le substrat non gravé. La stabilisation est également de 5 min à 775°C après chaque dépôt. 30 couches ont été déposées afin d'atteindre une épaisseur de 300 nm. Un recuit de 20 min à 785°C est ensuite réalisé pour cristalliser la couche YETO (pour cette étude, seule une couche cristallisée a été considérée). Puis une couche de silice d'environ 200 nm est déposée par Aérosol-gel sur la couche active. Cette dernière est recuite pendant 1h à 700°C. Elle est ensuite masquée puis gravée par RIE sur environ 150 nm de profondeur. Le masque utilisé conduit idéalement à des largeurs de rubans de 4 μm et donc à des guides multimodes.

VI-1.3 Observation des guides confinés par microscopie

Guides chargés

Une observation de l'échantillon au microscope optique nous montre que la plupart des guides présents sur l'échantillon sont bien gravés et homogènes sur plusieurs millimètres de longueur (figure VI-7). Afin de mesurer plus précisément la hauteur et la largeur du ruban, et également de déterminer la rugosité de flanc du ruban, une partie de l'échantillon a été observée au MEB et en AFM.

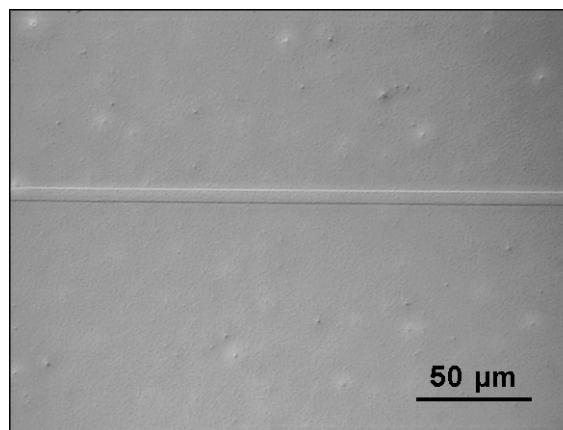


Figure VI-7 : Observation d'un guide chargé au microscope optique (X500).

L'observation MEB en électrons secondaires donne une information sur la topologie de surface (figure VI-8). Les flancs de guide présentent une certaine rugosité. L'épaisseur de la couche de silice déposée est d'environ 200 nm. La largeur des guides (6 μm) est quant à elle plus élevée que celle du masque (4

μm). Cette différence est liée à notre procédure de lithographie qui n'est pas optimisée. L'observation en électrons rétrodiffusés met en évidence des différences de composition chimique entre différentes zones. Nous voyons ainsi apparaître clairement la couche YETO sous la couche de silice. La couche YETO étant composée d'atomes plus lourds que la couche de silice, elle apparaît beaucoup plus claire sur le cliché.

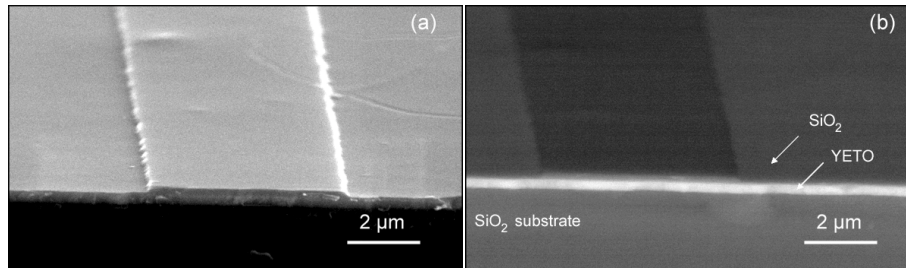


Figure VI-8 : Observation MEB d'un guide chargé ($X10000$, 20kV) (a) électrons secondaires; (b) électrons rétrodiffusés.

Les mesures effectuées au microscope à force atomique suggèrent que les rugosités de flancs et de surface sont faibles (figure VI-9). Par ailleurs, elles permettent de quantifier la hauteur de la marche (170 nm) et de confirmer la largeur de guide mesurée au MEB. L'épaisseur de la couche de silice et la profondeur de la gravure sont très proches des valeurs que nous avons définies dans la partie simulation (200 nm et 150 nm respectivement).

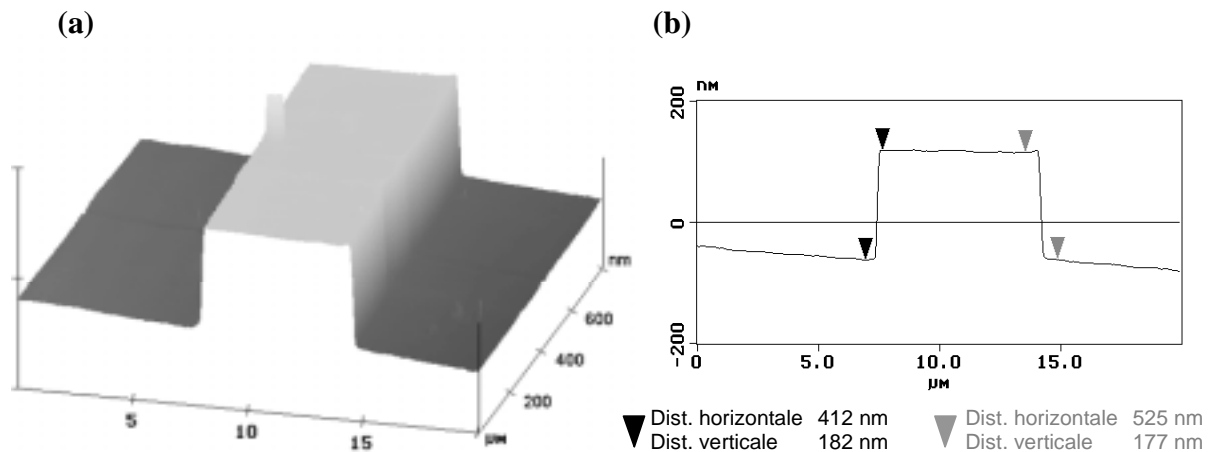


Figure VI-9 : (a) observation AFM d'un guide chargé; (b) profil de la marche de silice.

Guides inversés

Pour les guides inversés, la première étape consiste à graver la silice thermique présente sur le substrat. Le sillon est gravé sur une profondeur de 100 nm par RIE. Le dépôt de la couche YETO a

ensuite été effectué. L'observation des échantillons en microscopie optique laisse apparaître des traits qui ne semblent pas dus à un contraste topographique. L'observation MEB confirme cette impression (figure VI-10). Sur la vue en électrons secondaires, la zone correspondant au guide apparaît plus sombre mais les poussières présentes à la surface de l'échantillon sont aussi nettes sur le guide que sur les côtés. Ceci signifie que la focalisation est la même sur les différentes zones observées et donc qu'ils n'existent aucune marche au niveau du guide. La vue en tranche en électrons rétrodiffusés permet de distinguer la forme du guide et confirme la planéité de la surface (il faut souligner la difficulté d'une observation par MEB pour des motifs de taille aussi petite, ce qui explique la faible qualité du cliché).

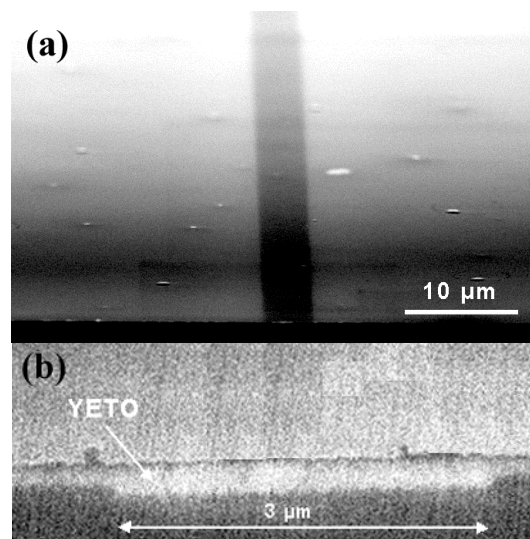


Figure VI-10 : Observation MEB d'un guide inversé (a) électrons secondaires, vue de dessus (X2000, 20kV); (b) électrons rétrodiffusés, vue en tranche (X12000, 20kV).

Les mesures AFM confirment ces observations en ne mettant en évidence aucun relief au niveau de la zone du guide, aux rugosités de surface près. Notre dépôt est donc planarisant et non conforme, ce qui nous permet de réaliser une structure de guide inversé de bonne qualité.

Le tableau VI-1 résume les différentes caractéristiques des guides fabriqués. Par la suite, l'échantillon contenant les guides chargés cristallisés sera désigné CC, l'échantillon contenant les guides inversés amorphes IA, et celui contenant les guides inversés cristallisés IC. Pour tous ces échantillons, la composition de la couche active YETO est Er : Y = 1 : 75.

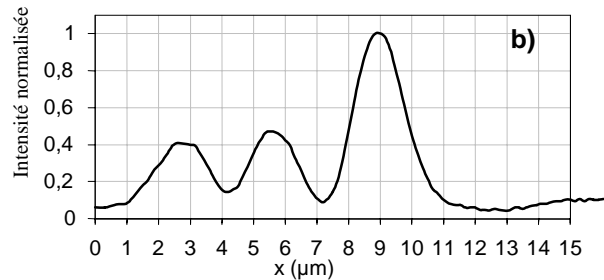
Tableau VI-1 : Géométrie mesurée sur les échantillons élaborés.

Guides inversés	
Largeur des guides (W)	$3 < W < 10 \mu\text{m}$
profondeur du sillon (ρ)	100 nm
épaisseur de la couche YETO au niveau du guide (e_a)	300 nm
Guides chargés	
Largeur des guides (W)	6 μm
épaisseur de la couche de silice au niveau du guide ($e_s + h$)	200 nm
épaisseur de la couche de silice à côté du guide (e_s)	50 nm
épaisseur de la couche YETO au niveau du guide (e_a)	300 nm

VI-1.4 Champ proche dans les guides

Les mesures en champ proches réalisés sur les échantillons CC, IA et IC montrent que les guides sont fortement multimodes. Ce résultat était prévu par la simulation. Il nous donne cependant une information très importante : les guides permettent le guidage confiné de la lumière. Les modes sont confinés dans une zone de $7,5 \mu\text{m} \pm 1,5 \mu\text{m}$ et $13,5 \mu\text{m} \pm 2,5 \mu\text{m}$ pour des largeurs physiques de guides respectives de $6 \mu\text{m}$ pour l'échantillon CC et de $10 \mu\text{m}$ pour l'échantillon IA (figure VI-12). Ces deux champs proches sont observés à une longueur d'onde de 977 nm , qui est la longueur d'onde injectée.

1. CC, $W = 6 \mu\text{m}$, $\lambda = 977 \text{ nm}$, observation à 977 nm



2. IA, $W = 10 \mu\text{m}$, $\lambda = 977 \text{ nm}$, observation à 977 nm

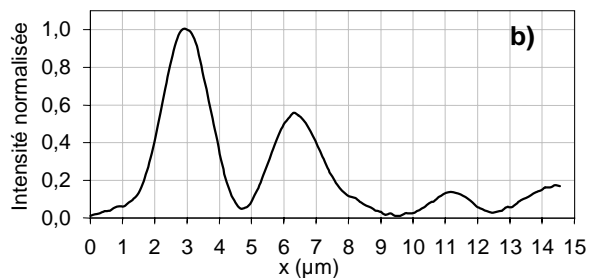
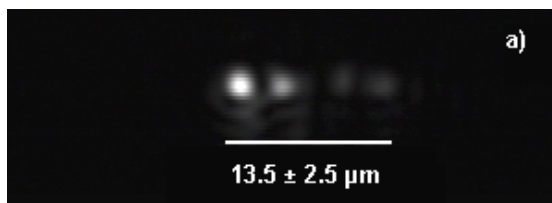


Figure VI-12 : (a) Image en champ proche à 977 nm d'un guide de $6 \mu\text{m}$; (b) profils d'intensité en coupe horizontale.

Les observations en champ proche effectuées sur un grand nombre de guides montre que les meilleurs guides testés correspondent à ceux de l'échantillon IA (ce qui sera confirmé dans le paragraphe suivant). Pour ces guides, nous avons effectué des mesures en champ proche à 1530 nm (émission infrarouge de l'erbium) et à 545 nm (émission verte de l'erbium) afin de visualiser la répartition spatiale du signal émis par la couche active (figure VI-13). Ces observations montrent que nos guides permettent la propagation des photons émis par l'erbium.

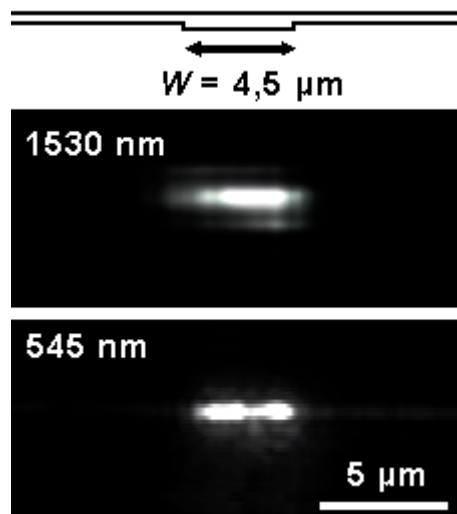


Figure VI-13 : Image en champ proche d'un guide de 4,5 μm de l'échantillon IA aux longueurs d'onde de 1530 nm et 545 nm avec un pompage du guide à 977 nm. Le guide représenté au-dessus des champs proches est à l'échelle des images.

VI-1.5 Mesures de pertes

Afin de comparer la propagation dans une couche amorphe et une couche cristallisée, nous avons mesuré les pertes par insertion à 1015 nm sur les échantillons IA de longueurs 1,5 et 3,5 mm et sur les échantillons IC de longueurs 1,5 et 3 mm. Ces pertes sont très importantes (Tableau VI-2). Cependant elles sont principalement dues à un couplage très faible entre la fibre et le guide. En effet, en calculant le coefficient de couplage donné par la formule (II-57), nous trouvons des pertes de couplage supérieures à 16 dB pour les guides les plus larges. Ceci rend quasiment impossible l'estimation des pertes par propagation de nos échantillons. Nous observons également que pour deux guides identiques les pertes mesurées peuvent différer de plusieurs décibels. On peut sans doute expliquer cette différence par des problèmes de clivage conduisant à une qualité aléatoire des faces du guide. Durant cette étude, il s'est révélé extrêmement difficile d'obtenir un clivage de bonne qualité et reproductible. De manière générale le tableau VI-2 montre que les guides cristallisés guident moins bien que les guides amorphes, même s'il est difficile de quantifier cette différence. Le moins bon

guidage est donc à corrélérer avec les mesures de luminescence du chapitre V. Nous confirmons ainsi que la diffusion aux joints de grain dans la couche cristallisée conduit à une atténuation notable du signal. La diffusion induite par les pores peut également jouer un rôle néfaste, d'autant que les pores dans la couche cristallisée (~10-20 nm) sont plus gros que dans la couche amorphe (~1 nm).

Tableau VI-2: Pertes à 1015 nm pour quatre échantillons inversés.

Echantillon	W (μm)	Pertes par insertion (dB)
IA (3,5 mm)	3,3	27
	3,8	23
	3,8	29
	4,5	27
	10,1	25
	3,3	21
	3,3	19
IA (1,5 mm)	4,5	22
	5,4	20
	10,1	22
IC (3 mm)	10,2	33
	3,5	28
IC (1,5 mm)	4,8	36

VI-1.6 Propriétés actives

Tous les guides réalisés présentent une photoluminescence autour de 1530 nm lorsque nous les pompons à 977 nm. Selon qu'ils sont amorphes ou cristallisés, les guides donnent des spectres de luminescence de formes identiques à celles obtenues pour des couches amorphes et cristallisées présentées au chapitre V (figure VI-14). Nous voyons également sur la figure VI-14 que la position du guide sur l'échantillon et la largeur du guide n'influencent pas significativement la forme du spectre (les très légères variations observées ne sont sans doute pas significatives). Ces observations démontrent la bonne homogénéité de la couche dans l'état amorphe et dans l'état cristallisé.

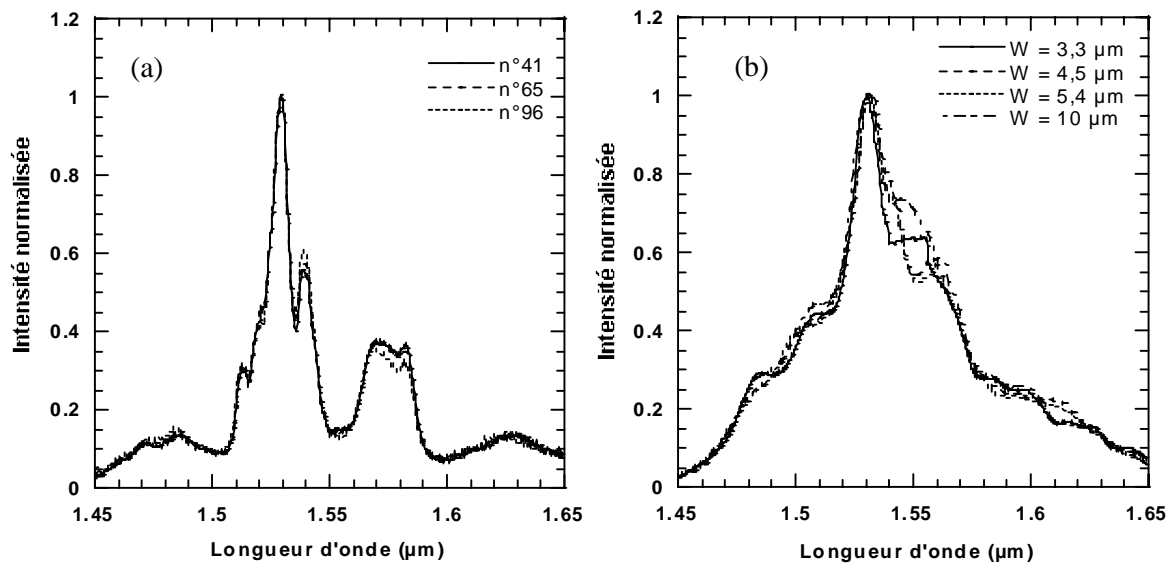


Figure VI-14 : Spectres de photoluminescence de (a) 3 guides de 6 μm de l'échantillon CC et de (b) 4 guides de largeurs différentes de l'échantillon IA.

L'intensité de photoluminescence à 1530 nm a été relevée pour plusieurs guides afin de déterminer une valeur moyenne (tableau VI-3). La moyenne arithmétique des valeurs mesurées n'est donnée qu'à titre illustratif étant donné la forte dispersion des mesures. Comme pour les couches minces, les intensités mesurées dans les guides amorphes sont supérieures à celles des guides cristallisés, ce qui est en accord avec les pertes par propagation plus importantes mesurées dans les guides cristallisés et avec le fait que l'excitation à 977 nm est plus favorable à l'émission des couches amorphes qu'à celle des couches cristallisées. Entre les deux échantillons cristallisés, l'intensité dans les guides inversés est plus forte que dans les guides chargés. Le meilleur confinement du champ dans la zone active pour la structure "guide inversé" induit sûrement une densité de puissance d'excitation plus forte, et ainsi un meilleur rendement de photoluminescence.

Nous avons également mesuré les durées de vie du niveau métastable $^4I_{13/2}$ afin de vérifier que la procédure de fabrication des guides ne modifiait pas cette valeur. La durée de vie étant très sensible au changement d'environnement, elle nous permet d'évaluer si la couche active conserve une bonne qualité spectroscopique. Nous avons mesuré une durée de vie de 2 ms pour l'échantillon amorphe et de 6,5 ms pour les échantillons cristallisés. Ces valeurs correspondent à peu près aux durées de vie relevées sur des couches de même composition (2 ms pour les couches amorphes et 7 ms pour les couches cristallisées). La fabrication de guides confinés n'altère donc pas les propriétés actives de l'erbium.

Tableau VI-3 : Intensités à 1530 nm mesurées en sortie des guides de trois échantillons. La mesure d'intensité moyenne n'est donnée qu'à titre illustratif.

Echantillon	W (μm)	I @1530 nm (nW)	I moy @1530 nm (nW)
CC (3 mm)	6	0,33	0,25
	6	0,25	
	6	0,32	
	6	0,1	
	6	0,27	
IA (3,5 mm)	3,3	0,69	1,2
	3,8	2,35	
	3,8	0,44	
	4,5	1,57	
	10,1	0,84	
IC (3 mm)	3,3	0,43	0,44
	3,8	0,61	
	3,8	0,58	
	4,5	0,23	
	10,1	0,36	

VI-2 Microcavité verticale

VI-2.1 Modification de l'émission spontanée dans une microcavité

Dans ce paragraphe, nous résumons le fonctionnement d'une microcavité en le comparant à celui d'un laser conventionnel. Une analyse plus précise peut être trouvée dans les références [Sve98] et [Yok92], respectivement pour les lasers et pour les microcavités.

Commençons par détailler de manière qualitative le fonctionnement d'un laser. Un laser est constitué de deux éléments essentiels : une cavité et un matériau amplificateur. Couramment, la longueur de la cavité est largement supérieure à celle de la longueur d'onde d'émission. Lorsque le milieu amplificateur est excité, il se désexcite par émission spontanée dans les 4π stéradians et par émission stimulée dans la direction de la cavité. A partir d'un certain seuil de pompage, le gain dans la cavité devient supérieur aux pertes et un faisceau d'émission laser unidirectionnel sort de la cavité, accompagné de quelques photons provenant de l'émission spontanée (Figure VI-15). L'intensité de sortie varie alors linéairement avec l'intensité de pompe.

Pour les microcavités, la longueur optique de la cavité est réduite à sa longueur minimale, soit la moitié de la longueur d'onde d'émission, en sorte que les photons sont en phase après un aller-retour dans la cavité. L'effet de confinement dans l'axe de la microcavité produit un réarrangement de la densité d'état de photons dans l'espace libre, ce qui altère les propriétés d'émission spontanée. Pour les longueurs d'onde proches de la résonance, la densité d'état des modes de rayonnement est accrue alors que pour les autres longueurs d'onde elle est réduite. Ces variations s'accompagnent d'une redistribution spatiale de la densité d'état. Ainsi, si un matériau actif est introduit dans une microcavité dont la longueur d'onde de résonance λ_r est proche de celle de l'émission, le taux d'émission spontanée à λ_r est fortement augmenté. De plus, cette émission se produit majoritairement dans l'axe de la cavité. Ainsi, le seuil de fonctionnement en intensité d'une telle structure est beaucoup plus faible que celui d'un laser conventionnel. Une démonstration expérimentale de ce fonctionnement a été présentée par Yokoyama pour une microcavité composée de miroirs diélectriques et d'un matériau dopé avec un colorant organique [Yok91].

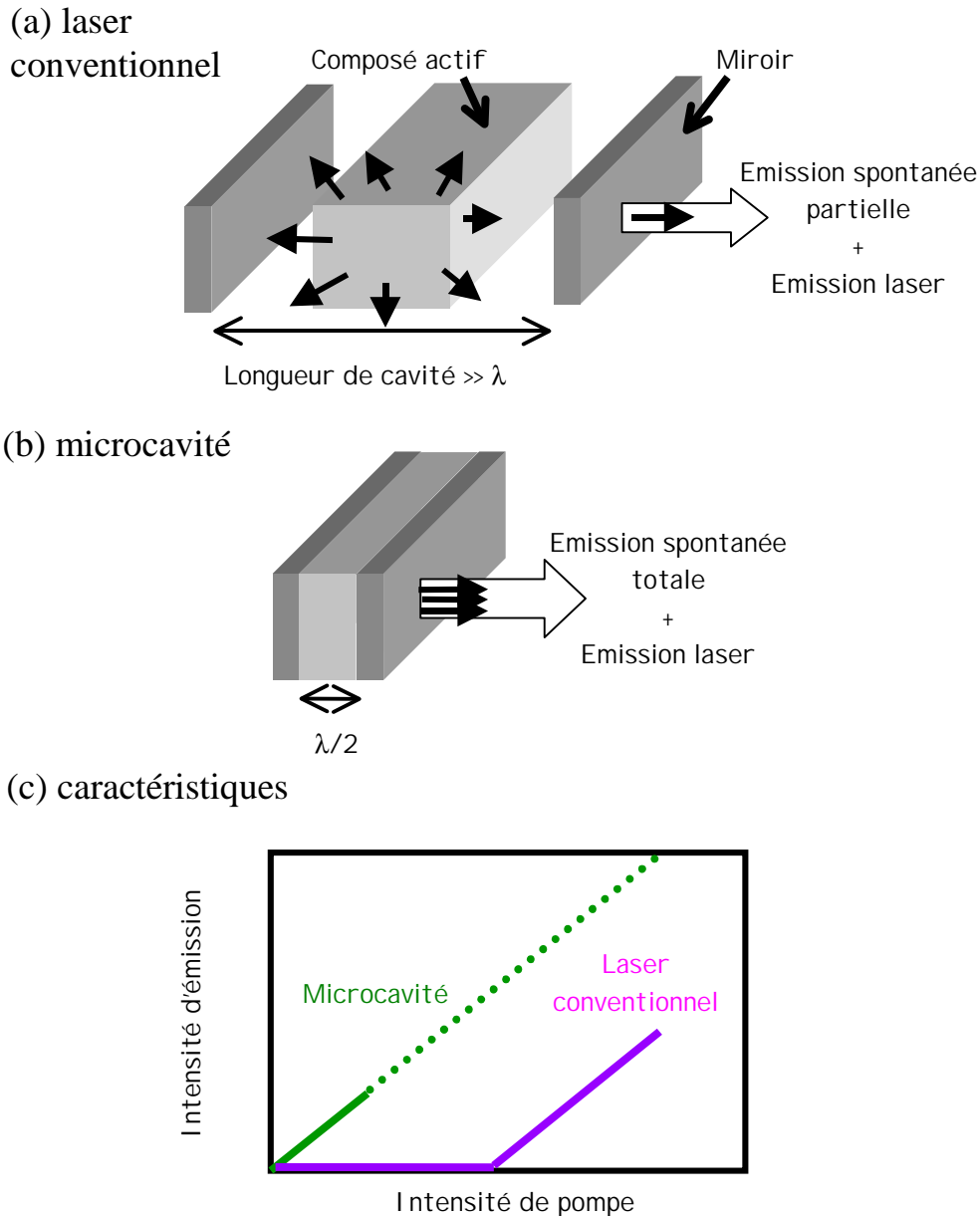


Figure VI-15 : (a) Schéma d'un laser conventionnel ; (b) Schéma d'une microcavité ; (c) Caractéristiques typiques d'une microcavité et d'un laser conventionnel.

VI-2.2 Choix du résonateur et fabrication de la microcavité

Nous avons vu au chapitre précédent que les couches YETO amorphes présentent une forte émission par up-conversion dans le vert. Nous avons donc choisi d'élaborer une microcavité fonctionnant dans le vert. Ainsi, les longueurs d'onde de résonance de la microcavité qui nous intéressent sont situées autour de 525 et 545 nm. Pour la fabrication de cette microcavité, nous avons choisi une composition de la couche YETO de 1Er-75Y. Les miroirs de la cavité ont été réalisés en alternant des couches de silice et de dioxyde de titane dont l'épaisseur optique est égale à la longueur

d'onde de résonance divisée par quatre (voir Annexe B). Cette alternance de dépôts haut et bas indice constitue un miroir de Bragg. La silice et le dioxyde de titane présentent l'avantage d'avoir un fort contraste d'indice ($\Delta n \sim 0,9$), ce qui permet d'obtenir un bon miroir avec peu d'alternances. Par exemple, le miroir composé de trois bicouches $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ que nous avons choisi présente une réflectivité d'environ 90% sous incidence normale (Annexe B). Par ailleurs, le dépôt de ces composés par voie Aérosol-gel a été étudié de manière approfondie dans le passé [Vau98, Bur00, Mar93].

Chaque couche SiO_2 et TiO_2 a été réalisée en une seule étape de dépôt, tandis que la couche YETO a été déposée en utilisant une procédure de dépôt multicouche. Afin d'obtenir un compromis entre une bonne luminescence de la couche YETO (couche amorphe traitée à suffisamment haute température) et une faible taille de cristallite dans la couche TiO_2 (de façon à favoriser une bonne transmission optique de la structure multicouche), nous avons choisi de traiter thermiquement les couches à 700°C , pendant 10 minutes pour les couches SiO_2 et TiO_2 , et 5 minutes pour chaque monocouche YETO. Des dépôts de monocouches ont tout d'abord été réalisés sur silicium afin de mesurer l'indice de réfraction et d'ajuster l'épaisseur des différentes couches. Les indices de réfraction des couches SiO_2 , TiO_2 et YETO sont respectivement de 1,46, 2,36 et 2,02. A la longueur d'onde de 525 nm (valeur de fonctionnement que nous avons choisie), les épaisseurs optimales des différentes composantes doivent donc être 90 et 55 nm pour les couches SiO_2 et TiO_2 , et 130 nm pour la couche YETO. La structure de la microcavité déposée sur un substrat de silice est représentée sur la figure VI-16.

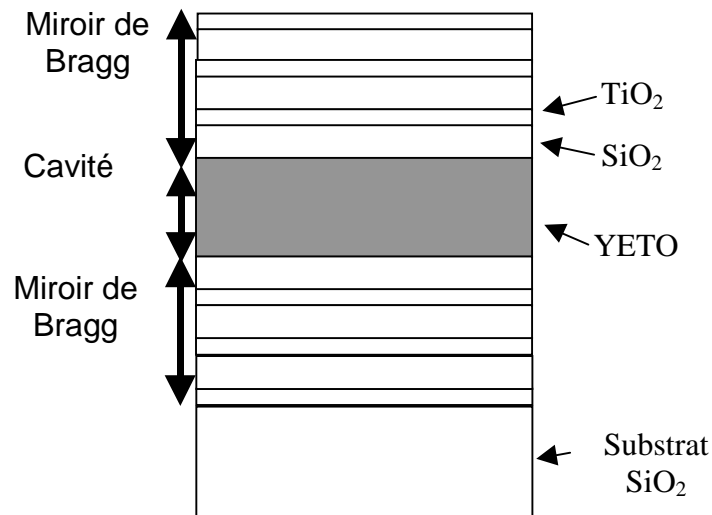


Figure VI-16 : Schéma de la microcavité.

VI-2.3 Caractérisation

Observations MET

L'observation en coupe de la cavité par MET montre la bonne homogénéité planaire des dépôts successifs (figure VI-17). Les épaisseurs des couches SiO_2 et TiO_2 mesurées sur ce cliché sont respectivement d'environ 50 et 70 nm. Ces valeurs sont légèrement inférieures aux valeurs pour lesquelles nous avons optimisé le dépôt de chaque composé sur silicium. Cet écart par rapport à la structure « idéale » va avoir pour effet de désaccorder légèrement les miroirs et d'élargir la bande de réflexion du miroir. La couche YETO a une épaisseur conforme de 130 nm.

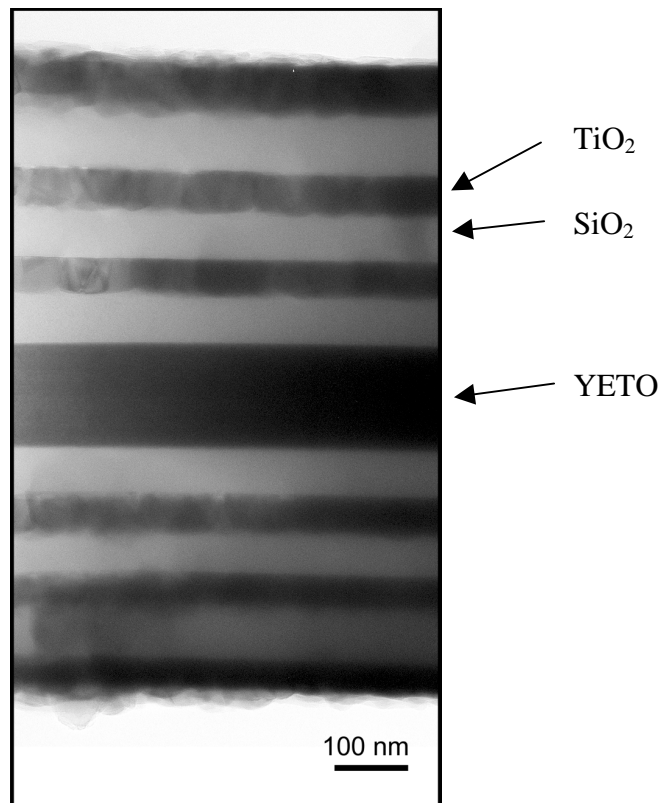


Figure VI-17 : Observation MET en champ clair de la microcavité.

Transmission optique

Cette mesure a été effectuée à l'aide d'un spectromètre Jasco V530. Le spectre de transmission montre une large bande de réflexion quasi-totale entre 420 et 620 nm avec un pic de transmission à 525 nm, correspondant au mode unique de résonance de la cavité (figure VI-18). La simulation de la structure avec les épaisseurs nominales est également représentée sur la figure VI-18 (méthode des matrices de transfert, Annexe B). Les deux courbes sont très proches. Le désaccord des miroirs

provoque un léger décalage de la courbe expérimentale vers les plus courtes longueurs d'onde et une transmission plus faible à la résonance.

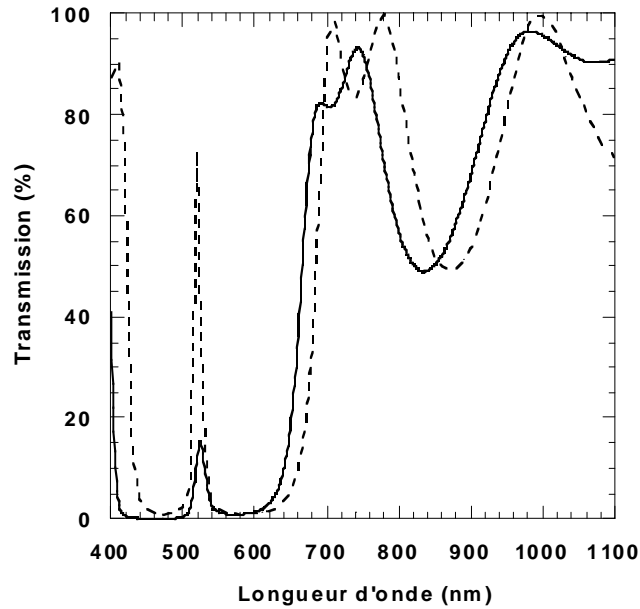


Figure VI-18 : Transmission optique de la microcavité mesurée (trait plein) et simulée (trait pointillé).

Mesures d'émission

Afin de déterminer l'efficacité de la microcavité à la longueur d'onde d'émission, nous avons déposé une couche YETO sur un substrat de silice, de même épaisseur que celle incluse dans la microcavité. Les deux échantillons sont excités à l'aide d'une diode laser émettant à 977 nm. Une fibre amène le faisceau dans une direction normale à la surface des échantillons (figure VI-19). Le signal émis dans la direction perpendiculaire à l'échantillon est analysé dans un spectromètre, un filtre placé devant l'analyseur permettant d'éliminer la pompe résiduelle.

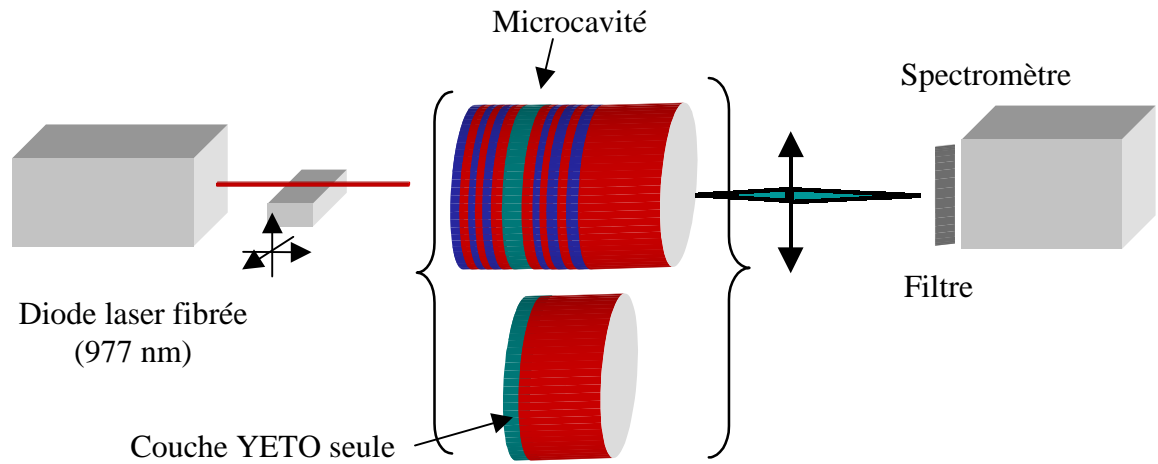


Figure VI-19 : Montage expérimental pour la mesure d'émission.

Les mesures d'émission réalisées entre 510 et 570 nm pour la microcavité et pour la couche de référence sont présentées sur la figure VI-20. La présence de la microcavité influe fortement sur l'émission de l'erbium. Autour de la résonance de la microcavité (525 nm), l'émission est augmentée d'un facteur 30 par rapport à la couche témoin. La forme du pic est proche de celle du pic de transmission observé à la même longueur d'onde. D'autre part, l'allure et l'intensité du pic d'émission à 545 nm changent peu. Un couplage entre l'émission de l'erbium à 525 nm et le mode de la cavité est ainsi mis en évidence.

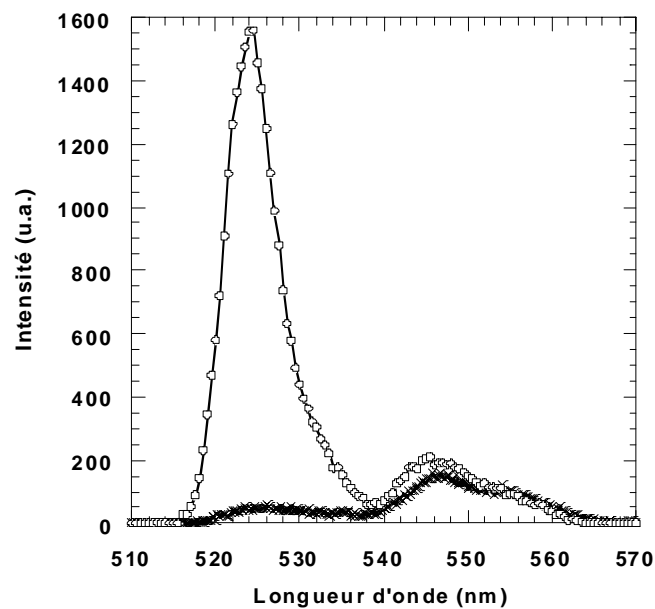


Figure VI-20 : Emission de la microcavité (O) et de la couche YETO seule (X).

Conclusion générale

Des couches minces de solutions solides de type $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (où Ln représente une ou plusieurs terres rares) ont été élaborées par voie sol-gel (procédé Aérosol-gel) et caractérisées pour différents dopants Ln. Des couches dopées à l'erbium ont tout d'abord été étudiées (couches YETO). Diverses procédures de traitement thermique ont été utilisées et les échantillons résultants ont été analysés à la fois d'un point de vue microstructural et spectroscopique. Nous avons pu établir une corrélation étroite entre les propriétés spectroscopiques des couches et leur microstructure. La forme des spectres d'émission s'est révélée être très sensible au passage d'un état amorphe à un état cristallisé. Par ailleurs, la courbe de déclin de photoluminescence à 1530 nm nous donne une information très précise sur l'état de cristallisation de l'échantillon. La durée de vie déduite de ces déclin est beaucoup plus grande (à concentration équivalente d'ions erbium) pour une couche cristallisée que pour une couche amorphe. Par ailleurs, la concentration d'auto-extinction des couches cristallisées est six fois plus grande que celle des couches amorphes. Ces deux tendances démontrent l'intérêt d'une approche solution solide cristalline pour le dépôt de couches minces optiquement actives. Nous avons également mis en évidence l'influence de la microstructure des échantillons sur l'intensité de photoluminescence. L'intensité mesurée sur les couches amorphes est plus importante que celle mesurée sur les couches cristallisées, ce qui est principalement dû à des pertes induites par la diffusion aux joints de grains. Nous avons étudié l'effet d'un recuit rapide par RTA. Ce type de traitement conduit à des tailles de grains plus faibles qu'un recuit en four traditionnel mais cette réduction ne s'accompagne d'aucun gain significatif sur l'intensité de photoluminescence. Il est probable que la taille des cristallites est encore trop élevée.

Nous avons également étudié d'autres types de dopages et leur influence sur les propriétés actives des couches minces. Les résultats montrent que les ions de terre rare étudiés (Er, Yb, Nd, Tm) s'intègrent parfaitement dans la maille pyrochlore et ne provoque aucun changement microstructural. L'ajout d'ions ytterbium permet d'améliorer par un facteur 10 l'émission infrarouge de l'erbium et par un facteur d'environ 200 son émission verte par up-conversion. Pour des couches cristallisées dopées erbium et codopées ytterbium, nous avons mis en évidence un changement de couleur de l'émission par up-conversion, laquelle évolue du vert pour de faibles concentrations de dopants au jaune orangé pour de fortes concentrations. Nous avons également mis en évidence des processus d'up-conversion permettant d'obtenir une émission bleu intense, en associant les ions thullium et ytterbium et en excitant les couches dans l'infrarouge. L'association des trois ions erbium, thullium et ytterbium dans une même couche a été étudiée. La couche résultante présente une émission bleue blanchâtre sous excitation infrarouge.

Enfin, des couches dopées à l'erbium ont été intégrées ou structurées de façon à fabriquer des dispositifs élémentaires : guides confinés et microcavité. Les guides confinés intégrant une couche

YETO présentent une bonne photoluminescence et la structuration en guide n'influe pas sur les propriétés spectroscopiques de la couche active. Deux géométries de guides ont été conçues : guides inversés et guides chargés. Le guidage a été observé en champ proche dans ces deux structures. Il est apparu que les guides inversés confinaient mieux le champ électromagnétique que les guides chargés. Par ailleurs, nous avons observé une photoluminescence à 1530 nm plus forte dans les guides YETO amorphes que dans les guides cristallisés, confirmant ainsi ce qui avait été étudié dans les couches non structurées. Les pertes par propagation restent cependant encore trop élevées pour envisager l'utilisation de ces guides en l'état. Nous avons également réalisé une microcavité à émission verticale constituée de miroirs de Bragg $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ et d'une couche active YETO. Cette microcavité présente un mode unique de résonance à 525 nm. L'émission de la couche active à cette longueur d'onde a été augmentée d'un facteur 30, montrant ainsi la possibilité d'obtenir un couplage entre le mode de la cavité et l'émission dans la couche active. A travers la réalisation de ces deux types de dispositifs, nous avons donc montré la possibilité d'utiliser des couches YETO comme « briques élémentaires » pour la réalisation de dispositifs intégrés actifs.

Durant ce travail, nous nous sommes attachés à démontrer le potentiel des couches de type YETO pour des applications en optique intégrée active. Les résultats obtenus sont très encourageants, mais il demeure nécessaire d'optimiser les protocoles de fabrication de la couche mince et du dispositif pour valider l'intérêt de notre approche d'un point de vue fonctionnel. En particulier, l'amélioration de la qualité de la couche passe par un dépôt en salle blanche de façon à réduire le nombre de poussières incorporées. Il serait également intéressant d'améliorer le traitement thermique et de parvenir à une meilleure compréhension des processus de cristallisation et de densification de la couche YETO de façon à réduire la taille des grains et la porosité.

En conclusion, nous avons démontré que la phase pyrochore peut être utilisée comme ossature de solutions solides contenant différents ions de terre rare. Les propriétés spectroscopiques du composé peuvent être adaptées aux exigences spécifiques des applications envisagées. Nous espérons que ce premier travail sera suivi du développement nécessaire à l'optimisation et à l'implantation de cette approche dans des dispositifs réels.

Bibliographie

A

[Alm97] R. M. Almeida et E. E. Christensen, *Crystallization behavior of SiO₂-TiO₂ sol-gel thin films*, J. Sol-Gel Scien. Technol. **8** (1-3), 409 (1997).

[Alm99] R. M. Almeida, *Sol-gel planar waveguides for integrated optics*, J. Non-Cryst. Solids **259**, 176 (1999).

[Auz69] F. Auzel, *Contribution à l'étude spectroscopique de verres dopés avec Er³⁺ pour obtenir l'effet laser*, Annales des télécommunications **24** (5-6), 199 (1969).

[Auz90] F. Auzel, *Upconversion processes in coupled ion systems*, J. Lum. **45**, 341 (1990).

B

[Bah94] A. Bahtat, M. Bouazaoui, M. Bahtat et J. Mugnier, *Fluorescence of Er³⁺ ions in TiO₂ planar waveguides prepared by a sol-gel process*, Opt. Comm. **111** (1-2), 55 (1994).

[Bah95] A. Bahtat, M. Bouazaoui, M. C. M. d. Lucas, M. Bahtat, B. Jacquier et J. Mugnier, *Er³⁺ ion concentration and annealing temperature effect on the fluorescence of Er³⁺: TiO₂ planar waveguides prepared by the sol-gel process*, Rad. Eff. Def. Sol. **135**, 149 (1995).

[Bal99] J. Ballato, J. S. Lewis et P. Holloway, *Display applications of rare-earth-doped materials*, MRS Bul. **24**, 51 (1999).

[Bec25] J. Becquerel, H. Kamerlingh Onnes et W. J. deHaas, *The Absorption bands of the compounds of rare earths, their modification by a magnetic field and the magnetic rotation of the plane of polarization at very low temperatures*, Comm. Leiden **177** (1925).

[Bek98] V. Bekiari et P. Lianos, *Strongly luminescent poly(ethylene glycol)-2,2'-bipyridine lanthanide ion complexes*, Adv. Mater. **10** (17), 1455 (1998).

[Bel01] J. Bellessa, S. Rabaste, J. C. Plenet, J. Dumas, J. Mugnier et O. Marty, *Eu³⁺ - doped microcavities fabricated by sol-gel process*, Appl. Phys. Lett. **79** (14), 2142 (2001).

[Ben97a] M. Benatsou et M. Bouazaoui, *Fluorescence properties of sol-gel derived Er³⁺: SiO₂-GeO₂ planar waveguides*, Opt. Comm. **137** (1-3), 143 (1997).

[Ben97b] M. Benatsou, B. Capoen, M. Bouazaoui, W. Tchana et J. P. Vilcot, *Preparation and characterisation of sol-gel derived Er³⁺: Al₂O₃-SiO₂ planar waveguides*, Appl. Phys. Lett. **71** (4), 428 (1997).

[Bla01] S. Blaize, *Etude et réalisation d'un microlaser à contre-réaction répartie en optique intégrée sur verre*, Thèse de doctorat, INP Grenoble, France, 2001.

[Bla02] S. Blaize, L. Bastard, C. Cassagnetes, G. Vitrant et J.-E. Broquin, *Ion-exchanged glass DFB Lasers for DWDM*, Proceedings of the SPIE Vol. **4640**, 218 (2002).

[Bor75] M. Born et E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon, New York, 1975, p. 85.

[Bri90] C. J. Brinker et G. W. Sherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego, 1990.

[Bru97] S. Bruynooghe, *Etude de l'élaboration par voie sol-gel de structures guidantes SiO₂/Si pour des applications en optique intégrée*, Thèse de doctorat, INP Grenoble, France, 1997.

[Bur99a] M. Burgos et M. Langlet, *Condensation and densification mechanism of sol-gel TiO₂ layers at low temperature*, J. Sol-Gel Scien. & Technol. **16**, 267 (1999).

[Bur99b] M. Burgos et M. Langlet, *The sol-gel transformation of TIPT coatings: a FTIR study*, Thin Solid Films **349**, 19 (1999).

[Bur00] M. Burgos, *Dépôt Aérosol-gel et traitement basse température de couches minces de TiO₂*, Thèse de doctorat, INP Grenoble, France, 2000.

C

[Cam96] P. Camy, J. E. Román, F. W. Willems, M. Hempstead, J. C. van der Plaats, C. Prel, A. Beguin, A. M. J. Koonen, J. S. Wilkinson et C. Lermينياux., *Ion exchanged planar lossless splitter at 1.5 μm*, Electron. Lett. **32** (4), 321 (1996).

[Che99] K. M. Chen, A. W. Sparks, H.-C. Luan, D. R. Lim, K. Wada et L. C. Kimerling, *SiO₂/TiO₂ omnidirectional reflector and microcavity resonator via the sol-gel method*, Appl. Phys. Lett. **75** (24), 3805 (1999).

[Coh87] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc et G. Grynberg, *Photons et atomes tome 2*, InterEditions, Paris, 1987.

[Cou97] P. Coudray, J. Chisham, M. P. Andrews et S. I. Najafi, *Ultraviolet light imprinted sol-gel silica glass low-loss waveguides for use at 1.55 μm*, Opt. Eng. **36** (4), 1234 (1997).

[Cou00] C. Coutier, M. Audier, J. Fick, R. Rimet et M. Langlet, *Aerosol-gel preparation of optically active layers in the system Er/SiO₂-TiO₂*, Thin Solid Films **372**, 177 (2000).

[Cou01a] C. Coutier, W. Meffre, P. Jenouvrier, J. Fick, M. Audier, R. Rimet, B. Jacquier et M. Langlet, *The effects of phosphorus on the crystallisation and photoluminescence behaviour of aerosol-gel deposited SiO₂-TiO₂-Er₂O₃-P₂O₅ thin films*, Thin Solid Films **392**, 40 (2001).

[Cou01b] C. Coutier, *Elaboration par voie sol-gel de composés spectroscopiquement actifs dans le système SiO₂-TiO₂-Ln₂O₃ (Ln = Er, Nd, Tb)*, Thèse de doctorat, INP Grenoble, France, 2001.

D

[Dej99] M. Dejneka et B. Samson, *Rare-earth-doped fibers for telecommunications applications*, MRS Bul. **24**, 39 (1999).

[Del97] J.-M. P. Delavaux, S. Granlund, O. Mizuhara, L. D. Tzeng, D. Barbier, M. Rattay, F. Saint André et A. Kevorkian, *Integrated Optics Erbium-Ytterbium Amplifier System in 10-Gb/s Fiber Transmission Experiment*, IEEE Photon. Tech. Lett. **9** (2), 247 (1997).

[Des94] E. Desurvire, *Erbium-Doped Fibre Amplifiers*, Wiley, New York, 1994.

[Dex53] D. L. Dexter, J. Chem. Phys. **21**, 836 (1953).

[Die68] G. H. Dieke, *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*, Interscience, Wiley, New-York, 1968.

[Dow96] E. Downing, L. Hesselink, J. Ralston et R. Macfarlane, *A three-color, solid-state, three-dimensional display*, Science **273**, 1185 (1996).

E

[Ers77] L. M. Ershova, B. V. Ignat'ev, L. P. Kusalova, E. E. Lomonova, V. I. Myzina, V. M. Tatarintsev et L. G. Shcherbakova, *Synthesis of single crystals of rare-earth titanates, and an investigation of their physical properties*, Inorg. Mat. **13** (11), 1634 (1977).

[Eti00] P. Etienne, P. Coudray, J. Porque et Y. Moreau, *Active erbium-doped organic-inorganic waveguide*, Opt. Comm. **174** (5-6), 413 (2000).

F

[Fan99] X. Fan, M. Wang et Z. Wang, *Concentration effects and stability behavior of TbSSA complex luminescence in sol-gel derived host materials*, J. Phys. Chem. Solids **60** (1), 53 (1999).

[Fic00a] J. Fick, A. Martucci et M. Guglielmi, *Fabrication of Erbium-Doped Channel Waveguides by a combination of Ion Exchange and Sol-Gel Techniques*, J. Sol-Gel Sci. Technol. **19** (1-3), 573 (2000).

[Fic00b] J. Fick, A. Martucci, M. Guglielmi et J. Schell, *Nonlinear optical properties of semiconductor-doped sol-gel waveguides*, Fiber & Integrated Optic **19** (1), 43 (2000).

[Fin00] C. E. Finlayson, D. S. Ginger et N. C. Greenham, *Optical microcavities using highly luminescent films of semiconductor nanocrystals*, Appl. Phys. Lett. **77** (16), 2500 (2000).

[For99] M. A. Forastiere, M. Guglielmi, A. Martucci, M. Ahmad, O. McCarthy, S. Pelli, G. C. Righini, A. Vannucci et E. Yeatman, *Strip-loaded sol-gel waveguides for optical amplifiers*, Proceedings of the SPIE Vol. **3622**, 129 (1999).

[Fu99] L. Fu, H. Zhang, S. Wang, Q. Meng, H. Shao et J. Ni, *Preparation and Luminescence Properties of Terbium-Sal Complex In-situ Synthesized in Silica Matrix by a Two-Step Sol-Gel Process*, J. of Mat. Scien. and Technol. **15** (2), 187 (1999).

[Fuj01] S. Fujihara, T. Kato et T. Kimura, *Sol-Gel Synthesis of Silica-Based Oxyfluoride Glass-Ceramic Thin Films: Incorporation of Eu^{3+} Activators into Crystallites*, J. Am. Ceram. Soc. **84** (11), 2716 (2001).

[Ful01] L. Fulbert, D. Pelenc, B. Ferrand, M. Rabarot, R. Templier et B. François, *Simple, powerful microlasers*, Revue de l'Electricité et de l'Electronique **9**, 31 (2002).

G

[Gao00] R. Gao, R. A. Norwood, C. C. Teng et A. F. Garito, *Rare earth-doped polymer optical waveguide amplifiers*, Proceedings of the SPIE Vol. **3939**, 12 (2000).

[Gar95] D. Garcia et M. Faucher, *Crystal Field in non-metallic (rare earth) compounds*, in: K. A. Gschneidner and L. Eyring (Ed.), Handbook on the physics and Chemistry of Rare Earths Vol. 21, Elsevier Science, Amsterdam, 1995, p.263.

[Gar03] A. Garcia-Murillo, C. Le Luyer-Urlacher, C. Dujardin, C. Pédrini et J. Mugnier, *Rare-earth actived sol-gel films for scintillator applications*, J. Sol-Gel Sci. Technol. **26**, 957 (2003).

[Gri75] P. R. Griffiths, *Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy*, Wiley-Interscience, New York, 1975.

[Gua01] G. Qin, W. Qin, S. Huang, C. Wu, B. Chen, S. Lu et E. Shulin, *Up-converting Yb^{3+} - Er^{3+} co-doped amorphous fluoride thin films prepared by pulsed-laser deposition for visible light source*, Solid State Comm. **120**, 211 (2001).

[Gun98] M. Guntau, Thèse de doctorat, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Allemagne, 1994.

[Guo97] Q. Guodong et W. Minquan, *Preparation and fluorescence properties of nanocomposites of amorphous silica glasses doped with lanthanide(III) benzoates*, J. Phys. Chem. Solids **58** (3), 375 (1997).

H

[Hao99] X. Hao, X. Fan et M. Wang, *Luminescence behavior of $\text{Eu}(\text{TTF})_3$ doped sol-gel films*, Thin Solid Films **353**, 223 (1999).

[Hov96] G. N. van der Hoven, R. J. I. M. Koper, A. Polman, C. van Dam, J. W. M. van Uffeien et M. K. Smit, *Net optical gain at $1.53 \mu\text{m}$ in Er doped Al_2O_3 waveguides on silicon*, Appl. Phys. Lett. **68** (14), 1886 (1996).

[Hua02] W. Huang, R. R. A. Syms, E. M. Yeatman, M. M. Ahmad, T. V. Clapp et S. M. Ojha, *Fiber-Device-Fiber Gain From a Sol-Gel Erbium-Doped Waveguide Amplifier*, IEEE Photon. Tech. Lett. **14** (7), 959 (2002).

[Hub97] G. Huber, E. Heumann, T. Sandrock et K. Petermann, *Up-conversion processes in laser crystals*, J. Lum. **72-74**, 1 (1997).

[Hub99] T. Huber, W. Luthy, H. P. Weber et D. F. Hochstrasser, *Q-switching of a diode cladding-pumped erbium fibre laser at 2.7 μm* , Opt. Quant. Elec. **31** (11), 1171 (1999).

[Hub01] J. Hübner et S. Guldborg-Kjaer, *Planar Er- and Yb-doped amplifiers and lasers*, Recueil de communications de la "10th European Conference on Integrated Optics", Paderborn (Germany, 2001).

[Hus94] G. A. M. Hussein, *Formation of high surface-area yttrium oxide by the thermal decomposition of different inorganic precursors*, Thermochim. Acta **244**, 139 (1994).

[Hus01] G. A. M. Hussein, B. A. A. Balboul, M. A. A. Warith et A. G. M. Othman, *Thermal genesis course and characterization of praseodymium oxide from praseodymium nitrate hydrate*, Thermochim. Acta **369**, 59 (2001).

I

[Iac01] F. Iacona, G. Franzo, E. C. Moreira et F. Priolo, *Silicon nanocrystals and Er^{3+} ions in an optical microcavity*, J. Appl. Phys. **89** (12), 8354 (2001).

J

[Jcp1] JCPDS – International Center for Diffraction Data, Card 18-0499.

[Jen00] P. Jenouvrier, Rapport de DEA, INP Grenoble, France, 2000.

[Jen01] P. Jenouvrier, E. Cela, C. Coutier, M. Langlet, R. Rimet et J. Fick, *Photoluminescence of terbium-organic complex in aerosol-gel-derived planar waveguides*, Appl. Phys. B **73** (5-6), 463 (2001).

[Ji00] X. L. Ji, B. Li, S. Jiang, D. Dong, H. J. Zhang, X. B. Jing et B. Z. Jiang, *Luminescent properties of organic-inorganic hybrid monoliths containing rare-earth complexes*, J. Non-Cryst. Solids **275**, 52 (2000).

[Jim94] C. Jiménez et M. Langlet, *Formation of TiN by nitridation of TiO_2 films deposited by ultrasonically assisted sol-gel technique*, Surface & Coatings Tech. **68/69**, 249 (1994).

[Jin96] T. Jin, S. Tsutsumi, Y. Deguchi, K. Machida et G. Adachi, *Luminescence Characteristics of the Lanthanide Complex Incorporated into an ORMOSIL Matrix Using a Sol-Gel Method*, J. Electrochem. Soc. **143** (10), 3333 (1996).

[Jin97] T. Jin, S. Tsutsumi, Y. Deguchi, K. Machida et G. Adachi, *Preparation and luminescence characteristics of the europium and terbium complexes incorporated into a silica matrix using a sol-gel method*, J. Alloys Compounds **252**, 59 (1997).

[Jin98a] T. Jin, S. Inoue, S. Tsutsumi, K. Machida et G. Adachi, *Luminescence properties of lanthanide complexes incorporated into sol-gel derived inorganic-organic composite materials*, J. Non-Cryst. Solids **223**, 123 (1998).

K

[Kal92] M. Kallala, R. Jullien et B. Cabane, *Crossover from gelation to precipitation*, J. Phys. II France **2** (1), 7 (1992).

[Ked91] J. L. Keddie et E. P. Giannelis, *Effect of heating rate on the sintering of titanium dioxide thin films: competition between densification and crystallisation*, J. Am. Ceram. Soc. **74** (10), 2669 (1991).

[Ken95] B. J Kennedy, *Structure refinement of $Y_2Ru_2O_7$ by neutron powder diffraction*, Acta-Cryst. **C51**, 790 (1995).

L

[Lan89] P. Lange, *Evidence for disorder-induced vibrational mode coupling in thin amorphous SiO_2 films*, J. Appl. Phys. **66**(1), 201 (1989).

[Lan88] M. Langlet et J. C. Joubert, *Influence of stress on high coercive force of γFe_2O_3 - Fe_3O_4 thin films*, J. Appl. Phys. **64** (2), 780 (1988).

[Lan90] M. Langlet et J. C. Joubert, Brevet français 9,014.312 (1990).

[Lan01] M. Langlet, C. Coutier, J. Fick, M. Audier, W. Meffre, B. Jacquier et R. Rimet, *Sol-gel thin film deposition and characterization of a new optically active compound : $Er_2Ti_2O_7$* , Opt. Mat. **16**, 463 (2001).

[Lee86] D. L. Lee, *Electromagnetism Principles of Integrated Optics*, Wiley-Interscience, New York, 1986.

[Li00] H. Li, S. Inoue, K. Machida et G. Adachi, *Preparation and luminescence properties of inorganic-organic hybrid materials doped with lanthanide (III) complexes*, J. Lumin. **87-89**, 1069 (2000).

[Li01] Y. H. Li, H. J. Zhang, S. B. Wang, Q. G. Meng, H. R. Li et X. H. Chuai, *Synthesis and luminescence properties of organic-inorganic hybrid thin films doped with $Eu(III)$* , Thin Solid Films **385**, 205 (2001).

[Lip00] M. Lipson, T. D. Chen, D. R. Lim, A. Luan, A. Agarwal, J. Michel, K. Wada et L.C. Kimerling, *Er^{3+} -photon interaction*, J. Lum. **87-89**, 323 (2000).

[Liv88] J. Livage, M. Henry et C. Sanchez, *Sol-gel chemistry of transition metal oxides*, Prog. Solid State Chem **18**, 259 (1988).

[Liv89] J. Livage, C. Sanchez, M. Henry et S. Doeuff, *The chemistry of the sol-gel process*, Solid State Ionics **32&33**, 633 (1989).

[Lop01] H. A. Lopez et P. M. Fauchet, *Infrared LEDs and microcavities based on erbium-doped silicon nanocomposites*, Mater. Sci. Engin. B **81**, 91 (2001).

[Loz98] W. Lozano B., Cid B. de Araujo, C. Egalon, A. S. L. Gomes, B. J. Costa et Y. Messaddeq, *Upconversion of infrared-to-visible light in Pr³⁺-Yb³⁺ codoped fluoroindate glass*, Opt. Comm. **153**, 271 (1998).

M

[Mac00] G. S. Maciel, A. Biswas, et P. N. Prasad, *Infrared-to-visible Eu³⁺ energy upconversion due to cooperative energy transfer from an Yb³⁺ ion pair in a sol-gel processed multi-component silica glass*, Opt. Comm. **178**, 65 (2000).

[Man01] M. Manso, *HAP/TiO₂ and HAP/TiN structures; Surface modifications for enhanced biocompatibility*, Thèse de doctorat, Université Autonome de Madrid, Espagne, 2001.

[Mar93] P. Marage, *Contribution à la mise au point du procédé Aérosol-gel, Application au dépôt de couches minces optiques dans le système SiO₂-TiO₂*, Thèse de doctorat, INP Grenoble, France, 1993.

[Mat02] Daisuke Matsuura, *Red, green, and blue upconversion luminescence of trivalent-rare-earth ion-doped Y₂O₃ nanocrystals*, Appl. Phys. Lett. **81** (24), 4526 (2002).

[Mea87] R. J. Mears, L. Reekie, I. M. Jauncey et D. N. Payne, *Low-noise erbium doped fibre amplifier operating at 1.54 μm*, Electron. Lett. **23** (19), 1026 (1987).

[Men00] Q. Meng, H. Zhang, S. Wang, L. Fu, Y. Zheng et K. Yang, *Preparation and characterization of luminescent thin films doped with rare earth (Tb³⁺, Eu³⁺) complexes derived from a sol-gel process*, Mater. Lett. **45**, 213 (2000).

[Men01] Q. G. Meng, L. S. Fu, S. B. Wang, H. J. Zhang, H. R. Li, X. H. Chuai, Y. H. Li et S. Y. Zhang, *Preparation and optical characterization of an organoeuropium-doped sol-gel transparent luminescence thin film*, Thin Solid Films **388**, 87 (2001).

[Mit93] Y. Mita, Y. Wang et S. Shionoya, *High brightness blue and green light sources pumped with a 980 nm emitting laser diode*, Appl. Phys. Lett. **62** (8), 802 (1993).

[Mon99] R. Moncorgé, L. D. Merkle et B. Zandi, *UV-visible lasers based on rare-earth ions*, MRS Bul. **24**, 21 (1999).

[Mor99] M. Mortier et F. Auzel, *Rare-earth doped transparent glass-ceramics with high cross-sections*, J. Non-Cryst. Solids **256&257**, 361 (1999).

[Mor00] M. Mortier, Y. D. Huang et F. Auzel, *Crystal field analysis of Er³⁺-doped glasses: germanate, silicate and ZBLAN*, J. Alloys Compounds **300-301**, 407 (2000).

O

[Ori99] X. Orignac, D. Barbier, X. M. Du, R. M. Almeida, O. McCarthy et E. Yeatman, *Sol-gel silica/titania-on-silicon Er/Yb-doped waveguides for optical amplification at 1.5 μm*, Opt. Mater. **12**, 1 (1999).

P

[Pal01] R. Palomino-Merino, A. Conde-Gallardo, M. Garcia-Rocha, I. Hernandez-Calderon, V. Castano et R. Rodriguez, *Photoluminescence of TiO₂: Eu³⁺ thin films obtained by sol-gel on Si and Corning glass substrates*, Thin Solid Films **401**, 118 (2001).

[Pan89] P. C. Panda, W. M. Mobley et R. Raj, *Effect of the heating rate on the relative rates of sintering and crystallisation in glass*, J. Am. Ceram. Soc. **72** (12), 2361 (1989).

[Pat02] A. Patra, C. S. Friend, R. Kapoor et P. N. Prasad, *Upconversion in Er³⁺:ZrO₂ nanocrystals*, J. Phys. Chem. B **106**, 1909 (2002).

[Pol00] M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Lüthi et H. U. Güdel, *Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems*, Phys. Rev. B **61** (5), 3337 (2000).

[Por98] J. Porque, P. Coudray, Y. Moreau et P. Etienne, *Propagation in sol-gel channel waveguides: numerical and experimental approaches*, Opt. Eng. **37** (4), 1105 (1998).

Q

[Que01a] W. X. Que, Y. Zhou, Y. L. Lam, K. Pita, Y. C. Chan et C. H. Kam, *Luminescence properties from erbium oxide nanocrystals dispersed in titania/organically modified silane composite sol-gel thin films*, Appl. Phys. A **73**, 209 (2001).

[Que01b] W. X. Que, Y. Zhou, Y. L. Lam, C. H. Kam, J. Zhou, K. Pita, Y. C. Chan, S. Buddhudu, et L. H. Gan, *Photoluminescence characteristics of neodymium oxide nanocrystal/titania/ormosil composite sol-gel thin films*, Appl. Phys. A **73**, 485 (2001).

[Que01c] W. Que, C. H. Kam, Y. Zhou, Y. L. Lam et Y. C. Chan, *Yellow-to-violet upconversion in neodymium oxide nanocrystal/titania/ormosil composite sol-gel thin films derived at low temperature*, J. Appl. Phys. **90** (9), 4865 (2001).

R

[Rig97] H. Rigneault, S. Robert, C. Begon, B. Jacquier et P. Moretti, *Radiative and guided wave emission of Er³⁺ atoms located in planar multielectric structures*, Phys. Rev. A **55** (2), 1497 (1997).

[Ryu95] C. K. Ryu, H. Choi et K. Kim, *Fabrication of highly concentrated Er³⁺ doped aluminosilicate films via sol-gel processing*, Appl. Phys. Lett. **66** (19), 2496 (1995).

S

[San88] C. Sanchez, F. Babonneau, S. Doeuff et A. Leautic, *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Eds J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich, Wiley, New York, 1988.

[San94] C. Sanchez, B. Lebeau et B. Viana, *NLO and luminescent properties of hybrid siloxane-oxide coatings*, Proceedings of the SPIE Vol. **2288**, 227 (1994).

[San95] P. Santa-Cruz, D. Morin, J. Dexpert-Ghys, A. Sadoc, F. Glas et F. Auzel, *New lanthanide-doped fluoride-based vitreous materials for laser applications*, J. Non-Cryst. Solids **190**, 238 (1995).

[Sin66] S. P. Sinha, *Complexes of the rare earths*, Pergamon Press, London, 1966.

[Slo01] L. H. Slooff, M. J. A. d. Dood, A. v. Blaaderen et A. Polman, *Effects of heat treatment and concentration on the luminescence properties of erbium-doped silica sol-gel films*, J. Non-Cryst. Solids **296**, 158 (2001).

[Slo02] L. H. Slooff, A. v. Blaaderen, A. Polman, G. A. Hebbink, S. I. Klink, F. C. J. M. V. Veggel, D. N. Reinhoudt et J. W. Hofstraat, *Rare-earth doped polymers for planar optical amplifiers*, J. Appl. Phys. **91** (7), 3955 (2002).

[Soc94] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, Wiley, New York, 211, 1994.

[Str98a] C. Strohhofer, S. Capecchi, J. Fick, A. Martucci, G. Brusatin et M. Guglielmi, *Active optical properties of erbium-doped GeO₂-based sol-gel planar waveguides*, Thin Solid Films **326**, 99 (1998).

[Str98b] C. Strohhofer, J. Fick, H. C. Vasconcelos et R. M. Almeida, *Active optical properties of Er-containing crystallites in sol-gel derived glass films*, J. Non-Cryst. Solids **226**, 182 (1998).

[Str01] C. Strohhofer, *Optical properties of ion beam modified waveguide materials doped with erbium and silver*, Thèse de l'Université d'Utrecht (Pays-Bas), 2001.

[Sun87] K. Sun, W.-H. Lee et W. M. Risen Jr, *Sol-gel preparation of rare-earth silicate glasses*, J. Non-Cryst. Solids **92**, 145 (1987).

[Sun00] R. G. Sun, Y. Z. Wang, Q. B. Zheng et A. J. Epstein, *1.54 μm infrared photoluminescence and electroluminescence from an erbium organic compound*, J. Appl. Phys. **87** (10), 7589 (2000).

[Sve98] O. Svelto, *Principles of Lasers*, translated by D.C. Hanna, Plenum Press, New-York, 1998, Chap.2.

[Sym97] R. R. A. Syms, V. M. Schneider, W. Huang et M. M. Ahmad, *High- Δn silica-on-silicon channel waveguides based on sol-gel germanophosphosilicate glass*, Electron. Lett. **33** (14), 1216 (1997).

T

[Tay99] R. E. Taylor-Smith et K. M. Choi, *Synthesis and characterisation of optically-active lanthanide-doped hybrid inorganic-organic systems*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **576**, 433 (1999).

[Thr94] R. J. Thrash et L. F. Johnson, *Upconversion laser emission from Yb^{3+} -sensitized Tm^{3+} in BaY_2F_8* , J. Opt. Soc. Am. B **11** (5), 881 (1994).

[Tin01] C. Ting, S. Chen, W. Hsieh et H. Lee, *Effects of yttrium codoping on photoluminescence of erbium-doped TiO_2 films*, J. Appl. Phys. **90** (11), 5564 (2001).

V

[Vau98] C. Vautey, *Dépôt Aérosol-gel et caractérisation FTIR de couches minces de silice*, Thèse de doctorat, INP Grenoble, France, 1998.

[Vre93] A. M. Vredenberg, N. E. J. Hunt, E. F. Schubert, D. C. Jacobson, J. M. Poate, et G. J. Zydzik, *Controlled atomic spontaneous emission from Er^{3+} in a transparent Si/SiO_2 microcavity*, Phys. Rev. Lett. **71** (4), 517 (1993).

X

[Xia99] Q. Xiang, Y. Zhou, Y. L. Lam, B. S. Ooi, Y. C. Chan et C. H. Kam, *Comparison of Er-doped sol-gel glasses with various hosts*, Proceedings of the SPIE Vol. **3896**, 667 (1999).

Y

[Yan97] Y. C. Yan, A. J. Faber, H. de Waal, P. G. Kik et A. Polman, *Erbium-doped phosphate glass waveguide on silicon with 4.1 dB/cm gain at 1.535 μm* , Appl. Phys. Lett. **71** (20), 2922 (1997).

[Yea99] E. M. Yeatman, M. M. Ahmad, O. McCarthy, A. Vannucci, P. Gastaldo, D. Barbier, D. Mongardien et C. Moronvalle, *Optical gain in Er-doped SiO_2 - TiO_2 waveguides fabricated by the sol-gel technique*, Opt. Commun. **164** (1-3), 19 (1999).

[Yea00] E. M. Yeatman, M. M. Ahmad et O. McCarthy, *Sol-Gel Fabrication of Rare-Earth Doped Photonic Components*, J. Sol-Gel Scien. Technol. **19** (1-3), 231 (2000).

[Yen97] A. Yenah, J. M. P. Delavaux, J. Toulouse, D. Barbier, T. A. Sraesser et J. R. Pedrazzani, *High performance integrated Erbium $^{3+}$ -Ytterbium $^{3+}$ codoped glass laser*, IEEE Photon. Tech. Lett. **9** (8), 1099 (1997).

[Yok91] H. Yokoyama, M. Suzuki et Y. Nambu, *Spontaneous emission and laser oscillation properties of microcavities containing a dye solution*, Appl. Phys. Lett. **58** (23), 2598 (1991).

[Yok92] H. Yokoyama, K. Nishi, T. Anan, Y. Nambu, S. D. Brorson, E. P. Ippen et M. Suzuki, *Controlling spontaneous emission and threshold-less laser oscillation with optical microcavities*, Opt. Quant. Elec. **24**, S245 (1992).

Z

[Zha96] Y. Zhang, M. Wang et C. Zhang, *The luminescent properties, thermal stability of phthalic acid and energy transfer from phthalic acid to Tb^{3+} in sol-gel derived silica xerogels*, Mater. Sci. Engin. B **40**, 171 (1996).

[Zha99] H. J. Zhang, L. S. Fu, S. B. Wang, Q. G. Meng, K. Y. Yang et J. Z. Ni, *Luminescence characteristics of europium and terbium complexes with 1,10-phenanthroline in-situ synthesized in a silica matrix by a two-step sol-gel process*, Mater. Lett. **38**, 260 (1999).

[Zho00] Y. Zhou, P. A. Snow et P. St. J. Russell, *Strong modification of photoluminescence in erbium-doped porous silicon microcavities*, Appl. Phys. Lett. **77** (16), 2440 (2000).

Annexe A

*Techniques de caractérisation
microstructurale*

A-1 Spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier

De nombreuses molécules organiques ou inorganiques possèdent des modes de vibration moléculaire dans le domaine infrarouge allant de 200 cm^{-1} à 6000 cm^{-1} . Les modes de vibration des molécules sont généralement de deux types : *vibration d'allongement* (symétrique et antisymétrique) ou *vibration de déformation*. Parmi celles-ci, seules sont observées en infrarouge celles qui entraînent des variations périodiques du moment dipolaire de la molécule.

Pour observer les bandes d'absorption correspondant aux composés présents dans nos couches minces, nous avons utilisé un spectromètre à transformée de Fourier BIORAD FTS 165. Cet appareil est principalement constitué d'un interféromètre de Michelson, d'une source infrarouge et d'un détecteur. L'interféromètre contient un miroir fixe, un miroir mobile et une séparatrice. Cette dernière sépare la radiation incidente vers un miroir mobile et un miroir fixe. Les deux rayons sont alors réfléchis par ces deux miroirs et se recombinaient au niveau de la séparatrice. Cette recombinaison peut être constructive ou destructive suivant le retard généré par le déplacement du miroir. On obtient ainsi la transformée de Fourier des différentes fréquences de la source infrarouge. Ce faisceau est dirigé sur l'échantillon. Enfin, un détecteur enregistre la réponse temporelle. L'électronique placée après le détecteur effectue de nouveau la transformée de Fourier du signal temporel enregistré de façon à revenir dans le domaine fréquentiel. Un signal de référence, enregistré sans l'échantillon, est soustrait au signal total de façon à s'affranchir des bandes infrarouges liées à l'atmosphère de mesure. Pour une approche plus poussée de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, on pourra se reporter à la réf. [Gri75].

Pour l'analyse de couches minces, il est nécessaire que le substrat sur lequel est déposée la couche mince soit transparent dans la partie du domaine infrarouge qui nous intéresse. Les substrats de silicium sur lesquels nous avons déposé les couches étaient relativement transparents dans notre domaine d'étude. L'épaisseur des couches analysées ne dépassant pas la centaine de nanomètres, aucun phénomène de réflexions multiples aux interfaces n'a perturbé notre analyse. Le faisceau incident est perpendiculaire au plan de surface de la couche mince.

A-2 Analyse thermogravimétrique

L'Analyse ThermoGravimétrique (ATG) et l'Analyse Thermique Différentielle (ATD) permettent de déterminer le comportement d'un matériau en fonction de la température.

L'ATG est une méthode qui consiste à mesurer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps, par exemple une perte de poids par émission de vapeurs ou une prise de poids par adsorption de molécules gazeuses sur l'échantillon. L'ATD consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon et une référence lorsque ceux-ci sont soumis à une variation de température. La référence est un matériau thermiquement inerte (aucune variation de

masse ou d'état chimique en fonction de la température et du temps). Les pics d'ATD obtenus illustrent la quantité de chaleur absorbée (effet endothermique) ou fournie (effet exothermique) par le matériau étudié.

Les deux techniques sont complémentaires. La combinaison de ces informations donne d'importants renseignements sur les changements d'états (fusion, solidification, transitions de phases, phénomènes de décomposition) pouvant intervenir lors d'un traitement thermique. Toutefois, l'effet de la température peut être légèrement différent par rapport aux conditions réelles d'un traitement thermique effectué dans un four non confiné où l'air circule plus librement. Mais les positions des pics et les pertes de masse sont bien réelles et ne dépendent pas de ces conditions. L'appareillage utilisé est un SETERAM TGA 92.

A-3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (XRD: X-Ray Diffraction) permet d'identifier les phases cristallines présentes dans le matériau mais aussi, dans le cas de couches minces, leur éventuelle orientation préférentielle par rapport à la surface du substrat.

Nous avons utilisé la configuration $\theta/2\theta$. Dans cette configuration, la surface de l'échantillon est éclairée par un faisceau monochromatique de rayons X sous un angle θ variable. Le faisceau incident est diffracté par les plans atomiques d'indices (hkl) vérifiant la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{A-1})$$

où d_{hkl} représente la distance interréticulaire entre les plans (hkl) , θ_{hkl} l'angle que fait cette famille de plan avec la direction du faisceau incident et λ la longueur d'onde des rayons X.

Le détecteur mobile est placé selon un angle 2θ avec le faisceau incident. Il détecte les pics de diffraction caractéristiques des phases cristallines. Ces phases sont ensuite identifiées à l'aide des fiches JCPDS répertoriées par l'International Centre of Diffraction Data (ICDD). L'intensité relative anormale de certains pics par rapport aux pics mentionnés sur les fiches JCPDS correspondant à des diffractogrammes de poudres nous indique une éventuelle orientation préférentielle.

Lorsque la taille des grains est nettement inférieure au micron, le nombre de plans cohérents participant à une réflexion (hkl) devient suffisamment petit pour qu'il y ait un relâchement des conditions de diffraction. Ceci provoque un élargissement des raies du diagramme. Pour une

désorientation aléatoire, la taille moyenne t des grains est alors donnée par la formule de Laue-Scherrer :

$$t = \frac{0,9\lambda}{\varepsilon \cos \theta} \quad (\text{A-2})$$

où θ est l'angle de Bragg pour la réflexion (hkl) choisie, ε la largeur angulaire à mi-hauteur du pic hkl , avec $\varepsilon = \Delta(2\theta)/2$. Cette largeur angulaire correspond à deux causes d'élargissement : l'ouverture instrumentale ε_0 du faisceau et l'élargissement angulaire ε_m dû au facteur de forme. La grandeur à introduire dans l'équation (A-2) est donc $\varepsilon = \varepsilon_m - \varepsilon_0$. Pour que le résultat soit significatif, il faut que l'élargissement angulaire par effet de forme soit nettement supérieur à l'ouverture du faisceau.

Pour nos mesures, nous avons utilisé un diffractomètre Siemens D5000 avec la radiation $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda_{\text{Cu}}(K\alpha_1) = 1,54056 \text{ \AA}$). Compte tenu de l'ouverture instrumentale, les largeurs des raies de diffraction sont significatives pour des grains de taille inférieure à environ 100 nm.

A-4 Microscopie électronique

Microscopie électronique à balayage (MEB)

Sous l'impact d'un faisceau électronique, les matériaux émettent des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et un rayonnement X caractéristiques des éléments constitutifs du matériau. La détection des électrons secondaires provenant des couches superficielles du matériau permet l'obtention d'une image de surface de nature topologique. Les électrons rétrodiffusés proviennent de zones plus profondes du matériau et sont sensibles à la différence de numéro atomique (Z). Ils permettent d'obtenir un contraste de composition (les zones les plus claires étant généralement les plus « lourdes »).

Pour observer des échantillons isolants au MEB conventionnel, il faut rendre la surface de l'échantillon conductrice, afin d'éviter les accumulations de charge qui écrantent le faisceau électronique incident et rendent l'observation impossible. La métallisation des échantillons est réalisée en déposant un film de carbone sur la surface de la couche par évaporation.

Le microscope utilisé est un Philips XL30 équipé d'un détecteur de rayons X couplé à un analyseur EDS (Energy Dispersion Spectrometry) PGT. L'analyse du rayonnement X émis permet de déterminer la concentration de chaque élément présent dans le matériau. En EDS l'analyse fait appel à une méthode de calcul intégrant des corrections de numéro atomique (Z), d'absorption (A) et de fluorescence (F), appelées corrections ZAF. Cette méthode suppose des échantillons plans et massifs, ce qui n'est pas le cas des couches minces. Pour nos couches minces, les mesures EDS ont donc une valeur qualitative.

Microscopie électronique à transmission (MET)

En MET, un faisceau d'électrons de haut énergie (100 keV) est focalisé sur l'échantillon à analyser et on s'intéresse aux électrons transmis. Les objets à observer doivent être très minces (quelques centaines d'Angströms). Dans notre cas, les observations MET ont été effectuées sur des petits fragments de couches grattées à l'aide d'une pointe diamantée. Les échantillons sont déposés sur des grilles de cuivre recouvertes d'un film de carbone.

Le MET permet une visualisation complémentaire du MEB grâce à des grossissements plus élevés (observations de nanocristallites ou d'une nanoporosité). Les analyses MET sont également intéressantes du point de vue cristallographique. Elles permettent de déterminer le degré de cristallisation et l'identification précise de phases non détectables par XRD. C'est également une sonde locale qui rend possible l'étude de défauts locaux ou de l'homogénéité des échantillons.

Nous avons utilisé un microscope JEOL 200CX avec une configuration permettant de fortes inclinaisons des objets observés ($\pm 45^\circ$) et une résolution de franges de réseau de 3,2 Å.

A-5 Ellipsométrie

L'épaisseur et l'indice de réfraction des couches minces ont été mesurés par ellipsométrie en utilisant un ellipsomètre Sentech à 633 nm sous un angle d'incidence à 70° .

Cette méthode de caractérisation optique est fondée sur l'analyse du changement de polarisation d'une lumière incidente monochromatique polarisée lors de la réflexion sur la surface de l'échantillon. En changeant la polarisation du faisceau incident et en déterminant la position de l'analyseur (placé devant le détecteur du faisceau réfléchi) qui annule le signal, on peut déterminer l'épaisseur et l'indice de la couche mince (connaissant l'indice et le coefficient d'absorption k du substrat).

Annexe B

Transmission d'un empilement de couches diélectriques

B-1 Relations électromagnétiques au passage d'une interface

Considérons le cas présenté sur la figure B-1 d'une onde électromagnétique plane TE traversant une couche d'épaisseur d constituée d'un milieu diélectrique d'indice n_1 . Nous appellerons E_I (H_I), E_{couche} (H_{couche}) et E_{II} (H_{II}) les champs électriques (magnétiques) respectifs juste avant la couche, dans la couche et juste après la couche.

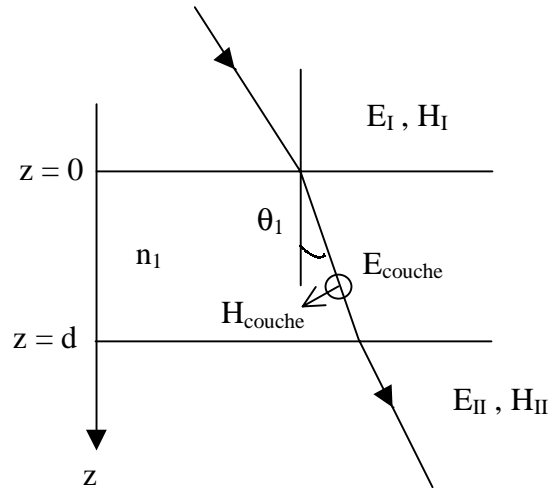


Figure B-1 : Une onde électromagnétique plane TE traverse un milieu d'indice n_1 et d'épaisseur d .

La composante normale à l'axe z du champ électromagnétique peut s'écrire :

$$E_{\text{couche}} = A \exp\left(-j \frac{2\pi}{\lambda} n_1 \cos(\theta_1) z\right) + B \exp\left(j \frac{2\pi}{\lambda} n_1 \cos(\theta_1) z\right)$$

$$H_{\text{couche} \tan g} = H_{\text{couche}} \cos(\theta_1) = \cos(\theta_1) \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_1 \left[A \exp\left(-j \frac{2\pi}{\lambda} n_1 \cos(\theta_1) z\right) - B \exp\left(j \frac{2\pi}{\lambda} n_1 \cos(\theta_1) z\right) \right]$$

(B-1)

Posons pour simplifier l'écriture :

$$\beta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 \cos(\theta_1)$$

(B-2)

Les relations de continuité en $z = 0$ et $z = d$ s'écrivent alors :

$$z = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} E_I = A + B \\ H_I \cos(\theta_0) = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_1 (A - B) \cos(\theta_1) \end{array} \right. \quad (B-3)$$

$$z = d \quad \begin{cases} E_{II} = A \exp(-j\beta_1 d) + B \exp(j\beta_1 d) \\ H_{II} \cos(\theta_2) = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_1 \cos(\theta_1) [A \exp(-j\beta_1 d) - B \exp(j\beta_1 d)] \end{cases} \quad (\text{B-4})$$

Ces deux expressions permettent finalement d'obtenir une relation matricielle entre le champ (E_I, H_I) et le champ (E_{II}, H_{II}) :

$$\begin{bmatrix} E_I \\ H_I \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\beta_1 d) & j \left(\sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_1 \right)^{-1} \frac{\cos(\theta_2)}{\cos(\theta_1)} \sin(\beta_1 d) \\ j \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_1 \frac{\cos(\theta_1)}{\cos(\theta_0)} \sin(\beta_1 d) & \frac{\cos(\theta_2)}{\cos(\theta_0)} \cos(\beta_1 d) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{II} \\ H_{II} \end{bmatrix} \quad (\text{B-5})$$

Considérons le cas où l'incidence de l'onde est normale à la surface de la couche, l'expression (B-5) se simplifie et devient :

$$\begin{bmatrix} E_I \\ H_I \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} n_1 d\right) & j \left(\sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_1 \right)^{-1} \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} n_1 d\right) \\ j \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_1 \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} n_1 d\right) & \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} n_1 d\right) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{II} \\ H_{II} \end{bmatrix} \quad (\text{B-6})$$

Nous appellerons par la suite $M_1(n_1, d_1, \lambda)$ la matrice permettant de faire le passage de (E_I, H_I) à (E_{II}, H_{II}) définie dans l'équation (B-6).

Prenons maintenant le cas de la structure finie représentée sur la figure B-2, présentant p alternances de couches d'indice n_1 et n_2 déposées sur un substrat d'indice n_s . Une onde TE dont le champ électrique à une amplitude E_{0i} arrive en incidence normale sur la structure. On appelle E_{0r} et E_{0t} les amplitudes des champs électriques de l'onde réfléchi et transmise.

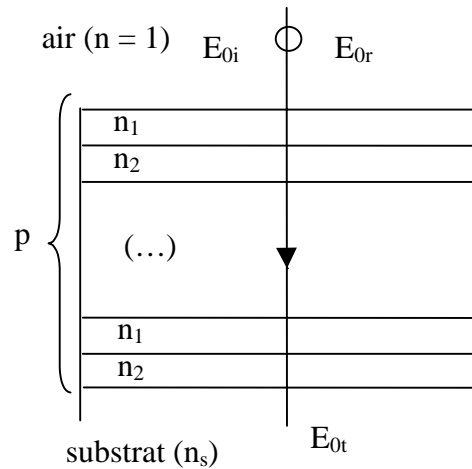


Figure B-2 : Une onde électromagnétique plane TE traverse p alternances de milieu d'indice n_1 et n_2 déposées sur un substrat.

Les conditions limites aux interfaces s'écrivent alors :

$$\text{air}/n_1 \quad \left\{ \begin{array}{l} E_I = E_{0i} + E_{0r} \\ H_I = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_0 (E_{0i} - E_{0r}) \end{array} \right. \quad (\text{B-7})$$

$$n_2/\text{substrat} \quad \left\{ \begin{array}{l} E_{II} = E_{0t} \\ H_{II} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_s E_{0t} \end{array} \right. \quad (\text{B-8})$$

Nous avons ainsi la relation :

$$\left[\begin{array}{c} E_{0i} + E_{0r} \\ \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_0 (E_{0i} - E_{0r}) \end{array} \right] = (M_1 M_2)^p \left[\begin{array}{c} E_{0t} \\ \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_s E_{0t} \end{array} \right] \quad (\text{B-9})$$

Le cas des miroirs de Bragg correspond au cas particulier où l'épaisseur $d_{1,2}$ des couches d'indice $n_{1,2}$ satisfait la relation :

$$d_{1,2} = \frac{\lambda}{4n_{1,2}} \quad (\text{B-10})$$

La matrice $M_1 M_2$ s'écrit alors simplement :

$$M_1 M_2 = \left[\begin{array}{cc} -\frac{n_2}{n_1} & 0 \\ 0 & -\frac{n_1}{n_2} \end{array} \right] \quad (\text{B-11})$$

Nous pouvons alors déterminer facilement les coefficients de réflexion R et de transmission T (en puissance) en résolvant l'équation (B-9) :

$$R = \left(\frac{1 - \frac{n_s}{n_0} \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{2p}}{1 + \frac{n_s}{n_0} \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{2p}} \right)^2 \quad (\text{B-12})$$

$$T = 1 - R$$

B-2 Code sous environnement Scilab

Les lignes suivantes correspondent au code de calcul qui a permis d'effectuer les simulations présentées dans le chapitre VI sous environnement Scilab[®]. Ce code suit le formalisme du paragraphe précédent.

```
//Calcul de la réflexion et de la transmission d'une cavité + miroir de Bragg diélec//

//Fenêtre de calcul des coeffs de transmission et de réflexion//
lambda_min = input ('longueur d onde min (m)?');
lambda_max = input ('longueur d onde max (m)?');
nlambda = input ('pas (m) ?');

R=zeros((lambda_max-lambda_min)/nlambda+2,1);
T=zeros((lambda_max-lambda_min)/nlambda+2,1);
londe=zeros((lambda_max-lambda_min)/nlambda+2,1);
sortie=zeros((lambda_max-lambda_min)/nlambda+2,3);

// Définition des indices, épaisseurs, etc... //
n1=input('Indice du diélectrique de haut indice miroir ?');
l1=input('Epaisseur (m) 1er miroir ?');
n2=input('Indice du diélectrique de bas indice miroir ?');
l2=input('Epaisseur (m) 1er miroir ?');
n3=input('Indice de la cavité ?');
l3=input('Epaisseur?');
n0=input('Indice du superstrat (ex:air) ?');
ns=input('Indice du substrat (nSi=3.872-i*0.037, nSio2=1.46) ?');
n=input('Nombre de bicouches par miroir ?');
alpha=7e-6;

for k=0:(lambda_max-lambda_min)/nlambda do

    lambda = lambda_min + k*nlambda;

    // Définition des constantes de propag et des matrices de transfert//
    beta1=2*%pi*n1/lambda;
    beta2=2*%pi*n2/lambda;
    beta3=2*%pi*n3/lambda;
    beta4=2*%pi*n4/lambda;
    M1=[cos(beta1*l1)          sin(beta1*l1)*%i/(n1*alpha);sin(beta1*l1)*n1*alpha*%i
cos(beta1*l1)];
    M2=[cos(beta2*l2)          sin(beta2*l2)*%i/(n2*alpha);sin(beta2*l2)*n2*alpha*%i
cos(beta2*l2)];
    M3=[cos(beta3*l3)          sin(beta3*l3)*%i/(n3*alpha);sin(beta3*l3)*n3*alpha*%i
cos(beta3*l3)];
    M4=[cos(beta4*l4)          sin(beta4*l4)*%i/(n4*alpha);sin(beta4*l4)*n4*alpha*%i
cos(beta4*l4)];
```

```

// Calcul de la matrice de transfert totale//
S=M4*(M1*M2)^n*M3*(M2*M1)^n;

// Calcul des coeff de réflexion et de transmission en champ elec//
r=( S(1,1) + S(1,2)*alpha*ns - S(2,1)/(alpha*n0) - S(2,2)*ns/n0) / ( S(1,1) +
S(1,2)*alpha*ns + S(2,1)/(alpha*n0) + S(2,2)*ns/n0);
t= 2 / ( S(1,1) + S(1,2)*alpha*ns + S(2,1)/(alpha*n0) + S(2,2)*ns/n0);

// Calcul des coeff de réflexion et de transmission en puissance//
R(k+1,1)= (abs(r))^2;
T(k+1,1)= (abs(t))^2;
londe(k+1,1)=lambda* 1e9;

end

// Graph des coeff de réfl et de trans en puissance en fonction de lambda//
plot(londe, R);
xset('window',1);
plot(londe, T);

// fichier de sortie des données Lambda, Coeff reflex, Coeff transmission//
sortie(:,1)=londe;
sortie(:,2)=R;
sortie(:,3)=T;

write ('D:\Pierre\Prog\Scilab\cavite.txt', sortie);

```

RESUME

Le développement de couches minces dopées terres rares a suscité un regain d'intérêt au cours des dernières années. Dans ce rapport, nous présentons l'élaboration de couches minces de titanate de terres rares de type $Y_{2-x}Ln_xTi_2O_7$ ($Ln=Er, Tm, Yb, Nd$) par procédé Aérosol-gel et leur caractérisation. Le procédé Aérosol-gel est une technique de dépôt originale fondée sur la transformation sol-gel d'un film liquide déposé par pulvérisation ultrasonore.

Diverses procédures de traitement thermique ont été mises en œuvre de façon à étudier l'influence de la microstructure de la couche mince sur ses propriétés spectroscopiques. Les couches cristallisent dans une phase cubique de type pyrochlore autour de 750-785°C, suivant la durée du traitement. Les couches $Y_{2-x}Er_xTi_2O_7$ (YETO) amorphes et cristallisées présentent une forte émission à 1530 nm lorsqu'elles sont excitées à 977 nm en configuration guidée. Une relation a été établie entre la microstructure de la couche et ses propriétés spectroscopiques. L'élaboration d'une solution solide YETO permet de diluer de façon homogène les ions erbium tout en protégeant efficacement la terre rare des impuretés. Ce travail montre que la concentration d'auto-extinction des couches cristallisées est plus grande ($9 \cdot 10^{20}$ ions/cm³) que celle des couches amorphes ($2 \cdot 10^{20}$ ions/cm³).

L'introduction d'ions ytterbium dans la maille YETO permet d'améliorer d'un facteur 10 l'intensité de l'émission à 1530 nm des ions erbium et exacerbe également leur émission par up-conversion dans le vert. Des couches amorphes $Y_{2-x-y}Tm_xYb_yTi_2O_7$ ont également été élaborées et présentent une forte émission par up-conversion dans le bleu sous excitation à 977 nm.

Des couches YETO ont également été introduites dans des dispositifs optiques élémentaires. Des guides d'ondes confinés (inversés et chargés) ont été fabriqués et caractérisés. Ils présentent une bonne émission à 1530 nm et un bon confinement optique. Une microcavité verticale a également été élaborée en intégrant une couche YETO demi-onde entre deux miroirs de Bragg formés par une alternance de couches SiO_2/TiO_2 . La cavité présente un mode de résonance unique à 525 nm, et l'émission de l'erbium à cette longueur d'onde est augmentée d'un facteur 30.

Mots clés : sol-gel, couches minces, terres rares, photoluminescence, guides d'ondes, microcavité, up-conversion.

SUMMARY

The development of rare earth-doped thin films has gained interest over these last few years. In this report, we present the elaboration of $Y_{2-x}Ln_xTi_2O_7$ thin films ($Ln=Er, Tm, Yb, Nd$) by the Aerosol-gel process and their characterisation. The aerosol-gel process is an original deposition technique based on the sol-gel transformation of a liquid film deposited by ultrasonic pulverisation.

Various heat-treatment procedures have been investigated in order to study the influence of the film microstructure on the related spectroscopic properties. The films were found to crystallise in a single cubic pyrochlore phase at around 750-785°C, depending on the heat-treatment duration. Crystalline and amorphous $Y_{2-x}Er_xTi_2O_7$ (YETO) thin films exhibit a strong emission at 1530 nm when excited at 977 nm in a waveguiding configuration. A clear relationship was established between the films microstructure and their spectroscopic properties. Elaboration of a YETO solid solution enables a homogeneous dilution of erbium ions and efficiently prevents them from interactions with residual impurities. The quenching concentration of crystalline films is far greater ($9 \cdot 10^{20}$ ions/cm³) than that of amorphous films ($2 \cdot 10^{20}$ ions/cm³). Ytterbium codoping of YETO films enhances the emission of erbium ions at 1530 nm by a factor 10, as well as their up-conversion emission in the green region. Amorphous $Y_{2-x-y}Tm_xYb_yTi_2O_7$ films were also elaborated and exhibited a strong blue up-conversion emission when excited at 977 nm.

YETO films were introduced in elementary optical devices. Confined waveguides (built-in strip waveguide and strip-loaded waveguide) were fabricated and characterised. They show a good emission at 1530 nm and a good optical confinement. A vertical microcavity was also elaborated by inserting a half wave YETO thin film between two Bragg mirrors formed by alternations of SiO_2/TiO_2 layers. The cavity presents a single mode resonance at 525 nm, and the erbium emission at this wavelength is increased by a factor 30.

Keywords : sol-gel, thin films, rare earth, photoluminescence, waveguides, microcavity, up-conversion.