



**HAL**  
open science

# Effet de l'humidité du gaz vecteur et de l'assistance UV dans le procédé aérosol CVD pour l'élaboration de couches minces fluorescentes dopées terre rare

Rached Salhi

## ► To cite this version:

Rached Salhi. Effet de l'humidité du gaz vecteur et de l'assistance UV dans le procédé aérosol CVD pour l'élaboration de couches minces fluorescentes dopées terre rare. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENI039 . tel-00625424

**HAL Id: tel-00625424**

**<https://theses.hal.science/tel-00625424>**

Submitted on 21 Sep 2011

**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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Rached SALHI**

Thèse dirigée par **Jean-Luc DESCHANVRES** et  
codirigée par **Mohieddine FOURATI**

préparée au sein du **Laboratoire des Matériaux et du Génie  
Physique** dans l'**École Doctorale Ingénierie- Matériaux,  
Mécanique, Environnement, Energétique, Procédé,  
Production**

# Effet de l'humidité du gaz vecteur et de l'assistance UV dans le procédé aérosol CVD pour l'élaboration de couches minces fluorescentes dopées terre rare.

Thèse soutenue publiquement le **19 Juillet 2011**,  
devant le jury composé de :

**M. Daniel BELLET**

Prof Grenoble INP, Président

**M. Constantin VALHAS**

Dr CNRS CIRIMAT Toulouse, Rapporteur

**M. Radhouan CHTOUROU**

Prof Université de Tunis, Rapporteur

**M. Jean-Luc DESCHANVRES**

Dr CR1 LMGP, Membre

**M. Mohieddine FOURATI**

Prof Ecole Nationale d'Ingénieur de Sfax, Membre

**M. Daniel ZAMBON**

Prof Université de Clermont –Ferrand, Membre

**M. Ramzi MAALEJ**

Prof Faculté des Sciences de Sfax, Membre



# TABLE DES MATIERES

Introduction Générale.....	- 5 -
Chapitre I : Spectroscopie des terres rares et optique guidée.....	- 8 -
I- Introduction .....	- 9 -
I-I. Généralités sur la spectroscopie des ions de terres rares.....	- 9 -
I-I.1 Les Terres Rares.....	- 9 -
I-I.1.a Structure électronique des terres rares.....	- 9 -
I-I.1.b Dénombrement des niveaux d'énergie.....	- 12 -
I-I.1.c Règles de sélection .....	- 15 -
I-I.1.c Règles de sélection .....	- 16 -
I-I.2 Interaction matière- rayonnement .....	- 17 -
I-I.2.a Absorption .....	- 17 -
I-I.2.b Désexcitations radiatives.....	- 17 -
I-I.2.c Désexcitation non radiatives.....	- 18 -
I-I.2.d Désexcitation radiative après absorption à partir d'un état excité : phénomène de Up-conversion .....	- 19 -
I-I.2.e Désexcitation radiative après transfert d'énergie entre deux ions de terre rare : phénomène Down-conversion.....	- 19 -
I-I.2.f Application de l'interaction matrice rayonnement .....	- 20 -
I-II. Application des matériaux fluorescents dopés terre rare à l'amplification optique....	- 20 -
I-II.1. principe de l'amplification optique .....	- 20 -
I-II.2 Choix des matériaux pour l'amplification optique .....	- 21 -
I-II.2.a Critères concernant l'amplification.....	- 21 -
I-II.2.b Critères concernant le guidage.....	- 23 -
I-II.3 Matériaux employés pour l'amplification optique.....	- 24 -
I-II.3.a Alumine ( $Al_2O_3$ ).....	- 25 -
I-II.3.b Yttria ( $Y_2O_3$ ) .....	- 27 -
I- Conclusion .....	- 30 -
Bibliographies .....	- 31 -
Chapitre II : Procédé d'élaboration .....	- 32 -
II- Introduction .....	- 33 -
II-I. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	- 35 -
II-I.1 Principes de la CVD.....	- 35 -

II-I.2 Multiples mises en œuvre .....	37 -
II-I.3 MO-CVD à source liquide .....	37 -
II-II- Le procédé Pyrosol ou MO-CVD assistée par aérosol .....	38 -
II-II.1 Définition .....	38 -
II-II.2 La pulvérisation .....	38 -
II-II.2.a Pulvérisation pneumatique .....	38 -
II-II.2.b Pulvérisation ultrasonore .....	39 -
II-II.3 Décomposition thermique .....	40 -
II-II.4 La solution source .....	42 -
II-II.4.a Les précurseurs .....	43 -
II-II.4.b Les solvants .....	43 -
II-III- Le procédé CVD photo assisté .....	43 -
II-IV- Description du réacteur Pyrosol photo-assisté .....	44 -
II-IV.1 Présentation du réacteur utilisé .....	44 -
II-IV.2 Assistance UV .....	46 -
II-IV.3 Gaz vecteur .....	47 -
II-IV.4 Température de surface .....	48 -
II- Conclusion .....	50 -
II- Bibliographies .....	51 -
Chapitre III : Dépôts d'yttria dopée erbium .....	52 -
III- Introduction .....	53 -
III-I- Structures cristallines .....	54 -
III-II- Elaboration .....	55 -
III-II-1 Les solutions utilisées .....	55 -
III-II-2 Vitesse de croissance des films .....	55 -
III-II-3 Morphologie .....	58 -
III-II-4 Composition des films .....	59 -
III-II.4.a Stoechiométrie .....	59 -
III-II.4.b Taux de dopage .....	60 -
III-III Spectroscopie Infrarouge .....	61 -
III-III-1 Source bibliographiques .....	61 -
III-III-2 Température de surface .....	62 -
III-III-3 Effet de l'humidité de l'air vecteur et de l'assistance UV .....	64 -
III-IV Diffraction de rayons X .....	65 -
III-V Densité et Indices de réfraction .....	68 -
III-V-1 Densité .....	68 -

III-V-2 Indice de réfraction .....	- 69 -
III-VI Luminescence visible de l'erbium .....	- 72 -
III-VI-1 Spectre de luminescence .....	- 72 -
III-VI-2 Fluorescence des couches .....	- 72 -
III-VI-3 Interprétation des spectres .....	- 75 -
III-VII Traitements thermiques .....	- 78 -
III-VII.1 Spectroscopie infrarouge .....	- 78 -
III-VII.2 Diffraction des rayons X .....	- 79 -
III-VII.3 Etude de la microstructure .....	- 80 -
III-VII.4 Luminescence et durée de vie .....	- 83 -
III- Conclusion .....	- 89 -
III- Bibliographies .....	- 90 -
 Chapitre IV : Dépôts d'alumine dopée erbium .....	- 92 -
 IV- Introduction .....	- 93 -
IV-I. Les différentes structures de l'oxyde d'aluminium .....	- 94 -
IV-I.1 $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ou corindon .....	- 94 -
IV-I.2 $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	- 94 -
IV-I.3 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	- 95 -
IV-I.4 Autres phases .....	- 95 -
IV-II- Elaboration .....	- 96 -
IV-II.1 Solution source .....	- 96 -
IV-II.2 Vitesse de croissance .....	- 96 -
IV-II.4 Composition des dépôts .....	- 98 -
IV-II.4.a Stoechiométrie .....	- 98 -
IV-II.4.b Teneur d'erbium .....	- 100 -
IV-III- Caractérisations .....	- 101 -
IV-III-1. Spectroscopie Infrarouge .....	- 101 -
IV-III.2 Morphologie .....	- 102 -
IV-III.3 Indice de réfraction .....	- 103 -
IV-III.4 Fluorescence visible de l'erbium .....	- 105 -
IV- Conclusion .....	- 106 -
IV- Bibliographies .....	- 107 -
 Chapitre V : Dépôts alumine yttria dopée erbium .....	- 110 -
 V- Introduction .....	- 111 -

V-I- Système $Y_2O_3-Al_2O_3$ .....	- 112 -
V-I.1 Choix de ce système .....	- 112 -
V-I.2 Les différentes phases .....	- 113 -
V-I.2.b. La phase Pérovskite $YAlO_3$ (YAP) .....	- 114 -
V-I.2.c. La phase monoclinique $Al_2Y_4O_9$ (YAM).....	- 116 -
V-II- Préparation des solutions .....	- 116 -
V-III- Effet de la température de surface .....	- 116 -
V-III.1 Vitesse de dépôt .....	- 116 -
V-III. 2 Composition des films .....	- 119 -
V-III.2.a. Stoechiométrie.....	- 119 -
V-III.2.b. Taux d'alumine dans les couches.....	- 120 -
V-III.2.c. Taux d'erbium dans les couches .....	- 121 -
V-III.3. Contamination organique .....	- 122 -
V-III.4 Indice de réfraction .....	- 124 -
V-IV- Effet de traitements thermiques .....	- 127 -
V-IV.1 Morphologie.....	- 127 -
V-V.2 Changements structuraux et cristallisation.....	- 129 -
V-V.3 Fluorescence visible de l'erbium .....	- 132 -
V-IV.4 Luminescence infrarouge et durée de vie .....	- 135 -
V- Conclusion .....	- 137 -
V- Bibliographies .....	- 137 -
Conclusion Générale et Perspectives .....	- 139 -
Annexes .....	- 154 -
Annexe A - Echelle des teintes de Newton .....	- 155 -
Annexe B - Ellipsométrie .....	- 158 -
Annexe C- Microscopie Electronique à Balayage et microanalyse X .....	- 160 -
Annexe D - Spectroscopie Infrarouge .....	- 163 -
Annexe E – Luminescence visible .....	- 165 -

## **INTRODUCTION GENERALE**

Les matériaux fluorescents ou luminescents ou parfois appelés également phosphorescents sont présents dans plusieurs domaines. Parmi les applications qui ont eu des développements très importants on peut citer les luminophores soit pour les tubes cathodiques soit pour le domaine de l'éclairage qui est encore un domaine très actuel. De plus ils trouvent également une application dans le domaine du rayonnement laser et celui de l'amplification optique. Dans l'avenir on peut s'attendre à des applications pour la conversion spectrale du rayonnement solaire afin d'augmenter l'efficacité des cellules photovoltaïques.

Concernant les matériaux fluorescents en couches minces, ils ont été essentiellement développés à partir des années 1990 pour les applications dans les amplificateurs optiques, domaine très fortement demandeur pour les réseaux de communications par fibre optique pour internet. Aujourd'hui les recherches s'orientent vers les applications des couches minces fluorescentes pour la conversion du spectre solaire en utilisant les phénomènes de Up ou Down conversion. Dans ces deux domaines d'applications il faut chercher à développer des matériaux fortement dopés pour obtenir soit une amplification optique suffisante dans le cas des composants pour l'optique soit une conversion spectrale efficace du spectre solaire. Or les taux de dopage en terre rare accessibles avec des matrices amorphes sont très faibles et ne permettent pas d'obtenir de bons taux de conversion de puissance. Cette limitation impose de fabriquer des éléments de grande longueur qu'il est impossible de produire selon des techniques d'intégration, conduisant à un coût important. Au contraire, les matériaux cristallins se caractérisent par des sections efficaces très grandes alliées à des taux de dopages élevés et peuvent donc convenir pour réaliser des amplificateurs optiques de petites dimensions autorisant une intégration importante. Cette intégration permettant une fabrication collective peut conduire à des composants bas coûts. Cependant, l'utilisation d'une matrice cristallisée nécessite de résoudre le problème des pertes de propagation de la lumière par la diffusion induite par les grains. Cette diffusion dépend fortement de la taille des grains et elle devient négligeable si la taille des grains devient très inférieure à la longueur d'onde de la lumière. La fabrication des couches fluorescentes avec des matériaux cristallins dopés TR est donc limitée, entre autre par la difficulté de réaliser des structures formées de nano grains.

L'une des voies permettant d'obtenir des couches formées de nano grains est de diminuer la température d'élaboration des matériaux. Les travaux antérieurs menés au LMGP

dans le cadre de la thèse de Wilfrid MEFFRE en particulier ont montré que l'élaboration de couches cristallisées d'oxyde d'yttrium est possible à relativement basse température par le procédé CVD assisté par aérosol, appelé également procédé pyrosol. Cependant, du fait de la décomposition incomplète des précurseurs organométalliques, les couches présentent une contamination en résidus de ligand organique qui bloque la fluorescence des terres rare comme l'erbium. L'élimination de cette contamination nécessite des traitements thermiques à haute température.

Pour améliorer la qualité des dépôts réalisés à une température inférieure à 500°C, nous nous sommes intéressés dans le cadre de cette thèse à l'étude de l'effet de l'humidité du gaz vecteur et/ou de l'apport de l'assistance UV sur la qualité et les propriétés des couches fluorescente déposées. Nous avons étudié ces effets sur la croissance des couches d'oxyde d'yttrium d'une part et d'oxyde d'aluminium d'autre part. Nous avons choisis de doper les couches déposés avec l'erbium, car c'est l'élément le plus utilisé pour l'amplification optique, il est également utilisé souvent dans le cadre des processus de Up-conversion. De plus pour parvenir à limiter la croissance des grains d'oxyde d'yttrium nous avons également étudié la co-déposition des deux oxydes.

Le présent mémoire est structuré comme suit :

- Le premier chapitre de ce manuscrit présente succinctement à la fois les propriétés principales des éléments de terre rare et celles des matrices hôtes que nous avons étudiées.
- Le deuxième chapitre a pour objet la présentation de la technique de dépôts utilisée. Il s'agit d'une technique de dépôt chimique à partir de sources liquides, la MOCVD assisté par aérosol. Après avoir rappelé son principe de fonctionnement, nous étudierons plus en détails sa mise en œuvre. Enfin nous présentons l'assistance UV, l'air vecteur et l'étalonnage de la température du substrat pour les différentes conditions d'élaboration.
- Le troisième et le quatrième chapitre présentent les résultats expérimentaux obtenus sur des couches d'oxydes  $Y_2O_3$  et  $Al_2O_3$ , respectivement. L'influence des paramètres de dépôt : la température du substrat, l'assistance UV et l'humidité de l'air vecteur sera développée dans des études comparatives pour les couches brutes et recuites.
- L'étude du système binaire,  $Y_2O_3-Al_2O_3$  fait l'objet du cinquième et dernier chapitre. Tous les composés définis de ce système sont des matériaux luminescents très connus.
- Enfin, les techniques expérimentales de caractérisation sont rapportées en annexe.

# CHAPITRE I : SPECTROSCOPIE DES TERRES RARES ET OPTIQUE GUIDEE

I- Introduction .....	- 9 -
I-I. Généralités sur la spectroscopie des ions de terres rares.....	- 9 -
I-I.1 Les Terres Rares.....	- 9 -
I-I.1.a Structure électronique des terres rares.....	- 9 -
I-I.1.b Dénombrement des niveaux d'énergie.....	- 12 -
I-I.1.c Règles de sélection .....	- 15 -
I-I.1.c Règles de sélection .....	- 16 -
I-I.2 Interaction matière- rayonnement .....	- 17 -
I-I.2.a Absorption .....	- 17 -
I-I.2.b Désexcitations radiatives.....	- 17 -
I-I.2.c Désexcitation non radiatives.....	- 18 -
I-I.2.d Désexcitation radiative après absorption à partir d'un état excité : phénomène de Up-conversion .....	- 19 -
I-I.2.e Désexcitation radiative après transfert d'énergie entre deux ions de terre rare : phénomène Down-conversion.....	- 19 -
I-I.2.f Application de l'interaction matrice rayonnement .....	- 20 -
I-II. Application des matériaux fluorescents dopés terre rare à l'amplification optique....	- 20 -
I-II.1. principe de l'amplification optique.....	- 20 -
I-II.2 Choix des matériaux pour l'amplification optique .....	- 21 -
I-II.2.a Critères concernant l'amplification.....	- 21 -
I-II.2.b Critères concernant le guidage.....	- 23 -
I-II.3 Matériaux employés pour l'amplification optique.....	- 24 -
I-II.3.a Alumine ( $Al_2O_3$ ).....	- 25 -
I-II.3.b Yttria ( $Y_2O_3$ ) .....	- 27 -
I- Conclusion .....	- 30 -
Bibliographies .....	- 31 -

## **I- INTRODUCTION**

Pour réaliser des composants optiquement actifs certains matériaux sont dopés avec des ions métalliques, à des teneurs dépassant rarement quelques pourcents atomiques. La nature dopant fixe bon nombre des paramètres du composant. Les éléments de terre rares sont très utilisés en raison de leurs grands nombres de transitions, couvrant un domaine spectral s'étendant du proche ultraviolet à l'infrarouge. Ils possèdent de plus une surprenante insensibilité spectrale à la matrice dans laquelle ils sont introduits. Par exemple, un cristal ou un verre dopé à l'erbium apparaissent toujours rose. Les métaux de transition ne présentent pas cette stabilité. Ainsi le chrome donne une couleur rouge à l'alumine (rubis) et verte à la silice. Au cours de ce premier chapitre, nous présenterons d'abord les éléments de terre rares et nous nous intéresserons plus particulièrement à leur structure électronique. De cette structure particulière résulte la quasi-totalité de leurs propriétés, notamment leurs propriétés optiques. Dans cette partie, nous nous attacherons également à définir un certain nombre de termes utilisés en physique atomique et essentiels à la compréhension de ce sujet. Nous présenterons ensuite les caractéristiques des matrices hôtes que nous avons étudiées.

### **I-I. Généralités sur la spectroscopie des ions de terres rares**

#### **I-I.1 Les Terres Rares**

Grâce à leurs nombreuses transitions et leur relative insensibilité à leur matrice hôte, les éléments de terres rares sont des dopants incontournables pour un grand nombre d'applications optiques, et en particulier pour les télécommunications.

Le terme 'terre rare' désigne historiquement un ensemble d'oxydes naturels ressemblant aux alcalino-terreux et extraits à partir de minéraux peu courants. Par un abus de langage, il est utilisé depuis pour désigner les éléments correspondants eux-mêmes. Ces éléments métalliques, au nombre de dix-sept, ont des propriétés physico-chimiques très proches. Ils constituent la famille des lanthanides, qui s'étend du lanthane (La) au lutétium (Lu).

#### **I-I.1.a Structure électronique des terres rares**

La description des atomes est un problème extrêmement complexe, qui nécessite un certain nombre d'hypothèses et d'approximations. Dans la physique atomique moderne, la description la plus simple fait appel à la notion de configuration électronique.

Une représentation simplifiée d'un atome met en scène ses électrons, considérés comme indépendants et soumis à un potentiel central. Lors de la résolution de l'équation de Schrödinger apparaissent les nombres quantiques de l'électrons  $n$ ,  $l$ , et  $m_l$  le nombre quantique  $m_s$ , a été introduit plus tard afin de tenir compte du spin électronique.

- ✓  $n$  est le nombre quantique principal. C'est un entier naturel qui correspond à la distribution de densité de probabilité radiale des électrons. Tous les électrons correspondant à la même valeur de  $n$  sont situés à des distances moyennes comparables du noyau. Ce nombre introduit donc la notion de couche électronique.
- ✓  $l$  est le nombre quantique orbital. Il définit le moment cinétique orbital et ne prend que les valeurs positives inférieures ou égales à  $(n-1)$ . Pour des raisons historiques, les valeurs  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$  sont représentées par des lettres, respectivement  $s, p, d, f$ , (les lettres correspondant aux valeurs supérieures à 3 suivent ensuite l'ordre alphabétique). Les électrons qui ont, en plus d'une valeur du nombre quantique principal identique, la même valeur pour  $l$  appartiennent à la même sous-couche (le terme d'orbitale atomique est également utilisé). Etant caractérisées par la donnée d'un couple de valeurs  $(n,l)$ , elles sont représentées par un chiffre suivi d'une lettre. Ainsi, un électron ayant pour nombres quantiques  $n=4$  et  $l=3$  appartient à la sous-couche  $4f$ .
- ✓  $m_l$  caractérise l'orientation du moment cinétique orbital. Il ne prend que les  $(2l+1)$  valeurs comprises entre  $-l$  et  $+l$ .
- ✓  $m_s$  définit les composantes du spin électronique. Deux valeurs seulement sont possibles :  $\pm 1/2$ .

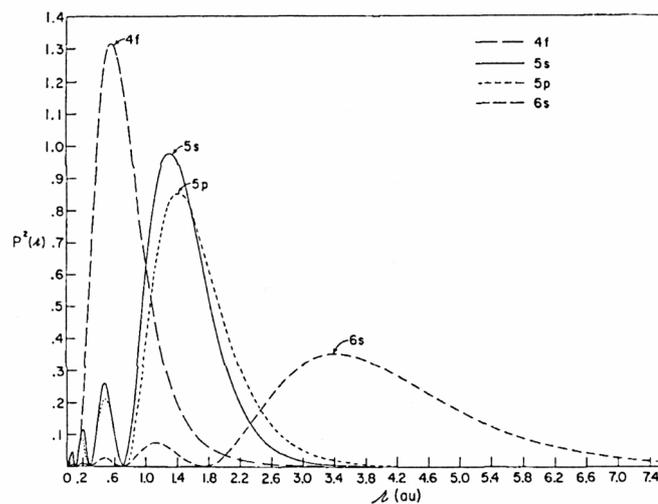
L'énergie de chaque électron est déterminée uniquement par les valeurs des nombres quantiques  $n$  et  $l$ , c'est à dire par la sous-couche à laquelle il appartient. L'ordre croissant des énergies des sous-couches est, à de rares exceptions près, le suivant :  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, \dots$ . Les niveaux d'énergie de l'atome s'obtiennent par la somme de l'énergie de chaque électron. Il s'ensuit que la description globale de l'atome s'obtient en indiquant à qu'elle sous-couche appartient chaque électron : c'est la configuration électronique.

La série des lanthanides correspond au remplissage progressif de la sous-couche  $4f$ . A l'état libre (vapeur), leur configuration de base est constituée d'un "cœur" ayant la structure électronique du Xénon ( $[Xe] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ ), auquel s'ajoutent donc  $x$  électrons  $4f$  (en fonction de la position dans la série), plus deux électrons  $6s$  et

éventuellement un électron 5d (*cf.* Tableau I.1). Les électrons 4f sont en moyenne plus près du noyau que ceux des sous-couches complètes 5s et 5p (*cf.* Figure I.1). De plus, le maximum de la fonction radiale  $f$  se rapproche du noyau à mesure que la couche se remplit. Ce phénomène est nommé "contraction lanthanidique". Il se traduit par la diminution du rayon ionique lorsque le numéro atomique augmente.

Numéro atomique	Elément	Symbole	Configuration atomique	Rayon ionique en coordination 6 (Å)
21	Scandium	Sc	[Ar]3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	0.885
39	Yttrium	Y	[Kr]4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	1.040
57	Lanthane	La	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	
58	Cérium	Ce	[Xe]4f <sup>2</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	
59	Praséodyme	Pr	[Xe]4f <sup>3</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	1.13
60	Néodyme	Nd	[Xe]4f <sup>4</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	
61	Prométhium	Pm	[Xe]4f <sup>5</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	1.11
62	Samarium	Sm	[Xe]4f <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	1.098
63	Europium	Eu	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	
64	Gadolinium	Gd	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	
65	Terbium	Tb	[Xe]4f <sup>9</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	
66	Dysprosium	Dy	[Xe]4f <sup>10</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	1.052
67	Holmium	Ho	[Xe]4f <sup>11</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	1.041
68	Erbium	Er	[Xe]4f <sup>12</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	1.030
69	Thulium	Th	[Xe]4f <sup>13</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	1.020
70	Ytterbium	Yb	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	1.008
71	Lutétiem	Lu	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	1.001

**Tableau I.1** – Configuration électronique et rayon ionique des éléments de terres rares [1]



**Figure I.1** - Densité de probabilité radiale des électrons des sous-couches 4f, 5s, 5p et 6s de l'ion Gd<sup>3+</sup> [2]

Ainsi, les électrons des deux sous-couches 5s et 5p écrantent les électrons 4f. Ces derniers sont alors protégés des interactions du milieu ambiant et n'entrent pas en jeu dans les liaisons chimiques. La position de cette orbitale partiellement remplie fait la particularité de ces éléments, et se reflète dans un grand nombre de leurs propriétés. Au niveau spectroscopique, cet écrantage se traduit par une relative insensibilité à la position des niveaux électroniques de ces électrons avec la matrice hôte. Il en résulte que les transitions impliquant ces électrons ont des longueurs d'onde qui varient peu avec la matrice.

Dans la grande majorité des composés, les éléments de terres rares se trouvent à l'état d'ions trivalents  $\text{Ln}^{3+}$  de configuration  $[\text{Xe}]4f^N$ . Cette configuration est obtenue à partir de la configuration de base (de moindre énergie) dans un composé donné (qui peut être différente de celle de la vapeur) par la perte des deux électrons s et de l'électron d. Certains éléments disposent néanmoins de valence mixte notamment l'euporium et l'ytterbium (qui forment également des ions divalents), ainsi que le cérium (valences 3+ et 4+).

### I-1.1.b Dénombrement des niveaux d'énergie

En vertu du principe de Pauli, deux électrons ne peuvent pas avoir des valeurs identiques pour leurs quatre nombres quantiques  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  et  $m_s$ . La donnée de la configuration électronique, définie uniquement par les valeurs de  $n$  et  $l$  pour chaque électron, ne suffit donc pas pour décrire complètement l'atome et ses niveaux d'énergie. Le nombre d'états d'énergie possibles pour les électrons d'une sous-couche donnée est nommé ordre de dégénérescence (noté  $g$ ). Pour une sous-couche  $nl$  comptant  $N$  électrons, il vaut :

$$g = [2(2l+1)]!/[2(2l+1)-N]!N!$$

La dégénérescence totale de la configuration est le produit des ordres de dégénérescence de toutes les sous-couches. Seules celles qui sont incomplètes y contribuent (dans le cas contraire  $g=1$ ).

Dans le cas particulier des ions de terres rares trivalent, seule la sous-couche 4f pouvant contenir au maximum 14 électrons (car  $l = 3$ ) est incomplète. Prenons un des ces ions ayant  $N$  électrons 4f ou, ce qui revient au même,  $(14-N)$  "trous". Cet ion possède

$$g = C_{14}^N = \frac{14!}{(14-N)!N!} \text{ niveaux d'énergie.}$$

Pour le néodyme ( $N=3$ ) et l'erbium ( $N=11$  soit  $14-N=3$ ) nous recensons 364 niveaux.

Cette dégénérescence peut être partiellement levée en faisant intervenir d'autres termes dans l'Hamiltonien du problème et notamment les 2 interactions principales : la répulsion coulombienne entre électrons et l'interaction de spin-orbite.

Dans le modèle de Russel-Saunders, valable pour la plupart des atomes, les interactions électroniques sont prépondérantes et conduisent à la stabilisation du terme spectroscopique associé aux valeurs maximales des moments cinétiques de spin ( $\vec{S} = \sum \vec{s}$ ) et orbital ( $\vec{L} = \sum \vec{l}$ ). Cette levée de dégénérescence permet d'obtenir des états, ou termes spectroscopiques  $g2 = (2S+1)(L+1)$  fois dégénérés. Ces termes sont nomenclaturés par les notations de Russel-Saunders :  $^{2S+1}L$ . Le terme correspondant à l'état de plus basse énergie est donné pour  $S_{\max}$  et  $L_{\max}$ .

L'hamiltonien de spin-orbite, beaucoup plus faible, à l'intérieur de ces termes spectroscopiques (c'est à dire pour  $L$  et  $S$  fixés), une valeur du moment cinétique total  $\vec{J}$ , associé au nombre quantique  $J \in [L-S, L+S]$ . Cette nouvelle levée de dégénérescence quantifie des états appelés niveaux spectroscopiques  $g3 = 2J+1$  dégénérés. On complète la précédente notation pour désigner ces niveaux :  $^{2S+1}L_J$ . Le niveau fondamental est déterminé selon la règle semi empirique de Hund, il remplit 3 conditions  $S = S_{\max}$ ,  $L = L_{\max}$ , et soit  $J = |L-S|$  pour une couche moins que moitié pleine, soit  $J = |L+S|$  pour une couche plus que moitié pleine ou  $J=S$  pour une couche demi pleine.

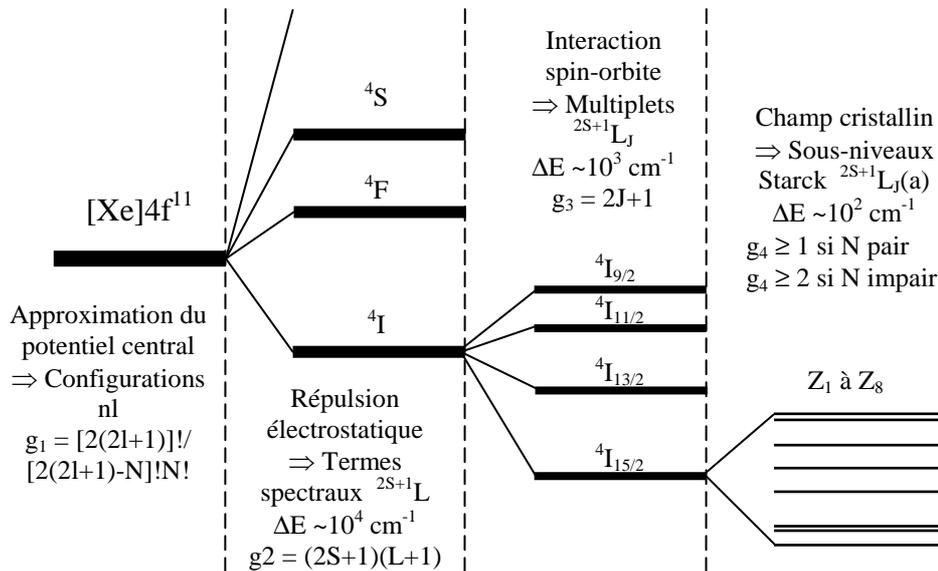
Une étape subsidiaire consiste à ne plus considérer l'atome comme isolé, mais à le placer dans une matrice hôte. La dégénérescence des niveaux spectroscopiques peut être partiellement levée par la prise en considération de l'influence de champs externes, électrique (effet Stark) ou magnétique (effet Zeeman) relatif à l'environnement de l'atome. On introduit ainsi la notion de champ cristallin. Pour décrire cet effet, on doit rajouter à l'hamiltonien atomique un terme décrivant l'interaction de la densité de charge de l'atome avec le champ électrique non sphérique dû à l'environnement. Cet hamiltonien appelé hamiltonien de champ cristallin.

Dans le cas des terres rares on est dans le cadre d'un champ cristallin faible, son énergie est petite devant les interactions de spin-orbite. Ceci s'explique par l'écrantage de la couche 4f par les deux sous-couches 5s et 5p. La séparation entre 2 niveaux de champ cristallin est de l'ordre de  $10^2 \text{cm}^{-1}$  alors que les 2 états de spin-orbite sont séparés par  $10^3 \text{cm}^{-1}$ .

En suivant ce mode de calcul on obtient pour l' $\text{Er}^{3+}$  :

	$N$	$S_{\max}$	$L_{\max}$	$J$	<b>Niveau fondamental</b>
$\text{Er}^{3+}$	11	3/2	6	15/2	$^4I_{15/2}$

La figure I.2 récapitule les différentes étapes de la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ .



**Figure I. 2** – Diagramme d'énergie partiel de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ , illustrant les différents éclatements dus aux interactions électron-électron et électron-matrice (cas du couplage Spin-Orbite). Les ordres de grandeur des écarts d'énergie ainsi que les ordres de dégénérescence  $g_i$  des niveaux (avec  $N$  électrons dans la sous-couche  $nl$ ) sont indiqués pour chaque interaction.

Les positions des sous-niveaux Stark de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans le site  $C_2$  de l'yttria ont été calculées [3]. Le diagramme d'énergie qui en résulte constitue la figure I.3. On remarque que l'écart entre le premier niveau  $^4I_{13/2}$  et le fondamental est important ( $6500 \text{ cm}^{-1}$ ). C'est une propriété très intéressante des terres rares, en effet inséré dans une matrice de phonon de faible énergie, il est possible d'augmenter la population des états excités et d'obtenir principalement des désexcitations radiatives à partir de ce niveau. L'ion erbium étant peu sensible au champ cristallin, les niveaux spectroscopiques que l'on obtiendra sur nos couches seront très proches des valeurs données par la figure I.3. On pourra éventuellement indexer les transitions sur les spectres de fluorescence. D'autre part ce diagramme permet de mieux comprendre le fonctionnement d'un amplificateur optique. La longueur d'onde de pompe est  $980 \text{ nm}$ , on excite l'ion avec cette longueur d'onde et on charge donc le niveau  $^4I_{11/2}$ . La transition entre ce niveau et le fondamental étant importante, les désexcitations qui vont dépeupler ce niveau vont ce faire vers le niveau  $^4I_{13/2}$ . Or la transition radiative  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  émet dans l'infrarouge ( $1.54 \mu\text{m}$ ). Le niveau  $^4I_{13/2}$  étant suffisamment peuplé, des processus d'émission stimulée peuvent avoir lieu lors de l'interaction avec un photon du signal incident (à  $1.54 \mu\text{m}$ ) conduisant à l'amplification du signal.

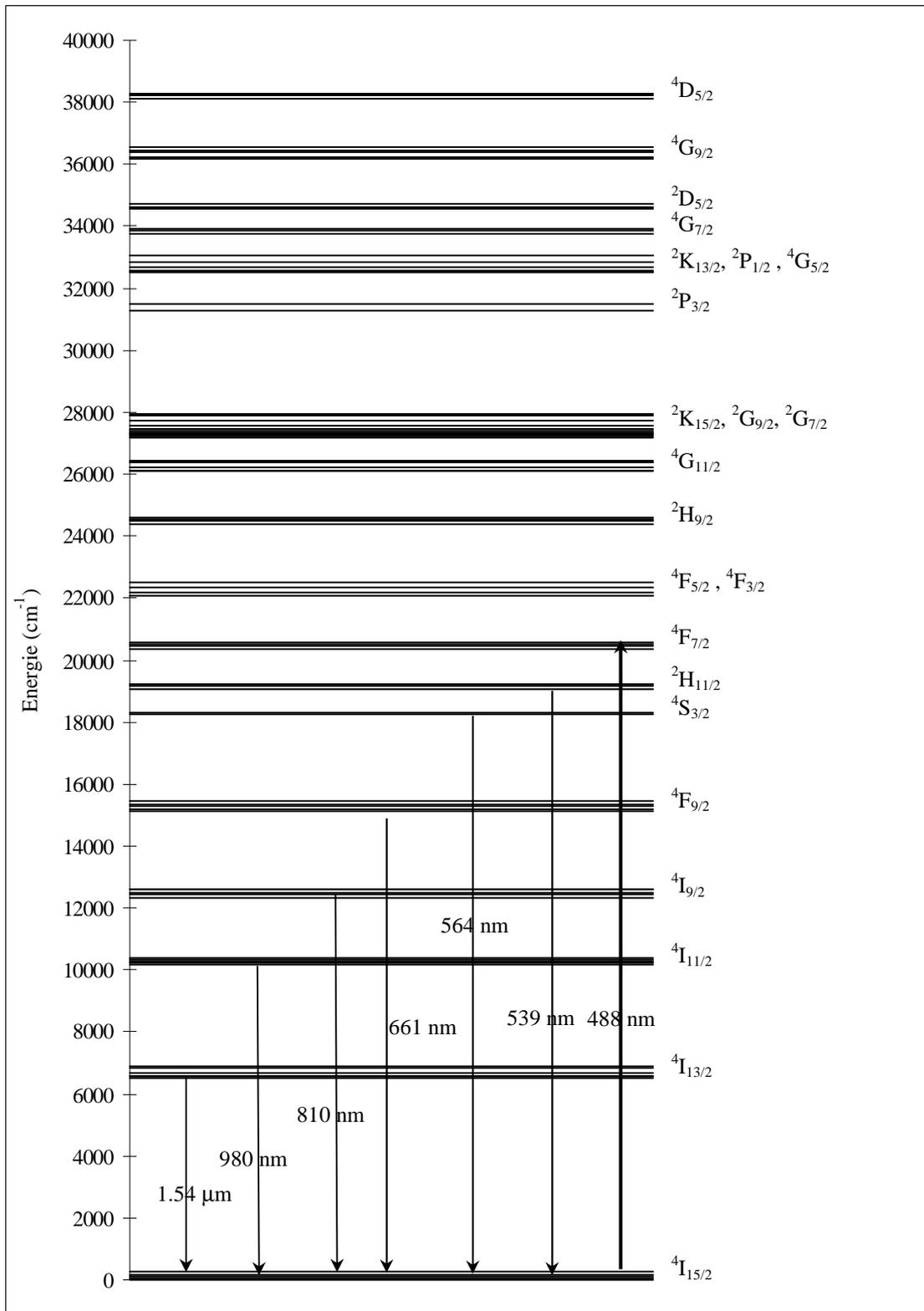


Figure I-3 - Niveaux d'énergie de Er<sup>3+</sup> en site C<sub>2</sub> dans Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [3]

### I-I.1.c Règles de sélection

Un certain nombre de règles de sélection régissent les transferts d'énergie qui se produisent entre niveaux électroniques. En ne considérant que l'ordre dipolaire, ces transferts sont de deux types : les transitions dipolaires électriques (DE), les plus intenses, et les transitions dipolaires magnétiques (DM).

✓ Les transitions dipolaires électriques obéissent aux règles de sélection suivantes :

- $\Delta l = \pm 1$
- $\Delta S = 0$
- $\Delta L \leq 2l$
- $\Delta J \leq 2l$

A ces règles il faut en rajouter une : si  $J = 0$  pour l'état initial ou final alors  $\Delta J = 2, 4, \text{ ou } 6$ . La première, ou règle de Laporte, interdit les transitions dipolaires électriques entre configurations de même parité (cette parité étant définie par celle de la valeur de  $l$ ). En théorie, les transitions DE 4f-4f sont donc interdites. En réalité, le champ cristallin, lorsqu'il est dépourvu de centre de symétrie (ce qui est généralement le cas), produit un mélange entre états de configurations de parité opposée. Ce mélange permet alors des transitions dipolaires électriques dites forcées.

✓ Les transitions dipolaires magnétiques sont régies par les règles suivantes :

- $\Delta S = 0$
- $\Delta L = 0$
- $\Delta J = 0, \pm 1$

Ces transitions sont donc autorisées entre états de même parité, donc à l'intérieur d'une configuration donnée.

Nous venons donc de recenser les niveaux électroniques d'un ion dans une matrice ainsi que d'exposer les différents types de transitions entre eux. Nous allons maintenant nous intéresser aux mécanismes des interactions des ions de terres rares avec le rayonnement électromagnétique.

## I-1.2 Interaction matière- rayonnement

### I-1.2.a Absorption

Un photon d'énergie  $h\nu$  se propageant dans un matériau peut être absorbé si ce dernier présente des transitions électroniques entre deux niveaux dont l'écart énergétique  $\Delta E = E_2 - E_1$  vaut  $h\nu$  (cf. Figure I.4). L'ion absorbant se retrouve alors dans un état excité, dans le cas où son état initial est fondamental, ou sur un niveau supérieur, s'il était déjà excité.

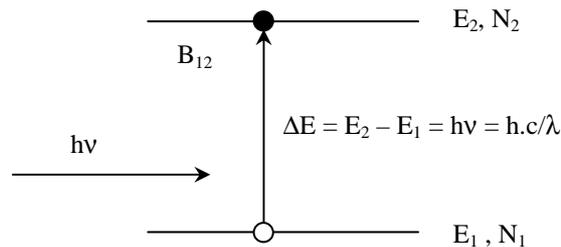


Figure I.4 – Principe de l'absorption.

Ce processus d'absorption diminue la population  $N_1$  du niveau initial, c'est à dire la concentration d'ion dans cet état (en  $m^{-3}$ ).

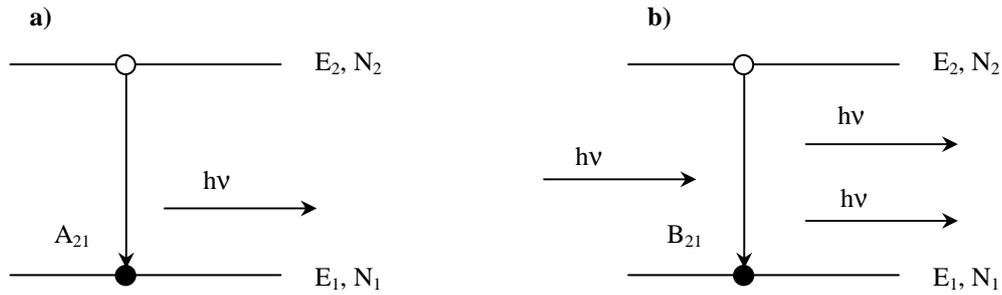
### I-1.2.b Désexcitations radiatives

On distingue deux types de désexcitations radiatives : l'émission spontanée et l'émission stimulée.

#### ✓ Emission spontanée

Non soumis à une action extérieure, un ion qui se trouve dans un état excité revient spontanément dans son état d'énergie minimum ou état fondamental. Il restitue alors l'énergie excédentaire au milieu ambiant sous la forme d'une émission de la lumière. Le rayonnement produit est isotrope et sa longueur d'onde vaut  $\lambda = h.c/\Delta E$  c'est le phénomène d'émission spontanée (cf. Figure I.5a).

La durée de vie de l'état excité est une grandeur statistique. Dans le cas d'un système simple à deux niveaux, et en considérant uniquement les transitions radiatives spontanée, elle est l'inverse du coefficient d'Einstein.



**Figure I.5** – Principe des émissions spontanée (a), et stimulée (b).

### ✓ Emission stimulée

Lorsqu'un photon de longueur d'onde correspondant à l'écart d'énergie entre deux niveaux d'un ion excité atteint cet ion il va se désexciter en émettant un photon en tous points identique au photon incident (longueur d'onde, direction, phase et polarisation). C'est le processus d'émission stimulée (cf. Figure I.5b).

### I-I.2.c Désexcitation non radiatives

Lorsqu'un ion isolé est soumis à un rayonnement, il peut échanger de l'énergie en effectuant des transitions radiatives. Si l'ion se trouve dans une matrice c'est à dire qu'il n'est plus isolé, lorsqu'il est soumis à un rayonnement il peut se désexciter en échangeant l'énergie excédentaire avec le réseau par la création d'un ou de plusieurs phonons. Ce sont les relaxations multiphonons.

La probabilité de ce processus décroît exponentiellement avec l'écart énergétique entre les deux niveaux considérés. Inversement, elle augmente avec l'énergie maximum des phonons présents dans la matrice.

Les conséquences d'une transition non radiative sont la perte d'un photon et une diminution de la durée de vie du niveau métastable. En effet, le photon absorbé par un ion qui se désexcite par relaxation multiphonons n'a servi qu'à chauffer le matériau. Les relaxations multiphonons dégradent donc de deux manières les performances d'un amplificateur. Il faut alors choisir des matériaux ayant des phonons les moins énergétiques possibles.

La présence des impuretés dans les matériaux est défavorable à l'amplification, elles peuvent introduire des modes de vibrations très énergétiques. Les plus répandues sont les groupements hydroxyles. Les énergies de phonons qui leur sont associées sont comprises entre  $3000$  et  $3600 \text{ cm}^{-1}$ , pour les plus élevées. Par conséquent, seuls deux phonons sont

nécessaires pour qu'un ion  $\text{Er}^{3+}$  relaxe à partir du niveau  ${}^4\text{I}_{13/2}$  situé environ  $6500\text{ cm}^{-1}$  au dessus du fondamental ( ${}^4\text{I}_{15/2}$ ). Ce mécanisme non radiatif est donc très probable et entre en compétition avec la transition  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  à  $1.55\text{ }\mu\text{m}$ .

Il existe de nombreux autres phénomènes de d'excitation et de désexcitation notamment les phénomènes : d'absorption à partir d'un état excité (Up-conversion), transfert d'énergie entre deux ions de terre rare par relaxation croisée ou addition de photon.

### I-I.2.d Désexcitation radiative après absorption à partir d'un état excité : phénomène de Up-conversion

Dans certain cas on peut avoir l'absorption consécutive par un même ion de deux photons incidents. L'ion atteint alors un niveau d'énergie élevé et s'il se désexcite de manière radiative il émet alors un photon d'énergie supérieure à celle de chacun des deux photons absorbés. De ce fait, ce processus est qualifié par le terme anglais Up-conversion, signifiant "conversion des basses fréquences vers les hautes fréquences" (Figure 1.6).

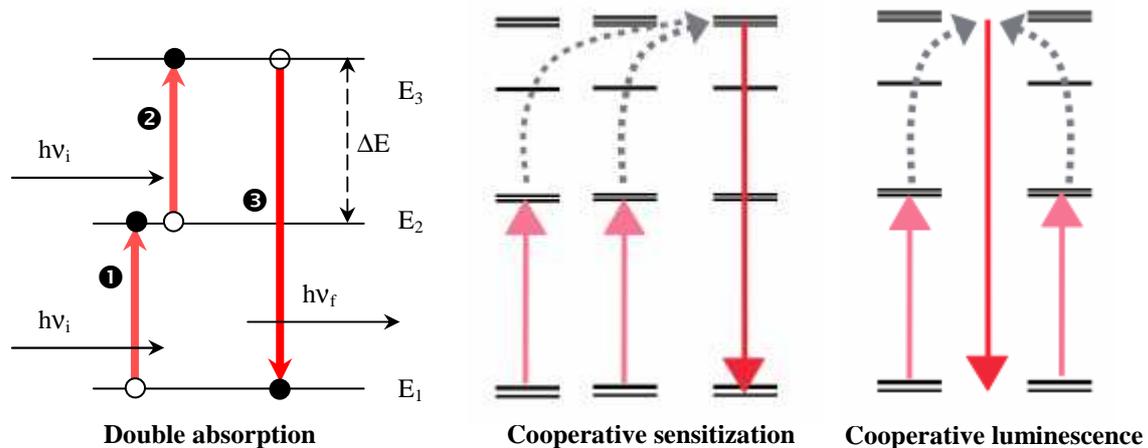


Figure I.6 – Principe de la Up-conversion.

### I-I.2.e Désexcitation radiative après transfert d'énergie entre deux ions de terre rare : phénomène Down-conversion

Dans le cas où on a deux ions transfert d'énergie de terre rare présent on peut avoir des phénomènes de transfères d'énergie. Ainsi comme l'illustre la figure 1.7.b l'ion A va se désexciter en transférant son énergie à deux ions B qui vont alors émettre chacun un photon d'énergie plus faible que celui qui a été absorbé par l'ion A. on parle alors de quantum cutting et ce type de processus fait partie des phénomènes de Down-conversion.

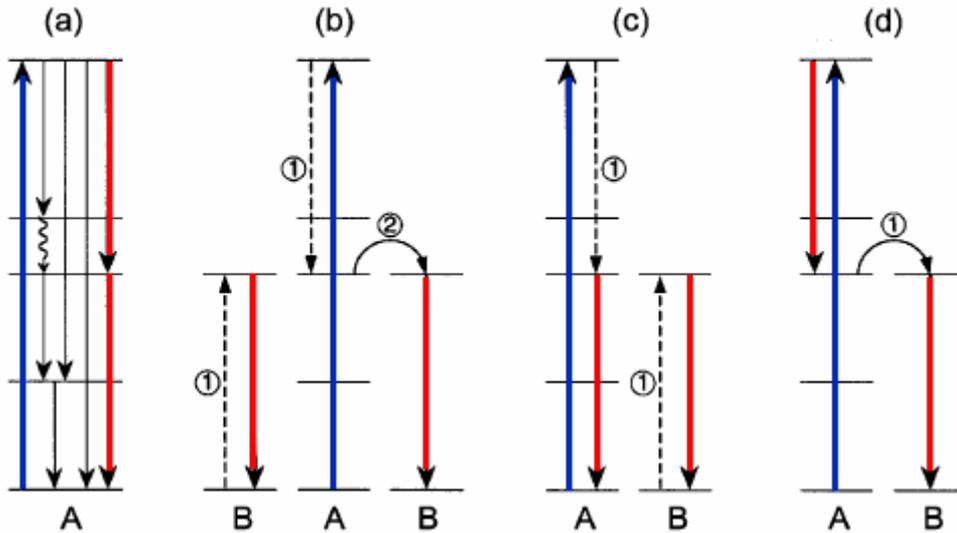


Figure I.7 – Principe de la Down-conversion.

### I-I.2.f Application de l'interaction matrice rayonnement

Les différentes applications des matériaux fluorescents dopés terre rare sont basés sur l'utilisation de certains effets physiques décrits précédemment. Ainsi l'amplification optique que nous décrivons dans la partie suivante est basée sur le phénomène de l'émission stimulée. De leur côté les couches minces développées pour la conversion spectrale du rayonnement solaire en vue d'augmenter l'efficacité des cellules photovoltaïques utilisent soit les phénomènes de Up-conversion soit ceux de Down-conversion.

## I-II. Application des matériaux fluorescents dopés terre rare à l'amplification optique

### I-II.1. principe de l'amplification optique

L'amplification optique est utilisée pour régénérer le signal optique utilisé dans la transmission des données pour le réseau internet. Cette amplification est basée sur l'utilisation de l'émission stimulée : un photon incident à  $1.55 \mu\text{m}$  entraîne l'émission de deux photons identiques. La condition pour cela est d'avoir une inversion de population entre le niveau excité et le niveau fondamental comme dans le cas des lasers. Cette inversion est réalisée par

pompage optique par une absorption d'un photon plus énergétique (ici 980 nm) sur un troisième niveau plus élevé.

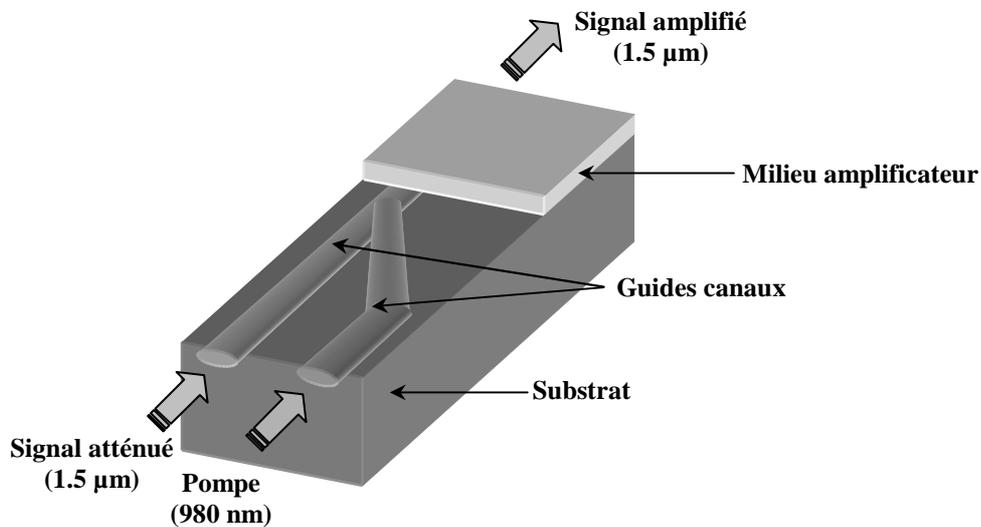


Figure 1 – Schéma de principe d'un amplificateur optique intégré et pompé à 980 nm.

## I-II.2 Choix des matériaux pour l'amplification optique

Les critères de sélection d'un matériau pour l'amplification optique peuvent se diviser en deux catégories : les critères concernant l'amplification et ceux concernant le guidage. Il existe deux démarches pour effectuer ce choix. La plus ancienne consiste à doper des matériaux ayant fait leurs preuves en tant que guide d'onde optique. Cela revient à privilégier les critères concernant le guidage. Cependant, cette démarche restreint considérablement le champ des investigations à des matériaux qui n'ont pas toutes les propriétés requises pour l'application envisagée. Plus récemment, le développement de l'optique intégrée a poussé les chercheurs à s'intéresser à des matériaux ayant des propriétés spectroscopiques accrues. Il est alors nécessaire d'acquérir des données sur leurs propriétés de guidage, puis de résoudre les problèmes technologiques d'élaboration et de dopage.

### I-II.2.a Critères concernant l'amplification

- ✓ Dimensions réduites :

L'intérêt des amplificateurs intégrés par rapport aux amplificateurs à fibre réside dans leurs dimensions réduites. Revers de la médaille, pour être compétitifs ils doivent posséder un

gain par unité de longueur important, et donc être fortement chargés en dopants. Les matrices susceptibles de posséder une grande solubilité sont constituées, au moins partiellement, d'ions ayant la même valence que les ions de terre rare (3+ principalement) et un rayon ionique proche. Une structure proche de celle du matériau correspondant contenant des cations de terre rare constitue également un avantage.

✓ Sites cristallographiques non centrosymétriques :

Une matrice hôte doit posséder des sites cristallographiques non centrosymétriques autorisant les transitions dipolaires électriques. Ce type des transitions radiatives, le plus probable, est en effet interdit par la symétrie centrale.

✓ Durée de vie importante du niveau métastable :

La puissance de pompe requise pour l'obtention de l'inversion de population est proportionnelle aux taux de désexcitation radiative spontanée  $\tau^{-1}$  du niveau métastable. Une durée de vie importante du niveau métastable permet donc de diminuer le minimum de puissance nécessaire.

✓ Distribution homogène des ions dopants :

La présence d'agrégat (ou cluster) renforce les interactions entre ions dopants et donc les échanges d'énergie. Cela rend le processus d'Up-conversion ou de Quenching plus probable et qui rend ces phénomènes préjudiciables à l'amplification optique.

✓ Elargissement de l'émission :

La réalisation d'un amplificateur idéal requiert un matériau émettant une intensité constante sur un domaine spectral le plus large possible. L'élargissement des spectres de fluorescence se divise en deux composantes : l'une homogène résultant des vibrations du réseau cristallin, l'autre hétérogène due aux variations des sites entre eux ; les vibrations étant essentiellement dépendantes de la température, il est difficile d'agir à leur niveau. Par contre, il est intéressant d'introduire du désordre dans la structure de matériau, jusqu'à avoir un matériau amorphe voire vitreux. Une matrice ayant un fort champ cristallin permet d'obtenir un écart important entre les différents sous niveaux Stark. Cela permet d'élargir le domaine spectral d'une famille de transitions. Une structure permettant la levée de toutes les dégénérescences est également souhaitable pour la même raison.

✓ Energie des phonons faibles :

Au plus les énergies des quanta de vibration des phonons sont faibles, au plus la probabilité de transition non-radiatives est faibles, et la durée de vie des niveaux métastable est alors plus longue, ce qui facilite l'inversion de population.

✓ Pertes optiques faibles :

L'efficacité de la pompe est corrélée aux pertes optiques dans les matériaux (diffusion ou absorption). Plus ces pertes sont importantes plus elles doivent être compensées par l'augmentation de la puissance de la pompe, au détriment de gain net de l'amplificateur.

### **I-II.2.b Critères concernant le guidage**

✓ Perte de propagation faible

La première des conditions qui vient à l'esprit pour la matrice hôte est sa parfaite transparence aux longueurs d'ondes de pompe et du signal. En particulier, pour les matériaux pompés à 980nm, il est important qu'elle soit exempte de groupements hydroxyles, puisque ces impuretés ont une bande d'absorption dans cette région (pic d'absorption à 950nm [4]). Les pertes par diffusion doivent également être minimales. On prendra soin d'éviter les matériaux dont la taille des cristallites est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la pompe et du signal.

✓ Propriété physiques et chimique

Un composant robuste nécessite un matériau ayant les propriétés mécaniques suffisantes, mais également une stabilité chimique et thermique adéquate.

✓ Indice de réfraction

Pour qu'une couche soit guidante il faut avant tout que son indice de réfraction soit supérieur à celui du substrat. La différence entre les deux indices détermine la gamme d'épaisseur pour laquelle la couche est monomode à une longueur d'onde donnée. Plus cette différence est grande, plus la couche monomode est mince, et plus les rayons de giration des guides canaux peuvent être petits. Les impératifs de couplage fibre-ampli vont imposer des rayons ayant un diamètre d'environ 8 $\mu$ m. Inversement, pour l'amplification, de forte densités des puissances sont souhaitables, tendant à diminuer les épaisseurs. Cela permet également d'augmenter le recouvrement entre la pompe et le signal.

✓ Isotropie

Etant donné que la polarisation de la lumière sortant d'une fibre monomode est inconnue, les composants doivent en être indépendants, pas seulement au niveau du guidage mais également au niveau de l'amplification. Les matrices fortement anisotropiques peuvent ne pas remplir cette condition. L'indépendance à la polarisation concerne aussi la géométrie des guides et la répartition du dopant.

### ***I-II.3 Matériaux employés pour l'amplification optique***

Comme cela a été dit précédemment, la première démarche dans le choix des matrices hôtes pour la réalisation d'amplificateurs optiques, a consisté à retenir des matrices ayant fait leur preuve en tant que guide passif, et à entreprendre leur dopage. Ainsi, les verres silicates et phosphate constituent les matrices les plus répandues pour la réalisation d'amplificateurs à fibre. Ces matériaux présentent un minimum d'atténuation théorique particulièrement faible : 0,024 dB/km à 2,5 $\mu$ m dans le cas des verres ZBLAN (ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>3</sub>-LaF<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub>-NaF) [5] contre 0,1 DB/km vers 1,5 $\mu$ m pour la silice [4].

Cependant, dans le cas des amplificateurs intégrés, l'attrait de ces matériaux est moindre. Les matrices adaptées à la réalisation de ce type de composant doivent notamment posséder une grande solubilité des terres rares. Du fait de la taille réduite de ces composants, les pertes par propagation ne constituent plus un facteur primordial.

Ainsi, la silice et les verres silicates en général pèchent par leur faible solubilité. Dans le cas de néodyme, des concentrations de 4 à 6.10<sup>20</sup> ions/cm<sup>3</sup> divisent la durée de vie du niveau métastable par deux [6]. Ce point est encore plus critique avec la silice pure où une concentration de seulement 0,1. 10<sup>20</sup> ions/cm<sup>3</sup> suffit. Ce problème est accru par une énergie de phonons élevée (1080 cm<sup>-1</sup>). Cependant, la durée de vie de l'erbium est relativement longue puisqu'elle atteint 10ms [7].

Les inconvénients des verres phosphatés sont sensiblement les mêmes. Leurs solubilités peuvent atteindre 8,6. 10<sup>20</sup> ions/cm<sup>3</sup> (toujours dans le cas du néodyme) mais leur énergie de phonons est de 1100 cm<sup>-1</sup>. De plus la durée de vie du niveau <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> de l'erbium (7,6 ms [8]) est inférieure à ce qu'elle est dans les silicates.

Sur le plan purement spectroscopique, les verres fluorés sont très intéressants. Leurs énergie de phonons, de l'ordre de 500 à 600 cm<sup>-1</sup>, est faible. Leur solubilité atteint 4,2 .10<sup>20</sup> ions/cm<sup>3</sup> [6] et la durée de vie maximale rapportée pour l'erbium dans ces matrices est de 12,2

ms [7]. De plus, ils disposent de sections efficaces d'émission importantes. Cependant, leurs stabilités chimique et thermique insuffisantes les rendent incompatibles avec de nombreuses technologies de dopage ou de réalisation de guides canaux. Par exemple, la température de transition vitreuse de verres ZBLA est de 310°C, tandis que celle des verres BIG n'est que de 270°C.

En fonction des critères hôtes, deux matrices oxydes ont été retenues. Il s'agit des oxydes d'aluminium, ou alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), et d'yttrium ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Ce choix est justifié dans la suite par l'énumération de leurs propriétés vis-à-vis des critères qui nous intéressent.

### I-II.3.a Alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Il existe de nombreuses structures cristallines différentes pour l'oxyde d'aluminium ou alumine. Les données qui sont donné (cf. Tableau I.2) concernent la phase la plus connue, à savoir le corindon.

Paramètre	Valeur
Système cristallin	Rhomboédrique (Hexagonal) [9]
Unité de formule par maille élémentaire	6 [10]
Paramètres de maille	Description dans le système hexagonal : a = 4.758 Å, c = 12.991 Å [10] Description dans le système rhomboédrique : a = 5,13 Å $\alpha = 55,47^\circ$
Sites cristallographiques	12c Octaédrique [11]
Densité	3.987 [10]
Indice de réfraction	1.767 à 620.0 nm [9] 1.746 à 1.55 $\mu\text{m}$
Domaine de transparence	190 nm à 5.0 $\mu\text{m}$ [10]
Température de fusion	2072 °C [11]
Coefficient de dilatation thermique	$6.65 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} // a$ [10] $7.15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} // c$
Energie de Phonon maximale	751 $\text{cm}^{-1}$ [9]

**Tableau I.2** – Propriétés de l'alumine  $\alpha$  ou corindon.

- Critères concernant l'amplification

- Grande solubilité des ions de terre rare

Si les cations  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$  ont la même valence, ils ont en revanche des tailles très différentes (rayon ionique respectivement 0,51Å et de 1,03Å).

L'alumine  $\alpha$  ou corindon est la phase haute température de l'oxyde d'aluminium. Sa structure cristalline peut être décrite comme un réseau compact de cellules hexagonales constituées par les atomes d'oxygène. Les atomes d'aluminium occupent les sites octaédriques entre les plans d'oxygène, formant ainsi une structure régulière. Comme pour trois atomes d'oxygène il ya seulement deux atomes d'aluminium, un site octaédrique sur trois est vacant. De plus, les sites tétraédriques sont également inoccupés.

Le corindon possède donc une forte densité de sites octaédriques vacants, ce qui explique les fortes concentrations d'erbium que l'on peut dissoudre dans ce matériau. En effet, 70% des atomes d'erbium sont sur des sites octaédriques du réseau de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  déplacés, par rapport à la position idéale, de 0,8 Å suivant la direction  $\langle 0001 \rangle$ , ils ont alors un environnement similaire à celui de  $\text{Al}^{3+}$  dans cette phase, et de  $\text{Er}^{3+}$  dans  $\text{Er}_2\text{O}_3$  : 20% sont sur les sites tétraédriques, les 10% restants étant distribués aléatoirement [12].

La phase cubique  $\gamma$  est une phase très commune de l'alumine. Sa structure cristalline est similaire à celle du corindon, à ceci près que les atomes d'oxygène forment alors une structure cubique de type cubique à face centrée. Cette structure est également proche de celle de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (structure cubique classique des sesquioxydes de terre rare), ce qui permet de supposer une solubilité intéressante des ions  $\text{Er}^{3+}$  dans cette phase.

- Existence de sites cristallographiques non centrosymétriques

Le site octaédrique est le site optiquement actif dominant.

- Durée de vie importante du niveau métastable

Une durée de vie de 8ms a été rapportée pour une couche mince polycristalline de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  implantée avec près de 0,05% atomique d'erbium [12].

- Energie de phonons faibles

Les phonons les plus énergétiques de la phase  $\alpha$  ( $751\text{ cm}^{-1}$ ) le sont bien moins que ceux des matrices silicates ou phosphates (vers  $1100\text{ cm}^{-1}$ ). Cependant, l'énergie qu'ils mettent en jeu est encore importante comparée aux énergies de phonon d'autres matrices oxydes comme par exemple l'yttria, ou la zirconne (de l'ordre de  $400\text{ cm}^{-1}$ ).

- Perte optique faible

Le domaine de transparence du corindon s'étend de moins de  $0,190\mu\text{m}$  à  $5\mu\text{m}$  (pour un coefficient d'absorption de  $1\text{ cm}^{-1}$ ). Cette matrice est donc parfaitement transparente dans l'infrarouge autour de  $1,5\mu\text{m}$ .

- Critères concernant le guidage

- Perte de propagation faible

Les pertes par diffusion vont dépendre de la structure cristalline des couches (amorphe, microcristallisées), de leur mode de croissance (nodulaire, colonnaire) et de leur état de surface.

- Perte physiques et chimiques

L'alumine est comme toutes les céramiques un matériau dur et réfractaire. Cependant, ses propriétés varient d'une phase à l'autre. La plus stable (température de fusion supérieure à 2000°C) est évidemment la phase haute température, le corindon, dont la dureté est de 9 (juste en dessous de celle de diamant). Les nombreuses autres phases se sont toutes transformées en corindon au dessus de 1200°C.

- Isotropie

La structure hexagonale du corindon introduit une légère anisotropie. Par exemple, dans le visible, l'anisotropie de l'indice de réfraction est inférieure à 2% [9].

### I-II.3.b Yttria ( $Y_2O_3$ )

Le tableau ci-dessous mentionne quelques paramètres de l'yttria. L'attrait de ce matériau pour l'amplification optique est discuté en fonction des critères précédemment définis.

Paramètre	Valeur
Structure	Cubique centrée [13]
Unité de formule par maille élémentaire	16 soit 80 atomes [13] 32 yttrium et 48 oxygène
Paramètre de maille	$a=10.604 \text{ \AA}$ [13]
Sites cristallographiques	$C_2$ (75%) asymétriques [13]
Indice de réfraction	1.892 à 1.512 $\mu\text{m}$ [13] 1.923 à 645.2 nm [13]
Domaine de transparence	290 nm [10]
Température de fusion	2440 °C [11]
Température de changement de phase	2640 °C [12]
Coefficient de dilatation thermique	$7.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [9]
Gap	6 eV (200 nm) [13]
Energie de phonon	370 $\text{cm}^{-1}$ dominant [13]

**Tableau I.3** - Propriétés de la phase cubique de l'yttria

- Critères concernant l'amplification
- Grande solubilité des ions erbium

Les ions  $Er^{3+}$  ont la même valence que les ions yttrium et un rayon ionique très proche (1.03Å pour  $Er^{3+}$  et 1.04Å pour  $Y^{3+}$ ). Ainsi l'erbium peut se substituer à l'yttrium sans compensation de charge et sans distorsion excessive de la maille. De plus,  $Er_2O_3$  et  $Y_2O_3$  ont

la même structure cristalline (celle de la Bixbyte, le type C des sesquioxydes de terre rare) et des paramètres de maille voisins ( $a = 10,547\text{\AA}$  pour  $\text{Er}_2\text{O}_3$  et  $a = 10,604\text{\AA}$  pour  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Au vu de ces caractéristiques il semblerait que l'on puisse obtenir une solution solide  $(\text{Er}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3$  sur toute la gamme de composition (de  $x = 0$  à  $x = 1$ ).

- Existence de sites cristallographiques non centrosymétriques

Puisque l'erbium entre dans la structure de l'yttria par substitution de l'yttrium, nous devons nous intéresser à la symétrie des sites de cet ion. Dans la maille élémentaire de la phase cubique de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , les 32 cations  $\text{Y}^{3+}$  sont 25% en site  $\text{C}_{3i}$ , les autres étant situés en site  $\text{C}_2$ . Sur ces deux sites, l'environnement cationique est un cube aux sommets duquel se trouvent six oxygènes placés sur une diagonale du cube, conservant ainsi le centre d'inversion. Par contre, l'environnement d'un cation en site  $\text{C}_2$  est asymétrique, car les lacunes sont alors situées sur la diagonale d'une face.

Par conséquent, seuls les ions  $\text{Er}^{3+}$  en site  $\text{C}_2$  ont leurs transitions dipolaires électriques autorisées. Si l'on suppose une répartition équiprobable sur les deux sites, seuls 75% des ions d'erbium incorporés seront actifs.

- Durée de vie importante du niveau métastable

La valeur de 8ms a été rapportée pour la durée de vie du niveau métastable  $^4\text{I}_{13/2}$  de  $\text{Er}^{3+}$  [14]. Cette valeur a été obtenue à 77 K sur un échantillon contenant 0,04% atomique d'erbium.

- Distribution homogène des ions dopants

Aucun effet de ségrégation n'a été observé du fait de la parfaite solubilité de l'erbium dans l'yttria.

- Elargissement de l'émission

De même, cette parfaite solubilité implique que la substitution par des ions erbium de l'yttrium n'altère pas la qualité cristalline du matériau, c'est-à-dire qu'elle n'introduit pas de variation significative d'un site cristallographique à l'autre. L'élargissement inhomogène étant faible, la largeur des bandes de fluorescence de  $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$  est indépendante du taux de dopage, et est uniquement fonction de la qualité cristalline de la matrice hôte.

Le champ cristallin de l'yttria est tel, qu'il peut lever toutes les dégénérescences des multiplets. Cependant, dans le cas d'ions dont la sous-couche incomplète contient un nombre d'électrons impair, les sous-niveaux Stark restent deux fois dégénérés (doublets de Kramer). Ainsi, le niveau fondamental de  $\text{Er}^{3+}$  ( $^4\text{I}_{15/2}$ ) se décompose dans cette matrice en 8 sous-niveaux, s'échelonnent sur  $500\text{cm}^{-1}$ . Le spectre de fluorescence de  $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$  apparaît donc

comme une succession de nombreuses bandes étroites, ce qui est intéressant pour la réalisation d'un laser, mais qui est un inconvénient pour l'application envisagée.

- Energie des phonons faibles

Le spectre Raman de l'yttria est dominé par une bande à  $370\text{ cm}^{-1}$ , vingt fois plus intense que les autres [15]. En spectroscopie infrarouge, trois bandes d'intensités comparables dominent (à  $370$ ,  $330$  et  $300\text{ cm}^{-1}$ ), tandis que la bande de plus haute fréquence est située à  $560\text{ cm}^{-1}$ . Les vibrations dominantes de cette matrice ont donc une énergie inférieure à  $400\text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur est plus faible qu'à celle des matrices vitreuses classiques silicates ou phosphates ( $1100\text{ cm}^{-1}$ ) ainsi qu'à celle des verres fluorés (type ZBLAN, PZG ou BIG respectivement  $580$ ,  $560$  et  $500\text{ cm}^{-1}$  [14]) connus pour leur faible énergie de phonons.

- Pertes optiques faibles

Le domaine de transparence de la matrice s'étend de  $0,290$  à  $7,1\mu\text{m}$ , pour un coefficient d'absorption de  $1\text{ cm}^{-1}$ . Il en résulte des pertes par absorption très faibles aux longueurs d'onde de pompe ( $800$ ,  $980$ , ou de  $1480\text{ nm}$ ) ou de signal (autour de  $1,55\mu\text{m}$ ).

- Critères concernant le guidage

- Pertes optiques faibles

Comme on vient de le voir, l'yttria n'a pas de bande d'absorption dans le domaine spectral de l'application. Par contre, les pertes par diffusion vont dépendre de la microstructure des couches déposées (rugosité de surface, taille des cristallites, mode de croissance).

- Propriétés physiques et chimiques

L'yttria, comme toutes les céramiques, est un matériau dur et réfractaire avec des bonnes propriétés physico-chimiques.

- Isotropie

L'yttria ayant une structure cubique, elle doit posséder en principe une isotropie optique.

Au vu des valeurs des différents paramètres que nous venons de commenter,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  apparaît comme un matériau très intéressant pour l'émission et le guidage optique autour de  $1,5\mu\text{m}$ . Cependant, l'étroitesse de ses bandes de fluorescence en fait un matériau plus attractif pour la réalisation de micro-laser intégrés que comme amplificateur.

## I- Conclusion

Au cours de ce chapitre, quelques notions fondamentales de physique atomique ont été rappelées. Les niveaux électroniques des ions terres rares ont été décrits. En particulier, la levée de dégénérescence des multiplets des ions libres sous l'action du champ cristallin (effet Starck) a été soulignée. Cependant, du fait de l'écrantage des électrons de la sous-couche 4f par ceux de sous-couches pleines 5s et 5p, l'influence de la matrice sur les niveaux électroniques de ces ions est très faible. Les différents mécanismes d'interaction de la matière, et plus précisément des ions de terres rares, avec le rayonnement électromagnétique ont été précisés, comme l'absorption, l'émission spontanée et l'émission stimulée, l'absorption à partir d'un état excité ou la multiplication de photons par transfert d'énergie.

De plus nous nous sommes attachés à exposer les critères pertinents pour le choix d'une matrice hôte pour la réalisation d'un amplificateur optique intégré. L'ensemble des critères fixés nous a permis de retenir deux matrices oxydes, à savoir l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et l'yttria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Ces matériaux, comme toutes les céramiques possèdent d'excellentes stabilités physicochimique. Elles présentent également une durée de vie du niveau métastable de l'erbium qui atteint 8ms. L'alumine a une énergie de phonon moyenne ( $750\text{cm}^{-1}$ ) et une grande solubilité des ions terres rares. L'yttria ayant exactement la même structure que l'erbium ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ), et les rayons ioniques des deux éléments étant très proches, il est possible d'obtenir une solution solide sur toute la gamme de compositions du système binaire  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ . De plus, cette matrice a une énergie de phonons particulièrement faible ( $370\text{cm}^{-1}$ ).

## Bibliographies

- [1] L. Eyring, the binary rare earth oxides » chap 27 In Handbook on the physics and chemistry of rare earths, vol. 3-Non-metallic compounds I K. A. Gschneidner, L. Eyring Ed. (1979), p337-399.
- [2] G.H. Dieke, Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals, Interscience publishers (1968).
- [3] W.Meffre, Guide d'onde d'oxydes Terres Rares, élaborés par MO-CVD à source liquide, pour des applications en optique intégrée, Thèse INPG (1999).
- [4] Y. Le Luyer, Mise au point d'une technologie silice dopée erbium en optique intégrée pour l'amplification vers 1.5  $\mu\text{m}$ , Thèse INPG (1997).
- [5] J. M. Jouanno, amplification optique dans des guides d'ondes réalisés par échange d'ions dans des verres phosphates dopés par des terres rares, Thèse INPG (1995).
- [6] W.J. Miniscalco, Erbium doped glasses for fibre amplifier at 1550nm, Journal of lighthwave technology 9[2] (1991) p234-250.
- [7] L. Cognolato, C. De Bernardi, M. Ferraris, A. Gnazzo, S. Morasca, D. Scarano, Spectroscopic proprieties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped glasses for realization of active waveguides by ion-exchange technique, SPIE 1513 (1991) p368-377.
- [8] P. W. France, Fluoride glass optical fibres, CRS Press Inc (1990).
- [9] F. Gervais, Aluminium oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Handbook of optical constant of solids, volume II, part II, Editeur: E.D. palik, Academic Press (1991) p761-776.
- [10] W.J.Tropf, M.E.Thomas, Properties of glasses, Handbook of optics, volume II, part 4, chap. 33., Editeur: M. Bass, MacGraw-Hill (1992) p 33.1-33.100.
- [11] L. G. DeShazer, S. C. Rand, B. A. Wechsler, Laser crystals, CRS handbook of laser science and technology, volume V, part 3, Editeur: M.J. Weber, CRS Press (1991) p281.
- [12] G. N. van den Hoven, Erbium doped photonic materials based on silicon, Thèse de l'université d'Utrecht (hollande) (1996).
- [13] W. J. Tropf, M.E. Thomas, Yttrium oxide ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), Handbook of optical constant of solids, volume II, part II, Editeur: E.D. Palik, Academic Press (1991) p1079-1096.
- [14] E. Lebrasseur « Amplification optique dans les guides d'onde plans en verre de fluorescences dopés. Caractérisation et spectroscopie des ions dopants :  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Pr}^{3+}$  ». Thèse de l'université Claude Bernard-Lyon I (1999).
- [15] T. H. Hoekstra, Erbium doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  integrated Optical Amplifiers, thèse de l'université de Twente (Hollande) (1994).

## CHAPITRE II : PROCEDE D'ELABORATION

II- Introduction .....	- 33 -
II-I. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) .....	- 35 -
II-I.1 Principes de la CVD.....	- 35 -
II-I.2 Multiples mises en œuvre .....	- 37 -
II-I.3 MO-CVD à source liquide .....	- 37 -
II-II- Le procédé Pyrosol ou MO-CVD assistée par aérosol.....	- 38 -
II-II.1 Définition.....	- 38 -
II-II.2 La pulvérisation .....	- 38 -
II-II.2.a Pulvérisation pneumatique.....	- 38 -
II-II.2.b Pulvérisation ultrasonore .....	- 39 -
II-II.3 Décomposition thermique.....	- 40 -
II-II.4 La solution source.....	- 42 -
II-II.4.a Les précurseurs .....	- 43 -
II-II.4.b Les solvants .....	- 43 -
II-III- Le procédé CVD photo assisté.....	- 43 -
II-IV- Description du réacteur Pyrosol photo-assisté.....	- 44 -
II-IV.1 Présentation du réacteur utilisé .....	- 44 -
II-IV.2 Assistance UV .....	- 46 -
II-IV.3 Gaz vecteur .....	- 47 -
II-IV.4 Température de surface .....	- 48 -
II- Conclusion.....	- 50 -
II- Bibliographies .....	- 51 -

## II- Introduction

La demande de matériaux en couches minces est née de l'industrie microélectronique. Ce besoin s'est accru au fil du temps avec le développement considérable de ce pan de l'industrie mondiale. Depuis, la demande s'est diversifiée. Elle concerne aussi bien des couches anticorrosion ou anti-usure pour la métallurgie que des revêtements antireflets pour l'optique.

De très nombreuses techniques d'élaboration ont été conçues pour répondre à ces demandes ; leur diversité en termes de coût, de qualité des matériaux, de contraintes thermiques,... a entraîné celle de techniques. Elles sont cependant regroupées en deux types selon que le processus de dépôt est régi par un phénomène physique ou chimique. L'évaporation thermique, la pulvérisation cathodique, ou l'ablation laser sont autant d'exemples de procédés physiques. Les techniques chimiques sont essentiellement représentées par le procédé sol-gel, et les multiples formes de dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapor Deposition). Cette classification n'est plus aussi absolue qu'il y a quelques années du fait du rapprochement récent des deux types de techniques à travers la CVD assistée par plasma et la pulvérisation réactive.

Les techniques physiques produisent des dépôts d'une grande qualité. Cependant, elles nécessitent souvent un vide poussé et/ou des températures élevées. Ces contraintes limitent la nature des substrats utilisables. De plus, elles induisent des coûts qui selon l'application peuvent être prohibitifs. La CVD dite classique, a été conçue comme une alternative bon marché à ces techniques. Elle consiste à décomposer thermiquement les précurseurs gazeux des matériaux à déposer. La nature des précurseurs, en restreignant le nombre des produits utilisables, constitue une importante limitation. Celle-ci a été levée avec l'apparition de la CVD utilisant des précurseurs organométalliques (MO-CVD) solides sous forme de poudre. Ces produits, ont une volatilité importante à une température de l'ordre de la centaine de degrés Celsius. Cela permet un débit de réactants élevé. Cependant cette technique n'est à son tour pas exempte d'inconvénients. Elle nécessite en effet des précurseurs thermiquement et chimiquement stables. De plus, le débit de vapeur est difficile à contrôler car il évolue au cours du temps en fonction de la quantité restante, de la répartition et de la morphologie de la charge de précurseurs. Enfin, ce mode d'obtention des vapeurs à partir des sources solides implique de les chauffer à température constante tout au long de leur parcours. Leur recondensation sur des points froids ou au contraire leur décomposition prématurée dans des

zones chaudes sont ainsi à éviter. Malheureusement, cette précaution nécessite l'emploi de vanes résistantes à des températures de l'ordre de 200°C, qui sont à la fois onéreuse et fragiles.

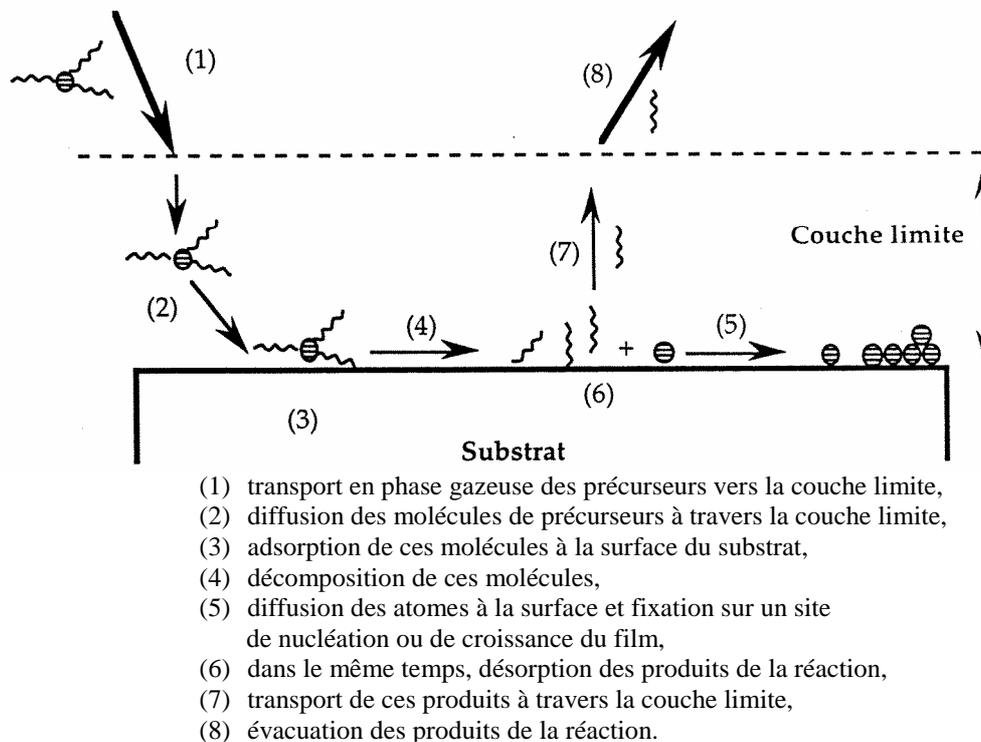
Une des solutions apparues intéressante consiste à utiliser des sources liquides et en particulier à partir d'aérosol. Ainsi dans cette étude, le procédé d'élaboration utilisé est la MOCVD assisté par aérosol ou le procédé Pyrosol « **Pyrolyse d'un aérosol** » qui sera noté par AACVD. Cette technique présente de nombreux avantages, que nous détaillerons au cours de ce chapitre. Après rappel des processus chimiques qu'ils mettent en jeu, on exposera les principes et les conditions de mises en œuvre de ce procédé. Enfin on donnera une description du réacteur utilisé au cours de cette étude. Pour améliorer la qualité des dépôts une assistance de la réaction de dépôt par irradiation UV a été également étudiée au cours de ce travail. C'est le processus par absorption de la lumière qui permet, par les mécanismes photothermique et photolytique, la décomposition des précurseurs en phase gazeuse sur la surface du substrat.

## II-I. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

### II-I.1 Principes de la CVD

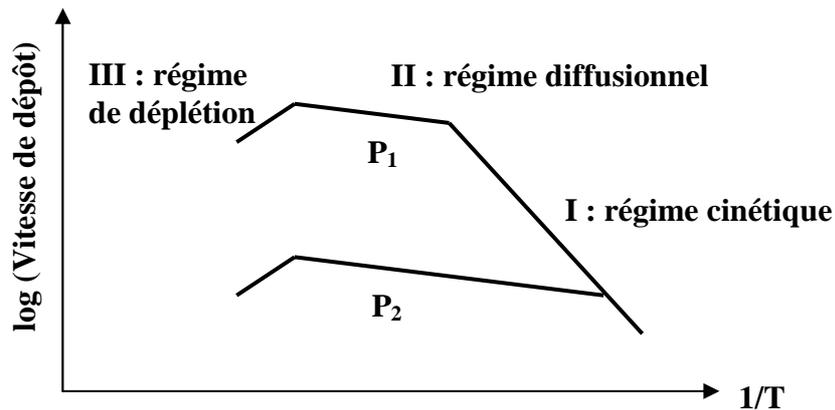
Le principe de la CVD est d'apporter au contact du substrat chauffé, une vapeur constituée d'un gaz vecteur et de composés contenant les éléments nécessaires à la synthèse de la couche mince. Cette synthèse s'effectue directement au contact du substrat puis de la couche en cours de croissance. Cette technique nécessite l'existence de composés vaporisable contenant les éléments à déposer. La MOCVD ou Metallo-Organic Chemical Vapor Deposition apparaît comme une variante et évolution de la CVD.

La modélisation de l'écoulement des gaz au voisinage du substrat conduit à introduire le concept de couche limite (Figure II.1). Il s'agit d'une zone de transition dans laquelle la vitesse du flux gazeux passe de sa valeur moyenne loin du substrat à une valeur nulle à la surface de celui-ci. C'est à l'intérieur de cette couche qu'a lieu l'intégralité du processus CVD. Les paramètres de cette zone, comme le gradient thermique et le gradient de concentration des espèces réactives, contrôlent donc le dépôt. En particulier, l'apport de matière à la surface du substrat dépend des coefficients de diffusion des espèces et de l'épaisseur de la couche limite. Une fois les espèces actives adsorbées à la surface, ce sont les lois de la thermodynamique chimique qui vont déterminer les réactions qui ont lieu. La morphologie du dépôt résulte de leur cinétique respective. La Figure 2 schématise l'ensemble des étapes de ce processus.



**Figure II.1** – Les différentes étapes d'un dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [1].

Parmi les différentes étapes susmentionnées, c'est la plus lente qui va déterminer la cinétique du dépôt. Sur un diagramme d'Arrhénius, où la vitesse de dépôt (en échelle logarithme) est représentée en fonction de l'inverse de la température du substrat, trois régimes de croissance se distinguent (Figure II.2) : Aux températures les plus basses, la vitesse de dépôt est limitée par la cinétique des réactions de surface (régime I). Ces réactions étant activées thermiquement, la vitesse de croissance augmente fortement avec la température. Au delà d'une température critique, la cinétique des réactions devient plus rapide que celle d'apport de matière. Le facteur limitant est alors la diffusion des espèces actives à travers la couche limite, qui dépend peu de la température. Ce régime est dit diffusionnel (régime II). Lorsqu'on augmente encore la température, une chute de la vitesse de croissance s'observe. Cette diminution a pour origine une chute de la concentration des espèces actives à l'intérieur de la couche limite. Cette chute résulte elle-même de la réaction prématurée des espèces chimiques soit en phase homogène, soit en phase hétérogène sur les parois de l'enceinte de réaction. C'est le régime de déplétion (régime III).



**Figure II.2** – Représentation des différents régimes de croissance d'un film déposé par CVD, en fonction de l'inverse de la température du substrat, pour deux valeurs de la pression totale ( $P_2 > P_1$ ).

Chacun de ces régimes a des avantages et des inconvénients. Par exemple, déposer à haute température permet de réaliser des films exempts d'impuretés et bien cristallisés. Cependant le rendement de dépôt n'est pas satisfaisant (régime de déplétion). Se placer en régime diffusionnel donne accès aux vitesses de croissances les plus élevées, ce qui permet de réduire les temps de dépôts. De plus, ce régime est peu sensible aux fluctuations de température. Cependant, l'homogénéité en épaisseur des films est meilleure à basse température (c'est à dire en régime cinétique). On peut alors obtenir un dépôt conforme, c'est à dire sans amincissement de la couche au niveau du passage des marches sur les substrats présentant des reliefs. Comme la température, la pression a une influence notable sur la cinétique de dépôt. Lorsqu'elle diminue, le coefficient de diffusion des espèces augmente, ce

qui permet d'atteindre des vitesses de croissance plus élevées. En outre, cela étend le domaine sur lequel la croissance est contrôlée par la cinétique de réaction (régime cinétique). Il faut aussi remarquer que les paramètres géométriques des réacteurs ont beaucoup d'influence sur l'écoulement des flux de matière et donc sur la vitesse de dépôt ainsi que sur les propriétés des films.

### **II-1.2 Multiples mises en œuvre**

Depuis son apparition la CVD s'est considérablement ramifiée. Les différents procédés peuvent être classés suivant le processus d'activation de la réaction chimique, le type de source ou la pression utilisée.

Le plus commun des procédés d'activation est thermique. Il peut être assisté ou substitué par un procédé plasma, ou par une radiation avec des particules (électroniques ou ioniques) ou des photons d'énergie suffisante (laser). On rencontre alors les sigles suivants :

- PE-CVD pour Plasma Enhanced CVD ;
- EB-CVD pour Electron Beam (assisted) CVD ;
- IB-CVD pour Ion Beam (assisted) CVD;
- PH-CVD pour Photo (Enhanced) CVD.

Chacun de ces procédés a des caractéristiques qui lui sont propres, palliant certains inconvénients mais en en créant d'autres. En suivant la seconde classification par type de source, on rencontre dans l'ordre historique d'apparition, les sources gazeuses, solides et liquides. Les problèmes rencontrés par les techniques à source gazeuses puis solides ont déjà été exposés dans l'introduction du présent chapitre. L'apparition des deux derniers types de sources est due à la synthèse de précurseurs qui présentent une tension de vapeur importante pour un faible échauffement comme les organométalliques. Lorsqu'un procédé CVD utilise ces derniers il est qualifié d'MO-CVD (pour Metal Organic-CVD).

### **II-1.3 MO-CVD à source liquide**

Ces dernières années un grand nombre de procédés à source liquide sont apparus. Leur succès est dû à une caractéristique qu'ils ont en commun : seule une infime quantité des espèces actives est présente dans la zone de réaction où elle est consommée instantanément

par la réaction de dépôt. L'environnement de la réserve peut alors être adapté à la stabilité thermique et chimique des espèces actives. Ces procédés se distinguent par le mode d'introduction de la phase liquide dans l'enceinte de réaction. Les différents modes permettent tous un contrôle précis de la quantité injectée, et donc de l'apport de réactants à la réaction de dépôt. L'utilisation de source liquide lève donc deux des inconvénients majeurs de l'emploi de source solide.

## **II-II- Le procédé Pyrosol ou MO-CVD assistée par aérosol**

Le procédé Pyrosol a été conçu et développé au cours des années soixante dix, au Laboratoire d'Etude des Matériaux Minces (LEMM) du Centre d'Etude Nucléaire de Grenoble (CENG). Ce n'est donc pas une technique récente. Cependant, malgré des qualités indéniables (diversité des matériaux déposés, simplicité et souplesse d'utilisation, faible coût, ...), elle s'est peu développée industriellement.

### **II-II.1 Définition**

Le terme Pyrosol est la contraction de "pyrolyse d'un aérosol". Comme son nom l'indique, cette technique consiste à pyrolyser un aérosol obtenu par pulvérisation ultrasonore à partir d'une solution contenant des précurseurs organométalliques. Ce procédé se classe donc parmi les techniques de MO-CVD à source liquide. Il peut se scinder en deux étapes, la production de l'aérosol, et sa pyrolyse sur un substrat chauffé. Ces étapes sont reliées entre elles par une phase de transport.

### **II-II.2 La pulvérisation**

Il existe essentiellement deux méthodes pour obtenir un aérosol : la pulvérisation pneumatique et la pulvérisation ultrasonore. La présentation des caractéristiques des brouillards produits par chacune d'entre elles, permet de justifier le choix de la seconde dans le cadre du Pyrosol.

#### **II-II.2.a Pulvérisation pneumatique**

Avec cette méthode, la production de l'aérosol est réalisée par un gaz comprimé qui aspire et fait éclater le liquide en gouttelettes. L'appareillage qu'elle nécessite est extrêmement

simple. Sa pièce maîtresse est la buse à travers laquelle les gouttelettes sont éjectées du jet de liquide par la pression de gaz. Cette technique est bien représentée dans la vie courante par le pistolet à peinture. Cependant, malgré un usage courant et de nombreuses recherches le mécanisme de formation de gouttelettes est encore mal connu.

La caractéristique la plus notable d'un brouillard obtenu par pulvérisation pneumatique est la très large distribution de la taille de ses gouttes. En effet, la grande majorité (environ 60%) a un diamètre compris entre 2 et 6  $\mu\text{m}$ , mais cela présente seulement 10% du volume totale. Par contre, 30% de ce volume est sous la forme de gouttes dont le diamètre est supérieur à 20  $\mu\text{m}$ .

## II-II.2.b Pulvérisation ultrasonore

La mise en œuvre de cette pulvérisation est relativement simple. Il suffit de focaliser des ondes ultrasonores, produites par un transducteur piézo-électrique, en un point de l'interface liquide-gaz. Au-dessus d'une intensité acoustique seuil, et dans une certaine gamme de fréquences, il se forme un geysier dont la hauteur est approximativement fonction de l'intensité acoustique appliquée. Les gouttelettes sont alors éjectées de son sommet. Un second mécanisme de pulvérisation intervient pour les fortes puissances ultrasonores : la cavitation. La pression élevée qui règne à l'intérieur des bulles de cavitation, pulvérise le liquide dès qu'elles atteignent sa surface libre. La longueur d'onde des ondes acoustiques de surface est donnée par l'équation (II.1) :

$$\lambda = 2.(\sigma.\pi/(\rho.f^2))^{1/3} \text{ Equation (II.1)}$$

avec  $\sigma$  : tension superficielle

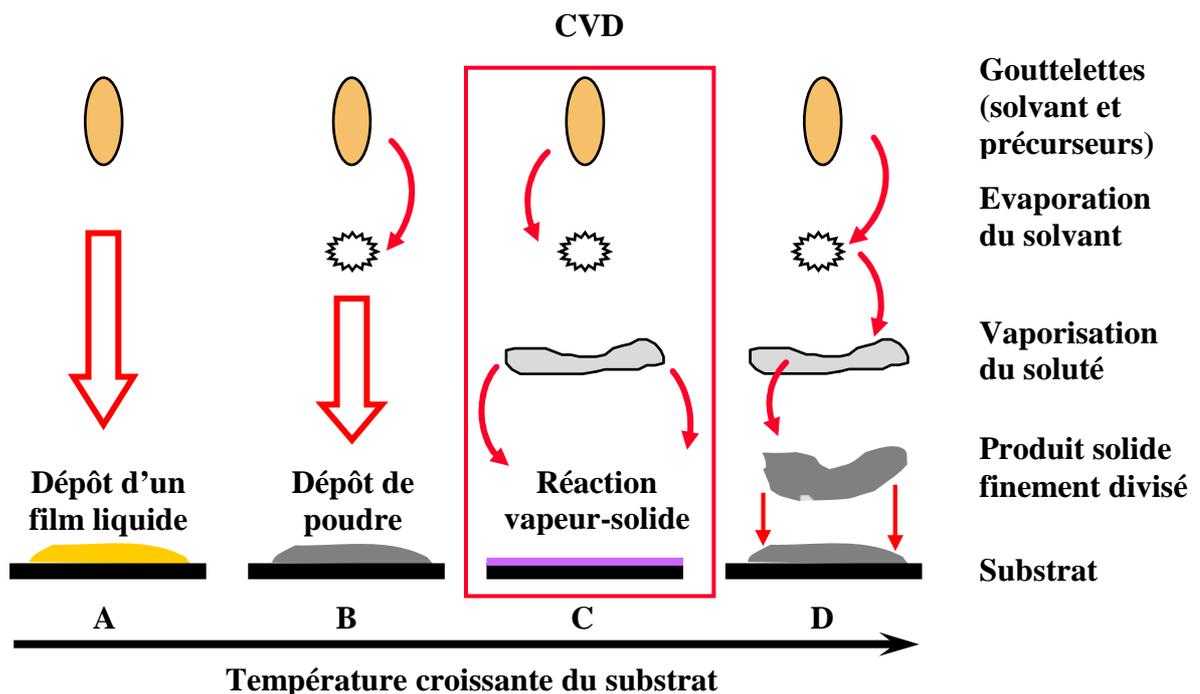
$\rho$  : densité

$f$  : fréquence d'excitation de la céramique (Hz).

Le diamètre moyen des gouttelettes émises est donné par :  $d = \lambda/4$ . Pour un liquide donné (caractérisé par  $\sigma$  et  $\rho$ ), la taille des gouttelettes est alors uniquement fonction de la fréquence excitatrice. A des fréquences d'environ 800 kHz (fréquence moyenne de la céramique utilisée), leur diamètre moyen est de 4.5  $\mu\text{m}$  environ pour l'eau, et de 3.6  $\mu\text{m}$  pour le butanol. La nature du solvant est également importante quant à la quantité d'aérosol produite. Elle est en effet proportionnelle à sa pression de vapeur saturante et inversement proportionnelle à sa viscosité ainsi qu'à sa tension superficielle. Les avantages de la pulvérisation ultrasonore sont multiples. D'une part, une grande partie de la solution est pulvérisée en gouttelettes de diamètre moyen de quelques microns. D'autre part, la répartition de la taille des gouttelettes ainsi produites est étroite et peut être contrôlée par le choix de la fréquence ultrasonore.

### II-II.3 Décomposition thermique

Les travaux de recherches entrepris dans le cadre de ce travail ont pour cadre la technique AACVD à partir de précurseurs organométalliques et à source liquide. Avec cette technique un liquide sera finement divisé et réagira en présence d'un substrat chauffé. Nous distinguons quatre schémas réactionnels pour la décomposition des gouttelettes de la solution source (Figure II.3). Le paramètre essentiel permettant de passer de l'un à l'autre est la température du substrat.



**Figure II.3** - Schémas de décomposition d'une gouttelette en fonction de la température du substrat.

Dans le processus A, cette température est trop faible pour vaporiser le solvant. Des gouttelettes s'écrasent sur le substrat. Dans une gamme de températures bien précise, et avec des précurseurs adaptés à la chimie sol-gel, le film liquide obtenu à la surface du substrat peut réagir en formant une couche mince. En dehors du cadre de la chimie sol-gel, et pour des températures un peu supérieures, après l'écrasement des gouttes sur le substrat, le solvant s'évapore : il reste un précipité sec non adhérent.

Lors du processus B, le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne le substrat, mais le précipité reste à l'état solide. Le substrat se recouvre d'une fine poudre.

Le processus C est le processus de dépôt chimique en phase vapeur. Il se produit à plus haute température, les précurseurs fondent et se vaporisent (ou se subliment). Les

vapeurs produites diffusent, s'adsorbent et réagissent en phase hétérogène sur la surface à recouvrir.

Le processus D a lieu pour une température encore supérieure. Les vapeurs de précurseurs réagissent prématurément entre elles (réaction en phase homogène). Une poudre fine est produite et peut tomber sur le substrat, mais elle ne constitue pas des dépôts adhérents.

Dans la mise au point des conditions de dépôts par AACVD, on cherche à se placer uniquement dans les conditions du processus C, qui seul conduit à des dépôts adhérents et de bonne qualité optique. En pratique, puisqu'au cours d'une manipulation, la température du substrat est fixée, un autre paramètre est très important : la répartition en taille des gouttelettes. Au plus elles sont grosses, au plus leur évaporation prendra du temps et de l'énergie. Avec une répartition large, les plus petites s'évaporent trop tôt et donnent lieu à un dépôt issu du processus D, tandis que les plus grosses atteignent le substrat à l'état liquide (processus A). Une bonne homogénéité des dépôts passe donc par une répartition des gouttelettes la plus étroite possible. C'est pourquoi nous utilisons la pulvérisation ultrasonore.

La décomposition thermique du brouillard est homogène et en contrôlant la taille des gouttes on peut limiter les phénomènes de nucléation en phase gazeuse. En effet, le comportement des gouttes à l'approche du substrat chauffé peut être décrit qualitativement par la courbe représentée sur la figure II.4.

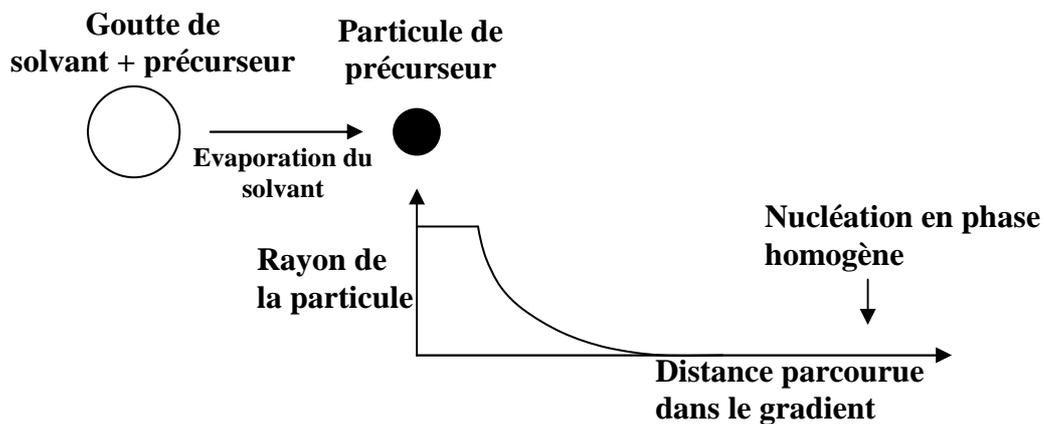
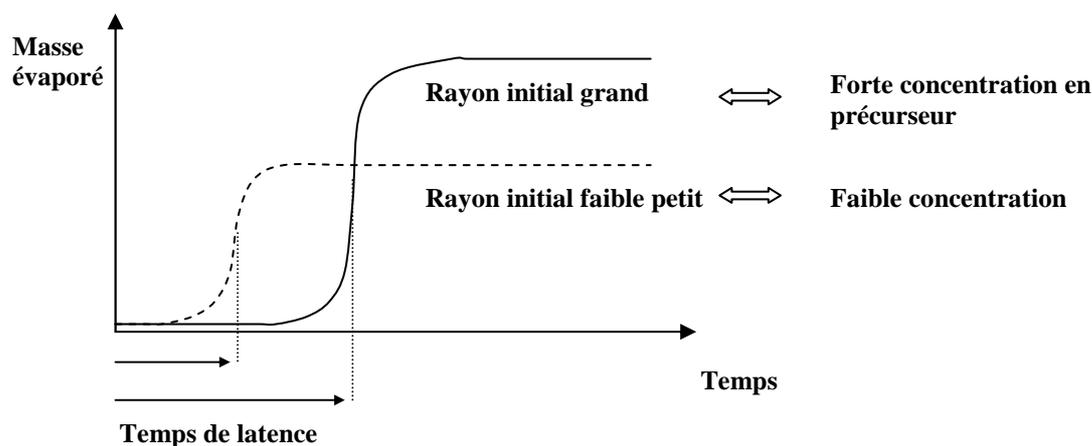


Figure II.4 - Comportement de goutte à l'approche du substrat chauffé.

D'autre part il existe un temps de latence entre le moment où le solvant s'est évaporé de la goutte et celui où le précurseur commence à s'évaporer de la particule. La Figure II.5 suivante montre l'évolution de la masse évaporée à partir de la particule en fonction du temps en considérant la particule dans un milieu à température constante supérieure à la température d'évaporation des précurseurs.



**Figure II.5-** Schéma montrant le comportement de la particule de précurseur traversant une zone chauffée en fonction de sa masse initiale.

Ainsi selon la température du substrat et la vitesse d'injection du brouillard dans le réacteur on peut grâce au contrôle de la taille des gouttes et de la concentration de la solution source limiter les phénomènes de nucléation en phase gazeuse au voisinage du substrat. Ces paramètres doivent être optimisés afin d'avoir une dispersion homogène de la matière sur le substrat.

#### **II-II.4 La solution source**

Comme nous l'avons déjà vu, les nombreuses techniques de CVD, peuvent être différenciées entre autre par le procédé de mise sous phase vapeur des espèces à déposer. Historiquement les premiers dépôts en couche mince étaient réalisés à partir de précurseurs gazeux, puis les chercheurs se sont tournés vers des précurseurs solides, ainsi sont apparus les complexes organométalliques mais pour des problèmes de reproductibilité la plupart des dépôts sont aujourd'hui réalisés à partir de source liquide. La solution source constitue donc une phase intermédiaire, entre les précurseurs (le plus souvent solides) et la phase gazeuse qui réagira à la surface du substrat pour donner le dépôt. Elle est la base du procédé, car elle fixe les conditions de la réaction chimique, elles-mêmes déterminent le processus de dépôt. Elle est constituée d'un ou de plusieurs précurseurs organométalliques et d'un solvant (ou d'un mélange de solvants), si ces derniers ne sont pas tous liquides. Chacun de ces éléments doit posséder des caractéristiques physiques précises.

### II-II.4.a Les précurseurs

Les précurseurs utilisés dans cette technique sont des composés organométalliques qui comportent, dans leur structure, des liaisons caractéristiques des matériaux à déposer. Grossièrement il s'agit d'un atome métallique complexé par un ligand organique. L'instabilité thermique de ces composés permet d'obtenir leur décomposition et leur réaction à basse température. Cette propriété permet de réduire la température de dépôt, certains précurseurs se décomposent à très faible température ( $\text{Ni}(\text{CO})_4$  se décompose à  $35^\circ\text{C}$ ). L'autre grand intérêt de cette technique est la grande diversité des précurseurs disponibles. Cependant, des réactions parasites peuvent apparaître, entraînant une pollution organique des couches à basse température ; le choix du précurseur est donc très important.

### II-II.4.b Les solvants

Les solvants doivent avant tout dissoudre tous les précurseurs, à une concentration suffisante. La limite inférieure de solubilité est fixée à  $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ . Au-dessous, la vitesse de dépôt est trop faible. La solution obtenue doit être stable dans le temps. Elle doit, de plus, posséder un certain nombre de caractéristiques la rendant compatible avec la pulvérisation. Sa viscosité ne doit pas être trop élevée, et sa pression de vapeur saturante trop faible, afin d'obtenir des rendements de pulvérisation raisonnables. Enfin, la solution source doit être compatible avec la réaction. Pour cela, la température d'évaporation du solvant doit être inférieure à la température de vaporisation des précurseurs.

## II-III- Le procédé CVD photo assisté

Le dépôt chimique en phase vapeur photo-assisté (PACVD) est le processus par absorption de la lumière qui permet l'élaboration des dépôts à basse température par décomposition de précurseurs en phase gazeuse sur la surface du substrat. L'excitation par une radiation à une longueur d'onde déterminée, donne l'accès à une transmission énergétique stable et homogène contrairement à l'échauffement thermique d'un réacteur conventionnel CVD. Le premier dépôt réalisé par CVD photo-assisté date de 1979 avec T.F. Deutsch [2], après ce travail un grand intérêt est porté à cette technique, on trouve plusieurs travaux dans cette voie avec R.M. Osgood en 1985 [3], V.R. McCarary en 1993 [4]. L'application de PACVD reste presque exclusive au champ de microélectronique et l'optique intégrée. Les

couches élaborées par PACVD sont assistées par plusieurs sources de lumière. Les plus utilisées sont les lampes en mercure et les lasers:

- ✓ Assistance laser : c'est une technique d'élaboration locale rapide, utilisée pour la réalisation des circuits intégrés [5] ;
- ✓ Assistance UV : cette méthode permet de diminuer la température de dépôt avec des vitesses d'élaboration élevées par rapport à celles des couches déposées par CVD thermique [6].

Du point de vu de la réaction chimique, la décomposition chimique des précurseurs est activée par le mécanisme soit photothermique soit photolytique.

Dans le mécanisme photothermique le rayonnement lumineux est absorbé par le substrat et conduit à un échauffement localisé ou non selon le type de source (lampe, laser) [7]. Dans le mécanisme photolytique l'énergie lumineuse est absorbée par les molécules de précurseurs et conduit à la formation de radicaux chimique plus réactif [8].

Que se soit par le processus photothermique ou photolytique, la CVD photo assisté présente comme avantage la diminution de la température de dépôt ce qui permet d'avoir une diminution de diffusion de dopants, des défauts et de contraintes thermiques créés par la haute température de procédure CVD thermique. On peut également la comparé par rapport à la CVD plasma. En effet, la CVD photoassisté se caractérise par une excitation moins énergétique que celle rencontrée dans la CVD assisté plasma, ce qui permet d'éviter l'endommagement de couches déposées par bombardements des ions libres formés dans le cas de la CVD assisté plasma [9].

## **II-IV- Description du réacteur Pyrosol photo-assisté**

### ***II-IV.1 Présentation du réacteur utilisé***

Le réacteur utilisé au cours de cette étude est schématisé sur la figure II.6, il s'agit d'un réacteur Pyrosol. La configuration du réacteur rappelle les deux étapes du procédé pyrosol. On distingue la zone de production du brouillard, centrée autour du pot de pulvérisation ultrasonore, et la zone de réaction, matérialisée par une enceinte en verre et un porte substrat chauffé. Ces deux parties sont reliées entre elles par une canalisation également en verre. A l'intérieur de celle-ci, un flux gazeux assure le transport du brouillard de sa zone de production vers sa zone de consommation (pyrolyse). Enfin l'évacuation des produits de

réaction se fait par un extracteur. Différents outils servent à contrôler les paramètres de dépôts. Le chauffe-substrat est asservi par un régulateur de température par l'intermédiaire d'un thermocouple intégré dans la face interne du porte substrat. Des débitmètres permettent de régler le débit des différents gaz vecteurs. Enfin le générateur haute-fréquence relié à la céramique piézo-électrique contrôle la génération du brouillard de précurseur.

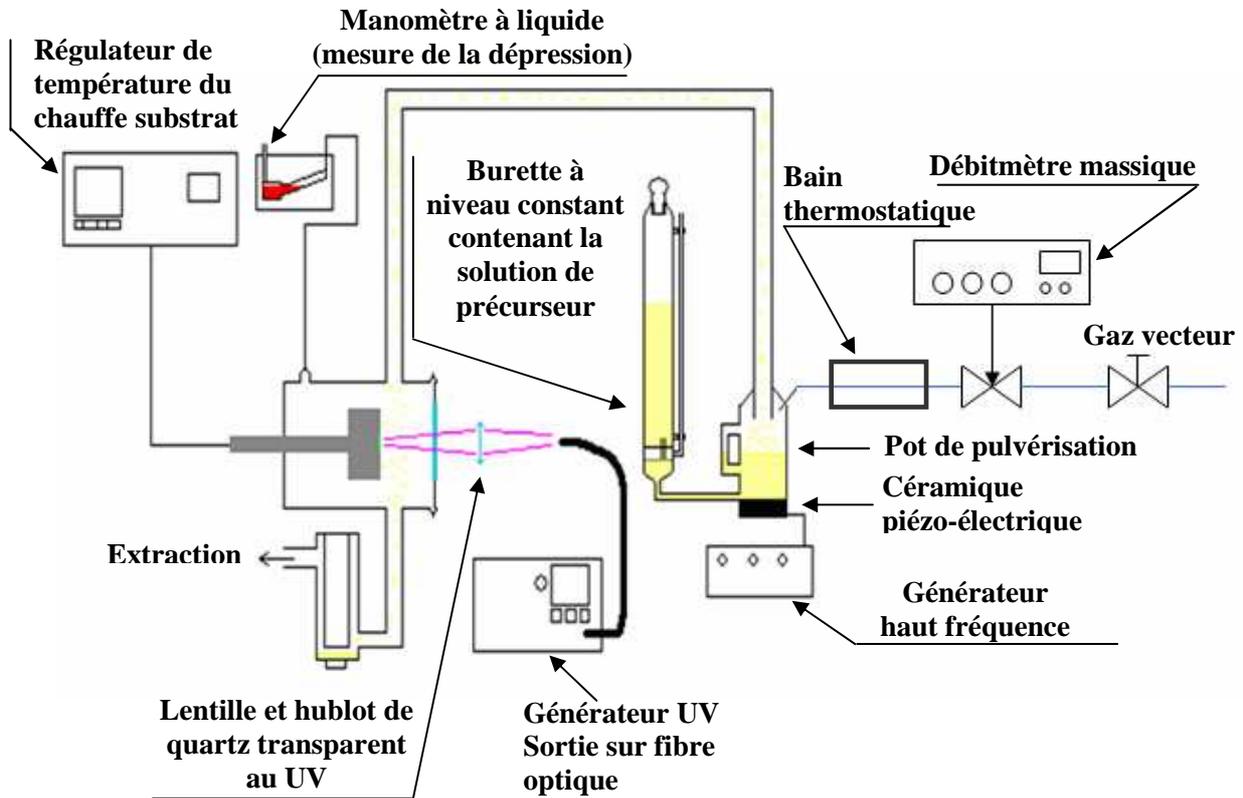


Figure II.6 – Schéma du réacteur AACVD assisté UV.

Le réacteur utilisé a été développé dans une étude antérieure [10] en partie pour le dépôt des couches minces d'yttria dopée erbium. Les résultats obtenus ont été encourageant avec de bonnes propriétés de fluorescence pour les couches élaborées à haute température. Mais à ces températures les grains sont trop gros et pas compatibles avec de bonnes propriétés de guidage. A plus basse température les grains sont plus petits mais malheureusement les propriétés de fluorescence sont perdues du fait d'une contamination des couches déposées par des résidus organiques venant des précurseurs. Pour résoudre ce problème nous avons eu l'idée dans le cadre des travaux de cette thèse de modifier le réacteur de dépôt en ajoutant un dispositif d'irradiation UV et également d'étudier l'effet du degré d'humidité du gaz vecteur. Les paramètres contrôlables du dispositif sont :

- ✓ la température de consigne;

- ✓ la puissance de la lampe UV ;
- ✓ le débit des gaz porteurs ;
- ✓ la fréquence et la puissance du générateur haute fréquence pour la formation du brouillard à partir de la solution source ;
- ✓ la dépression au sein de l'enceinte de réaction (mesurée en mm colonne d'eau) ;
- ✓ le niveau de la solution source dans le pot de pulvérisation.

## II-IV.2 Assistance UV

La nécessité de déposer des couches à basse température exempte de contamination organique suppose l'apport supplémentaire en énergie (autre que thermique) pour améliorer la réaction de pyrolyse. Le choix d'une assistance UV repose sur le fait que les acétylacétonates d'aluminium, d'yttrium et d'erbium absorbent dans l'UV, les spectres en absorption UV des différents précurseurs (figure II.7) montrent une forte absorption autour de 300 et 400 nm.

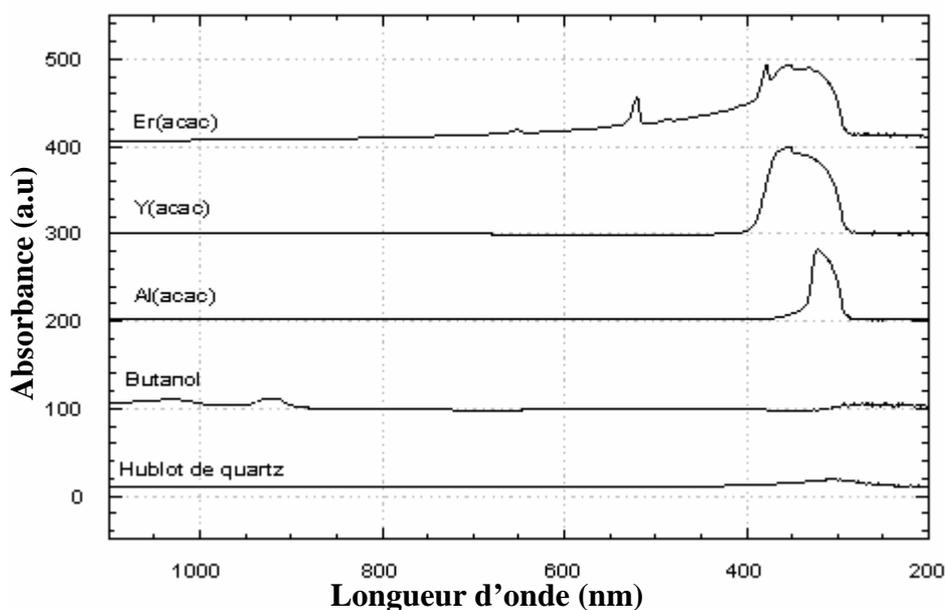


Figure II.7 – Spectre en absorption UV des précurseurs

Dans notre étude, un faisceau lumineux UV sera appliqué sur la surface des couches en cours de dépôt, pour essayer d'améliorer la qualité des couches élaborées. La source du faisceau est une lampe en mercure d'une puissance de 100W ; elle délivre en sortie de fibre optique une puissance de 5W sur une gamme de longueur d'onde de 250-600 nm. La lampe présente une forte raie d'émission qui nous intéresse autour de 365 nm (figure II.8).

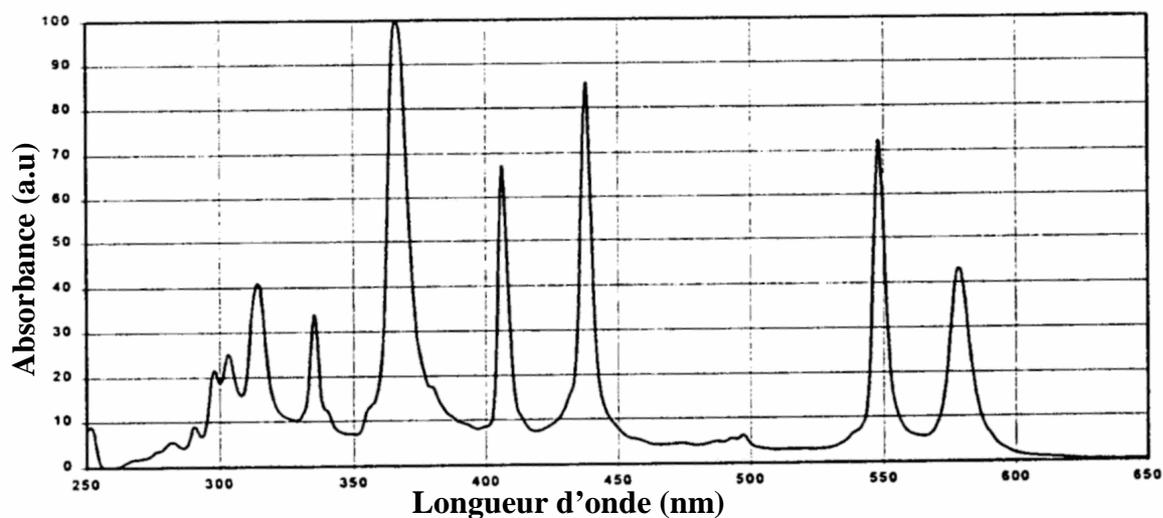


Figure II.8 – Spectre d'émission de la lampe

Plutôt que de travailler avec seulement la raie 365 nm, nous avons choisi de conserver l'ensemble du spectre d'émission de la lampe, pour augmenter l'impact des UV sur la croissance des couches, avec notamment une éventuelle production d'ozone in situ qui, étant très réactif, pouvait augmenter la cinétique des dépôts. La mise en place d'une lentille de quartz transparente aux UV de focale 76.2 mm permet de focaliser le faisceau assez divergent en sortie de fibre optique sur le substrat.

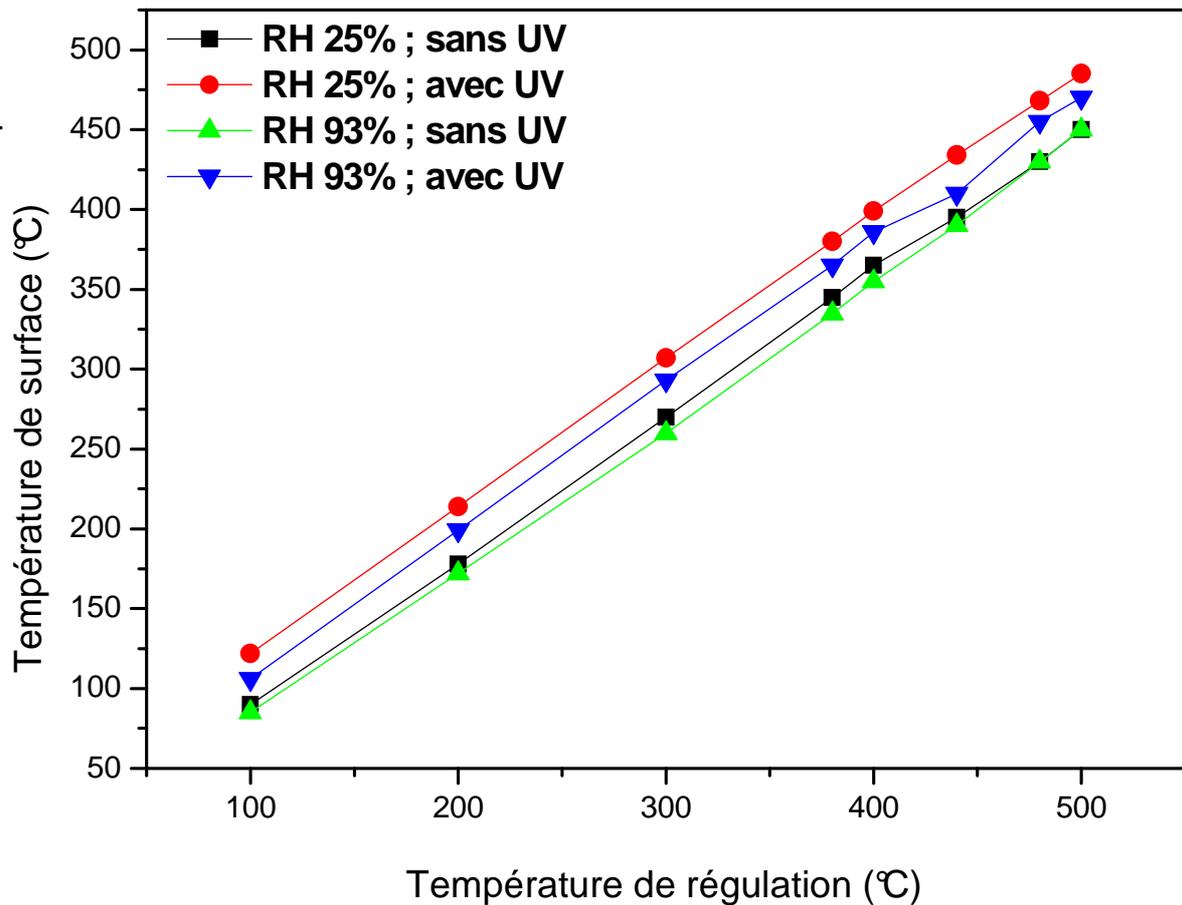
### II-IV.3 Gaz vecteur

Le transport de l'aérosol produit est assuré par un flux gazeux, injecté dans le pot, au dessus de la surface libre du liquide. Le gaz vecteur employé doit être compatible avec la réaction envisagée. Lors de nos manipulations, nous avons utilisé de l'air asséché (Humidité Relative RH 25%) et ré-humidifié (Humidité Relative RH 93%). Pour réguler l'humidité de gaz vecteur, un bain thermostatique est utilisé et l'air vecteur passe dans le bain porté à différentes températures. Le débit de l'air est réglé à l'aide des débitmètres qui permettent d'ajuster des valeurs comprises entre 0,5 et 10 litres par minute de manière précise et stable dans le temps. Au cours de cette étude, le débit de gaz vecteur a été fixé à 4 l/min. Le brouillard est entraîné par le flux gazeux à travers une buse de transport en verre, jusqu'à l'enceinte de réaction. Une faible proportion de ce brouillard se condense sur les parois de la

buse. Ceci ne fausse pas les mesures de volume consommé puisque le liquide s'écoule le long des parois jusque dans le pot. Le phénomène de coalescence de gouttelettes de brouillard est négligeable. Il ne modifie pas leur distribution en taille.

#### **II-IV.4 Température de surface**

Dans l'enceinte de réaction, la surface du substrat est soumise à trois flux thermiques selon les conditions d'élaboration : on trouve l'échauffement par la plaque chauffante, l'assistance UV et le gaz vecteur. Au cours du processus de dépôt, les substrats sont fixés sur la plaque chauffante à l'aide des clips. Cette plaque est un bloc en nickel contenant un enroulement chauffant à résistance électrique et deux thermocouples, l'un est relié au régulateur, l'autre permet d'indiquer la température de la plaque. Le thermocouple relié au régulateur de température est placé au cœur de la plaque chauffante. Le thermocouple de mesure est noyé dans la face de la plaque chauffante supportant le substrat. La température ainsi mesurée n'est pas représentative de la température de dépôt (qui serait la température de la face externe du substrat). Avec l'assistance UV, la surface du substrat est irradiée aux UV avec une puissance de 5 Watt. Compte tenu de l'apport thermique de l'assistance UV, la température de surface va augmenter de quelques dizaines de degrés. Pour le transport de l'aérosol, nous avons travaillé avec de l'air filtré à faible (RH 25%) et forte (RH 93%) humidité relative. La surface du substrat est balayée par le flux de gaz vecteur ce qui contribue selon l'hygrométrie de l'air à la refroidir. L'étalonnage de la température (Figure II.9) est assuré par un thermocouple situé à la surface du substrat, ce qui permet de mesurer la température à la surface externe du substrat



**Figure II.9**– Etalonnage en température avec les différentes conditions d'élaboration

L'application de l'assistance UV est accompagnée par un flux thermique qui permet d'augmenter la température de surface de substrat d'environ 40°C, par contre le flux de l'air vecteur refroidi la surface d'environ 10°C. Dans ce travail on s'intéresse à la technique MOCVD assisté UV avec l'air vecteur ré-humidifié afin d'étudier l'influence de l'assistance UV et l'hygrométrie de l'air vecteur sur la croissance et les propriétés des couches minces (yttria, alumine et l'yttria-alumine) dopées erbium. Il nous est donc paru intéressant d'étudier l'effet de ces deux conditions d'élaboration pour la même température de surface de substrat. Pour ce faire nous avons fixé quatre conditions d'élaboration :

- ✓ RH 25% sans UV : MOCVD avec l'air vecteur à faible humidité relative et sans l'assistance UV ;
- ✓ RH 25% avec UV : MOCVD avec l'air vecteur à faible humidité relative et avec l'assistance UV ;
- ✓ RH 93% sans UV : MOCVD avec l'air vecteur à forte humidité relative et sans l'assistance UV ;
- ✓ RH 93% avec UV : MOCVD avec l'air vecteur à forte humidité relative et avec l'assistance UV.

## II- Conclusion

La réalisation de composants en couches minces fait généralement appel à des appareillages complexes et coûteux (dépôt par pulvérisation cathodique ou évaporation sous vide). De par sa conception, le procédé pyrosol emploie un appareillage dont le faible coût et la simplicité de mise en œuvre sont des avantages majeurs. La nécessité de déposer des couches à basses températures exemptes de contamination organique suppose un apport énergétique autre que thermique supplémentaire, afin d'améliorer la réaction de pyrolyse.

Après avoir rappelé les principes de la technique MOCVD assisté aérosol, dans ce chapitre nous avons présenté l'appareillage utilisé pour le dépôt avec le dispositif de l'assistance UV qui sera mis en œuvre pour l'élaboration des matériaux faisant l'objet des chapitres III, IV et V. Les couches déposées seront étudiées en fonction de l'assistance UV et l'hygrométrie de l'air vecteur pour les mêmes températures de surfaces de substrats déduites de l'abaque d'étalonnage réalisé dans ce chapitre. Pour la comparaison des caractéristiques des couches, nous concentrerons la présentation sur les quatre conditions d'élaboration.

## II- Bibliographies

- [1] M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas "Chemical vapour deposition of metals: 1-an overview of CVD process" Chem. Vap. Deposition 1[1] (1995) p8-23.
- [2] Deutsch TF, Ehrlich DJ, Osgood RM. Appl Phys Lett 1979 ; 35 ; 175.
- [3] Osgood RM, Deutsch TF, Science 1985 ; 227 ; 709.
- [4] McCarary VR, Donnelly VM, In : Hitchman ML, Jensen KR, editors, Chemical vapour deposition London : academic Press ; 1993.
- [5] Ehrlich DJ, Deutsch TF, Osgood RM, In: Whit CW, Percy PS, editors. Laser and electron beam processing of materials. London; academic Press; 1980.
- [6] K. L. Choy, Progress in Materials Science 48 (2003) 576170.
- [7] Abraham E, Halley JM. Appl Phys A 1987 ; 42 ; 279.
- [8] Rothschild M. In : Ehrlich DJ, Tasao JY, editors, Laser microfabrication : thin film processes and lithography. New York : Academic Press ; 1992.
- [9] Solanki R, Moore CA, Collins GJ. Solid State Technol 1985 ; 5 ; 220.
- [10] W.Meffre « Guide d'onde d'oxydes Terres Rares, élaborés par MO-CVD à source liquide, pour des applications en optique intégrée » Thèse INPG (1999).

## CHAPITRE III : DEPOTS D'YTTRIA DOPEE ERBIUM

III- Introduction.....	- 53 -
III-I- Structures cristallines .....	- 54 -
III-II- Elaboration.....	- 55 -
III-II-1 Les solutions utilisées .....	- 55 -
III-II-2 Vitesse de croissance des films.....	- 55 -
III-II-3 Morphologie.....	- 58 -
III-II-4 Composition des films .....	- 59 -
III-II.4.a Stoechiométrie .....	- 59 -
III-II.4.b Taux de dopage .....	- 60 -
III-III Spectroscopie Infrarouge .....	- 61 -
III-III-1 Source bibliographiques .....	- 61 -
III-III-2 Température de surface .....	- 62 -
III-III-3 Effet de l'humidité de l'air vecteur et de l'assistance UV.....	- 64 -
III-IV Diffraction de rayons X .....	- 65 -
III-V Densité et Indices de réfraction.....	- 68 -
III-V-1 Densité .....	- 68 -
III-V-2 Indice de réfraction .....	- 69 -
III-VI Luminescence visible de l'erbium .....	- 72 -
III-VI-1 Spectre de luminescence .....	- 72 -
III-VI-2 Fluorescence des couches.....	- 72 -
III-VI-3 Interprétation des spectres .....	- 75 -
III-VII Traitements thermiques .....	- 78 -
III-VII.1 Spectroscopie infrarouge.....	- 78 -
III-VII.2 Diffraction des rayons X .....	- 79 -
III-VII.3 Etude de la microstructure.....	- 80 -
III-VII.4 Luminescence et durée de vie.....	- 83 -
III- Conclusion .....	- 89 -
III- Bibliographies .....	- 90 -

### III- Introduction

Le sesquioxyde d'yttrium ou yttria ( $Y_2O_3$ ) a des multiples applications. L'une des premières envisagées est l'utilisation comme couche diélectrique pour la microélectronique. En effet, l'yttria a une constante diélectrique ( $11 \leq \epsilon_R \leq 18$  [1]) supérieure à celle de la silice ( $\epsilon_R = 3,9$ ) et son désaccord de maille avec le silicium reste faible ( $a_{Y_2O_3} = 10,60 \text{ \AA}$ ,  $2 \cdot a_{Si} = 10,86 \text{ \AA}$ ).  $Y_2O_3$  peut donc remplacer avantageusement la silice dans les composants Silicon-On-Insulator (SOI) et Metal-Insulator-Semiconducteur (MIS). Ce matériau est l'une de voies de recherche pour la réalisation de circuits à haut degré d'intégration (VLSI ou ULSI pour Very ou Ultra Large Scale Integrated) et de mémoires DRAM à haute densité (pour Dynamic Random Access Memory). L'utilisation comme couche diélectrique pour des composants électroluminescents a également été étudiée [2]. Dopé avec de l'euporium, c'est un phosphore émettant dans le rouge (611 nm), très largement employé dans les dispositifs cathodoluminescents et ceux à émission de champs (FED) [3]. Possédant une température de fusion élevée ( $T_f = 2410^\circ\text{C}$ ), ce matériau a été également envisagé comme revêtement anticorrosion à haute température. Enfin, ses propriétés optiques lui permettent de constituer des couches antireflet dans l'infrarouge (dans les gammes 3-5 et 8-12  $\mu\text{m}$ ).

Pour répondre à la demande de couches minces de ce matériau si attractif, de nombreuses techniques d'élaboration, tant physiques que chimiques, ont été utilisées depuis les années 70 : l'oxydation thermique [4], l'évaporation [5-6], la MO-CVD [7-8-9], le sol-gel [10], la pulvérisation radio fréquence [11], le dépôt par ablation laser [1], l'ablation par faisceau électronique [11] et par voie ionique [12].

Notre choix s'est porté sur la MO-CVD assistée par aérosol et UV. Déjà présentée dans le deuxième chapitre, l'utilisation de l'assistance UV et de l'air humide nous a permis de déposer des couches d'yttria dopées erbium à basse température.

La description des différentes phases de l'yttria constitue le premier point de ce chapitre. La partie élaboration constituera la deuxième partie. Les caractéristiques des films obtenus sont ensuite analysées à partir des résultats de plusieurs techniques de caractérisations, en fonction des conditions d'élaboration et des températures de traitement thermique.

### III-I- Structures cristallines

Il existe essentiellement trois types de structures pour les sesquioxydes de terres rares. Pour un élément donné, la plus stable à température ambiante est déterminée par son rayon ionique. Il s'agit de la phase hexagonale (type A) pour les éléments aux rayons ioniques importants (La, Ce, Pr et Nd), et de la phase cubique (type C) pour les éléments les plus petits (Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc et Y). Dans le cas des éléments de taille intermédiaire (Pm, Sm, Eu, Gd, Tb et Dy) les scientifiques sont partagés. Pour certains, ces oxydes sont, à température ambiante cristallisés dans une phase monoclinique (type B). Pour d'autres, cette phase est une phase haute température, instable en dessous de 600°C [13].

La structure cristalline des sesquioxydes de type C est celle de la bixbyite ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) (groupe d'espace  $Ia-3$  ou  $Th_7$  (206)). Dans la maille élémentaire de cette phase, les trente deux cations de terre rare sont à 25% en site  $C_{3i}$ , les autres étant situés en site  $C_2$ . Sur ces deux sites, l'environnement cationique est un cube aux sommets duquel se trouvent six ions oxygènes sur une diagonale du cube, conservant ainsi le centre d'inversion. Par contre, l'environnement d'un cation en site  $C_2$  est asymétrique, car les lacunes sont alors situées sur la diagonale d'une face. Par conséquent, seuls les ions  $\text{Er}^{3+}$  en site  $C_2$  ont leurs transitions dipolaires électriques autorisées. Si l'on suppose une répartition équiprobable sur les deux sites, seuls 75% des ions erbiums incorporés seront actifs.

La phase monoclinique des sesquioxydes de terres rare (type B) a pour groupe d'espace  $C_2/m$ . Sa maille possède trois sites cristallographiques différents pour l'ion de terre rare, tous de symétrie  $C_s$ . Ces trois sites sont heptacoordinés. La coordinence de deux de ces sites (notés LnI et LnII) peut être décrite par six ions oxygène aux sommets d'un prisme trilatéral, le septième étant placé le long de la normale à l'une des faces du prisme. La coordinence du troisième site (LnIII) est décrite comme un octaèdre déformé avec un septième anion à plus longue distance.

On dénombre quatre phases pour le sesquioxyde d'yttrium ou yttria. La phase de type C donne lieu à deux fiches de l'International Centre of Diffraction Data (ICDD 43-1036 (1991) et 41-1105 (1989)). Ces deux fiches sont très proches, et décrivent une maille de paramètre  $a=10.604\text{Å}$ , contenant seize unités de formule. La densité de cette phase est de 5.03, tandis que sa température de fusion vaut 2410°C. La fiche 43-0661 (1993) décrit une seconde phase cubique de type fluorite ( $\text{CaF}_2$ ), appartenant donc au groupe d'espace  $Fm3m$  (202). La maille a une cote de 5.264 Å et contient seulement deux unités formulaires. Cette phase a une densité de 5.14. La maille de la phase monoclinique contient six unités formulaires, et a pour

paramètres :  $a = 13.890 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.493 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.611 \text{ \AA}$  et  $\beta = 100.27^\circ$  (fiche ICDD 44-0399 (1988)). La densité de cette phase atteint 5.468. La fiche 20-1412 (1966) mentionne une phase de type A, ayant les paramètres de maille suivants :  $a = 3.81 \text{ \AA}$  et  $c = 6.08 \text{ \AA}$ . On note également l'existence de trois phases moins riches en oxygène dont deux monocliniques et une hexagonale.

L'yttria a une structure cubique à température ambiante. Contrairement aux oxydes des éléments intermédiaires (Pm-Dy), la phase monoclinique de  $Y_2O_3$  se forme à haute température et haute pression (1000°C sous 20 Kbar [14]). Cette transformation pourrait également avoir lieu près du point de fusion. La phase monoclinique a également pu être obtenue par trempage de matériaux à haute température [14].

## III-II- Elaboration

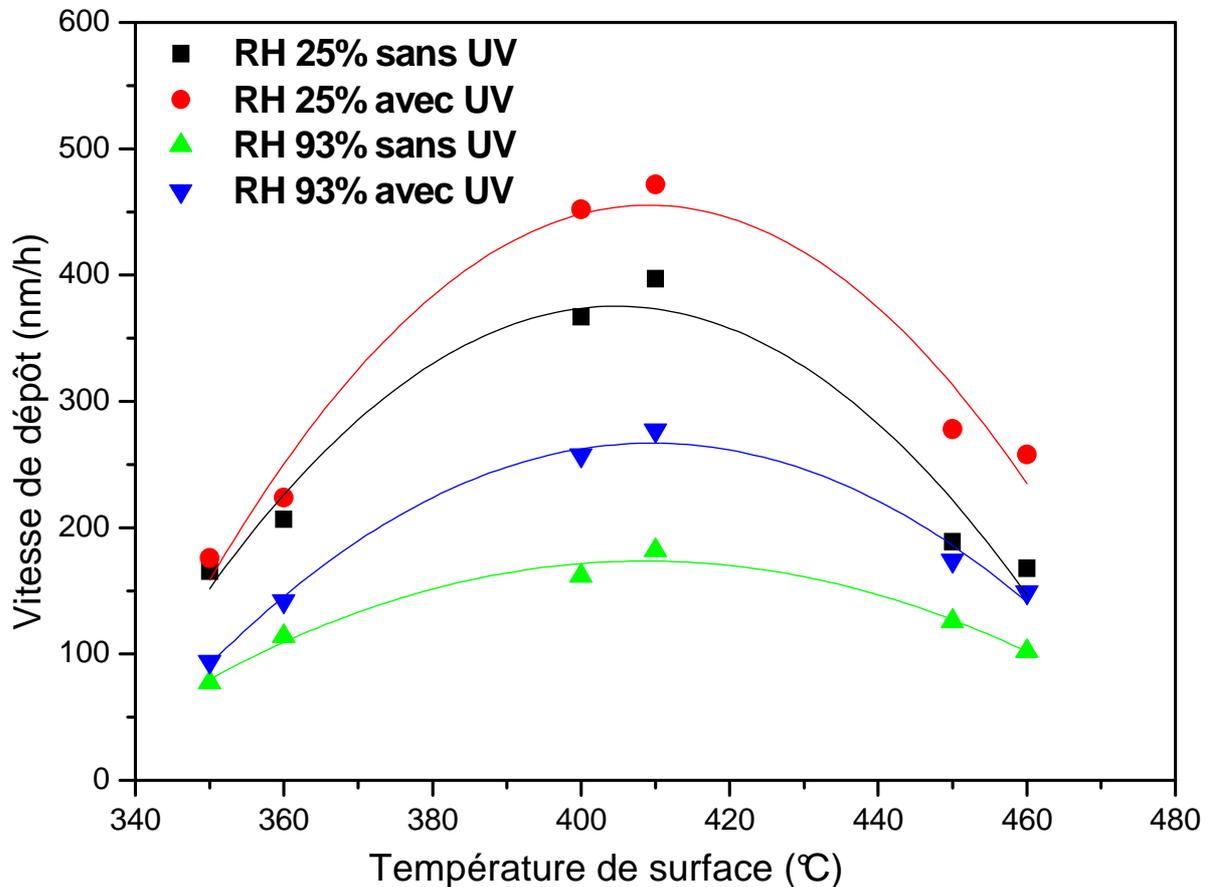
### III-II-1 Les solutions utilisées

Le précurseur d'yttrium utilisé est l'acétylacétonate trihydraté Y ( $(CH_3COCHCOCH_3)_3 \cdot 3H_2O$  ou (Y-acac), fourni par la société STREM. Il se présente sous la forme d'une poudre cristalline jaune, dont les grains sphériques sont bien calibrés (1 mm de diamètre). Sa masse molaire est de 440.29 g/mol. Sa température de fusion se situe autour de 139°C. Le précurseur d'erbium est le tétraméthyl heptanedione d'erbium ou  $(Er-(TMHD)_3)$ . Ce précurseur est également fourni par la société STREM. Comme solvant on utilise du butanol 1 avec une pureté de 99%. Une solution de butanol contenant  $0.03 \text{ mol.l}^{-1}$  d'Y-acac et d'Er  $(TMHD)_3$  a été préparée. Cependant, la solution utilisée pour le dépôt contient 5% de rapport  $[Er (TMHD)_3]/[Y-acac]$ . Lors de sa préparation, cette solution est seulement agitée à température ambiante. On obtient une solution incolore à jaune paille.

### III-II-2 Vitesse de croissance des films

Les couches d'yttrium dopées erbium ont été déposées sur silicium par MOCVD assistée par aérosol et UV à pression ambiante (légère dépression pour l'évacuation des produits de la réaction). Deux types de gaz vecteur sont utilisés dans cette étude, de l'air à faible (RH 25%) et forte (RH 93%) humidité, avec un débit de  $4 \text{ l.min}^{-1}$ . L'épaisseur des dépôts a été mesurée par ellipsométrie. Les vitesses de croissance ont été normalisées pour un débit d'aérosol de  $90 \text{ cm}^3/\text{h}$  (Figure III.1). Des dépôts ont pu être obtenus entre 350 et 460°C. Ces températures ont été déterminées par étalonnage à la surface du substrat (Figure II.8).

Pour les différentes conditions d'élaboration nous observons la même variation de la vitesse de croissance avec la température de surface (Figure III-1). La croissance commence à une température de surface relativement basse. Aux basses températures, la croissance est contrôlée par la cinétique de la réaction. Normalement, pour des températures de dépôts intermédiaires, la croissance est contrôlée par l'apport de réactant. Ce régime se traduit généralement par une augmentation linéaire de la vitesse de croissance avec la température avec une pente relativement faible. Mais pour nos dépôts, lorsque la température dépasse 410°C, on passe directement du premier au troisième régime. Dans ce dernier, qualifié de régime de déplétion, la croissance est limitée par la décomposition en phase homogène du précurseur. Il en résulte une diminution de la concentration des espèces réactives présentes au-dessus du substrat, et donc une diminution de la vitesse de dépôt.

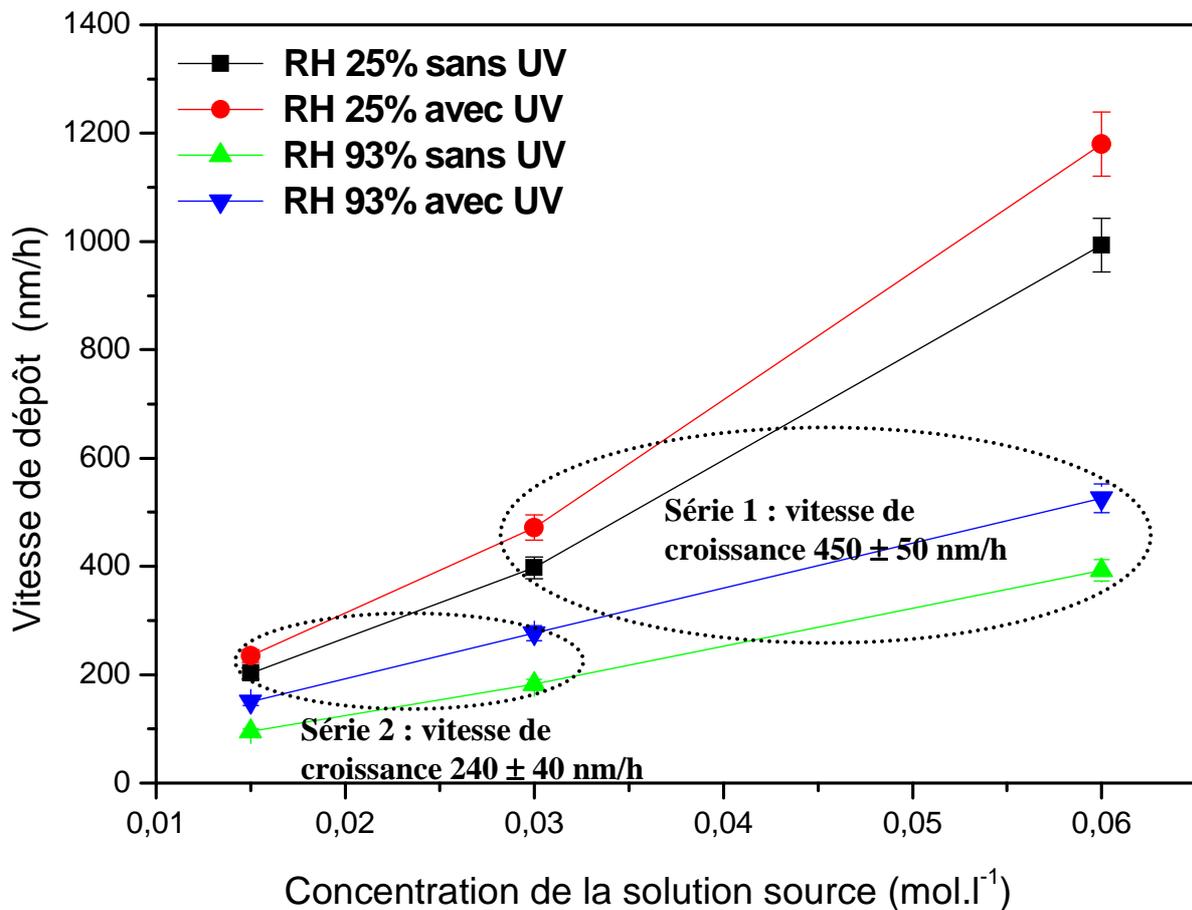


**Figure III.1**-Vitesses de croissance des couches Er :Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposées à partir d'une solution source de 0.03 mol.l<sup>-1</sup> en fonction de la température de surface pour les différentes conditions d'humidité de gaz vecteur et l'assistance UV.

Pour les différentes conditions d'élaboration, les vitesses les plus élevées sont atteintes autour de 410°C avec un maximum de 470 nm/h pour un dépôt réalisé sous une faible humidité de l'air et avec l'assistance UV. Les vitesses de croissance sont bien plus importantes pour les dépôts réalisés sous une faible humidité que ceux déposés sous une forte

humidité de l'air. Par ailleurs, pour les deux types de gaz vecteur, l'assistance UV permet d'augmenter cette vitesse. Pour la même température de substrat, l'augmentation du taux de croissance avec l'assistance UV révèle une activation de la réaction de dépôt. Par contre, la diminution du taux de croissance sous une forte humidité de l'air pourrait être liée à une hydrolyse du précurseur qui peut se produire pendant le transport des aérosols dans la phase vapeur.

La vitesse de croissance est un facteur important qui influe sur les propriétés des couches déposées par CVD. C'est pourquoi pour mettre en évidence l'effet de l'assistance UV et l'hygrométrie du gaz vecteur sur les propriétés des couches d'yttria déposées par MOCVD assisté UV, nous avons centré notre étude comparative sur des couches réalisées avec la même vitesse de croissance. Pour fixer cette vitesse, nous avons étudié, dans un premier temps, l'évolution de la croissance des couches d'yttria en fonction de la concentration de précurseurs dans la solution source pour les différentes conditions d'élaboration à la température de surface 410°C (Figure III.2). Dans un deuxième temps, nous sélectionnons les couches élaborées avec la même vitesse pour les différentes conditions d'élaboration.



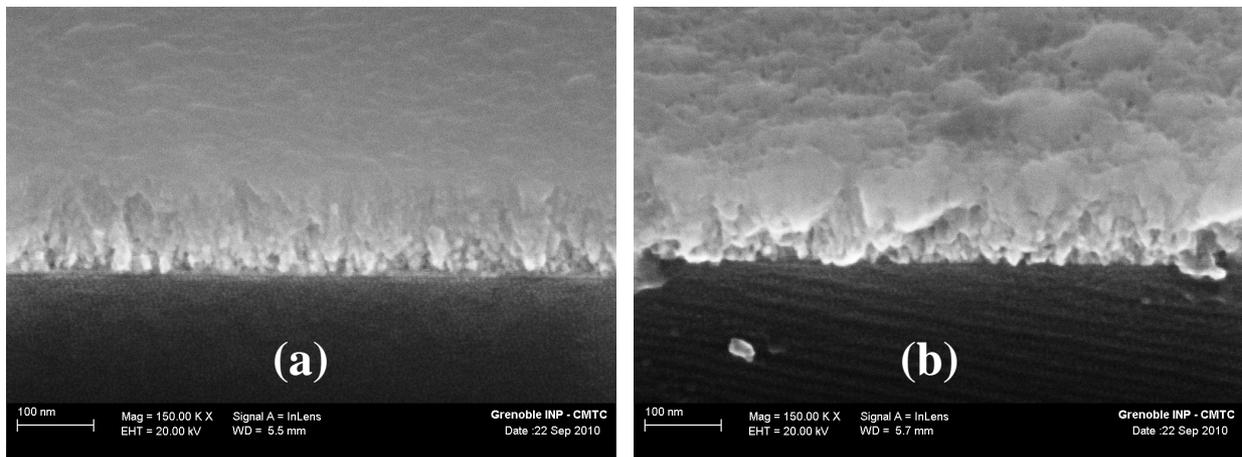
**Figure III.2-** Vitesses de croissance des couches Er :Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la concentration de solution source pour différentes conditions d'élaboration à la température du surface 410°C.

Pour les couches élaborées avec une forte humidité de l'air (RH 93%) nous observons une variation linéaire de la vitesse de croissance avec la concentration de précurseurs. Cependant, dans le cas de l'air à faible humidité, le comportement en fonction des concentrations diffère un peu et on note une augmentation de la vitesse de l'ordre de 25% pour la plus forte concentration. Dans les deux cas, l'assistance UV permet d'augmenter la vitesse de croissance des couches d'yttria.

A l'issue de ces résultats, deux séries de couches d'yttria sont retenues pour deux vitesses de croissances,  $240 \pm 40$  et  $450 \pm 50$  nm/h. Chaque série comporte quatre dépôts dont deux sont réalisés sous faible humidité (RH 25%) de l'air vecteur sans et avec l'assistance UV et les deux autres couches sont obtenues sous forte humidité (RH 93%) de l'air vecteur sans et avec l'assistance UV.

### III-II-3 Morphologie

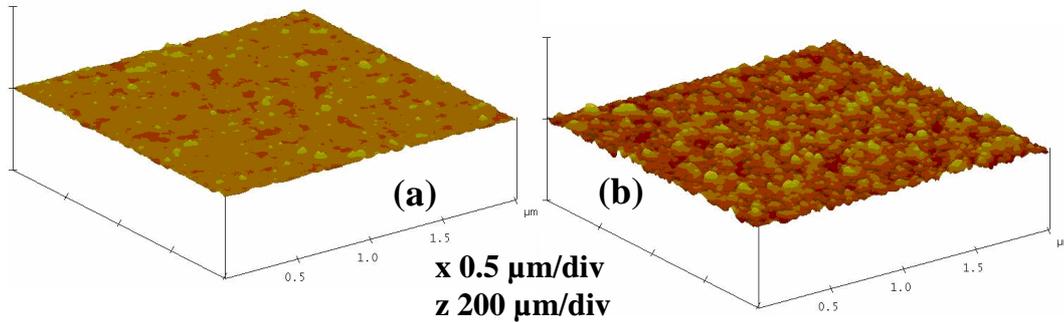
L'étude de la morphologie des couches déposées à  $410^\circ\text{C}$  avec la vitesse de croissance 240 nm/h, a été menée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). Les observations réalisées sur la tranche d'un dépôt réalisé sous une faible humidité de l'air vecteur et sans l'assistance UV, montre une surface relativement lisse (Figure III.3-a). En revanche, pour l'échantillon déposé sous une forte humidité et avec l'assistance UV, les observations révèlent une rugosité plus importante (Figure III.3-b).



**Figure III.3-** Micrographie en vue oblique de la coupe des couches d'yttrium déposées à  $410^\circ\text{C}$  sur silicium avec la vitesse de croissance 240 nm/h (a) faible humidité (RH 25%) sans assistance UV (b) forte humidité (RH 93%) avec l'assistance UV.

La microstructure de ces couches a également été analysée au microscope à force atomique AFM (figure III.4). Le dépôt réalisé sans l'assistance UV et sous faible humidité de l'air présente une surface lisse avec une rugosité de 2 nm RMS (Fig III.4-a). Avec l'assistance UV et sous une forte humidité, nous observons des petits grains qui génèrent une rugosité de

4.7 nm RMS (Fig III.4-b), l'augmentation de la rugosité pour la couche déposée à 410°C avec l'assistance UV et sous une forte humidité de l'air est liée très probablement au début de la cristallisation de l'yttria.



**Figure III.4-** Images AFM des couches d'yttrium déposées à 410°C sur silicium avec la vitesse de croissance 240 nm/h (a) faible humidité (RH 25%) sans assistance UV (b) forte humidité (RH 93%) avec l'assistance UV.

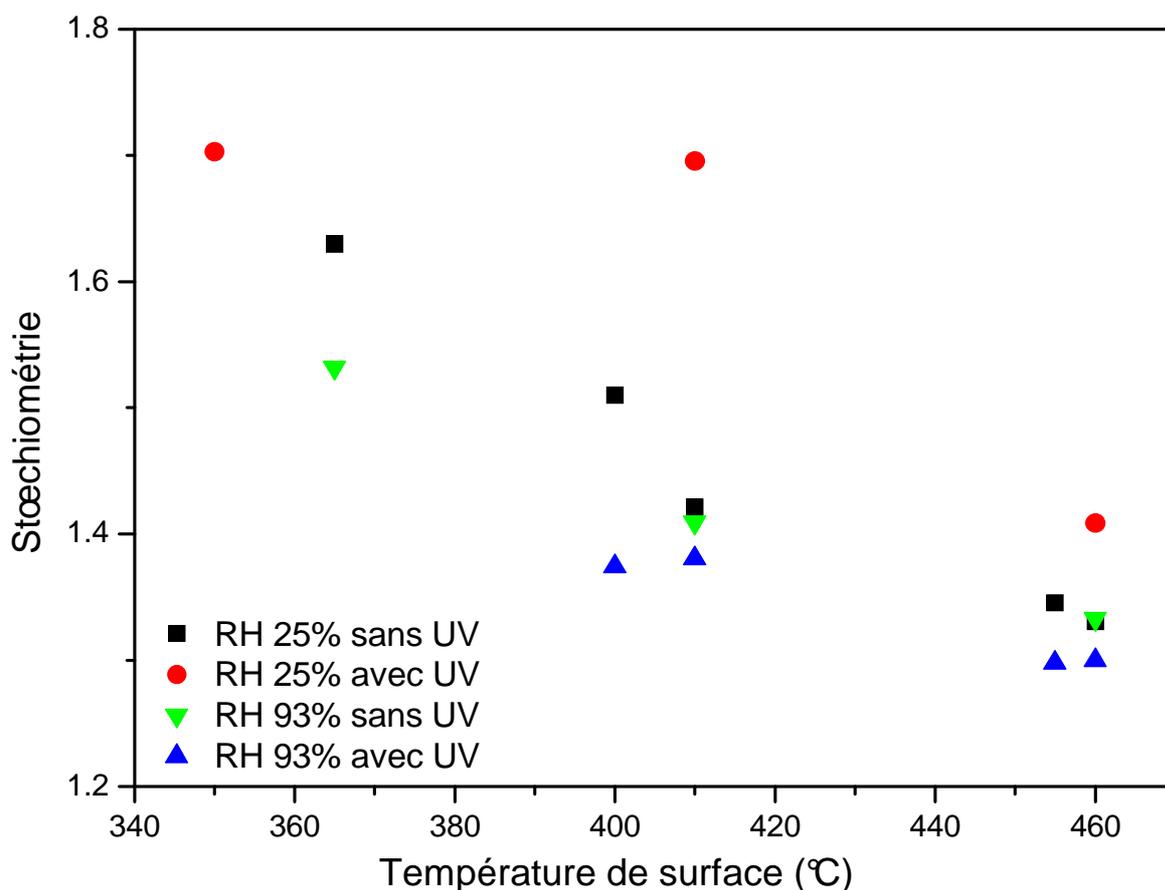
### III-II-4 Composition des films

La composition des échantillons est déterminée à partir des mesures réalisées à l'aide d'une microsonde de Castaing (Spectroscopie à dispersion de longueur d'onde, WDS). Ces mesures réalisées en plusieurs tensions d'accélération sont alors traitées par un logiciel (Stratagem) spécialement conçu pour l'analyse des couches minces.

#### III-II.4.a Stoechiométrie

L'écart stoechiométrique des couches d'yttria dopées erbium est présenté dans cette étude par le rapport des concentrations atomique  $[O]/(1.5([Y]+[Er]))$ . Ce rapport vaut 1 lorsque la stoechiométrie est atteinte. Comme le montre la figure III-5, le taux d'oxygène dans les couches diminue avec l'augmentation de la température de surface.

Les couches élaborées avec une faible humidité de l'air et avec l'assistance UV sont fortement sur-stoechiométriques en oxygène. Ce phénomène est lié à la moins bonne décomposition et désorption des résidus de précurseurs à basse température sous une faible humidité de l'air vecteur. L'excès d'oxygène est lié à la présence de groupements hydroxyles et des résidus de ligands organiques. Les couches élaborées sous une forte humidité de l'air et avec l'assistance UV présentent une sur-stoechiométrie en oxygène plus faible qui permet d'anticiper l'évolution de la contamination que nous observerons en spectroscopie infrarouge.

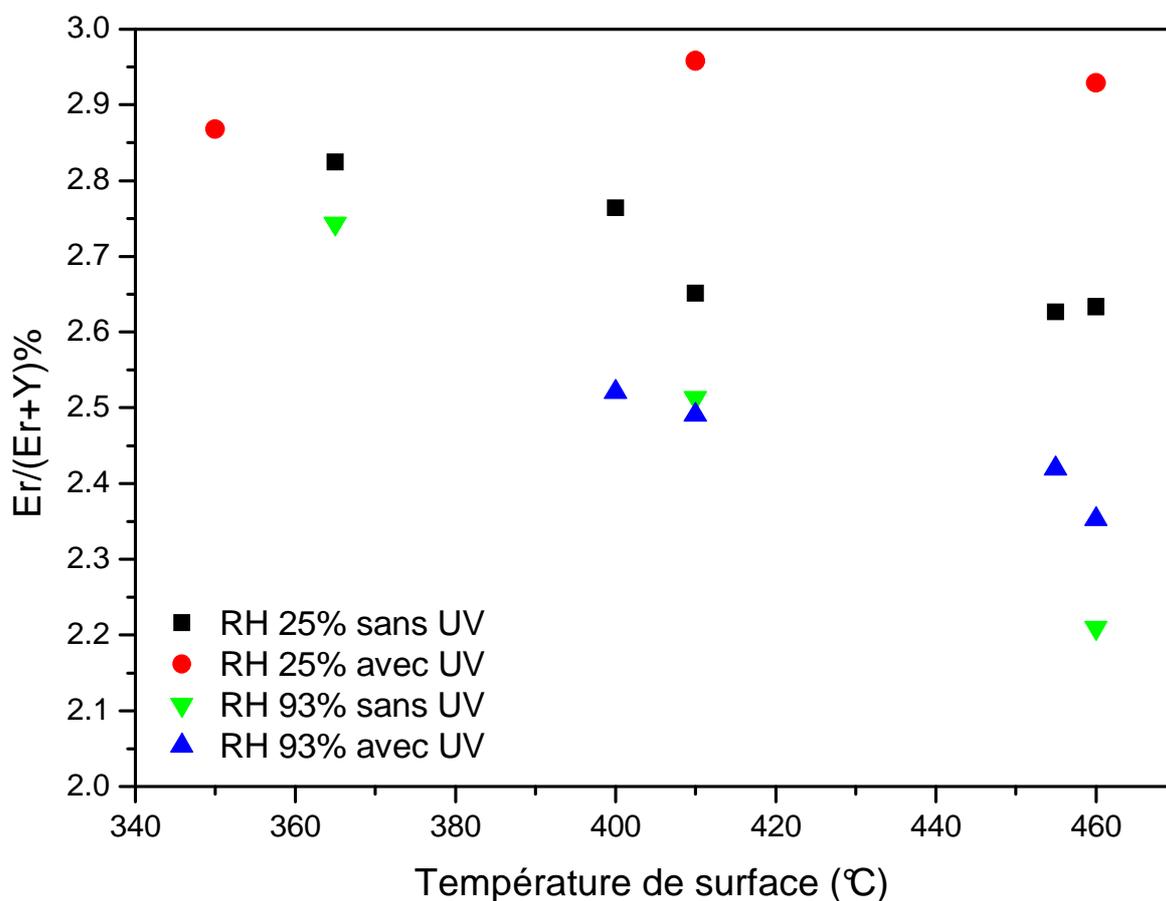


**Figure III.5-** Stoechiométrie (rapport des concentrations atomiques  $[O]/(1.5([Y]+[Er]))$ ) des couches d'yttria déposées à partir d'une solution source de  $0.03\text{mol.l}^{-1}$  en fonction différentes conditions d'élaboration.

### III-II.4.b Taux de dopage

La figure III.6 présente les concentrations d'erbium ( $\% \text{Er}/(\text{Er}+\text{Y})$ ) dans les couches d'yttria dopées erbium en fonction de la température de surface pour les différentes conditions d'élaboration pour une solution initiale de 5% d'erbium. On observe en premier lieu que nous obtenons dans la couche des concentrations plus faible en erbium que celle dans la solution initiale. Cela indique une réactivité plus faible pour le précurseur d'erbium par rapport à celui d'yttrium. On observe également une décroissance du taux d'erbium quand on augmente la température du substrat sauf en présence de l'assistance UV et sous faible humidité de l'air.

On note que les couches déposées sous une faible humidité (RH 25%) de l'air présentent des concentrations en erbium plus élevées que celles élaborées sous une forte humidité de l'air (RH 93%). Enfin, l'effet de l'assistance UV dépend de la nature de l'air vecteur ; en effet, coupler l'assistance UV avec l'air à faible humidité permet d'augmenter le taux d'erbium, par contre, le couplage de l'UV avec l'air à forte humidité conduit à une croissance peu sensible du taux de dopage dans les couches.



**Figure III.6-** Taux de dopage (% Er/Y) des couches d'yttria déposées à partir d'une solution source de 0.03 mol.l<sup>-1</sup> en fonction des conditions d'élaboration. La solution source contient 5% d'erbium.

### III-III Spectroscopie Infrarouge

#### III-III-1 Source bibliographiques

Les premiers spectres infrarouges de sesquioxydes de terre rare ont été publiés dans les années soixante. Dans le cas de polymorphisme, il est possible de distinguer les spectres des phases hexagonales (type A), monoclinique (type B) et cubique (type C) [15]. Les spectres des différents composés cristallisés dans cette dernière phase sont très proches. La bande de plus haut nombre d'onde, entre 580 et 530 cm<sup>-1</sup> selon les composés, est caractéristique de ces spectres [16]. Baum et Mc Devitt en 1963 ont montré que la masse des ions de terre rare ne joue aucun rôle dans la détermination de la position de cette bande [17]. En effet, les oxydes des éléments les plus lourds devraient avoir leurs bandes décalées vers les faibles nombres d'onde. Or, le spectre de l'oxyde de l'élément le plus lourd, le lutécium, exhibe cette bande caractéristique à la fréquence la plus élevée de la série (580 cm<sup>-1</sup>). Par contre, la structure cristalline joue un rôle majeur. La fréquence de cette bande diminue linéairement avec

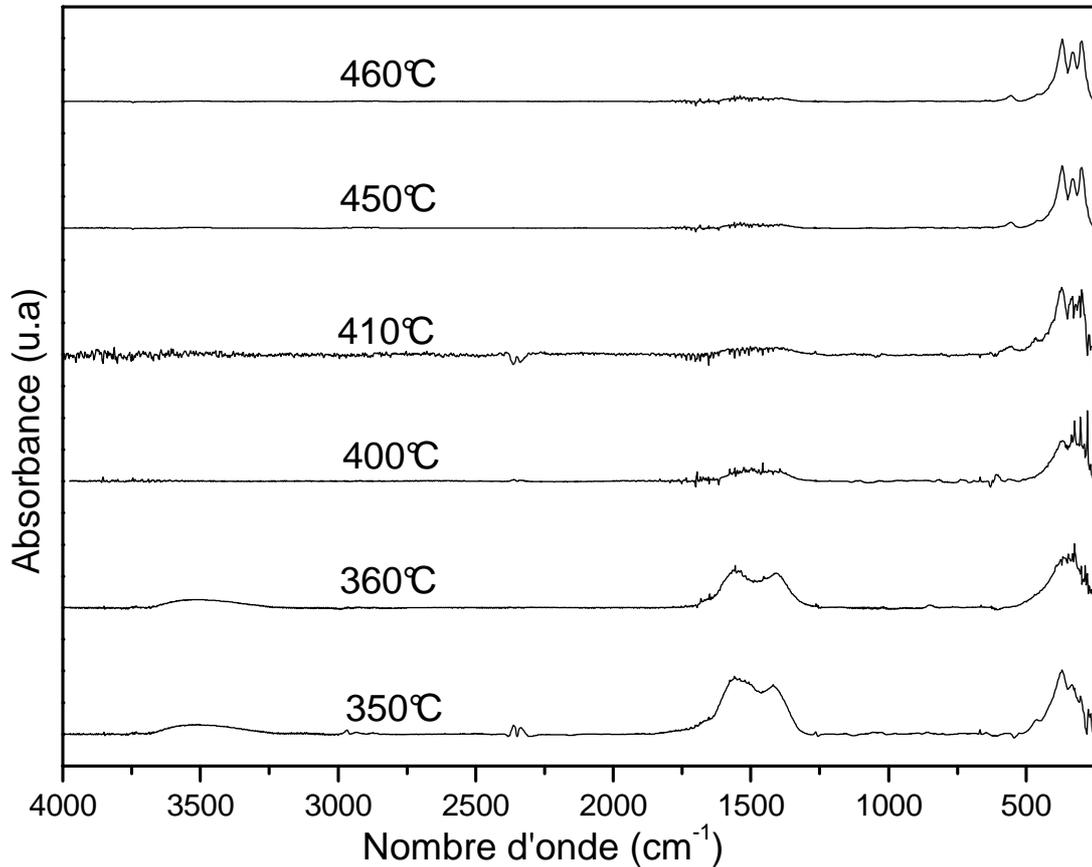
l'augmentation du volume de la maille cubique (et donc avec le paramètre de cette maille). En 1972, White et Keramidas ont dénombré chaque type de vibration à partir de la structure cubique de ces composés [18]. Ces auteurs ont ainsi prévu l'existence de 22 modes actifs en infrarouge sur un total de 48 modes de vibrations. Tous les modes actifs en infrarouges de l'erbium ont déjà été observés, tandis que seules une douzaine de ceux de l'yttria l'ont été. Ces bandes peuvent se diviser en deux groupes. En dessous de  $300\text{ cm}^{-1}$ , elles sont attribuables à des modes transverses optiques produits par le mouvement des cations de terre rare dans un réseau rigide d'ion d'oxygène. Parmi celle-ci, celles de plus faible longueur d'onde sont dues au mouvement des ions en site  $C_2$ . Les bandes de longueur d'onde supérieures à  $300\text{ cm}^{-1}$ , plus intenses, sont principalement produites par les mouvements des oxygènes [19].

### III-III-2 Température de surface

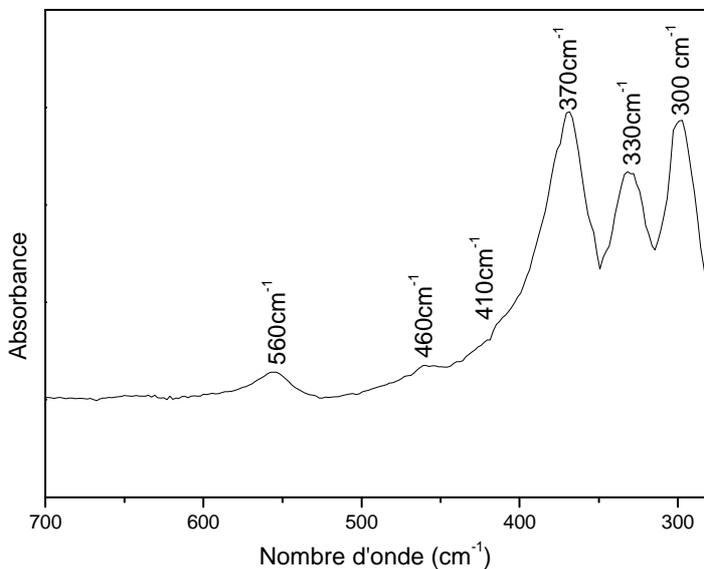
La spectroscopie infrarouge est particulièrement bien adaptée à la détection de contaminations organiques. Cette étude a été menée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier dans le domaine  $250\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ . Tous les spectres ont été obtenus à partir des échantillons déposés sur silicium, les bandes dues au substrat ont été soustraites. Chacun de nos spectres est composé de trois zones. La première se présente sous la forme d'un pic très large et bien défini, centré à  $300\text{ cm}^{-1}$  et qui est caractéristique de l'yttria. La seconde, composée de deux pics distincts vers  $1600\text{ cm}^{-1}$  et  $1431\text{ cm}^{-1}$ , est caractéristique du premier ordre des vibrations des résidus organiques ( $\nu[\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}]$  et  $\gamma\text{CH}_3$ ). La troisième partie représente la réponse des groupes hydroxyles, elle se situe autour de  $3500\text{ cm}^{-1}$  sous la forme d'une bande plus ou moins large. Cette bande est attribuée aux différents modes d'allongement des liaisons O-H. La contamination organique des couches a été attribuée à l'adsorption à basse température de résidus de ligands acétylacétonates.

L'analyse par spectroscopie infrarouge révèle la présence d'impuretés dans les couches élaborées par MOCVD. La figure III.7 présente les spectres des échantillons déposés sous l'air à faible humidité et sans l'assistance UV en fonction de la température de surface. La contamination des couches disparaît progressivement lorsque la température augmente. Ainsi les groupements hydroxyles disparaissent des échantillons élaborés à partir de la température  $400^\circ\text{C}$ . Les résidus organiques ne sont plus décelables dans les spectres des films élaborés au dessus de  $420^\circ\text{C}$ . En dessous de cette température de surface, on observe que la bande caractéristique à l'yttria reste lisse et large cette bande a été attribuée à l'oxyde d'yttrium

amorphe [20]. Au delà de 410°C, on note l'apparition des bandes caractéristiques de la structure cubique de l'yttria. L'intensité de ces bandes augmente avec la température de surface. Ainsi, nous pouvons identifier les positions de ces bandes (300, 330, 370, 460 et 560  $\text{cm}^{-1}$ ) (Figure III.8). Ces bandes ont été identifiées et légèrement décalées par rapport à celles qu'on peut trouver dans la littérature [21].



**Figure III.7-** Spectres infrarouges des couches d'yttria dopé erbium déposées à partir d'une solution source de  $0.03 \text{ mol.l}^{-1}$  sous l'air à faible humidité (RH 25%) et sans l'assistance UV pour différentes température de surface.

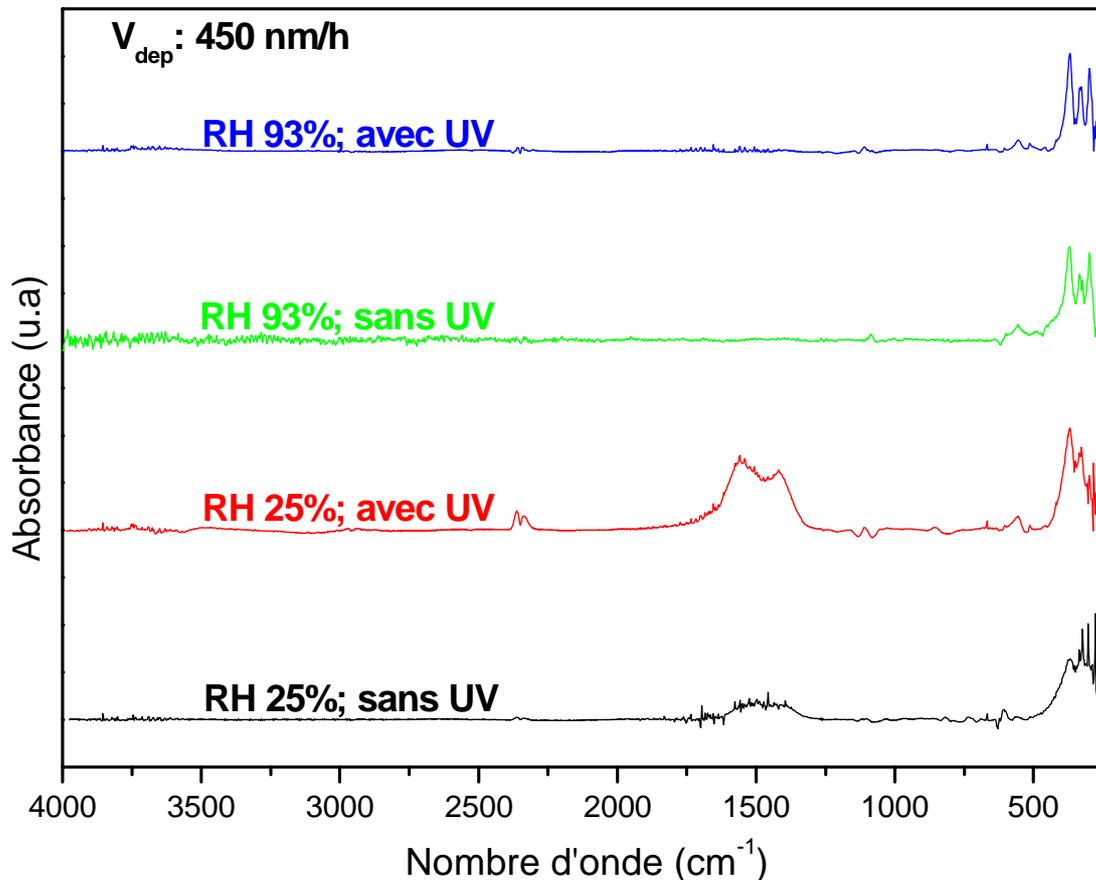


**Figure III.8-** Bandes caractéristiques de l'oxyde d'yttrium déposé à partir d'une solution source de  $0.03 \text{ mol.l}^{-1}$  à la température de surface 450°C, sous une faible humidité de l'air vecteur et sans l'assistance UV.

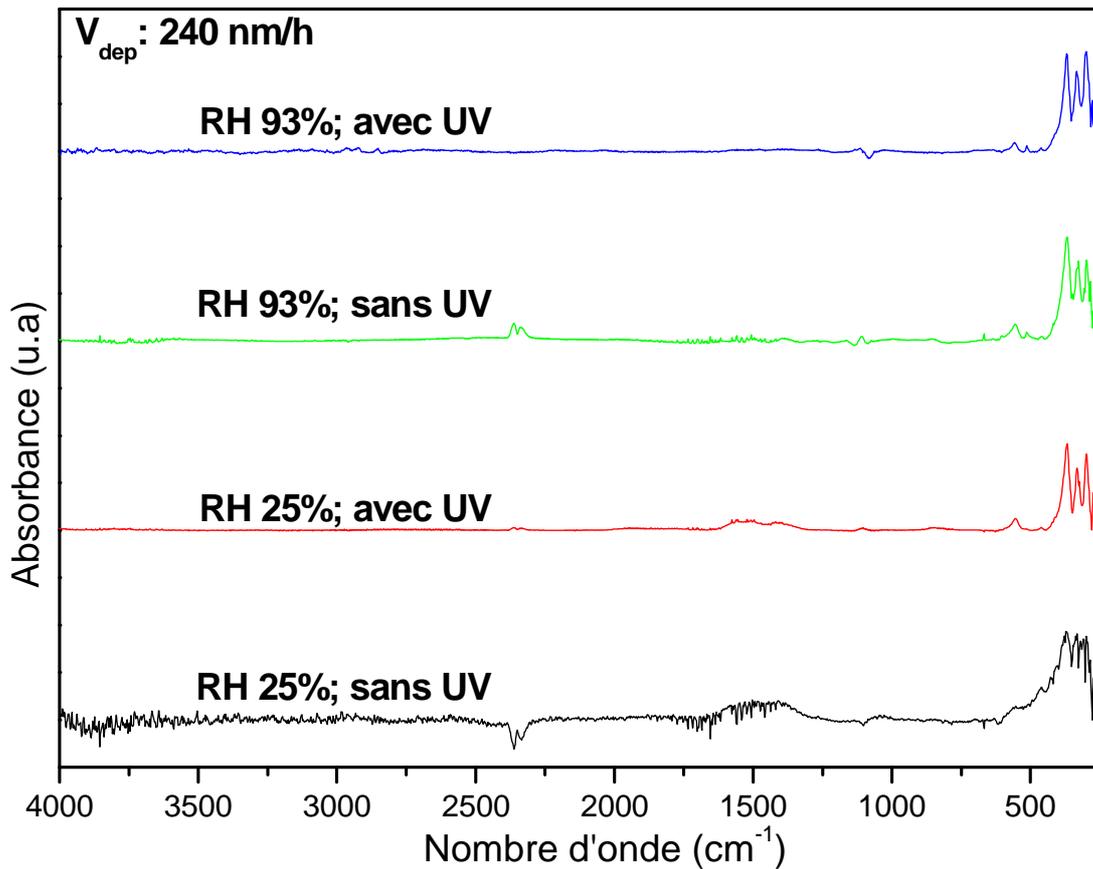
### III-III-3 Effet de l'humidité de l'air vecteur et de l'assistance UV

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude de l'effet de l'hygrométrie du gaz vecteur et de l'assistance UV sur l'élimination de la contamination organique d'une part et les changements structuraux des dépôts d'yttria, d'autre part. Nous menons une étude comparative des spectres infrarouge pour les deux séries de couches d'yttria (la première série avec la vitesse 450 nm/h et la deuxième série avec la vitesse 240 nm/h) en fonction de l'humidité de l'air vecteur et l'assistance UV, pour une température de surface 410°C.

Dans le cas de la première série des couches déposées avec la vitesse de croissance de 450 nm/h, les groupements hydroxyles ne sont plus décelables (Figure III.9) à cette température. Le spectre FTIR des films déposés sous une faible humidité de l'air (RH 25%) révèle la présence de la bande caractéristique de la contamination organique. Cette bande est plus intense pour la couche élaborée avec l'assistance UV. Sous une forte humidité de l'air (RH 93%), nous observons une disparition de la contamination organique avec l'apparition des bandes caractéristiques de la structure cubique de l'yttria. Ces bandes sont plus marquées pour les couches élaborées avec l'assistance UV.



**Figure III.9-** Spectres infrarouges des couches d'yttria déposées à la température de surface 410°C, montrant l'effet de l'humidité de l'air vecteur et de l'assistance UV pour une vitesse de croissance 450nm/h.

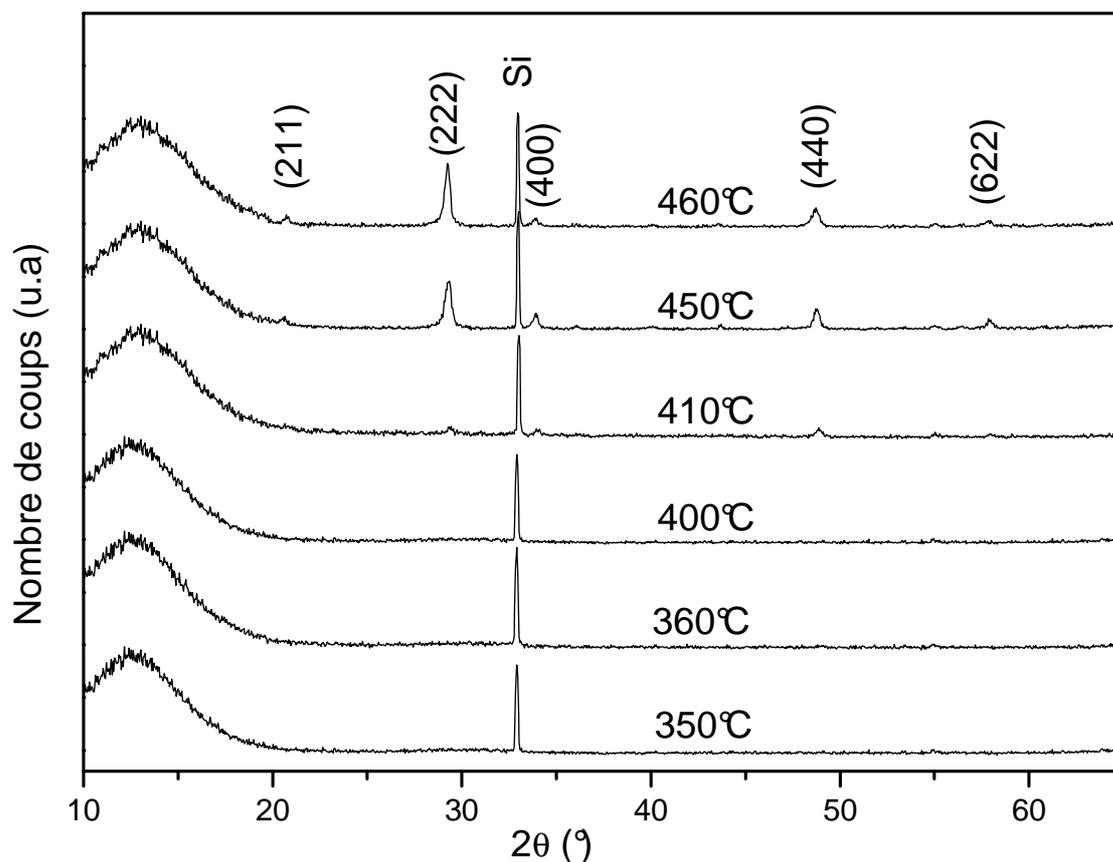


**Figure III.10-** Spectres infrarouges des couches d'yttria déposées à la température de surface  $410^{\circ}\text{C}$ , montrant l'effet de l'humidité de l'air vecteur et de l'assistance UV pour une vitesse de croissance  $240\text{nm/h}$ .

Dans le cas de la deuxième série avec la vitesse de croissance  $240 \text{ nm/h}$  (Figure III.10), nous constatons une faible contamination organique des couches déposées et elles sont davantage cristallisées que celles déposées avec la vitesse de croissance  $450 \text{ nm/h}$ . Cette étude comparative de spectroscopie IR montre l'effet positif de l'augmentation de l'humidité de l'air vecteur et l'application de l'assistance UV au cours de l'élaboration par AACVD à basse température de surface, sur les caractéristiques spectroscopiques des couches d'yttria déposées. Pour la même vitesse de croissance, l'élaboration des couches d'yttria par AACVD sous une forte humidité de l'air et avec l'assistance UV permet d'éliminer la contamination organique. Avec ces conditions d'élaboration, les couches d'yttria sont mieux cristallisées. En effet, les pics d'absorption IR des bandes caractéristiques de l'yttria sont plus intenses pour les couches élaborées sous une forte humidité de l'air et avec l'assistance UV.

### III-IV Diffraction de rayons X

Cette étude a été menée en utilisant un diffractomètre Siemens D500, pourvu d'une anti-cathode de cuivre, en configuration  $\theta/2\theta$ .



**Figure III.11-** Diagrammes de rayon X (configuration  $\theta/2\theta$ ,  $K\alpha$ Cu) des couches d'yttria dopée erbium déposées à partir d'une solution source de  $0.03\text{mol.l}^{-1}$  sous une faible humidité de l'air (RH 25%) et sans l'assistance UV en fonction de la température de surface. Indexation d'après la fiche JCPDS 41-1105.

La figure III.11 présente les diagrammes de rayons X des couches d'yttria dopées erbium élaborées à partir d'une solution source de concentration  $0.03\text{ mol.l}^{-1}$ , sous l'air à faible humidité et sans l'assistance UV, pour les différentes températures de surface. Pour les échantillons élaborés à des températures de surface inférieures à  $420^\circ\text{C}$ , les couches sont amorphes. Au-dessus, les couches sont cristallisées dans la phase cubique de l'yttria (Figure III.11).

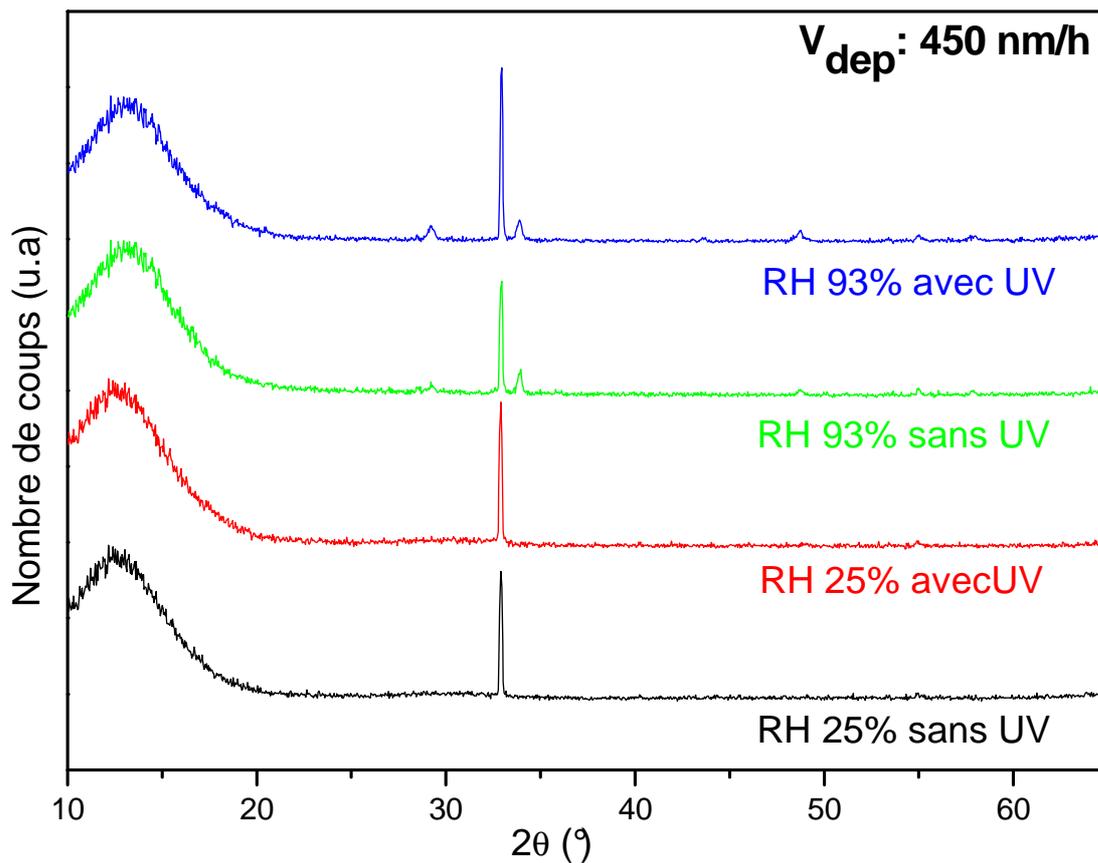
L'étude de l'effet de l'humidité de l'air vecteur et de l'assistance UV sur la modification cristallographique des couches d'yttria, est réalisée sur les deux séries de couches déposées avec deux vitesses de croissance 450 et 240 nm/h, à la température de surface  $410^\circ\text{C}$ . La figure III.12 montre les diagrammes de rayon X des couches d'yttria de la première série élaborées avec la vitesse 450 nm/h. Sous une faible humidité de l'air (RH 25%), les couches d'yttria sont amorphes que se soit avec et sans l'assistance UV. Sous une forte humidité de l'air (RH 93%), on note un début de cristallisation, l'application de l'assistance UV permet d'avoir une couche cristallisée dans la phase cubique de l'yttria. La même tendance est observée pour la série des couches déposées avec la vitesse 240 nm/h (Figure III.13). Mais que pour cette série, les couches déposées sont mieux cristallisées que celles réalisées avec la

vitesse 450 nm/h. En effet, on note la présence du pic (222) qui correspond à la phase cubique de  $Y_2O_3$  (JCPDS 41-1105), avec une largeur à mi-hauteur de  $0.38^\circ$  pour les couches réalisées sous une forte humidité de l'air et avec l'assistance UV. A partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM pour full width at half-maximum) de pic de diffraction, la formule de Debye-Scherrer (donnée ci-dessous) permet d'obtenir un ordre de grandeur de la taille des cristallites.

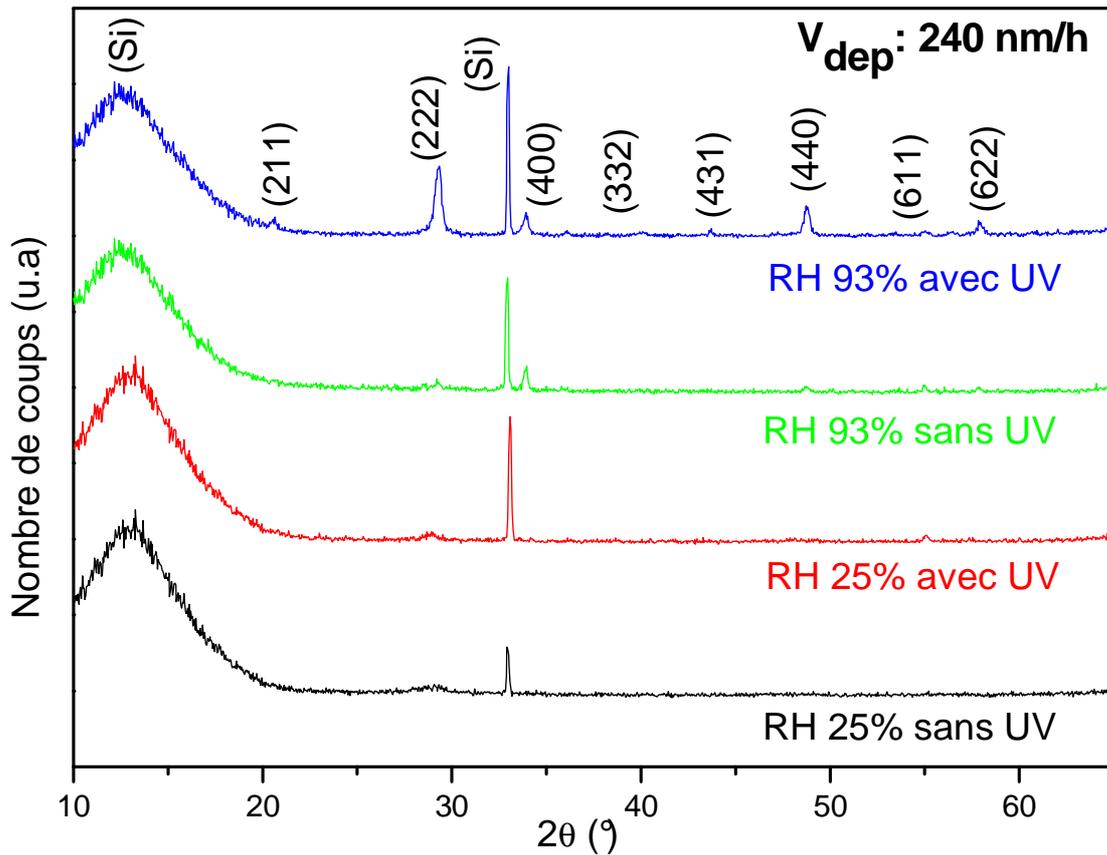
$$B(\text{rad}) = \frac{0.9 \lambda}{t \cos\theta}$$

- B : largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (en rad) ;
- t : diamètre des cristallites ;
- $\theta$  : position angulaire du pic ;
- $\lambda$  : longueur d'onde des rayons X utilisés ( $\lambda_{K\alpha Cu} = 1.5406 \text{ \AA}$ ).

Si l'on utilise la largeurs relevée sur le pic (222), les grains de la couche élaborée à la vitesse 240 nm/h sous une forte humidité de l'air (RH 93%) et avec l'assistance UV atteint 40 nm.



**Figure III.12-** Diagrammes de rayons X (configuration  $\theta/2\theta$ ,  $K\alpha Cu$ ) des couches d'yttrium déposées à la température de surface  $410^\circ C$  montrant l'effet de l'humidité de l'air vecteur et de l'assistance UV pour une vitesse de croissance de 450 nm/h.

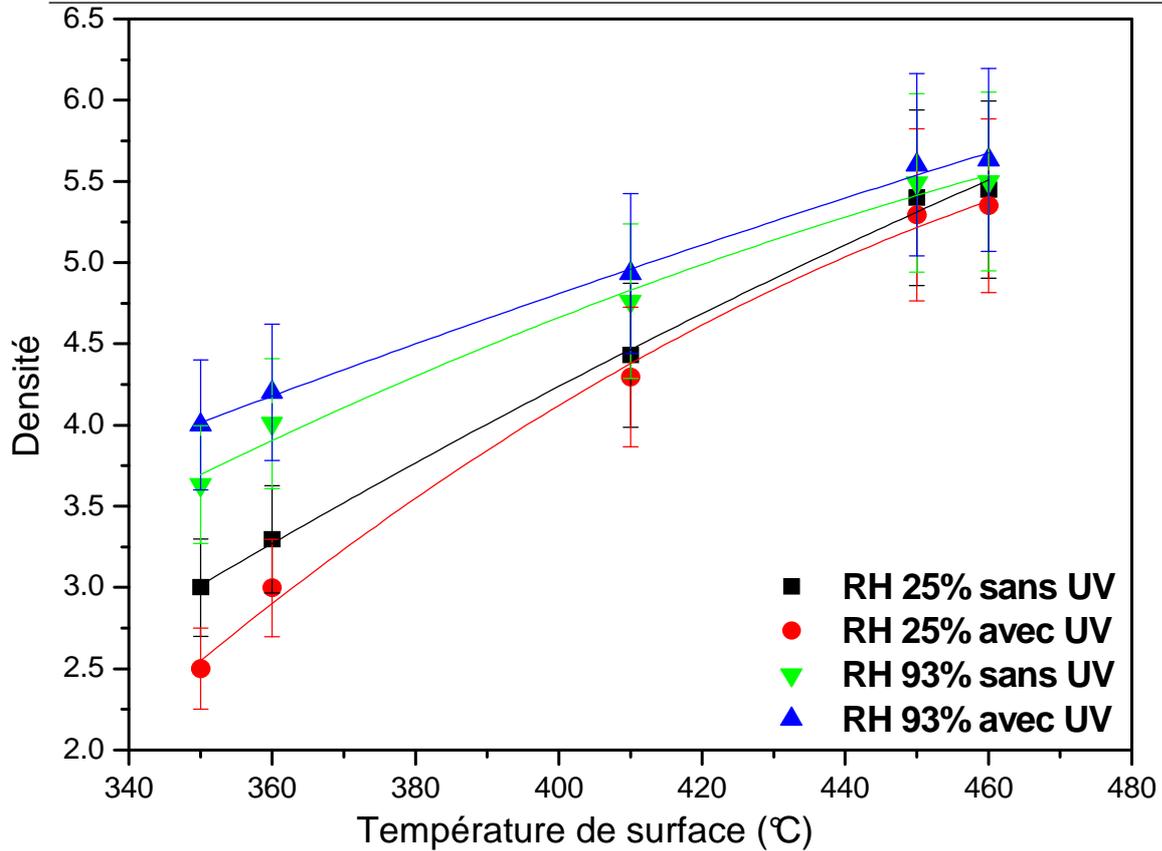


**Figure III.13-** Diagrammes de rayons X (configuration  $\theta/2\theta$ ,  $K\alpha\text{Cu}$ ) des couches d'yttrium déposées à la température de surface  $410^\circ\text{C}$  montrant l'effet de l'humidité de l'air vecteur et de l'assistance UV pour une vitesse de croissance  $240\text{ nm/h}$ .

## III-V Densité et Indices de réfraction

### III-V-1 Densité

La densité des couches d'yttria n'est pas murée directement. Elle est obtenue en combinant les résultats de caractérisation de l'ellipsométrie à  $632.8\text{ nm}$  et de la microsonde de Castaing [21]. Cette dernière, par l'intermédiaire d'un programme de traitement de données appliqué aux couches minces, donne accès à un paramètre qu'on pourrait appeler « épaisseur massique »,  $\rho z$ . Ce paramètre, qui a pour dimension une masse par unité de surface, lie la densité et l'épaisseur. Celle-ci étant fournie par l'ellipsométrie, on peut remonter à la densité. L'évolution de la densité des couches déposées à partir des solutions de  $\text{Y}(\text{acac})_3$  et  $\text{Er}(\text{TMHD})_3$  à  $0.03\text{ mol.l}^{-1}$ , en fonction de la température pour différentes conditions d'élaboration est présentée sur la figure III.14.

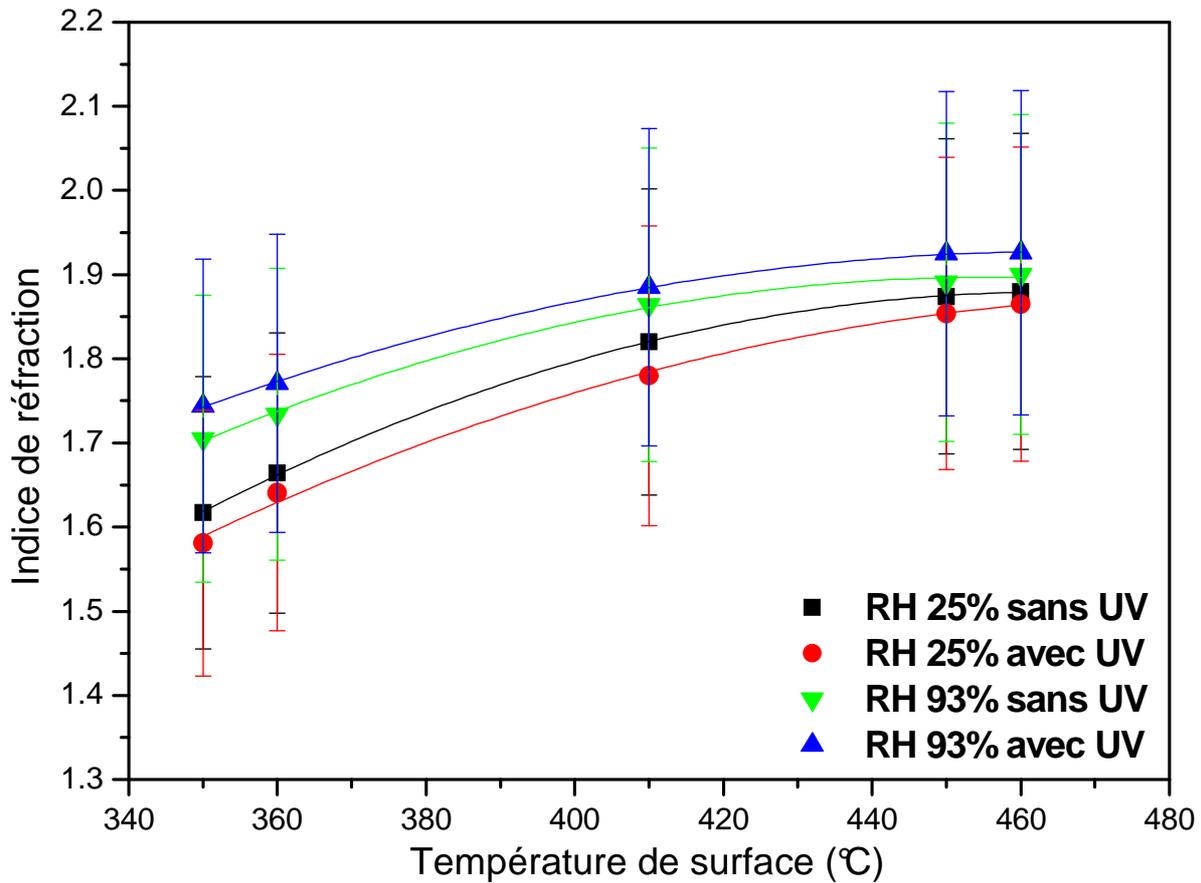


**Figure III.14-** Densité des couches Er :Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposées à partir d'une solution source de 0.03 mol.l<sup>-1</sup> en fonction de la température de surface, pour différentes conditions d'élaboration.

Suivant la température de surface, on observe pour chacune de conditions de dépôt une augmentation de la densité avec la température. Les couches d'yttria déposées sous une forte humidité de l'air (RH 93%) ont des densités supérieures à celles élaborées sous une faible humidité (RH 25%). Ainsi pour une température de 10°C, la densité passe de 4.3 pour une couche déposée sous une faible humidité et avec l'assistance UV, à 5 pour un dépôt réalisé sous une forte humidité de l'air et avec l'assistance UV.

### III-V-2 Indice de réfraction

Les indices de réfraction des films déposés sur silicium ont été mesurés par ellipsométrie à 632.8 nm. Comme le montre la figure III.15, en fonction de la température de surface on a un comportement similaire à celui de la densité. Pour chacune des conditions de dépôts on observe deux domaines d'évolution de l'indice de réfraction. Un premier domaine, dans la gamme des températures de surface 350 à 410°C, l'indice des couches élaborées augmente avec la température, cette évolution est liée à l'élimination des résidus organique. Un second domaine, dans la gamme de températures 410 à 460°C, où l'augmentation est plus lente. Cela doit correspondre à la densification et à la modification cristallographique des couches, notamment le début de la cristallisation de l'yttria qui intervient vers 410°C.

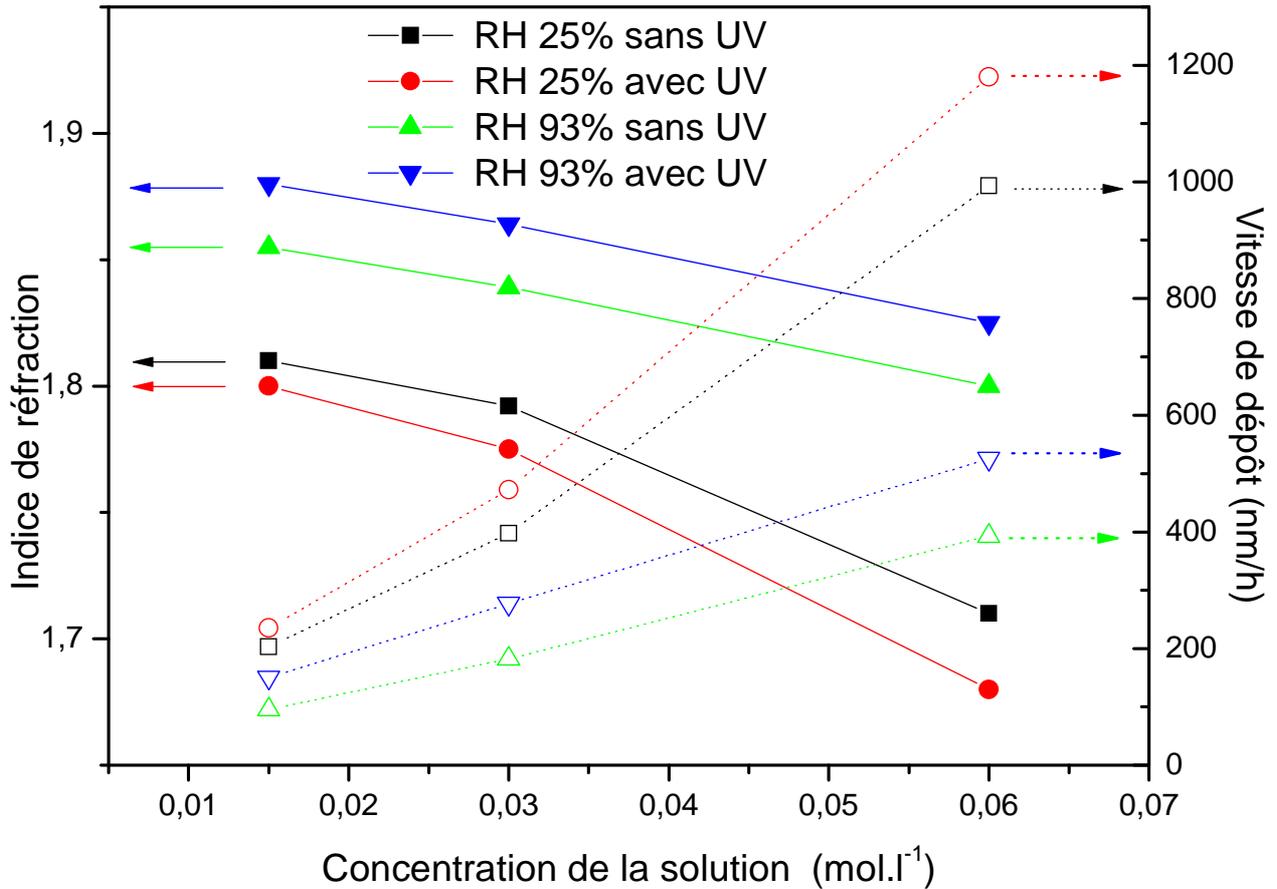


**Figure III.15-** Indice de réfraction des couches Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposées à partir d'une solution source de 0.03 mol.l<sup>-1</sup> en fonction de la température de surface, pour différentes conditions d'élaboration.

Concernant la comparaison des performances des conditions de dépôts entre elles, les couches déposées sous une forte humidité de l'air et avec l'assistance UV ont les indices de réfraction les plus élevés. Ceci est en accord avec le fait que ces couches sont les moins contaminées en résidus organiques. En fait la comparaison des valeurs d'indice de la figure III-15 comme celle des densités, ne peut pas être exploitée d'avantage à cause du fait que nous comparons des couches obtenues avec de vitesses de dépôt différentes (Figure III-1) et que l'indice de réfraction peut dépendre de cette vitesse.

Afin de mettre en évidence la dépendance de l'indice de réfraction avec la vitesse de dépôt, nous avons étudié l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la vitesse de croissance des couches d'yttria déposées à la température de surface 410°C, en fonction de la concentration des précurseurs pour différentes conditions d'élaboration. La vitesse de croissance est fortement corrélée à la concentration des précurseurs. En effet, les films déposés avec une concentration de 0.06 mol.l<sup>-1</sup> ont des vitesses de croissance 4 à 5 fois plus grandes que celles élaborées avec 0.015 mol.l<sup>-1</sup> (Figure III.16). Avec cette variation de vitesse, pour les mêmes conditions d'élaboration (forte humidité de l'air et avec l'assistance

UV), l'indice de réfraction passe de 1.82 pour une couche élaborée à partir d'une solution de  $0.06 \text{ mol.l}^{-1}$  à 1.88 pour une concentration de  $0.015 \text{ mol.l}^{-1}$ .



**Figure III.16-** Indice de réfraction et vitesse de dépôt des couches d'yttrium en fonction de la concentration de la solution, pour différentes conditions d'élaboration.

Pour établir une comparaison juste des différentes conditions nous reprenons a comparaison de deux séries de vitesse de dépôt. L'exploitation des valeurs du tableau III.1, montre que l'indice de réfraction des couches d'yttria augmente avec la diminution de la vitesse de croissance. En effet, l'indice de réfraction passe de 1.79 avec la vitesse 450 nm/h à 1.81 avec la vitesse 240 nm/h, ces valeurs ont été relevées sur deux échantillons élaborés sous une faible humidité de l'air (RH 25%) et sans l'assistance UV. De plus pour la même vitesse de croissance, sous une forte humidité de l'air (RH 93%) et avec l'assistance UV, ces conditions permettent l'obtention des couches avec des indices de réfraction plus élevés. Ainsi avec la vitesse de croissance 240 nm/h, nous observons un indice de réfraction de 1.86 pour la couche déposée sous une forte humidité de l'air (RH 93%) et avec l'assistance UV, cet indice est proche de celui de l'yttria massif (1.9).

Vitesse de croissance (nm/h)	Indice de réfraction			
	RH 25% sans UV	RH 25% avec UV	RH 93% sans UV	RH 93% avec UV
450	1.79	1.77	1.8	1.82
240	1.81	1.8	1.83	1.86

**Tableau III.1-** Indice de réfraction des couches d'yttria déposées à la température de surface 410°C en fonction de l'humidité de l'air vecteur et l'assistance UV pour les deux vitesses de croissance 450 et 240 nm/h.

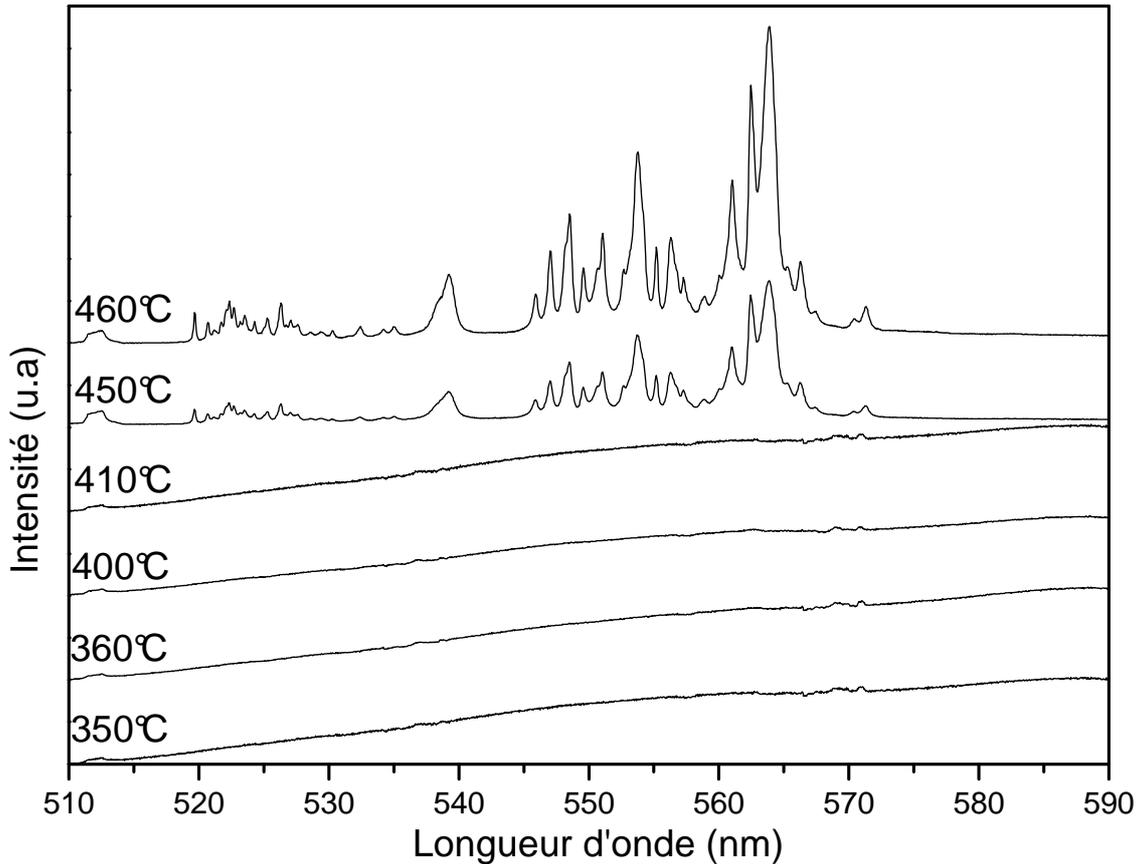
## III-VI Luminescence visible de l'erbium

### III-VI-1 Spectre de luminescence

La luminescence de l'erbium dans le domaine visible a été observée au moyen d'un appareillage de spectroscopie Raman en configuration micro-Raman. Cette configuration avec un laser argon présente l'avantage de disposer d'une source particulièrement puissante. La radiation bleue et verte, respectivement à 488 nm ( $20492 \text{ cm}^{-1}$ ) et 514.5 nm ( $19435 \text{ cm}^{-1}$ ) sont utilisées comme longueurs d'onde de pompe. La première permet d'atteindre le niveau  $^4F_{7/2}$  (G,  $20346 \text{ cm}^{-1}$ ), tandis que la radiation verte (515.5 nm) excite le niveau inférieur ( $^2H_{11/2}$  ou F à  $19038 \text{ cm}^{-1}$ ). Lorsque cette radiation est utilisée, le signal Raman du substrat (silicium) se superpose à la fluorescence de l'erbium. Ce problème ne se produit pas si on pompe à 488 nm, puisque le signal Raman à une position fixe par rapport à l'excitatrice tandis que celle de la fluorescence est fixe en absolu. Pour cette raison c'est la radiation bleue qui a été la plus utilisée comme excitatrice.

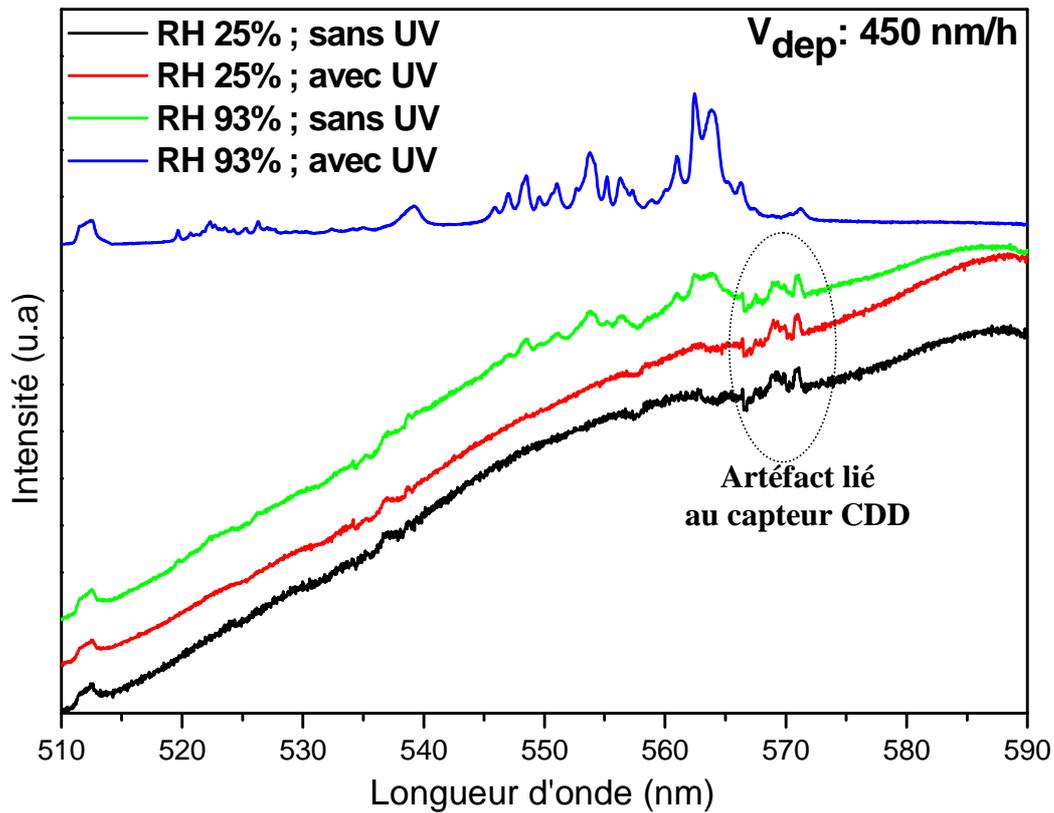
### III-VI-2 Fluorescence des couches

Dans cette étude, nous montrons, en premier lieu, l'évolution des spectres de la fluorescence en fonction de la température de surface du substrat (Figure III.17). Les couches d'yttria dopées erbium étudiées, ont été élaborées à partir d'une solution contenant 5% atomique d'erbium sous une faible humidité de l'air (RH 25%) et sans l'assistance UV. En configuration micro-Raman et en pompant dans le bleu à 488 nm, aucune fluorescence des couches déposées au dessous de la température de surface 410°C n'a été détectée. La fluorescence n'apparaît qu'à partir de la température 420°C. L'intensité de la fluorescence augmente avec la température de surface. Cette évolution de la fluorescence avec la température de surface est liée à la forte diminution des contaminations par les résidus organiques et les groupements hydroxyles, mise en évidence par spectroscopie infrarouge.

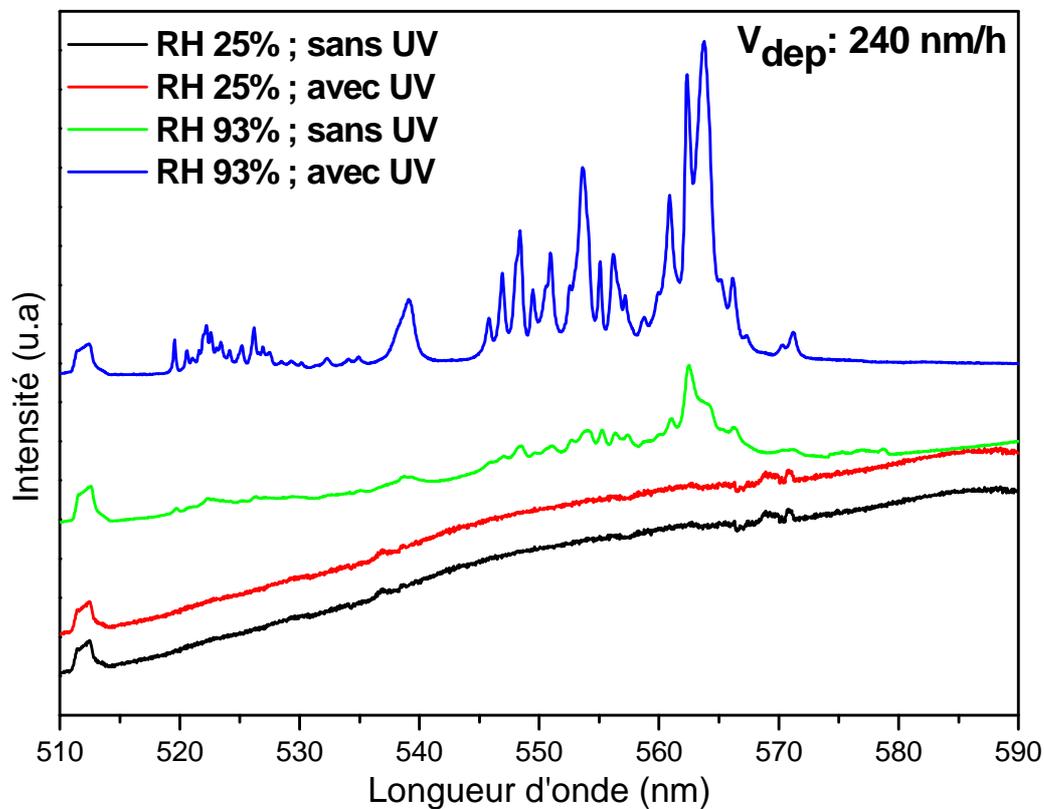


**Figure III.17-** Spectres de luminescence visible de l'erbium des couches Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposées à partir d'une solution source de 0.03 mol.l<sup>-1</sup> sous une faible humidité de l'air et sans l'assistance UV en fonction de la température de surface.

Nous avons étudié l'effet de l'humidité de l'air vecteur et de l'assistance UV sur la fluorescence des couches d'yttrium élaborées avec les deux vitesses de croissance 450 et 240 nm/h. Les spectres de fluorescence des couches élaborées avec la vitesse de croissance 450 nm/h sont présentés sur la figure III.18. Sous une faible humidité de l'air (RH 25%), on observe une ligne de base qui augmente avec la longueur d'onde, due à une fluorescence très large produite par la contamination organique. Sur les spectres on observe quelques pics fins (~570 nm) qui sont liés à un artefact sur le capteur CDD. Sous une forte humidité de l'air et sans l'assistance UV, en plus de la fluorescence large, des pics de faible intensité apparaissent. Par contre, les raies de fluorescence sont nettement mieux définies pour le dépôt réalisé sous forte humidité et l'assistance UV, avec également un fond continu plat.



**Figure III.18-** Spectres de luminescence visible de l'erbium des couches Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposées à la température de surface 410°C montrant l'effet de l'humidité de l'air vecteur et l'assistance UV pour la vitesse de croissance 450 nm/h.

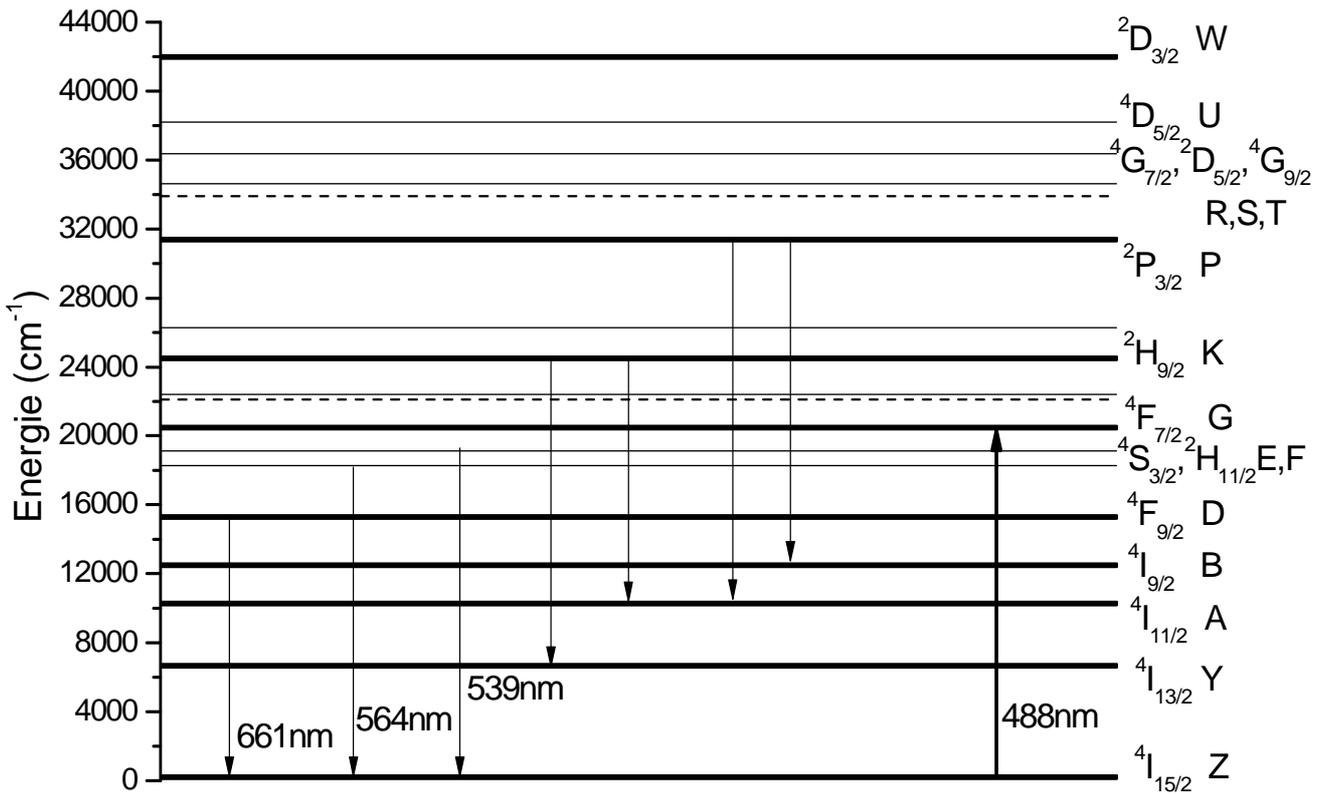


**Figure IV.19-** Spectres de luminescence visible de l'erbium des couches Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposées à la température de surface 410°C montrant l'effet de l'humidité de l'air vecteur et l'assistance UV pour la vitesse de croissance 240 nm/h.

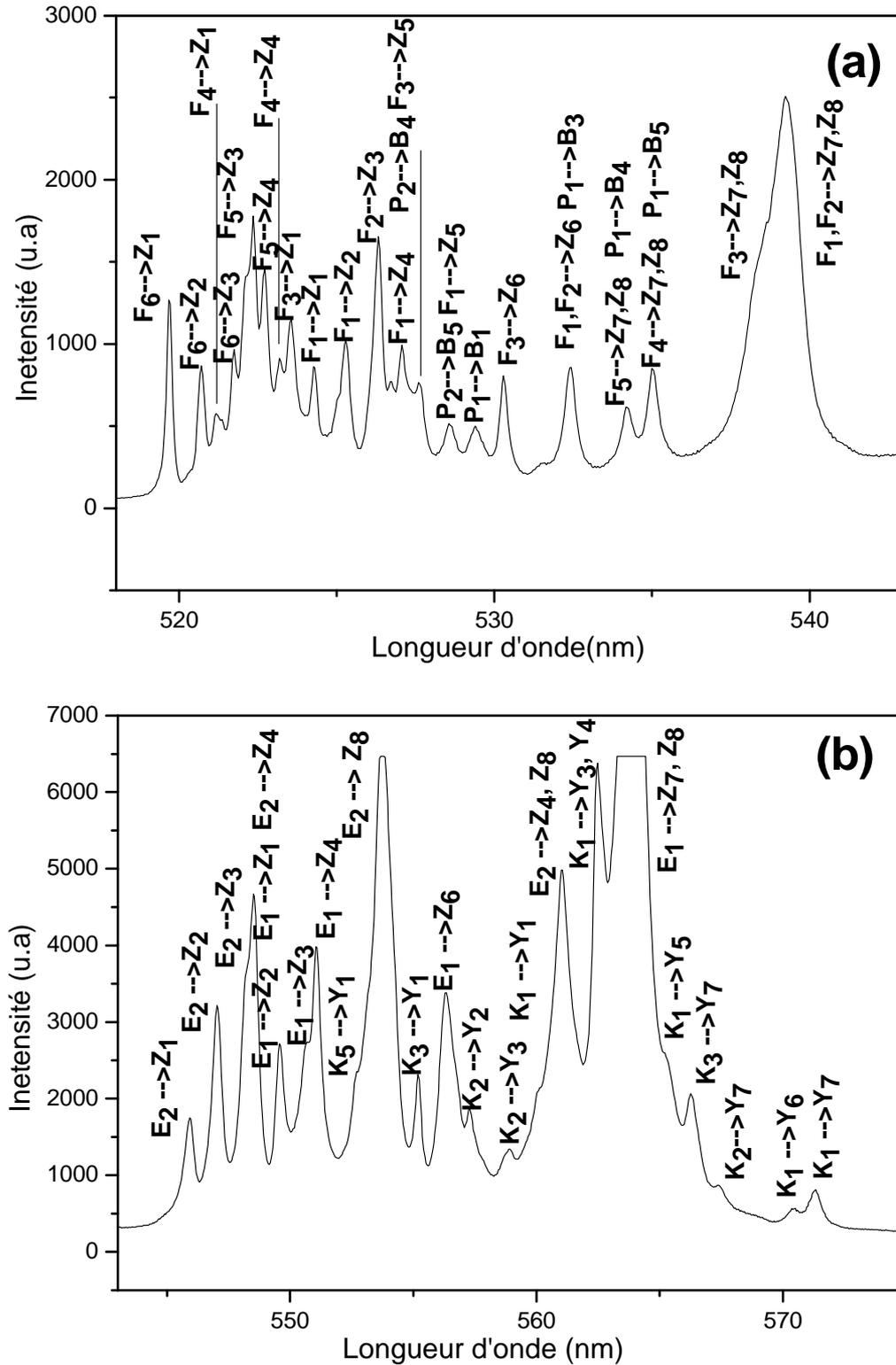
Les spectres de fluorescence des couches élaborées avec la vitesse de croissance 240 nm/h (Figure III.19) montrent qu'en passant d'une faible (RH 25%) à une forte (RH 93%) humidité de l'air, on passe de l'absence de fluorescence à des spectres ayant des raies fines. Ces raies sont très fines et intenses pour la couche élaborée avec l'assistance UV. Cela indique que l'environnement de l'erbium est cristallin. Comme précédemment avec l'effet de la température de surface du substrat, l'exaltation de la fluorescence, à basse température de surface, avec l'humidité de l'air vecteur et l'assistance UV est due à l'élimination des impuretés (résidus organiques, ions OH<sup>-</sup>) observée par spectroscopie infrarouge. De plus l'apparition des raies intenses fines sous une forte humidité de l'air et avec l'assistance UV s'explique par la cristallisation des couches d'yttria déjà observée par spectrométrie IR et diffraction X.

### III-VI-3 Interprétation des spectres

En pompant les niveaux  $^4F_{7/2}$  ou  $^2H_{11/2}$  on s'attend à observer uniquement trois transitions visibles : deux transitions vertes,  $^2H_{11/2} - ^4I_{15/2}$  et  $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$ , ainsi qu'une rouge  $^2H_{11/2} - ^4I_{15/2}$ . Les positions des sous-niveaux Stark de l'ion Er<sup>3+</sup> dans le site C<sub>2</sub> de l'yttria ont été publiées par Kisiluk et all. [22]. Le diagramme d'énergie qui en résulte constitue la figure III.20. L'indexation des raies observées est alors aisée. Sur le spectre de fluorescence enregistré sur la figure III.21 apparaissent des raies supplémentaires qui n'appartiennent pas à l'une des trois transitions mentionnées précédemment. Si on écarte les transitions issues des ions en site C<sub>3i</sub> (difficilement observable), il est indispensable de faire appel à un processus d'*up-conversion* pour les justifier. L'*up-conversion* regroupe différents phénomènes physiques permettant à un électron d'atteindre un niveau d'énergie situé au dessus de niveau de pompe. Ces processus sont d'autant plus probables que la densité de puissance est élevée et/ou la concentration en dopant est grande. En prenant en compte ces phénomènes, les raies supplémentaires observées sont attribuables à la transition  $^2H_{9/2} - ^4I_{13/2}$ . De même, une raie apparaît au milieu des raies de la transition  $^2H_{11/2} - ^4I_{15/2}$ . Cette raie à 529.4 nm correspond à une transition  $^2P_{3/2} - ^4I_{9/2}$ .



**Figure III.20-** Niveaux d'énergie de Er<sup>3+</sup> en site C<sub>2</sub> dans Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'après P. Kisliuk et al. [22]. Les lettres figurant à droite des termes spectroscopiques correspondent à la notation empirique par ces auteurs.



**Figure III.21-** Indexation de la partie verte des spectres de fluorescence de l'ion Er<sup>3+</sup> dans la phase cubique de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les transitions entre niveaux Stark sont indexées à partir de la notion utilisée par P. Kilsliuk et al. [22]. Ces spectres ont été enregistrés pour la couche déposée à la température de surface 410°C sous une forte humidité (RH 93%) et avec l'assistance UV pour la vitesse de croissance 240 nm/h. (a) la partie composée de deux séries <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> - <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> (Ei - Zj) et <sup>2</sup>H<sub>9/2</sub> - <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> (Ki - Yj). (b) la partie dominée par la série <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> - <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> (Fi - Zj).

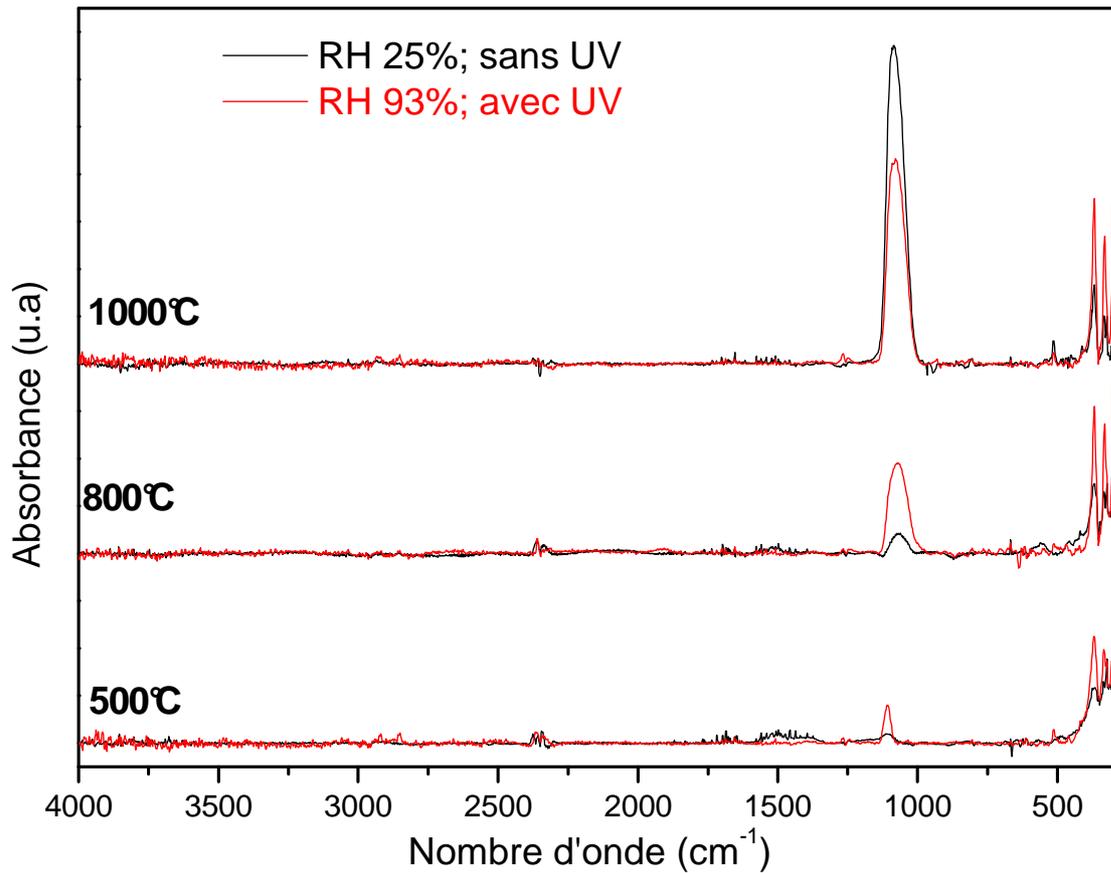
### III-VII Traitements thermiques

Les courbes de déclin de fluorescence enregistrés pour les couches brutes d'yttria dopées erbium, en excitant dans le visible ( $\lambda_{exc}$  525nm) de la transition  $^2H_{11/2} - ^4I_{15/2}$ , montrent une faible durée de vie pour les couches réalisées sous une forte humidité de l'air. En revanche, en excitant dans l'infrarouge ( $\lambda_{exc}$  980 nm), nous n'avons enregistré aucune réponse pour la transition  $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$ . Il est possible néanmoins d'améliorer les propriétés des couches d'yttria et de faire augmenter la durée de vie en réalisant un traitement thermique.

Les couches déposées à la température de surface 410°C avec les vitesses de croissance de 450 et de 240 nm/h, ont subi un traitement thermique sous air sur une gamme de température allant de 500 à 1000°C pendant une heure. Des modifications spectroscopiques et structurales sont observées avec, notamment, la disparition de la contamination organique et la croissance des phases cristallines selon la température de traitement et les conditions d'élaboration (humidité de l'air vecteur et l'assistance UV). L'évolution des propriétés optiques liées à la présence d'erbium dans les couches a aussi été analysée par mesure de la fluorescence et des durées de vie des niveaux métastables  $^2H_{11/2}$  et  $^4I_{13/2}$ .

#### III-VII.1 Spectroscopie infrarouge

Les deux couches d'yttria dopées erbium et déposées à la température de surface 410°C avec une vitesse de croissance 240 nm/h, sous une faible humidité de l'air et sans l'assistance UV et une forte humidité de l'air et avec l'assistance UV, ont subi des traitements thermiques d'une heure à 500, 800 et 1000°C. La figure III.22 représente l'évolution des spectres IR avec la température de recuit pour les deux conditions extrême d'élaboration : faible humidité de l'air (RH 25%) et sans l'assistance UV ; Forte humidité de l'air (RH 93%) et avec l'assistance UV. Un recuit à 500°C pendant une heure suffit pour que la contamination organique ne soit plus décelable par spectrométrie infrarouge. Ces spectres révèlent des processus de cristallisation dans les couches au cours du recuit. Pour les différentes températures de recuit, l'intensité des bandes caractéristiques de la cristallisation de l'yttria sont plus intense pour les couches déposées sous une forte humidité de l'air et avec l'assistance UV que celles réalisées sous une faible humidité et sans l'assistance UV. D'autre part, nous remarquons l'apparition d'une bande centrée vers 1080  $cm^{-1}$  qui augmente en intensité avec la température de traitement. Cette bande est due à l'oxydation du substrat de silicium.

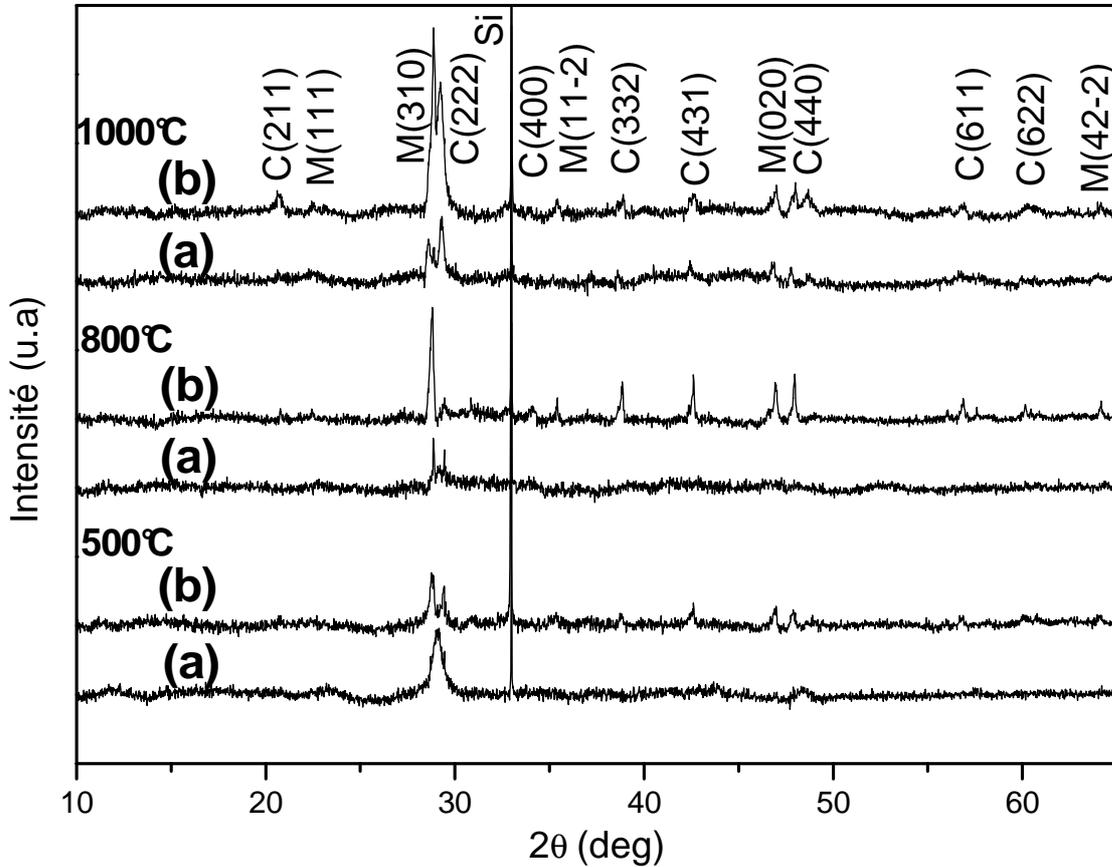


**Figure III.22-** Comparaison des spectres FT-IR obtenus sur une couche d'yttria dopée erbium déposée à 410°C pour une vitesse de 240 nm/h sous une faible humidité de l'air et sans l'assistance UV (en noir) et une couche élaborée sous une forte humidité et avec l'assistance UV (en rouge), en fonction de la température de traitement thermique. La bande à 1080  $\text{cm}^{-1}$  est due à la couche de silice qui croît sur la face arrière du substrat lors du traitement thermique.

### III-VII.2 Diffraction des rayons X

L'étude par diffraction des rayons X nous a permis de mettre en évidence l'influence des conditions de dépôts et la température de traitement thermique sur la cristallinité des couches d'yttria dopée erbium (Figure III.23). Cette étude nous révèle que la couche déposée sous l'air à faible humidité et sans l'assistance UV commence à cristalliser à la température de traitement 500°C. A cette température, la couche d'yttria cristallise dans la phase cubique avec un pic caractéristique des plans (222), tandis que pour la couche déposée sous une forte humidité de l'air et avec l'assistance UV, nous pouvons noter deux phases distinctes, l'une cubique et l'autre monoclinique. Un traitement thermique à 800°C pendant 1heure, permet la cristallisation en deux phases cubique et monoclinique pour les deux couches déposées dans les deux conditions d'élaboration. Le spectre DRX de la couche déposée sous une forte humidité de l'air et avec l'assistance UV, montre une raie (222) intense qui confirme la bonne qualité cristalline de cette couche. Les spectres de diffraction X des couches d'yttria après un traitement à 1000°C, montrent la coexistence de deux phases cristallographiques dans les

couches d'yttria dopée erbium. Cependant, nous remarquons que la couche déposée sous une forte humidité de l'air et avec l'assistance UV et après un recuit de 800°C présente une meilleure cristallinité que celle déposée sous l'air à faible humidité et sans l'assistance UV après un traitement à 1000°C.

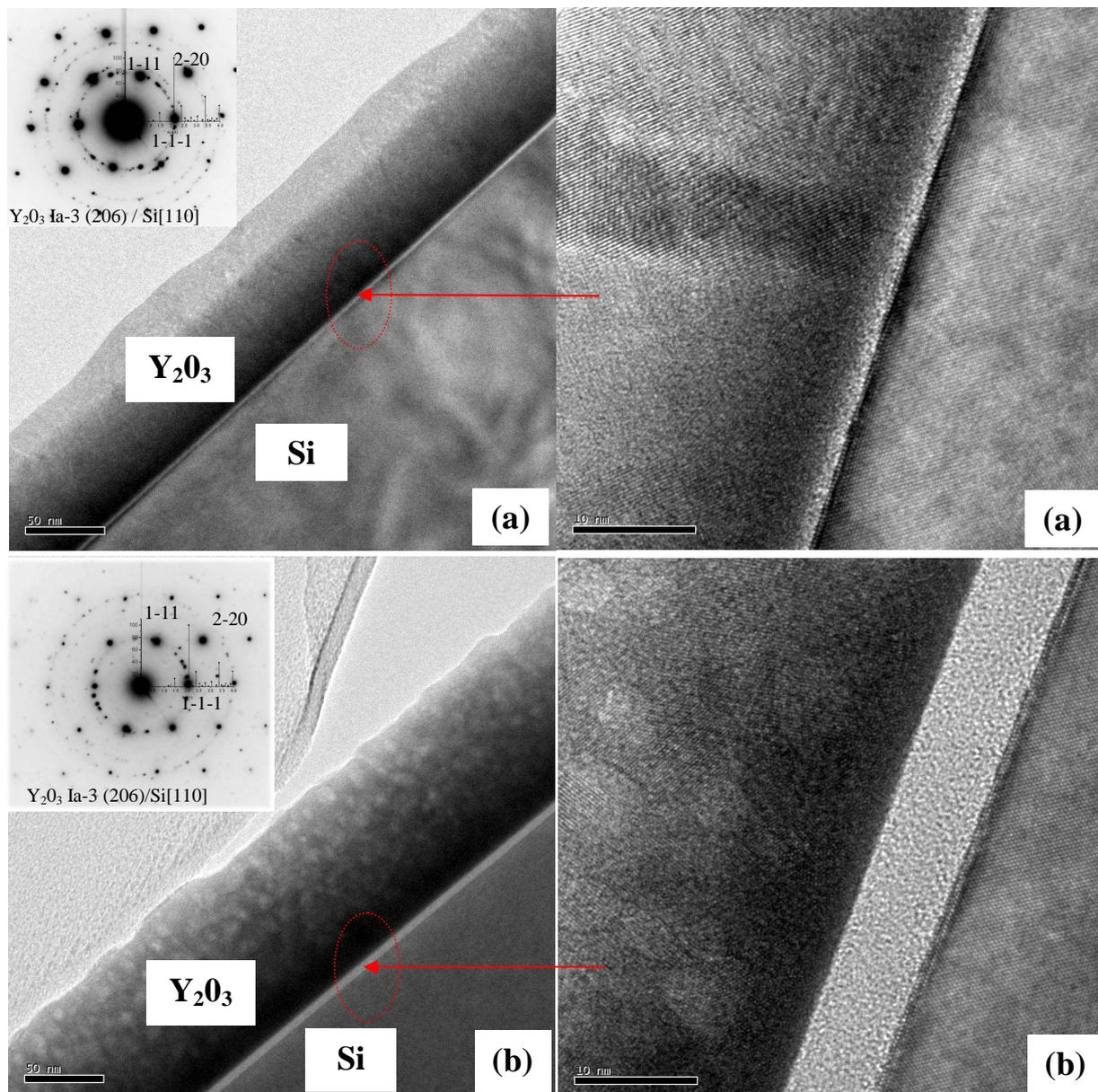


**Figure III.23-** Diagrammes de rayons X obtenus sur une couche d'yttria dopée erbium déposée à 410°C avec une vitesse de 240 nm/h sous une faible humidité de l'air (RH 25%) et sans l'assistance UV (a) et une couche réalisée sous une forte humidité de l'air (RH 93%) et avec l'assistance UV (b) pour différentes températures de traitement thermique 500, 800 et 1000°C à l'air pendant 1heure.

### III-VII.3 Etude de la microstructure

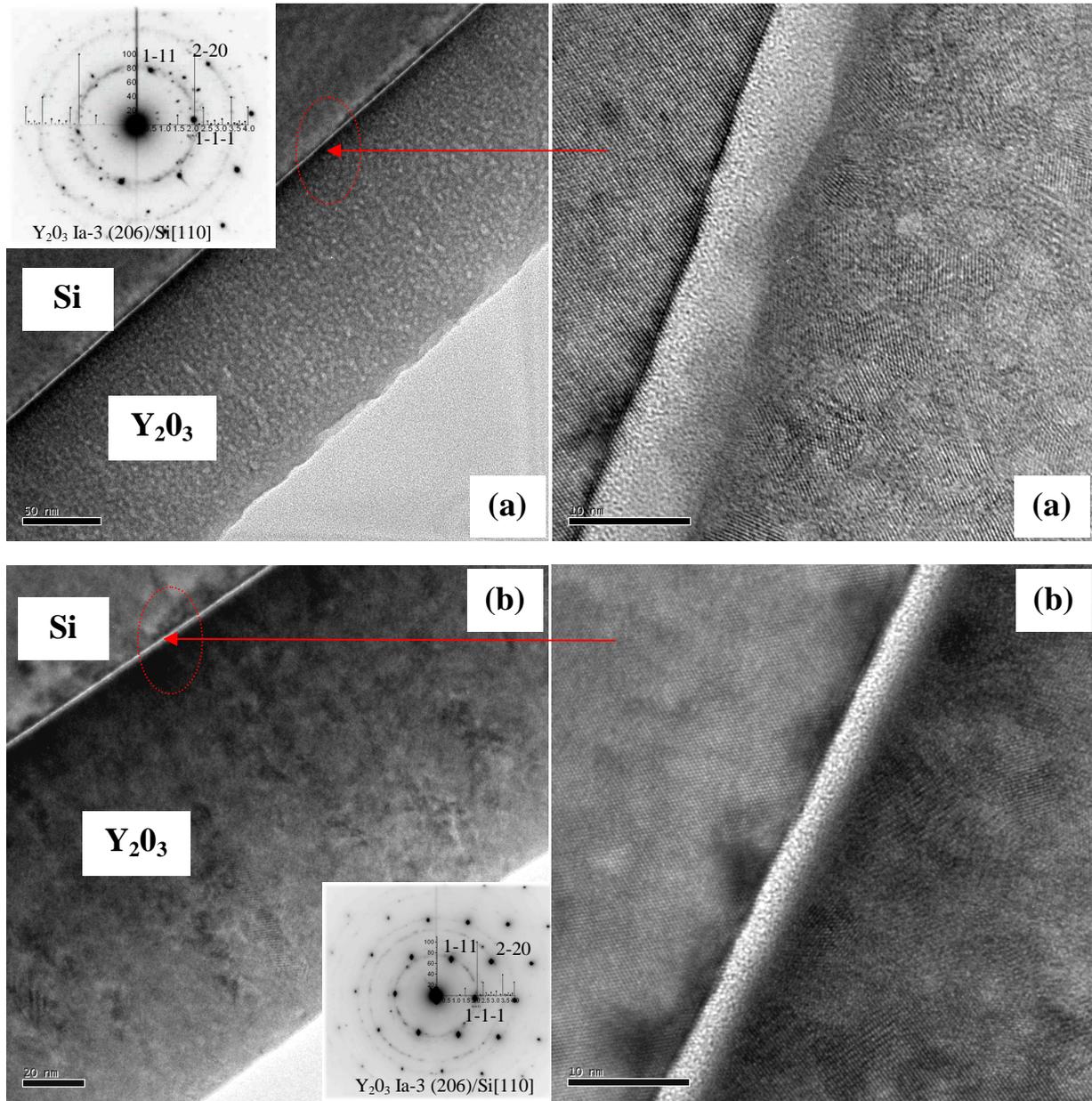
L'étude par microscopie électronique en transmission, qui est une technique plus sensible et plus locale, a été réalisée pour déterminer la microstructure et l'état de la cristallisation des couches déposées. Nous avons comparé les couches avant et après traitement thermique à 800°C des films déposés sous une faible humidité et sans l'assistance UV et celles déposées sous une humidité élevée et avec l'assistance UV. Les caractéristiques générales des couches d'yttria dopées erbium élaborées sur substrat de silicium dans les deux conditions extrêmes sont représentées respectivement sur les figures III.24 et III 25.

L'observation de l'interface  $Y_2O_3/Si$  montre une structure colonnaire, pour les deux conditions d'élaboration, avec la croissance de la phase  $SiO_2$  qui augmente en épaisseur avec la température de traitement pour la couche déposée sous une faible humidité de l'air vecteur et sans l'assistance UV (Figure III. 24.a-b). Les diagrammes de diffraction électronique obtenus au niveau de l'interface avec le substrat montrent des points intenses autour de celles qui correspondent au Si et des anneaux plus au moins marquant qui sont indexés dans la phase Ia-3 cubique. Ces anneaux sont observés pour l'échantillon élaboré sous une faible humidité de l'air vecteur et sans l'assistance UV (Figure III.24-a). Les spectres FT-IR et DRX de cette couche montrent un aspect amorphe, cela peut être expliqué par la faible taille des cristallites observées par microscopie électronique en transmission et le petit nombre de cristallites.



**Figure III.24-** Cliché haute résolution et diagramme de diffraction obtenu en microscopie électronique en transmission sur une couche d'yttria dopée erbium déposée sous une faible humidité de l'air (RH 25%) et sans l'assistance UV (a) avant (b) après recuit à 800°C à l'air pendant 1heure.

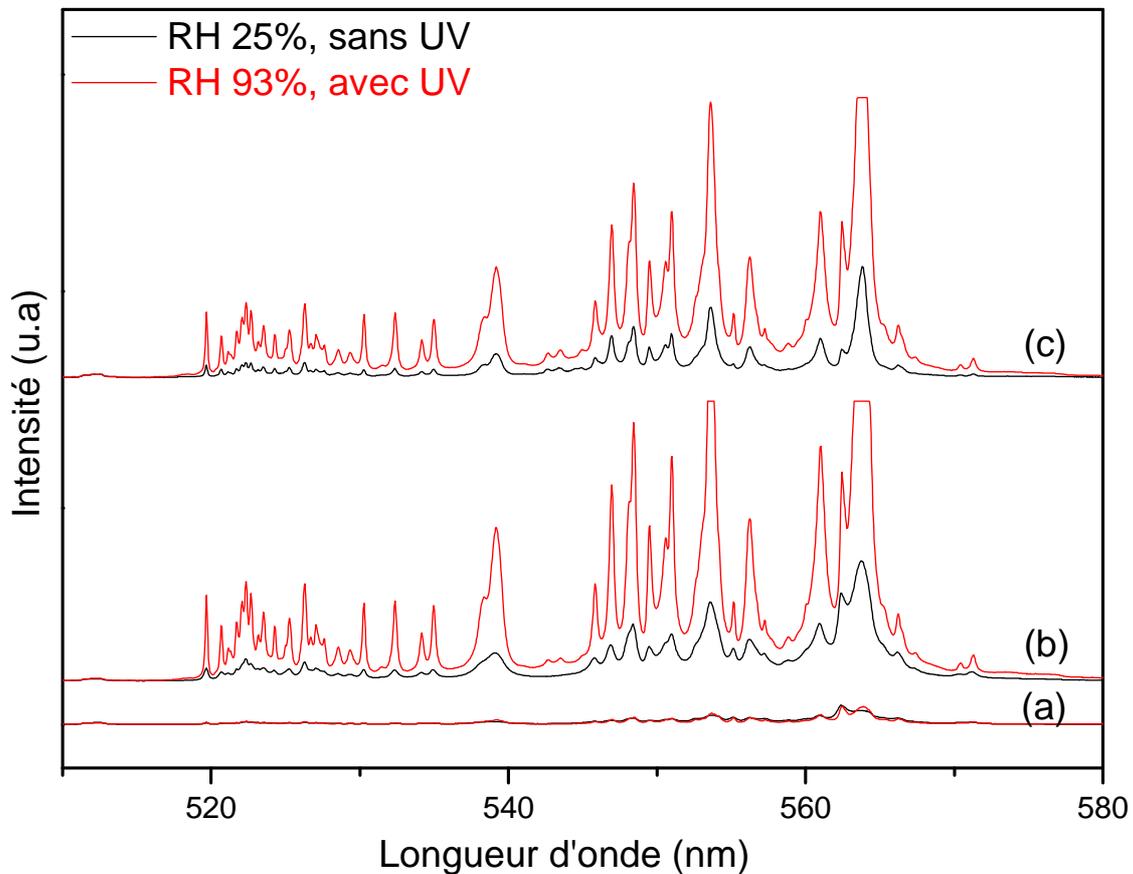
Au niveau de l'interface on observe également une couche de  $\text{SiO}_2$  dont l'épaisseur augmente avec le recuit pour la couche élaborée sous une faible humidité de l'air (Figure III.24-b). Par contre, pour celle élaborée sous une forte humidité et avec l'assistance UV on a diminution de la couche de  $\text{SiO}_2$ .



**Figure III.25-** Cliché haute résolution et diagramme de diffraction obtenu en microscopie électronique en transmission sur une couche d'yttria dopée erbium déposée sous une forte humidité de l'air (RH 93%) et avec l'assistance UV (a) brute (b) après un recuit à 800°C à l'air pendant 1h.

### III-VII.4 Luminescence et durée de vie

L'évolution des spectres de la fluorescence avec les traitements thermiques pour les différentes conditions d'élaboration (figure III.25), montre une augmentation de l'intensité des pics d'émission avec la température de recuit. Pour les différentes températures de recuit, les couches déposées sous une forte humidité de l'air et avec l'assistance UV présentent des intensités de fluorescence élevées par rapport à celles déposées sous une faible humidité de l'air et sans l'assistance UV, ceci est attribué à la cristallisation améliorée des couches déposées et à des niveaux plus faible de contamination.



**Figure III.26-** Comparaison des spectres fluorescence obtenus par une excitation à 488 nm pour une couche d'yttria dopée erbium déposée sous une faible humidité de l'air et sans l'assistance UV (Noir) et une couche déposée sous une forte humidité de l'air et avec l'assistance UV (Rouge), en fonction de la température de traitement thermique (a) 500, (b) 800 et (c) 1000°C pour 1h.

Pour montrer l'effet de l'humidité de l'air vecteur et de l'assistance UV sur les propriétés optiques des couches d'yttria dopées erbium avant et après traitements thermiques, nous avons mené une étude quantitative à partir de mesure des courbes de déclin de la fluorescence du niveau métastable  $^4I_{13/2}$  de l'erbium. Ces expériences ont été réalisées sur un

banc de mesure de Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de l'université Claude Bernard de Lyon.

Dans la première partie de cette étude, nous avons utilisé comme longueur d'onde d'excitation 525 nm avec l'étude de déclin de fluorescence de la transition  ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$ . Les tableaux III.2 et III.3 présentent la variation de durée de vie du niveau  ${}^4I_{13/2}$  d'erbium en fonction des conditions d'élaboration pour les couches, déposées à 410°C avec les deux vitesses de croissance 450 et 240 nm/h, sans et avec traitement thermique à différentes températures.

Pour les différentes conditions d'élaboration, la durée de vie augmente légèrement avec la diminution de la vitesse de dépôt et de manière marquée pour chacune des vitesses quand la température de traitement thermique augmente. Ainsi, pour une couche élaborée avec la vitesse 450 nm/h déposée sous une faible humidité de l'air (RH 25%) et sans l'assistance UV, la durée de vie passe de 1320 à 2150  $\mu\text{s}$  après les traitements thermiques pendant une heure respectivement à 800 et 1000°C. Pour la même vitesse de dépôt et la même température de recuit, l'utilisation d'une forte humidité de l'air (RH 93%) et de l'assistance UV des couches d'yttria, a permis d'améliorer la durée de vie d'erbium dans des proportions notables par rapport aux durées obtenues pour les couches réalisées sous une faible humidité de l'air et sans l'assistance UV, on obtient alors une durée de vie de 2800 et 4620  $\mu\text{s}$ .

Pour la vitesse de croissance 240 nm/h, la durée de vie d'erbium de la couche Er :Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposée sous une faible humidité de l'air et sans l'assistance UV atteint 2300  $\mu\text{s}$ , après un traitement thermique de 1000°C. En revanche, l'élaboration sous une forte humidité de l'air et avec assistance UV permet d'allonger la durée de vie d'erbium à 2950  $\mu\text{s}$ , après un traitement de 800°C. Ces résultats montrent un effet important de l'humidité de l'air vecteur et de l'assistance UV lors de dépôt sur les caractéristiques des couches après traitement thermique.

Conditions d'élaboration	Durée de vie ( $\mu\text{s}$ )						
	Brute	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
RH 25% sans UV	--	85	150	660	1320	1900	2150
RH 25% avec UV	--	100	190	810	1600	2310	2510
RH 93% sans UV	160	175	240	1220	2600	3520	4200
RH 93% avec UV	195	200	310	1360	2800	3750	4620

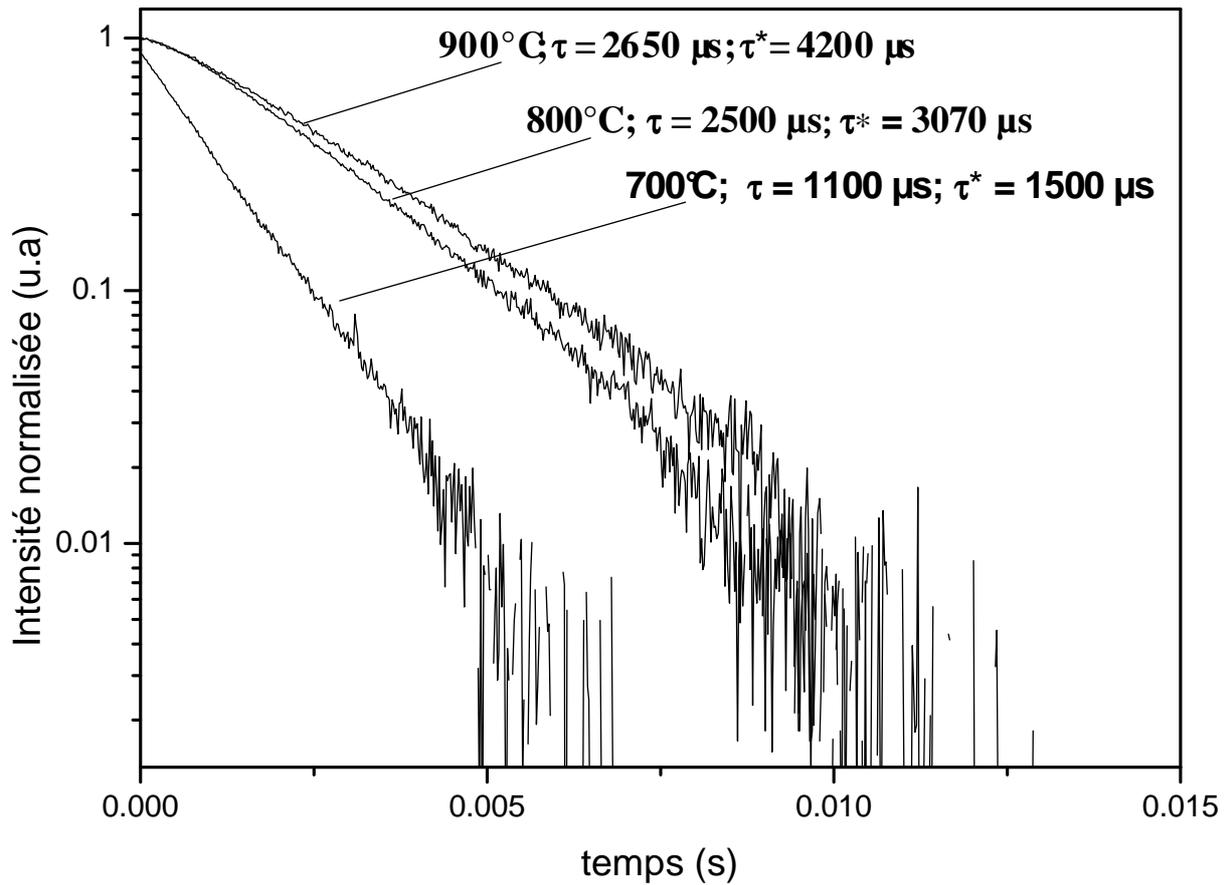
**Tableau III.2-** Durée de vie de fluorescence de l'émission  ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$  en fonctions de la température du traitement thermique des couches d'yttria déposées à la température de surface 410°C montrant l'effet de l'humidité de l'air vecteur et l'assistance UV pour la vitesse de croissance 450 nm/h ( $\lambda_{\text{exc}} = 525\text{nm}$ ). Durée de vie déterminée à partir de l'air intégrée.

Conditions d'élaboration	Durée de vie ( $\mu\text{s}$ )						
	Brute	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
RH 25% sans UV	--	100	170	700	1450	2050	<b>2300</b>
RH 25% avec UV	--	115	200	900	1700	2400	2650
RH 93% sans UV	190	200	260	1350	2750	3660	4570
RH 93% avec UV	250	220	348	1500	<b>2950</b>	3900	4850

**Tableau III.3-** Durée de vie de fluorescence de l'émission  ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$  en fonctions de la température du traitement thermique des couches d'yttria déposées à la température de surface 410°C montrant l'effet de l'humidité de l'air vecteur et l'assistance UV pour la vitesse de croissance 240 nm/h ( $\lambda_{\text{exc}} = 525\text{nm}$ ). Durée de vie déterminée à partir de l'air intégrée.

Dans la deuxième partie de cette étude, la longueur d'onde de pompe est accordée autour de 980 nm. En pompant dans ce domaine, on ne peuple pas directement le niveau  ${}^4I_{13/2}$  mais on peuple le niveau  ${}^4I_{11/2}$ . Ce dernier va alors se désexciter par une transition radiative ou non vers le niveau  ${}^4I_{13/2}$ . En observant l'intensité autour de 1.54  $\mu\text{m}$ , on perçoit d'abord une croissance suivie d'une décroissance, théoriquement toutes deux exponentielles. Le zéro de l'échelle des temps correspond au début des pulses laser. La partie ascendante de la courbe correspond au peuplement du niveau  ${}^4I_{13/2}$  et donc au dépeuplement du  ${}^4I_{11/2}$ . Elle nous donne donc accès à la durée de vie de ce niveau. Le maximum de signal a été obtenu pour une longueur d'onde de pompe 980 nm. La plupart de déclin ont été acquise à 1540 nm, pour une puissance incidente de l'ordre de 120  $\mu\text{W}$ . L'étude a été réalisée sur les couches d'yttria dopées erbium élaborées à la température de surface 410°C et avec la vitesse de croissance 240 nm/h.

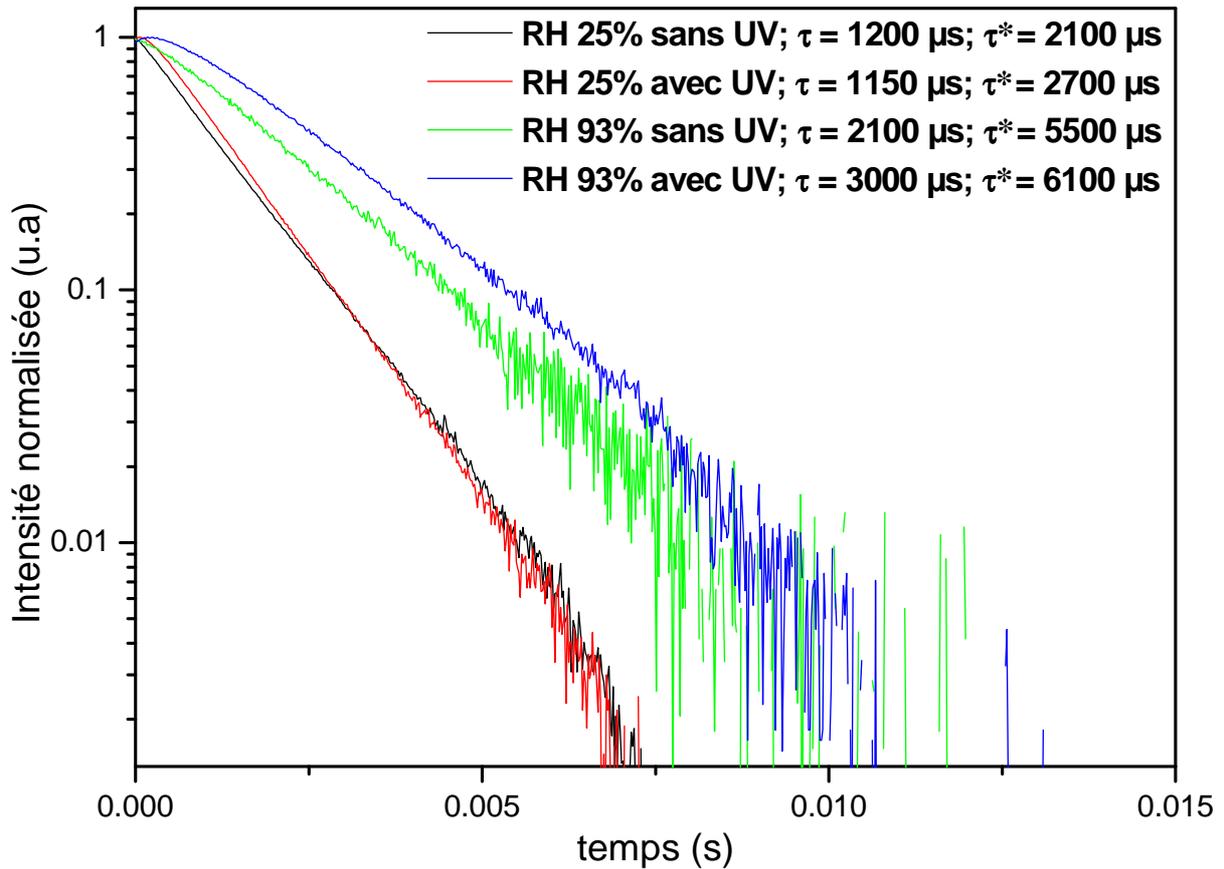
Dans ces conditions, seules les couches élaborées sous une forte humidité de l'air (RH 93%) et avec l'assistance UV présentent des durées de vie du niveau  ${}^4I_{13/2}$  après les traitements thermiques aux températures 700, 800 et 900°C (Figure III.27). Nous observons que la durée de vie augmente avec la température de traitement thermique. En effet, elle passe de 1100  $\mu\text{s}$  pour un traitement de 700°C à 2650  $\mu\text{s}$  après un traitement de 900°C. Cependant, après un traitement thermique de 1000°C, nous avons pu mesurer les durées de vie pour les différentes conditions d'élaboration comme les montre la figure III.28. Ainsi, une durée de vie maximale du niveau  ${}^4I_{13/2}$  de 3000  $\mu\text{s}$  a été obtenue sur l'échantillon élaboré sous une forte humidité de l'air et avec l'assistance UV.



**Figure III.27-** Déclin de fluorescence de l'émission  ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$  de  $\text{Er}^{3+}$  en fonction de la température de traitement thermique des couches d'yttria déposées à la température de surface  $410^\circ\text{C}$  sous une forte humidité de l'air (RH 93%) et avec l'assistance UV pour la vitesse de croissance  $240 \text{ nm/h}$ . ( $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$ ).  $\tau^*$  : Durée de vie déterminée à partir de l'air intégrée.  $\tau$  : Durée de vie déterminée à partir de fit mono exponentiel.

En comparant l'effet des conditions de dépôt sur la réponse optique des couches après traitement thermique, nous constatons que la couche  $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$  déposée sous une faible humidité de l'air et sans l'assistance UV, présente une durée de vie de  $1200 \mu\text{s}$  après un traitement thermique de  $1000^\circ\text{C}$  (Figure III.28). Cependant, un recuit de  $800^\circ\text{C}$  pendant 1h de la couche  $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$  déposée sous une forte humidité de l'air vecteur et avec l'assistance UV permet d'avoir une durée de vie de  $2500 \mu\text{s}$  (Figure III.27).

L'effet important de l'humidité de l'air et l'assistance UV sur l'augmentation de la durée de vie du niveau  ${}^4I_{13/2}$  des couches d'yttria dopée erbium, avant et après recuit, est cohérent avec l'ensemble des propriétés spectroscopiques et structurales observées.



**Figure III.28-** Déclin de fluorescence de l'émission  ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$  de  $Er^{3+}$  des couches d'yttria déposées à la température de surface  $410^\circ C$  montrant l'effet de l'humidité de l'air vecteur et l'assistance UV pour la vitesse de croissance  $240 \text{ nm/h}$  avec un traitement thermique de  $1000^\circ C/h$ . ( $\lambda_{exc} = 980 \text{ nm}$ ).  $\tau^*$ : Durée de vie déterminée à partir de l'air intégrée.  $\tau$ : Durée de vie déterminée à partir de fit mono exponentiel.

Les valeurs de durée de vie obtenue sur des couches minces sont peu nombreuses dans la littérature. Le tableau III.4 résume l'ensemble des résultats trouvés dans la littérature pour les durées de vie de l'yttria dopées erbium selon la technique d'élaboration et le pourcentage atomique d'erbium. Hoekstra et al. ont rapporté une durée de vie du niveau  ${}^4I_{13/2}$  de  $1000 \mu s$  pour une couche contenant  $2\%$  at. d'erbium. Cette couche a été élaborée à  $500^\circ C$  par pyrolyse d'aérosol et n'a subi aucun traitement thermique après le dépôt [26]. Par contre ce groupe a obtenu  $7200 \mu s$ , avec un film dopé à  $0.2\%$  atomique déposé par pulvérisation réactive [25]. En 1999, la durée de vie la plus longue, trouvée par Deschanvres et al. obtenue sur des couches élaborées par Pyrosol MOCVD, est de  $2200 \mu s$ . Cette durée a été mesurée sur un échantillon déposé à  $440^\circ C$ , recuit sous air à  $900^\circ C$  durant 2 heures et contenant  $0.6\%$  atomique d'erbium[27]. En 2001, Deschanvres et al. ont étudié des couches élaborées par injection MOCVD à basse pression. Ils ont montré que pour un même dopage, la durée de vie du niveau  ${}^4I_{13/2}$  diminue quand la température de dépôt diminue. Cette durée de vie diminue également lorsque le taux de dopage augmente à une température de dépôt fixe. Ainsi pour un

échantillon dopé à 0.36% atomique d'erbium et déposé à 700°C, elle passe de 5800  $\mu\text{s}$ , à seulement 2200  $\mu\text{s}$  pour 1.7% atomique [23]. Pour le monocristal d'yttria, Weber a publié, en 1968, une valeur de durée de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  de 8000  $\mu\text{s}$  pour un monocristal dopé avec 0.04% atomique d'erbium [28].

Technique d'élaboration	T°.depot (°C)	T°. recuit (°C)	% at Er	Durée de vie ( $\mu\text{s}$ )
Injection CVD [23]	700	--	0.3	7500
			0.36	5800
			0.8	4200
			1.7	2200
Erbium implanted [24]		700	0.75	2500
PVD process [25]	500	1000	0.2	7200
Spray-pyrolysis [26]	500	--	2	1000
Aerosol MOCVD [27]	440	900	0.6	2200
Monocristal [28]			0.04	8000
<b>MOCVD assisté</b>				
<b>Aerosol</b>	<b>410</b>	<b>1000</b>	<b>2.65</b>	<b>1200</b>
<b>RH 25% Without UV</b>				
<b>MOCVD assisté</b>		<b>1000</b>		<b>3000</b>
<b>Aerosol</b>	<b>410</b>	<b>900</b>	<b>2.5</b>	<b>2650</b>
<b>RH 93% With UV</b>		<b>800</b>		<b>2500</b>
		<b>700</b>		<b>1100</b>

**Tableau III.4 :** Durée de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  de l'erbium pour des couches et poudres Er :Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour différentes technique d'élaboration.

Vis-à-vis des valeurs de durée de vie, la comparaison de valeurs n'est pas possible du fait soit d'une différence dans les concentrations d'erbium ou dans les températures de recuit. Cependant il apparaît que les couches élaborées sous air humide et avec assistance UV présente après le recuit des durées de vie comparable en particulier aux couches élaborées sous basse pression par injection MOCVD.

### III- Conclusion

L'élaboration des couches minces d'oxydes d'yttrium dopé erbium a été réalisée au moyen de la technique AA-MOCVD assistée par UV. Les travaux réalisés sur ces matériaux montrent l'intérêt de l'assistance UV et l'effet de l'humidité du gaz vecteur. Les précurseurs utilisés dans cette étude sont l'yttrium acétylacétonates et l'erbium tétraméthylheptanedionates. Les concentrations en précurseurs d'yttrium dissous dans du butanol sont comprises entre 0.015 et 0.06 mol.l<sup>-1</sup>. Des dépôts ont été obtenus pour des températures de surface comprise entre 350 et 460°C. Pour une concentration de 0.03 mol.l<sup>-1</sup>, les vitesses de croissance maximales sont obtenues pour les couches déposées avec l'air sec (RH 25%) et avec l'assistance UV. A la température de surface 410°C, la couche élaborée avec l'air humide (RH 93%) et avec assistance UV cristallise dans la phase cubique des sesquioxides de terre rare. La spectroscopie infrarouge a révélé une contamination des couches par deux types d'impuretés, des résidus organiques et des groupements hydroxyles. Cette contamination, diminue avec l'augmentation de la température de surface et avec la diminution de la vitesse de croissance pour une température constante. A basse température de surface, l'élaboration avec l'air vecteur humide et l'assistance UV permet d'éliminer la contamination organique et d'avoir un dépôt cristallisé, dense et avec un indice de réfraction important proche de l'yttria massif. Dans ces conditions, après excitation dans le bleu à 488 nm, une fluorescence est détectée. Cette fluorescence augmente avec la température du substrat et en diminuant la vitesse de croissance. Par ailleurs, l'étude des couches d'yttria dopée erbium après traitement thermique montre également un effet important de l'hygrométrie de l'air vecteur et de l'assistance UV lors du dépôt des couches brutes, sur les différentes propriétés. En effet, les couches déposées sous l'air humide et avec l'assistance UV montrent des propriétés spectroscopiques meilleures après un traitement thermique à 800°C par rapport à celles élaborées sous l'air sec et sans l'assistance UV après un recuit à 1000°C. La comparaison des durées de vie du niveau métastable <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> de l'erbium mesurées en fonction des différentes conditions d'élaboration, pour les couches brutes et recuites, nous montre que l'avantage est aussi en faveur des couches élaborées avec l'air humide et l'assistance UV. Ce résultat montre la potentialité de cette technique pour la réalisation de couches optiquement actives.

Il ressort de cette étude faisant appel à l'utilisation de l'air humide et l'assistance UV pour la technique de AA-MOCVD à source liquide qu'il est possible d'obtenir des couches d'yttria dopées erbium, à basse température de surface qui après un recuit à 700°C, possède des propriétés spectroscopiques exploitables.

### III- Bibliographies

- [1] S. Zhang, R. Xiao, Yttrium oxide films prepared by pulsed laser deposition, *J. Appl. Phys.* 83 [7] (1998) p3842-3848.
- [2] R. H. Horng, D. S. Wu, J. W. Yu, C. Y. Kung, effect of rapid thermal process on structural and electrical characteristics of  $Y_2O_3$  thin films by r.f.-magnetron sputtering, *thin solid films* 289 (1996) p234-237.
- [3] S. L. Jones, D. Kumar, R. K. Singh, P. H. Holloway, Luminescence of pulsed laser deposited Eu doped yttrium oxide films, *Appl. Phys. Lett.* 71 [3] (1997) p404-406.
- [4] M. Gurvitch, L. Manchanda, J. M. Gibson, Study of thermally oxidized yttrium films on silicon, *Appl. Phys. Lett* 51 [12] (1989) p919-921.
- [5] T. Tsutsumi, Dielectric properties of  $Y_2O_3$  thin films prepared by vacuum evaporation, *Japanese Journal of Applied Physics* 9 [7] (1970) p735-739.
- [6] J. Hunder, E. Fredriksson, Growth and characterization of yttrium oxide thin layers on silicon deposited by yttrium evaporation in atomic oxygen, *Vacuum* 46 [8] (1995) p967-970.
- [7] B. Frank, R. Groth, Herstellung und eigenschaften von schichten aus  $Y_2O_3$  und oxiden der seltenen erden auf glas, *thin solid films* 3 (1969) P 41-50.
- [8] G. Blandenet, M. Court, Y. Lagarde, Thin layers deposited by pyrosol process, *Thin solid films* 77 (1981) p81-90.
- [9] Y. Akiyama, T. Sato, N. Imaishi, Reaction analysis for  $ZrO_2$  and  $Y_2O_3$  thin film growth by low pressure metalorganic chemical vapour deposition using  $\beta$ -diketonate complexes, *J. Crystal Growth* 147 (1995) p130-146.
- [10] P. Y. Chu, R. C. Buchanan, Characteristics of oxide thin films from carboxylate precursors, *J. Mater. Res* 6 [8] (1991) p1736-1743.
- [11] A. C. Rastogi, R. N. Sharma, Structural and electrical characterization of metal-insulator-semiconductor diodes based on  $Y_2O_3$  dielectric thin films on silicon, *J. Appl. Phys.* 71 [10] (1992) p 5041-5052.
- [12] S. C. Choi, M. H. Cho, C. N. Whang, S. B. Kang, S. I. Lee, M. Y. Lee, Epitaxial growth of  $Y_2O_3$  on Si (100) without an interfacial oxide layer, *Appl. Phys. Lett.* 71[7] (1997) p903-905.
- [13] G. Schaack, J. A. Koningstein, Phonon and electron raman spectra of cubic rare-earth oxides and isomorphous yttrium oxide, *J. of the Optical Society of America* 60 [8] (1970) p1110-1115.

- [14] M. Okumura, M. Tamatani A.K. Albessard, N. Matsuda, Luminescence properties of rare earth ion doped-monoclinic yttrium sesquioxide, *Jpn, J. Appl. Phys.* 36 (Part1) [10] (1997) p6411-6415.
- [15] F. F. Benteley, L. D. Smithson, A. L. Rozek, Infrared spectra and characteristic frequencies  $\sim 700\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ , Interscience publishers (1968) p101-106.
- [16] N. T. McDevitt, A. D. Davidson "Infrared lattice spectra of cubic rare earth oxides in the region 700 to 50  $\text{cm}^{-1}$ " *J. of optical society of america* 56 [5] (1966) p636-638.
- [17] W.L. Baum, N. T. MaCdevitt "Infrared absorption spectra of rare earth oxides in the region 800 to 240  $\text{cm}^{-1}$ " *J. Amer. Soc.* 46 (1963) p294.
- [18] W. B. White, V. G. Keramidias "Vibrational spectra of oxides with the C-type rare earth oxide structure" *Spectrachimica Acta* 28A (1972) p501-509.
- [19] D. Bloor, J. R. Dean "Spectroscopy of rare earth oxide systems: I. Far infrared spectra of the rare earth sesquioxides, cerium dioxide, and nanostioichimetric paraseodymium and terbium oxides" *J. Phys. C: Solid State Phys.* 5 (1972) p1237-1252.
- [20] N. Da, Y. Qiao, L. Yang, M. Peng, "High quantum efficiency and high concentration erbium-doped silica glasses fabricated by sintering nanoporous glasses" *journal of rare earths* 24 (2006) 761-764.
- [21] W. Meffre, J. L. Deschanvres, M. F. Jobert, L. Abello "Er, Yb, and Er, Yb (CO-)doped yttria thin films, deposited by an aerosol assisted MO-CVD process" *J. Phys. IV France* 9 (1999) 583-588.
- [22] P. Kisliuk, W. F. Krupke, J. B. Gruber "Spectrum of  $\text{Er}^{3+}$  in single of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ " *J. of Chemical Physics* 40 [12] (1964) p3606-3610.
- [23] J-L. Deschanvres, Erbium doped yttria thin films deposited by injection CVD, *J.Phys. IV France*, 11 (2001) 329-327.
- [24] A. Polman *J. Appl. Phys.* 82 (1), 1 July 1997
- [25] Hoekstra TH, Lambeck PV, Albers H, Popma TJA (1993) *Electronics Letters* 29 : 581-583;
- [26] Hoekstra TH, Hilderink LDH, Lambeck PV, Popma TJA (1992) *Optics Letters* 17:1506-1508.
- [27] J-L. Deschanvres, *J Phys. ZV France* 9 (1999) 583-588.
- [28] M.J. Weber, *Phys. Rev.* 171 (1968) 283-291.

## CHAPITRE IV : DEPOTS D'ALUMINE DOPEE ERBIUM

IV- Introduction.....	- 93 -
IV-I. Les différentes structures de l'oxyde d'aluminium.....	- 94 -
IV-I.1 $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ou corindon .....	- 94 -
IV-I.2 $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	- 94 -
IV-I.3 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	- 95 -
IV-I.4 Autres phases.....	- 95 -
IV-II- Elaboration.....	- 96 -
IV-II.1 Solution source.....	- 96 -
IV-II.2 Vitesse de croissance .....	- 96 -
IV-II.4 Composition des dépôts .....	- 98 -
IV-II.4.a Stoechiométrie.....	- 98 -
IV-II.4.b Teneur d'erbium.....	- 100 -
IV-III- Caractérisations .....	- 101 -
IV-III-1. Spectroscopie Infrarouge.....	- 101 -
IV-III.2 Morphologie .....	- 102 -
IV-III.3 Indice de réfraction .....	- 103 -
IV-III.4 Fluorescence visible de l'erbium .....	- 105 -
IV- Conclusion .....	- 106 -
IV- Bibliographies.....	- 107 -

## IV- Introduction

L'alumine est l'une des céramiques les plus connues et les plus utilisées. Ses applications concernent essentiellement deux domaines : l'optique et l'électronique. Dans le premier, elle est utilisée entre autre comme couche anti-reflet et comme miroir pour laser. C'est à partir d'un barreau d'alumine alpha dopée au chrome (appelée alors rubis) que Maiman a réalisé le premier laser (1960). Sa constante diélectrique, supérieure à celle de la silice, permet d'envisager l'utilisation de cet oxyde comme couche de passivation dans les composants MOS. Ses stabilités thermique et chimique importantes, sa grande résistance aux chocs thermiques, sa grande dureté, sa bonne résistance à l'abrasion ainsi que sa résistance mécanique importante (en particulier à haute température), lui ont permis d'être employée comme couche de protection contre de nombreux type d'agressions. L'alumine possède également des applications dans le domaine de la catalyse. L'importance technologique de ce matériau a stimulé de nombreuses recherches. Les techniques d'élaboration, en particulier en couche minces, sont très diversifiées. Les premières techniques utilisées étaient l'oxydation thermique ou anodique de substrats d'aluminium, l'évaporation puis l'oxydation de l'aluminium. Depuis, la pulvérisation [1-2], le dépôt assisté par ions, la CVD [3] ou le sol-gel [4], ont été employés. A l'heure actuelle, la CVD utilisant des précurseurs organométalliques (MO-CVD) est particulièrement bien représentée, grâce à ces nombreuses variantes : LP-CVD [5], PE-CVD [6], AA-CVD [7]... Essentiellement deux familles de précurseurs sont alors employées : les alkoxydes (isopropoxyde) et le beta-dicétonates (acétylacétonate, hexafluoroacétylacétonate, tetraméthylheptanedionate). L'alumine est particulièrement intéressante pour notre application. Sa structure cristalline autorise une grande concentration de dopants terres rares optiquement actifs. Son indice de réfraction élevé induit un fort contraste avec les substrats vitreux et la silice. Le confinement des modes optiques dans les guides est alors important. De plus ce contraste autorise de faibles rayons de courbure pour les guides, ce qui permet la réalisation de composants compacts. Enfin, des structures guidantes de bonne qualité (perte optiques inférieures à 0,35dB/cm) sont aisément réalisables en utilisant les technologies de lithographie courantes.

## IV-I. Les différentes structures de l'oxyde d'aluminium

L'oxyde d'aluminium ou alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) cristallise dans de très nombreuses phases plus ou moins bien différenciées. Certaines sont bien connues (comme  $\alpha$  et  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) d'autres font l'objet de controverses. La première partie du chapitre a pour objet de présenter de manière succincte les différentes phases de cet oxyde, susceptibles d'être rencontrées lors de cette étude.

### IV-I.1 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ou corindon

La phase  $\alpha$  est la phase « haute température » de l'alumine. Pure, elle est appelée corindon. Les variétés dopées au chrome (de couleur rouge) ou au cobalt (de couleur bleue) sont nommées respectivement rubis et saphir. Elles sont très utilisées en joailleries où elles sont considérées comme des pierres précieuses. Ces matrices sont des matériaux luminescents très importants. En effet, le laser à rubis, mis au point par Maiman en 1960, est historiquement le premier laser. Quand au saphir dopé titane, il constitue un milieu amplificateur pour laser accordable très utilisé. Le corindon cristallise dans le système rhomboédrique (groupe d'espace R-3c (167)). Ses paramètres de maille sont les suivants :  $a = 4.758 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.991 \text{ \AA}$  (fiches ICDD N° 10-173 et 43-1484). Les atomes d'oxygène forment un réseau compact de cellules hexagonales. Deux types de sites existent entre les plans atomiques d'oxygène. Les sites tétraédriques sont inoccupés [1]. D'après Porto et al., les sites octaédriques sont sévèrement distordus [8]. Ils ne sont occupés que partiellement. En effet, il y a seulement deux atomes d'aluminium pour trois d'oxygène. Un site octaédrique sur trois est donc vacant. Les atomes d'aluminium forment néanmoins une structure régulière. La longueur de la liaison Al-O est de  $1.92 \text{ \AA}$  [8]. Le point de fusion du corindon est légèrement supérieur à  $2000^\circ\text{C}$ . Sa densité est de  $4 \text{ g/cm}^3$ , tandis que sa dureté est de  $9 \text{ g/cm}^3$ . Son indice de réfraction est de 1.765 [9].

### IV-I.2 $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Les chercheurs ne s'accordent pas sur la structure de cette phase. Pour certains, sa maille élémentaire contient trois blocs spinelles ( $a = b = 7.943 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.7 \text{ \AA}$ ) [10]. Deux fiches ICDD décrivent cette phase au moyen de deux structures différentes. La fiche 46-1131 utilise

une maille quadratique (P-4m2 (115)) avec  $a = b = 5.599\text{\AA}$ , et  $c = 23.657\text{\AA}$  (densité 2.74). La fiche 46-1215 utilise une maille légèrement orthorhombique (P222 (16)) avec  $a = 7.934\text{\AA}$ ,  $b = 7.956\text{\AA}$  et  $c = 11.711\text{\AA}$ . Cette phase est stable entre 800 et 1050°C.

### IV-I.3 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

La structure cristalline de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  est similaire à celle de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , mais dans ce cas les atomes d'oxygène forment une structure cubique à faces centrées. Il en résulte une structure spinelle. Cependant, certains auteurs parlent de déformation quadratique, d'autres distinguent  $\gamma$  cubique et  $\gamma$  non cubique (quadratique telle que  $c/a = 0.98$ ) [10]. Néanmoins, tous s'accordent pour dire que la maille élémentaire est composée de 32 atomes d'oxygène, formant un réseau compact, et de 21 et 1/3 atomes d'aluminium placés en sites interstitiels soit octaédriques soit tétraédriques. Il reste alors 2 et 2/3 lacunes dont les positions sont encore à l'heure actuelle sujettes à controverse. Il s'en suit que le nombre de coordination moyen des atomes d'aluminium varie selon les auteurs. La fiche ICDD 10-425 décrit une structure cubique (Fd3m (227)) avec  $a = 7.90\text{\AA}$ , de densité 3.674. L'indice de réfraction de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  microcristallisée est de 1.7 [9]. Cette phase serait stable entre 660 et 1000°C [10]. Pour des températures supérieures, elle se transforme progressivement en corindon. Pour Lippens, elle donne d'abord  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , à partir de 750°C [11].

### IV-I.4 Autres phases

De nombreuses autres phases ont été rapportées. Parmi celles-ci se trouve la phase  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . D'après la fiche ICDD 10-414, cette phase est hexagonale (groupe d'espace  $P6_3/mmc$  (194)), avec comme paramètres de maille :  $a = 5.64\text{\AA}$  et  $c = 22.65\text{\AA}$ . La phase  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  a une structure spinelle (parfois déformée de manière quadratique) très similaire à  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Elle est stable entre 300 et 700°C [10]. Au-delà de 850°C, elle se transforme en  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  [11].  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  a une structure isomorphe à celle de la phase  $\beta$  de l'oxyde de gallium. Les fiches ICDD 11-517, 23-1009, et 35-121 décrivent une maille monoclinique (C/2m 12) avec pour paramètres  $a = 11.8\text{\AA}$ ,  $b = 2.906\text{\AA}$ ,  $c = 5.62\text{\AA}$  et  $\beta \sim 104^\circ$ . D'après Dragoo, cette phase est stable entre 900 et 1150°C [10]. Au-delà, elle se transforme en corindon. D'après la fiche ICDD 21-10, la phase  $\varepsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$  est stable au dessus de 1930°C. Il existerait également les phases  $\chi$ ,  $\rho$ , et  $\kappa$ .

$\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dans cette dernière, les ions  $\text{Al}^{3+}$  seraient situés à  $66 \pm 3\%$  en site octaédrique [12]. Lorsqu'elle est élaborée à basse température, l'alumine est amorphe. La transition entre cet état et la phase  $\alpha$  a été étudiée par de nombreuses équipes. En 1967, Dragoo et Diaamond ont synthétisés ces travaux et les ont recoupés avec leurs propres résultats [10]. Les températures de transition ne sont pas indiquées car elles sont trop dépendantes des conditions expérimentales. En particulier, dans le cas de couches minces, les transitions sont affectées par la nature du substrat.

## IV-II- Elaboration

### IV-II.1 Solution source

Les précurseurs utilisés pour réaliser les couches par AA-MOCVD assisté UV sont l'acétylacétonate d'aluminium (Al-acac)  $[\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 + x\text{H}_2\text{O}]$  et le tetraméthyl heptanedione d'erbium ( $\text{Er}(\text{TMHD})_3$ ) [Tris(2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedionate)]. Ces deux produits se présentent sous forme de poudre et sont fournis par la société STREM. Le précurseur d'aluminium est blanc. Sa masse molaire est de 324.31 g/mole et sa température d'ébullition est de 320°C. Le précurseur d'erbium est de couleur rose. Il est hydraté de manière indéterminée. Sa masse molaire de 464.59 g/mol ne tient pas compte de la présence d'eau. Dans cette étude, la solution de butanol utilisée contient 0.03 mol.l<sup>-1</sup> avec 5% molaire d'Er par rapport à l'Al (Er/Al = 5%). Lors de leurs préparations ces solutions sont agitées à température ambiante, après dissolution les solutions sont incolores.

### IV-II.2 Vitesse de croissance

Les vitesses de croissance de ces couches ont été évaluées à partir de mesures d'épaisseurs faites par ellipsométrie pour un volume de solution pulvérisée constant. Sur la figure (IV.1) les vitesses de dépôt des couches d'alumine sont présentées en représentation d'Arrhenius en fonction de la température de substrat pour les couches élaborées sous l'air à faible (RH 25%) et forte (RH 93%) humidité sans et avec l'assistance UV.

Tout d'abord, nous discutons la vitesse de dépôt sous l'air à faible humidité, sans assistance UV. La croissance commence à température relativement basse (350°C) et deux

des trois régimes classiques de croissance de dépôt CVD sont mis en évidence. Aux basses températures, la croissance est contrôlée par la cinétique de la réaction [13]. Dans ce domaine la variation est linéaire et la pente est proportionnelle à l'énergie d'activation de la croissance de dépôt. L'énergie d'activation de la réaction de dépôt a été évaluée à 58 KJ/mol dans la région de température inférieure à 380°C. Cette valeur est sensiblement inférieure que celle obtenue à partir de MOCVD thermique [14]. Pour des températures de dépôts intermédiaires, la croissance est contrôlée par l'apport de réactant. Ce régime se traduit par une augmentation linéaire de la vitesse de croissance en fonction la température avec une pente peu importante. Pour les dépôts réalisés nous n'obtenons pas le troisième régime. Dans ce dernier, qualifié de régime de déplétion, la croissance est limitée par la décomposition en phase homogène du précurseur. Il en résulterait une diminution de la concentration des espèces réactives présentes au-dessus du substrat, et donc une diminution de la vitesse de dépôt.

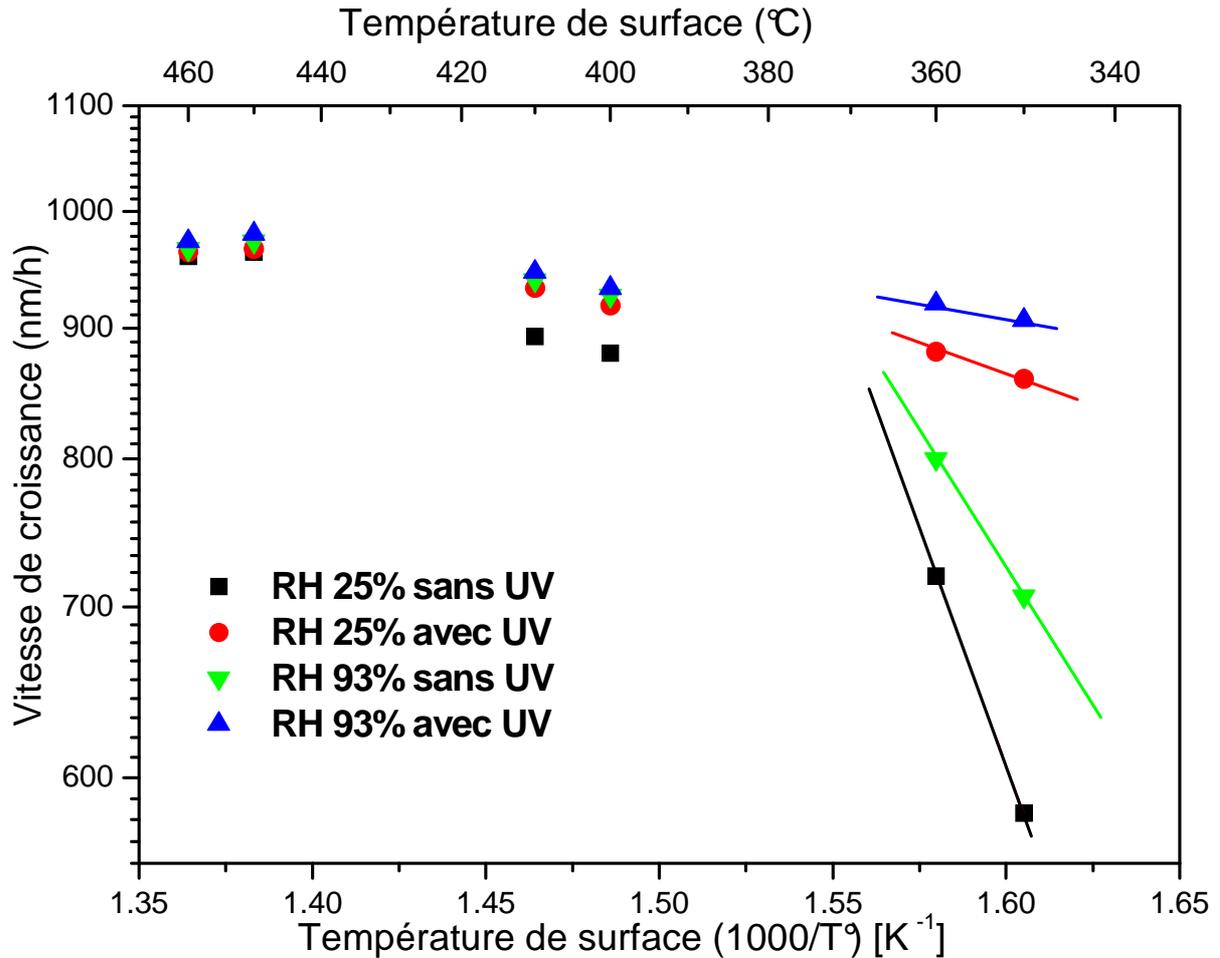
Au contraire, avec assistance UV et à faible humidité de l'air, l'énergie d'activation est très faible avec une valeur de 5 KJ/mol à basse température. La variation de la vitesse de croissance dans le régime cinétique, semble être la même que celle dans le régime diffusionnel. Ce qui indique qu'avec l'assistance UV, la cinétique de réaction est plus rapide que celle de l'apport de matière. On a donc bien un effet d'activation du dépôt sous l'air à faible humidité et avec l'assistance UV.

Sous une forte humidité de l'air, sans l'assistance UV, la vitesse de croissance a la même évolution que celle observée pour la faible humidité de l'air. Cette vitesse est maximale et égale à 960 nm/h pour une température de 450°C et l'énergie d'activation est de 39 KJ/mol qui est légèrement inférieure à celle trouvée sous une faible humidité de l'air. Avec l'assistance UV, la vitesse de croissance des couches d'alumine est encore supérieure à celle trouvée sans assistance UV à basse température et on obtient une faible énergie d'activation égale à 4 KJ/mol.

Les valeurs des énergies d'activations des couches d'alumine dopées erbium pour les différentes conditions d'élaboration sont présentées dans le tableau IV-1. Ces énergies sont déduites des diagrammes d'Arrhenius présentés sur la figure IV.1.

Conditions	RH 25% sans UV	RH 25% avec UV	RH 93% sans UV	RH 93% avec UV
Energie d'activation (kJ/mol)	58	5	39	4

**Tableau IV-1** : Energies d'activations de dépôts d'alumine dopé erbium déduites de diagrammes d'Arrhenius pour les différentes conditions d'élaboration.



**Figure IV.1-** Diagrammes d'Arrhenius pour les dépôts d'alumine dopée erbium en fonction de la température du substrat sans et avec UV sous gaz vecteur air sec (RH 25%) et air humide (RH 93%).

L'étude de la variation de la vitesse de croissance avec les différentes conditions d'élaboration montre que le fait de déposer à basse température sous une forte humidité de l'air augmente la cinétique de la réaction sans changer les mécanismes. De plus également à basse température par contre l'assistance UV apporte une énergie supplémentaire aux réactions ce qui agrandit vers les basses températures la zone contrôlée par l'apport de réactant.

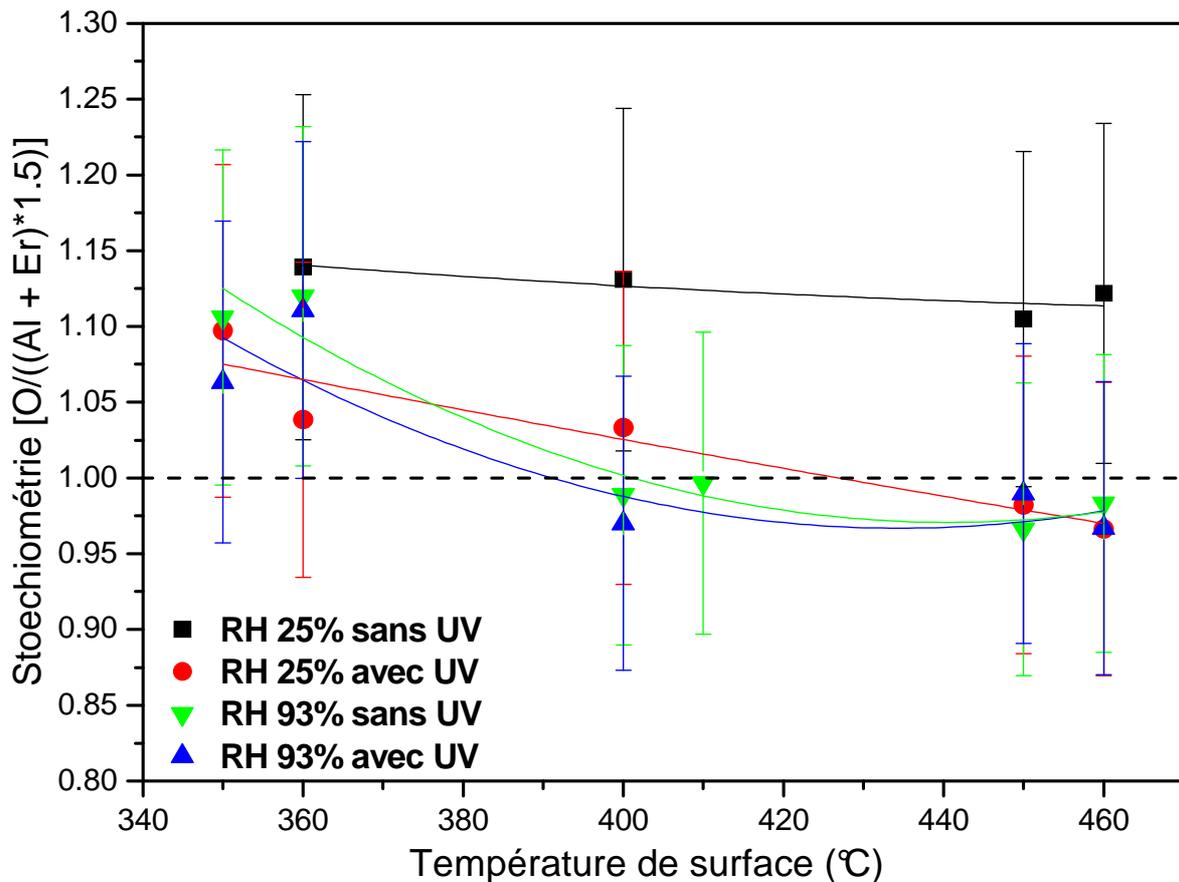
## IV-II.4 Composition des dépôts

### IV-II.4.a Stoechiométrie

La composition des échantillons est déterminée à partir de mesures réalisées par spectroscopie à dispersion de longueur d'ondes (WDS pour Wavelength Dispersive Spectroscopy). Le carbone ne peut pas être déterminé à partir de ces mesures, car il est utilisé comme couche de métallisation. Néanmoins, l'écart stoechiométrique des couches d'alumine

dopées erbium permet d'estimer la présence de contributions organiques dans la couche. Cet écart est obtenu par le rapport des concentrations atomiques  $[O]/(1.5([Al]+[Er]))$ , qui vaut 1 lorsque la stoechiométrie est atteinte.

Dans la gamme de température du substrat comprise entre 350 et 420°C, les couches déposées sont riches en oxygène et l'écart à la stoechiométrie diminue avec l'augmentation de la température (Figure IV.2). Par contre au delà de 420°C, les couches sont stoechiométriques. Cette tendance peut s'expliquer par l'évolution des groupements hydroxyles en fonction de la température du substrat qui sera étudiée par spectroscopie infrarouge.

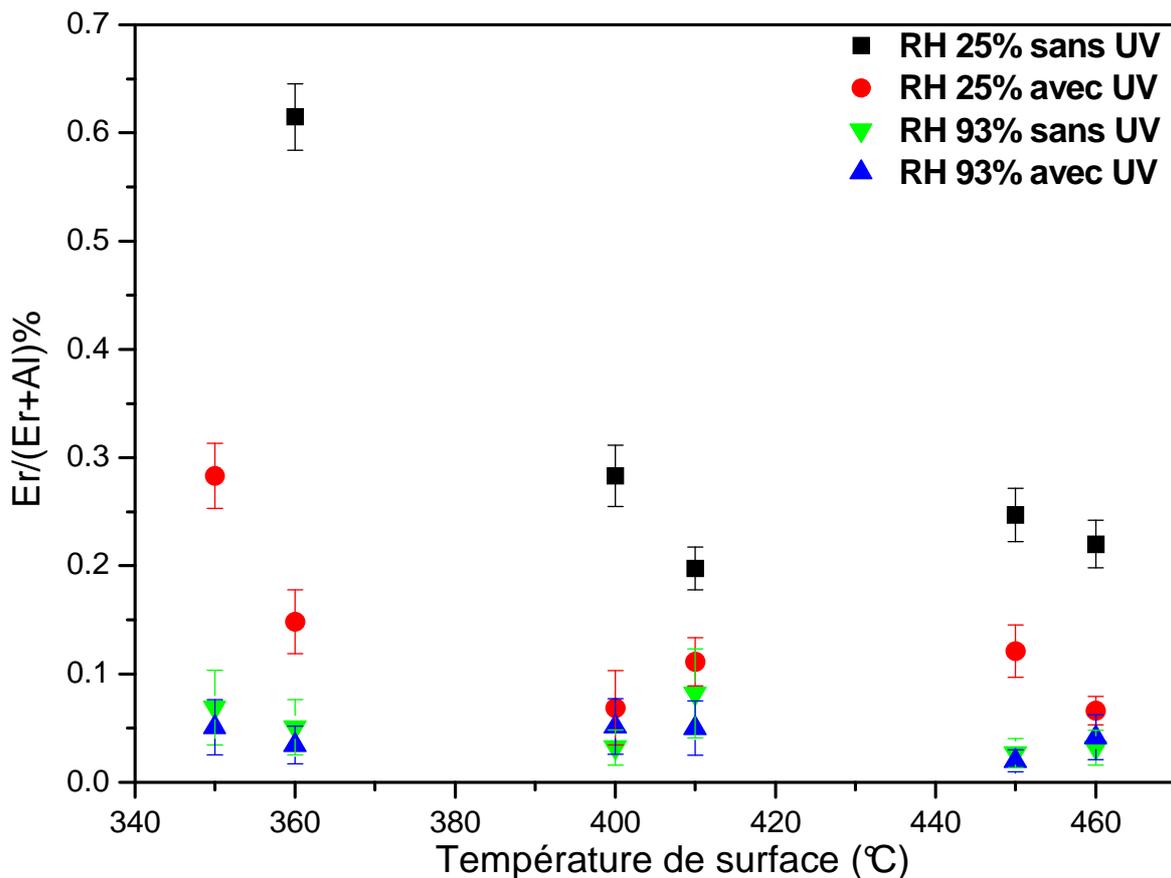


**Figure IV.2-** Stoechiométrie (rapport des concentrations atomiques  $[O]/(1.5 ([Al] + [Er]))$  des couches Er :Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de différentes conditions d'élaboration.

L'évolution de l'écart à la stoechiométrie avec l'humidité de l'air vecteur et l'assistance UV montre, que soit l'application de l'assistance UV ou l'augmentation de l'hygrométrie de gaz vecteur permet de diminuer l'excès d'oxygène dans les couches.

#### IV-II.4.b Teneur d'erbium

Les compositions des films dopés ont été mesurées par microsonde électronique (EPMA) sur une microsonde de castaing CAMECA SX50. Les résultats sont reportés sur la figure IV.3. La concentration d'erbium dans les films (rapport atomique Er/(Al + Er)%) diminue avec la température du substrat et elles sont très nettement inférieures à celles de la solution (5%), montrant une réactivité du précurseur d'aluminium bien supérieure. Au delà de 410°C les films présentent une faible concentration d'erbium. Les analyses par microsonde des couches d'aluminium dopée erbium, montrent des concentrations plus élevées pour les couches élaborées sous une faible humidité de l'air que celles obtenues sous une forte humidité. Ce résultat est cohérent avec le résultat précédent sur le dépôt d'yttria dopé erbium qui est affecté par l'humidité de l'air et la similarité de comportement chimique entre les terres rares et l'yttrium. Enfin, l'application de l'assistance UV fait diminuer le taux d'erbium dans les couches surtout sous faible humidité.



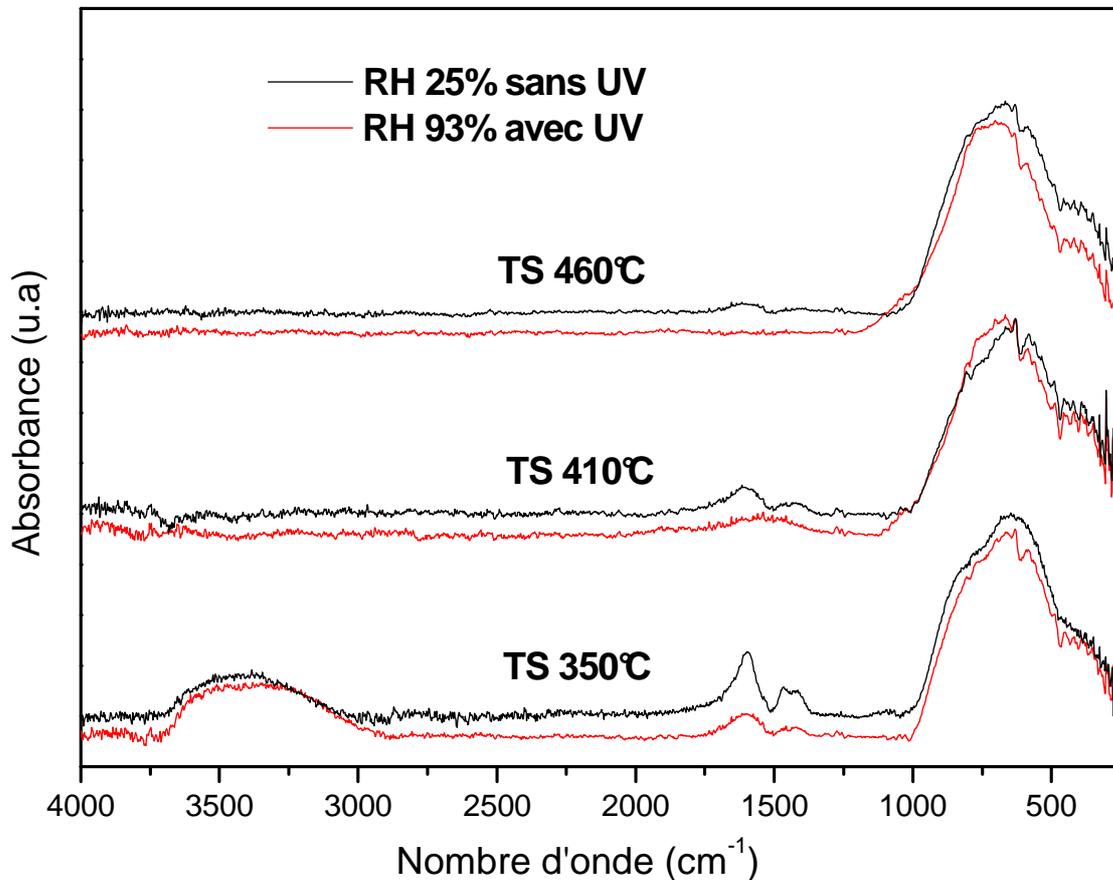
**Figure IV.3-** Pourcentage atomique d'erbium dans les couches d'Er :Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la température de surface pour les différentes conditions d'élaboration.

## IV-III- Caractérisations

Les couches d'alumine dopée erbium ont été caractérisées par diffraction des rayons X. Aucune cristallisation n'a pu être mise en évidence, après dépôt. Il apparaît donc, que quelles que soient les conditions d'élaboration lors du dépôt, dans la gamme de températures du substrat de 350°C à 460°C, les échantillons sont amorphes.

### IV-III-1. Spectroscopie Infrarouge

La présence de résidus organiques est déterminée par spectroscopie infrarouge. Tous les spectres infrarouges obtenus sur ces couches d'alumine peuvent être découpé en trois parties. La première, aux petits nombres d'onde  $<1000\text{ cm}^{-1}$ , contient les bandes caractéristiques de l'alumine [15]. La seconde, aux moyens nombres d'onde, s'étend de 1000 à plus de 2000  $\text{cm}^{-1}$ , elle renferme les bandes attribuées au premier ordre de vibrations des résidus organiques [18]. La plage aux grands nombres d'onde est dominée par une large bande d'absorption centrée vers 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande est attribuée aux différents modes d'allongement de liaison O-H.



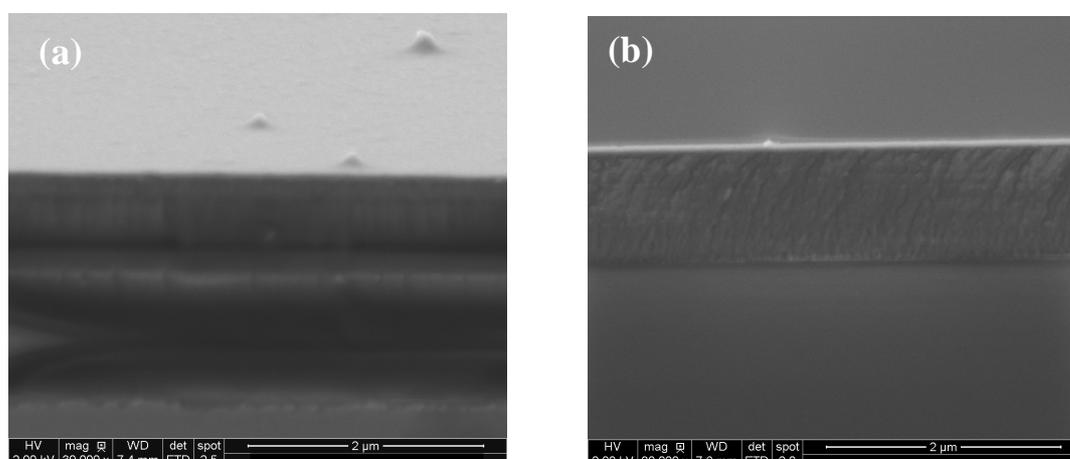
**Figure IV-4-** Spectres infrarouge de couches d'alumine en fonction de la température de substrat pour les différentes conditions de dépôt.

Les spectres infrarouges obtenus à partir des dépôts élaborés à 350°C contiennent le plus grand nombre de bandes (Figure IV-4). Pour la couche d'alumine déposée sous une faible humidité de l'air vecteur et sans l'assistance UV, le domaine de vibration des résidus organiques fait apparaître deux bandes centrées à 1405  $\text{cm}^{-1}$  et 1530  $\text{cm}^{-1}$ . La bande caractéristique des groupements hydroxyles est centrée autour de 3470  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres IR des couches d'alumine évoluent avec la température de surface comme le montre la figure IV-4. A la température du substrat 410°C, les couches déposées présentent une faible contamination organique et la bande d'absorption centrée à 3500  $\text{cm}^{-1}$  disparaît.

Afin de montrer l'effet de l'assistance UV et de l'humidité de l'air vecteur sur les caractéristiques spectroscopiques des différentes liaisons dans les couches déposées, nous avons présenté sur la même figure les spectres IR pour ces conditions d'élaboration. L'étude de ces spectres montre un effet positif de l'assistance UV et l'humidité de l'air sur la qualité des couches déposées : pour la même température de surface, les couches déposées sous une forte humidité de l'air et avec l'assistance UV, présentent une faible contamination organique par rapport à celles déposées sous une faible humidité et avec l'assistance UV.

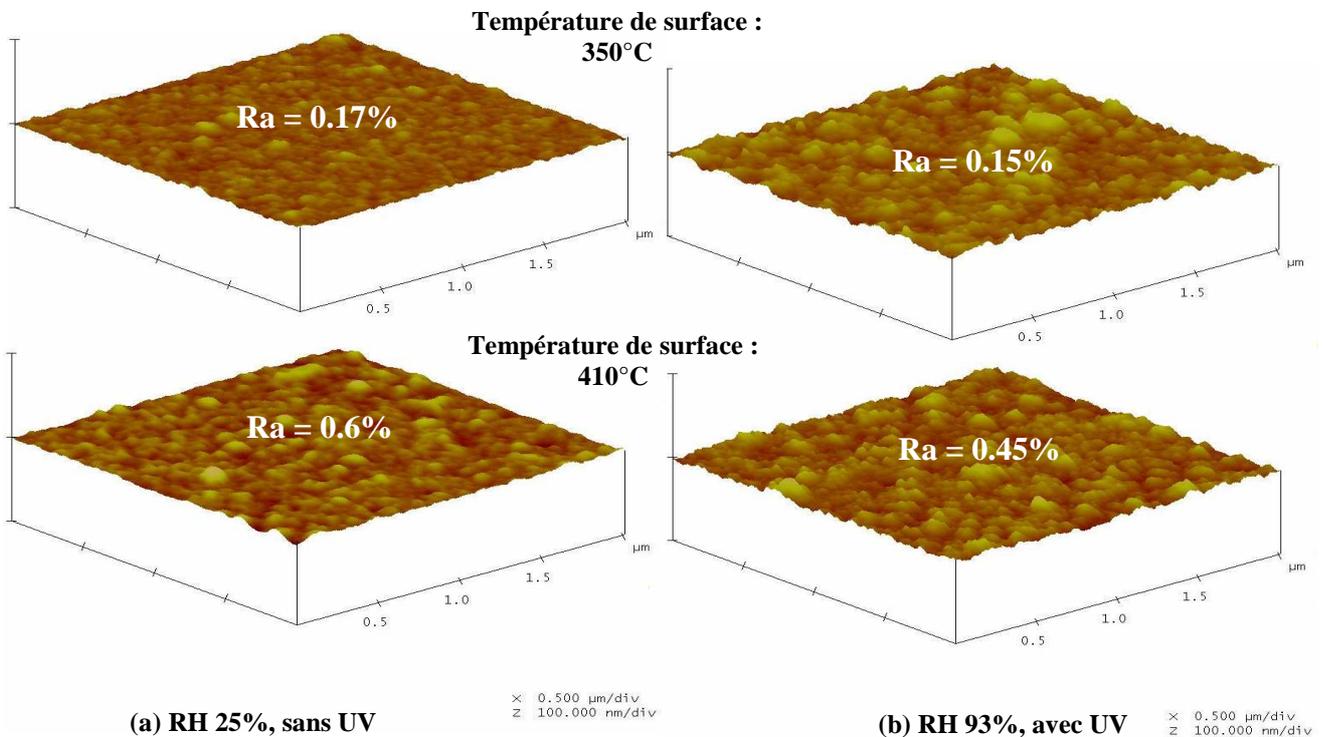
### IV-III.2 Morphologie

La morphologie des couches a été systématiquement observée au microscope électronique à balayage MEB puis au microscope optique AFM. En microscope électronique (Figure IV.5.a-b) les couches élaborées apparaissent parfaitement denses et ne présentent ni un aspect colonnaire, ni nodulaire. Les photos MEB-FEG montrent que la couche la plus épaisse est celle élaborée sous une forte humidité de l'air et avec l'assistance UV.



**Figure IV.5-** Micrographie MEB en vue oblique de la coupe d'une couche d'alumine dopée erbium déposée à 410°C (a) RH 25% sans UV, (b) RH 93% avec UV.

La microstructure de surface des films a également été analysée en fonction de l'assistance UV et de gaz vecteur pour deux températures de surface 350 et 410°C par AFM (figure IV.6. a-b). Pour montrer l'effet des conditions de dépôt sur la morphologie des couches déposées, nous avons défini un rapport ( $R_a$ ) entre la rugosité et l'épaisseur de la couche. Cette rugosité relative reste faible, on note que le rapport  $R_a$  augmente avec la température de surface. Par contre, nous observons que ce rapport diminue avec l'humidité de l'air vecteur et l'assistance UV. En effet, à la température de surface 410°C, le rapport  $R_a$  de film passe de 0.6% pour une couche déposée sous une faible humidité de l'air et sans l'assistance UV à 0.65% sous une forte humidité de l'air et avec l'assistance UV.

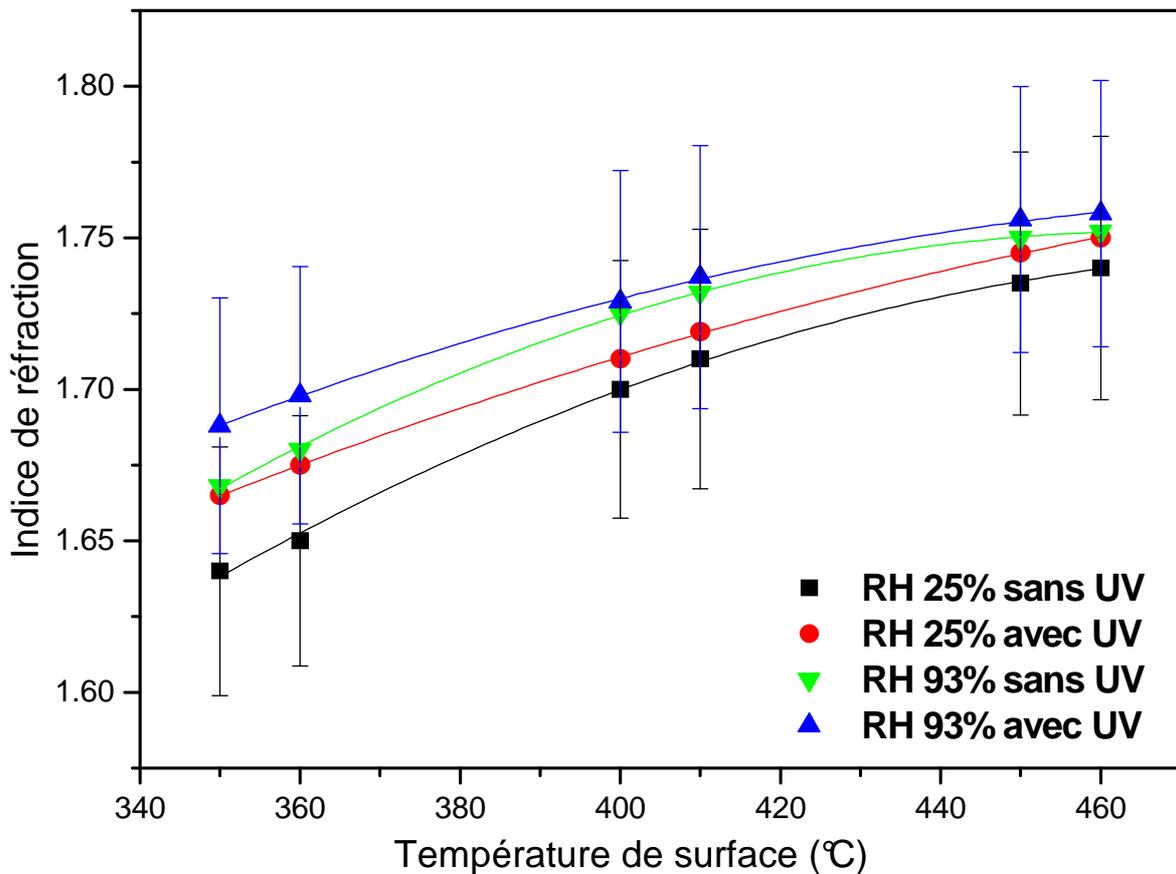


**Figure IV.6-** Images AFM des couches d'alumine dopée erbium déposées aux températures de surface 350 et 410°C (a) RH 25% sans UV, (b) RH 93% avec UV.

### IV-III.3 Indice de réfraction

Globalement, l'indice de réfraction ( $n$ ) croît avec la température de surface (Figure IV.7). L'indice de réfraction dépend en premier lieu de la composition des films et de leur densité. Ces paramètres sont eux fonction des conditions d'élaboration (la température du substrat, l'assistance UV et l'humidité de l'air vecteur). Celles-ci interviennent à travers la contamination par les résidus organiques et la porosité. Avec l'assistance UV, les valeurs de

l'indice de réfraction sont légèrement plus grandes (d'environ de 0.01) que celles élaborées sans l'assistance UV pour toutes les températures du substrat. On note, à la température du substrat 410°C, sous une faible humidité de l'air vecteur, l'indice de réfraction passe de 1.71 sans l'assistance UV à 1.719 avec l'application de l'assistance UV. De même, sous une forte humidité de l'air, les indices de réfraction sont plus élevés que pour les couches élaborées sous une faible humidité de l'air pour toute la gamme de température de dépôt. A la température du substrat 410°C, on note un indice de 1.737 pour la couche déposée sous une forte humidité de l'air vecteur et avec l'assistance UV.



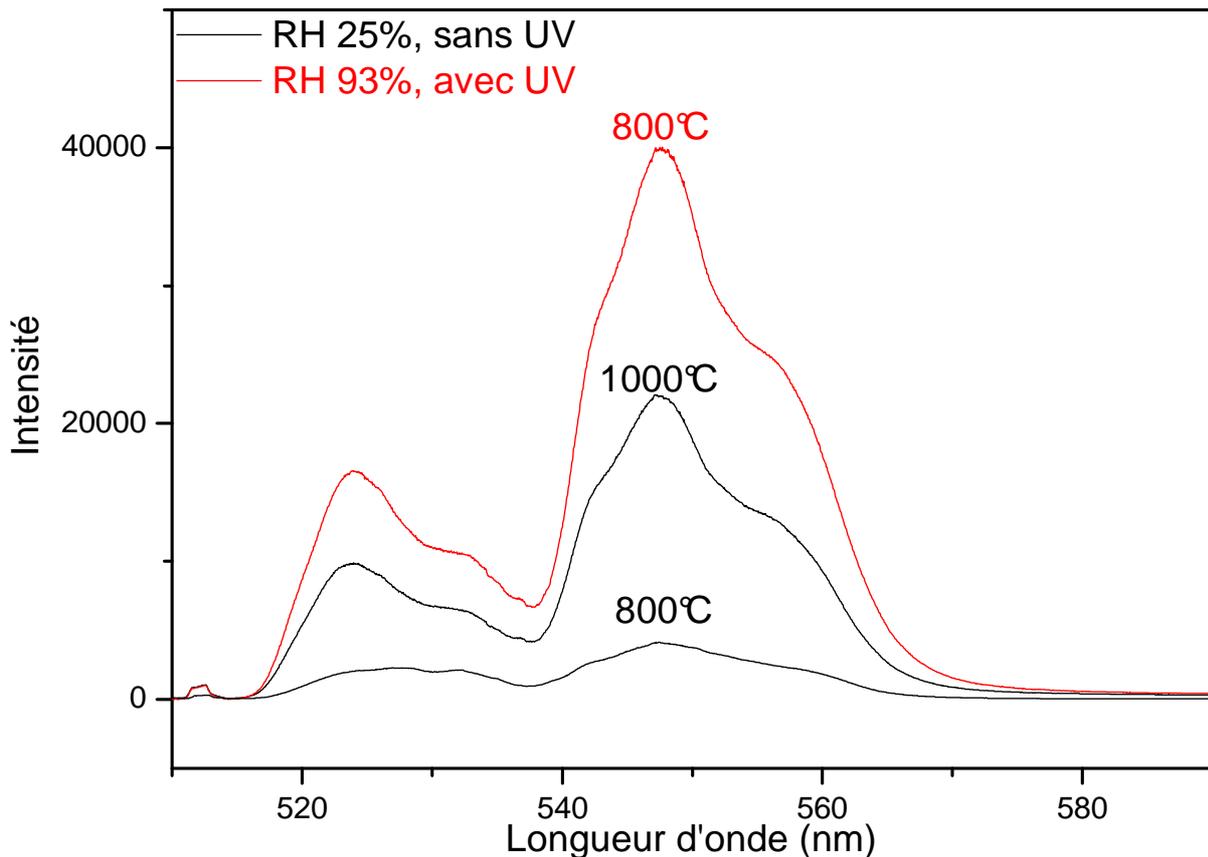
**Figure IV.7-** Indice de réfraction d'Er :Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la température de surface sans et avec UV sous gaz vecteur air sec (RH 25%) et air humide (RH 93%).

Nous pouvons relier cette tendance aux conditions d'élaboration. En effet, l'assistance UV et l'humidité du gaz vecteur conduisent d'une part à l'élimination des ligands d'acétylacétonate responsables des contaminations organiques [16] et d'autre part à l'augmentation de la densité des films d'alumine qui conduit à une augmentation de l'indice de réfraction.

#### IV-III.4 Fluorescence visible de l'erbium

La fluorescence visible de l'erbium dans ces couches d'alumine a été observée au moyen d'un spectromètre Raman. Ce dernier, avec un laser argon, présente l'avantage de disposer d'une source particulièrement puissante. Après élaboration, aucune fluorescence n'a été détectée sur les couches d'alumine et ce quelles que soient les conditions d'élaboration, un traitement thermique sera indispensable. Pour cela, nous avons réalisé des traitements thermiques d'une heure sous air à différentes températures sur les couches déposées à différentes conditions d'élaboration. Un traitement d'une heure à 500°C permet de résorber presque entièrement la bande d'absorption des produits organiques. La bande due aux groupements hydroxyles est atténuée après un traitement identique.

La figure IV-8 est représentative de la fluorescence produite par nos couches d'alumine dopées erbium après traitement thermique. Il s'agit des spectres de fluorescence de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans la partie verte du domaine visible (entre 515 et 575 nm).



**Figure IV.8-** Spectres de fluorescence visible de l'erbium des couches minces déposées à 410°C avec 5% atomique d'erbium. Les spectres noirs correspondent à une couche élaborée sous faible humidité de l'air et sans assistance UV après un traitement thermique d'une heure à 800 et 1000°C et le spectre rouge correspond à une couche élaborée sous une forte humidité de l'air et avec assistance UV après un traitement thermique de 800°C durant 1h.

Les spectres observés se composent de bandes très larges caractéristiques des matrices amorphes. Ces bandes dues aux désexcitations radiatives des niveaux  $^4S_{3/2}$  et  $^2H_{11/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$  vers le fondamental  $^4I_{15/2}$  respectivement entre 520 et 540 nm pour la première et entre 540 et 560 nm pour l'autre. L'intensité de la fluorescence croît avec la température du traitement thermique. Cependant, après traitement à 800°C pendant 1 heure, la couche déposée sous une forte humidité de l'air vecteur et avec l'assistance UV présente une fluorescence plus intense que celle déposée sous une faible humidité de l'air et sans l'assistance UV, après recuit à 1000°C pendant 1 heure. Ces résultats montrent un effet important de l'humidité de l'air vecteur et l'assistance UV lors du dépôt des couches avant traitement thermique.

## IV- Conclusion

Ce chapitre rend compte des principaux résultats obtenus lors de l'étude du dépôt d'alumine dopée erbium par AA-MOCVD assisté UV à partir de  $Al(acac)_3$  et  $Er(tmhd)_3$  en fonction des différentes conditions d'élaborations : température de surface, assistance UV et l'humidité du gaz vecteur, Les couches d'alumine dopées erbium sont déposées dans une gamme de température qui s'étend de 350 à 460°C. Les énergies d'activation ont été déterminées pour les différentes conditions d'élaboration. L'effet de l'assistance UV est clairement identifié par une diminution de l'énergie d'activation pour les deux humidités de l'air pour des températures de dépôt inférieures à 380°C. Quelles que soient les conditions d'élaboration, ces couches sont amorphes. L'augmentation de l'humidité de l'air entraîne une augmentation de la vitesse de dépôt, qui atteint 940 nm/h à 410°C, et une diminution de la contamination organique. Les couches déposées sous ces conditions sont plus denses et présentent un indice de réfraction plus élevé. Par contre elles présentent aussi une concentration atomique d'Erbium plus faible que dans les couches préparées avec une faible humidité de l'air. Néanmoins, ces couches fluorescent après traitement thermique à 800°C pendant une heure, tandis que les couches déposées avec une faible humidité de l'air qui contient plus d'erbium nécessitent un recuit à 1000°C pour induire une fluorescence importante de l'erbium.

## IV- Bibliographies

- [1] G.N. Van den hoven "Erbium-doped photonic materials based in silicon" thesis universities Utrecht (1996).
- [2] G.N. Van den hoven, J. A. Van der Elsken, A. Polman, C. Van Dam, K. W. M. Van Ufflen, M. K. Smit "Absorption and emission cross section of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  waveguide" *Applied optics* 36 [15] (1997) p3338-3341.
- [3] M. S. Al-Robaee, M. G. Krishma, K. N. Rao, S. Mohan "Properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films prepared by argon ion assisted deposition" *J. Mater. Res.*, 9 No. 10, (oct 1994) p 2688-2694.
- [4] K. Tadnaga, N. katata, T. Minami "Super-water-repellent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating with high transparency" *J. Am. Ceram. Soc.* 80 [4] (apr. 1997) p1040-1042.
- [5] M. Mahne, O. Blume, J. Reinnger, J. Muller, "In situ erbium doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  MO-PECVD and MO-LPCVD thin films waveguides on silicon substrates" *ECIO'97* p404-407.
- [6] V. P. Ovsyannikov, G. V. Lashkaryov, E. A. Mazurenko "PE MOCVD of thin film high transparent dielectric amorphous films of aluminium oxide" *Journal de Physique IV, colloque C5, supplement de journal de physique II 5* (juin 1995) p705-709.
- [7] J. -L. Deschnavres, W. Meffre, J. -C. Joubert, J. -P, F. Robaut, J. -E. Broquin, R. Rimet. "Rare earth doped alumina thin films deposited by liquid source CVD processes" *Journal of alloys and compounds* 275-277/1-2 (September 1998) pp 742-745.
- [8] S. P. S. Porto, R. S. Krishnan "Raman effect of corindon" *Journal of chemical physics*, 47[3] (1967) P 1009-1012.
- [9] *Handbook of Chemistry and Physics* 48<sup>th</sup> Edition (1968).
- [10] A. L. Drago, J. J. Diamond "Transition in vapour-deposition alumina from 300°C to 1200°C" *J. Am. Ceram. Soc.*, 50 No. 11, (1967) p568-574.
- [11] B. C. Lippens, J. H. de Boer "Study of phase transformation during calcinations of aluminum hydroxides by Selected Area Electron Diffraction" *Acta Crystallographica* 17 (1964) p1312-1321.
- [12] R. Dupree, I. Farman, A. J. Forty, S. El-Mashir, L. Bottyan "A MAS NMR study of the structure of amorphous alumina films" *Colloque C8, Sup. No 12, 46* (1985) p 113-117.
- [13] M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas "Chemical vapour deposition of metals: 1-an overview of CVD processes" *Chem. Vap. Deposition* 1[1] (1995) p8-23.
- [14] V. A. C. Haanappel, H. D. van Corbach, T. Fransen and P. J. Gellings, *Thin Solid Films*, 230 (1993) 138.

[15] D.A.Rosingoston, R.A.Condrate, R.L.Snyder, *Advances in Materials Characterization I*, Plenum, New York, 1983.

[16] C. J. Kang, J. S. Chun, W. J. Lee, *Thin Solid Films*, 189 (1990) 161-173.

## CHAPITRE V : DEPOTS ALUMINE YTTRIA DOPEE ERBIUM

V- Introduction .....	- 111 -
V-I- Système $Y_2O_3-Al_2O_3$ .....	- 112 -
V-I.1 Choix de ce système .....	- 112 -
V-I.2 Les différentes phases .....	- 113 -
V-I.2.b. La phase Pérovskite $YAlO_3$ (YAP) .....	- 114 -
V-I.2.c. La phase monoclinique $Al_2Y_4O_9$ (YAM) .....	- 116 -
V-II- Préparation des solutions .....	- 116 -
V-III- Effet de la température de surface .....	- 116 -
V-III.1 Vitesse de dépôt .....	- 116 -
V-III. 2 Composition des films .....	- 119 -
V-III.2.a. Stoechiométrie .....	- 119 -
V-III.2.b. Taux d'alumine dans les couches .....	- 120 -
V-III.2.c. Taux d'erbium dans les couches .....	- 121 -
V-III.3. Contamination organique .....	- 122 -
V-III.4 Indice de réfraction .....	- 124 -
V-IV- Effet de traitements thermiques .....	- 127 -
V-IV.1 Morphologie .....	- 127 -
V-V.2 Changements structuraux et cristallisation .....	- 129 -
V-V.3 Fluorescence visible de l'erbium .....	- 132 -
V-IV.4 Luminescence infrarouge et durée de vie .....	- 135 -
V- Conclusion .....	- 137 -
V- Bibliographies .....	- 137 -

## V- Introduction

Les lasers et les amplificateurs optiques sont basés sur le même principe physique, à savoir l'émission stimulée. Ils sont constitués d'un milieu amplificateur pompé de diverses manières (optique, électrique,...), qui est inséré dans une cavité résonante pour les lasers. Les caractéristiques spectroscopiques recherchées pour le milieu amplificateur diffèrent selon l'application. Celui du laser doit posséder de très grandes sections efficaces d'émission pour atteindre la plus grande amplification. Pour sa part, un amplificateur optique est d'autant plus attractif que son gain est élevé mais aussi que sa gamme spectrale est étendue. En effet, avec l'augmentation considérable des débits d'informations ces dernières années, et celle qui est prévues pour les années à venir, il est devenu indispensable de faire propager plusieurs signaux, décalés en longueur d'onde, dans la même fibre. C'est ce que l'on appelle le multiplexage spectral. L'ensemble de la chaîne des composants doit être conçu pour répondre à cette exigence. En particulier, les amplificateurs optiques doivent régénérer tous les signaux avec l'efficacité la plus uniforme possible. Cela implique au niveau du milieu actif, l'existence de bandes d'émission ayant la plus grande largeur spectrale possible. Cette uniformité de la fluorescence de la terre rare sur une large gamme spectrale (50 nm) est liée à la multiplicité et à la diversité des sites occupés par le dopant. Les matrices vitreuses ou amorphes ont le gros avantage de présenter naturellement cette diversité de sites.

Dans le chapitre III, les spectres de fluorescence de l'erbium dans les couches minces d'yttria déposées sous une humidité élevée et avec l'assistance UV, sont apparus constitués d'une multitude de bandes intenses, caractéristiques des matrices cristallisées. Ces couches sont donc plus adaptées à la réalisation des lasers que d'amplificateurs. De par leur caractère amorphe, les couches d'alumine étudiées au chapitre IV, semblent donc plus propices à l'application envisagée. Cependant, leurs caractéristiques optiques sont insuffisantes. Par contre, les caractéristiques des couches d'yttria, notamment celles élaborées sous une humidité élevée de l'air vecteur et avec l'assistance UV, sont très satisfaisantes. Il nous est donc apparu intéressant d'introduire du désordre dans cette dernière matrice afin d'élargir ses bandes de luminescence. Pour étudier cette approche, nous avons élaboré et caractérisé des couches minces d' $\text{Er:Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Dans ce chapitre nous présenterons l'effet de l'humidité de l'air vecteur et l'assistance UV sur les différentes propriétés des couches déposées par MOCVD dans le système  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Dans un premier temps, nous abordons les propriétés des couches en fonction de la température de surface de substrat et l'influence de la composition sur leurs propriétés. En

suite, nous traitons l'effet de la température de traitement thermique sur les caractéristiques structurales et optiques en fonction de la composition.

## V-I- Système $Y_2O_3-Al_2O_3$

### V-I.1 Choix de ce système

Afin d'introduire du désordre dans l'yttria, l'alumine a été choisie pour diverses raisons. Avant tout, le système  $Y_2O_3-Al_2O_3$  est connu pour ses excellentes propriétés spectroscopiques. Pratiquement tous les composés définis de ce système sont des matériaux luminescents très connus comme  $Y_2O_3$ ,  $YAlO_3$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$  et  $Al_2O_3$ . Le plus utilisé est le grenat d'aluminium et d'yttrium ou YAG ( $Y_3Al_5O_{12}$ ). L'étude de ce système est donc particulièrement intéressante dans le cadre de recherches prospectives de matériaux luminescents [1]. De plus, l'alumine est considérée par les verriers comme un oxyde mixte (ou intermédiaire), c'est-à-dire qu'elle se comporte comme un formateur de réseaux vitreux ou comme un modificateur, selon les autres éléments en présence. Elle est donc susceptible de désorganiser le réseau d'yttria au lieu de former une phase distincte.

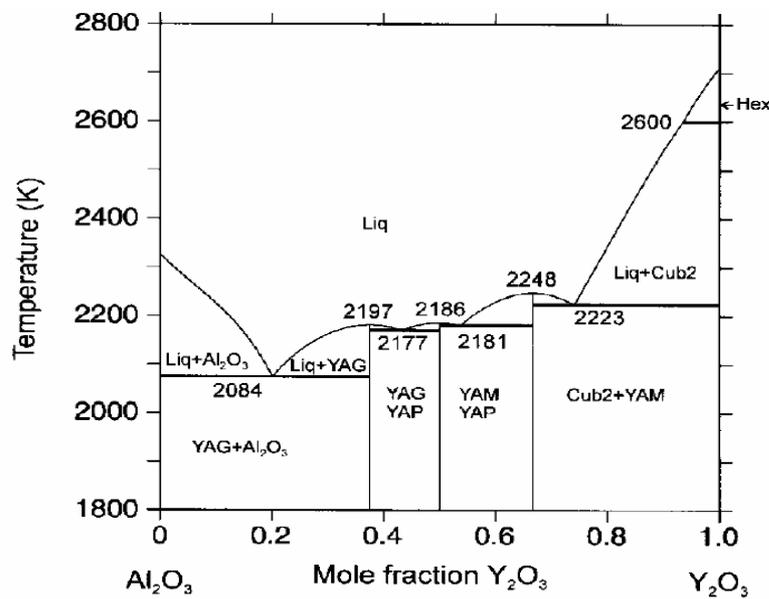


Figure V.1 – Diagramme de phases du système  $Al_2O_3-Y_2O_3$  [2]

Du fait de l'étude préalable des deux matériaux purs  $Y_2O_3$  et  $Al_2O_3$ , l'aspect faisabilité des dépôts mixtes ne présente pas de problème. Souhaitant élargir les bandes de fluorescence de l'yttria, nous nous sommes principalement intéressés aux compositions riches en oxyde d'yttrium.

## V-I.2 Les différentes phases

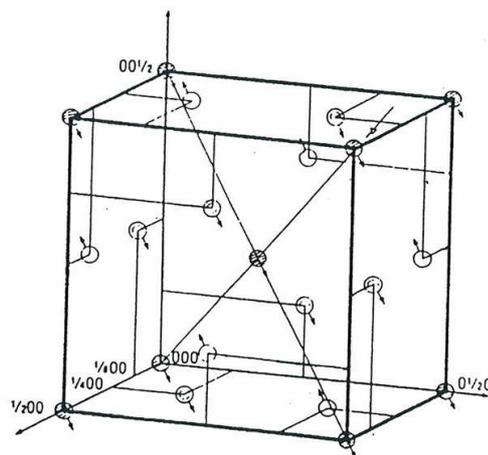
Le diagramme de phase (Figure V.1) laisse apparaître trois composés définis mixtes. Le YAG «Yttrium Aluminium Garnet  $Y_3Al_5O_{12}$ » est la phase cristalline la plus connue de ce système. Dopé au néodyme, il constitue un milieu amplificateur pour laser très utilisé. La phase Pérovskite (YAP,  $YAlO_3$ ) est également très étudiée pour ses applications dans ce domaine. Le troisième composé  $Al_2Y_4O_9$  (YAM), monoclinique, est le moins connu.

### V-I.2.a. La phase Grenat $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)

La structure cristalline du grenat a une symétrie cubique centrée de groupe d'espace  $Ia\bar{3}d$ . Sa maille contient huit unités de formule, soit 160 ions. Le réseau d'ions oxygène laisse apparaître trois types de sites interstitiels qui sont tous occupés par les cations métalliques :

- ✓ 24 sites dodécaédriques (huit voisins oxygène) appelés sites c ;
- ✓ 16 sites octaédriques appelés site a ;
- ✓ 24 sites tétraédriques appelés site d.

Pour décrire la structure, il convient de diviser le cube primitif en huit petits cubes d'arêtes  $a/2$ . La répartition des sites est donnée dans la figure V.2. Les sites octaédriques se trouvent à chaque coin et au centre du petit cube. Les sites tétraédriques et dodécaédriques se répartissent par paires sur chaque face du cube le long d'une des deux médiatrices. On passe d'un cube à l'autre par une rotation de  $180^\circ$ .



- $Al^{3+}$  en site octaédrique (a)
- $Al^{3+}$  en site tétraédrique (d)
- ⊙  $Y^{3+}$  en site dodécaédrique (c)

**Figure V.2-** Répartition des ions  $Al^{3+}$  et  $Y^{3+}$  sur les différents sites de la structure grenat, dans un des petits cubes d'arêtes  $a/2$  [3].

Une autre manière de voir la structure est de considérer l'enchaînement des trois types de sites comme le montre la figure V.3. Les sites octaédriques échangent six arêtes avec les dodécaèdres alors que chaque tétraèdre n'en échange que deux. Enfin chaque dodécaèdre échange deux arêtes avec les tétraèdres, quatre avec les octaèdres et quatre avec les autres dodécaèdres. Dans le cas de YAG, les cations  $Y^{3+}$  sont en site c, tandis que les cations  $Al^{3+}$  se répartissent sur les sites a octaédriques (2/5) et tétraédriques (3/5). Son paramètre de maille vaut  $12.0\text{\AA}$  (fiche ICDD n°33-40). Sa température de fusion est légèrement inférieure à  $2000^{\circ}\text{C}$ . Un des caractères particuliers de la phase grenat est sa faible compacité. En effet, le YAG présente un volume de  $216\text{\AA}^3$  par unité de formule, alors que la phase pérovskite  $YAlO_3$  présente un volume de  $50.9\text{\AA}^3$  malgré une proportion plus importante d'yttrium [4]. Cela se traduit, au niveau de la densité, par une valeur de 4.55, alors que celle de  $YAlO_3$  vaut 5.35.

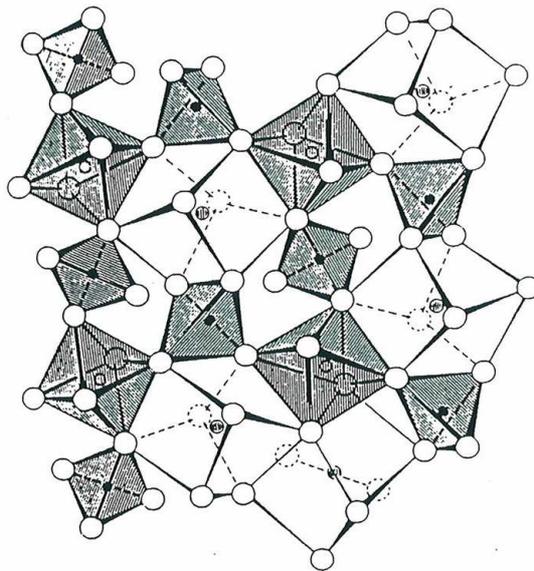
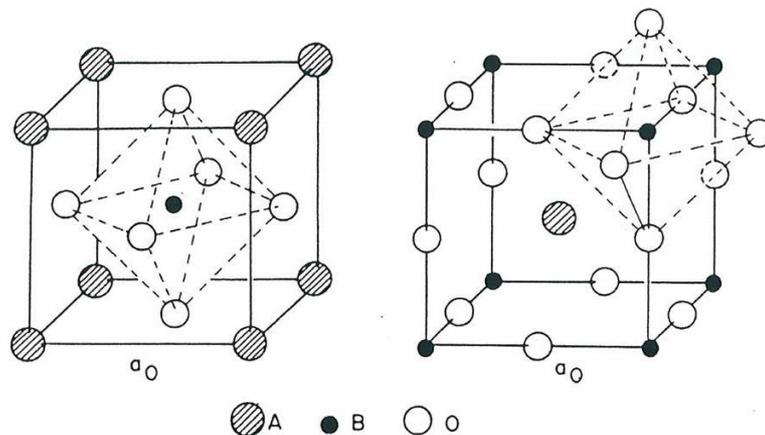


Figure V.3- Enchaînement des trois types de sites dans la structure grenat [3]

### V-I.2.b. La phase Pérovskite $YAlO_3$ (YAP)

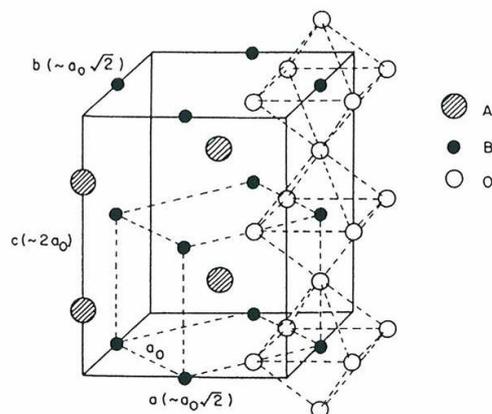
Les Pérovskites forment une famille de composés isostructuraux (formule générale  $ABX_3$ ). Elle doit son nom au minéral  $CaTiO_3$ , avec lequel a été découvert ce type de structure. La structure « Pérovskite idéale » est cubique (groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ ) et contient une unité de formule par maille. Cette structure est formée d'un empilement compact d'unité  $AO_3$  de type cubique à faces centrées, où l'ion B entre en insertion dans les octaèdres d'anions X (souvent des ions d'oxygènes) (Figure V.4); les cations A sont en coordination cuboctaédrique (12 voisins). Pratiquement toutes les pérovskites de terres rares connues sont

des oxydes. Les cations de terre rare ont un rayon ionique relativement grand, ils occupent généralement le site A. De plus, ces ions sont pour la plupart stables seulement à l'état trivalent. La formule générale devient alors  $R^{3+}B^{3+}O_3$ . La structure cubique idéale est fréquemment distordue.



**Figure V.4-** Deux représentations de la structure pérovskite idéale la symétrie octaédrique du site de l'ion B est mise en évidence [5].

Dans le cas des pérovskites de terre rare, la distorsion orthorhombique est la plus courante (Figure V.5). Le groupe d'espace est alors Pbnm et comprend 4 unités de formule par maille, dont les paramètres sont  $a \sim b \sim \sqrt{2} \cdot a_0$  et  $c \sim 2a_0$  où  $a_0$  est le paramètre de la maille cubique idéale. Les pérovskites de terre rare de structure orthorhombique ont leurs paramètres de maille  $a$  et  $c$  ainsi que le volume de la maille, qui décroissent avec le rayon ionique de l'ion de terre rare. En vertu du phénomène de contraction lanthanidique, cette évolution se fait dans sens de l'augmentation du numéro atomique des terres rares. Dans le même temps,  $b$  augmente.  $YAlO_3$  a une densité de 5.35 et ses paramètres de maille sont les suivants :  $a = 5.329 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.371 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.180 \text{ \AA}$  (groupe d'espace Pnma (62)) (Fiche ICDD 33-41).



**Figure V.5-** Représentation de la distorsion orthorhombique de la structure pérovskite, montrant la relation avec la structure idéale [5].

### V-I.2.c. La phase monoclinique $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ (YAM)

C'est la phase la moins étudiée des trois. D'après la fiche ICDD 34-368, elle appartient au groupe d'espace P21/a (14). La maille contient alors 4 unités de formule et ses paramètres sont les suivants :  $a = 11.1 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.5 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.37 \text{ \AA}$  et  $\beta = 108.6^\circ$ , sa densité est de 4.518.

## V.II- Préparation des solutions

Les précurseurs utilisés sont  $\text{Al}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Y}(\text{acac})_3$  et  $\text{Er}(\text{TMHD})$  fournis par la société STREM, il s'agit des précurseurs solides. Nous avons utilisé comme solvant le butanol, capable de dissoudre les trois précurseurs. Les masses pesées sont introduites dans un même bécher avant de rajouter le solvant. La dissolution totale est obtenue en chauffant très légèrement ( $40\text{-}50^\circ\text{C}$ ) sous agitation magnétique pendant plus d'une heure. C'est la dissolution de  $\text{Y}(\text{acac})_3$  qui est la plus difficile. Les paramètres relatifs aux solutions sources pouvant influencer la cinétique de dépôt, la morphologie et la composition des couches sont :

- La concentration totale en précurseur ( $C_{\text{tot}} = C_{\text{Al}} + C_{\text{Y}} + C_{\text{Er}}$ ). En fait, l'apport de matière dans chaque goutte de brouillard est proportionnel à la concentration totale en précurseur. Nous avons fixé comme valeur celle de  $0.03 \text{ mol.l}^{-1}$  ;
- Les rapports Al/Y et Er/Y. A concentration totale fixe, ces rapports permettent de faire varier la composition de la couche en jouant sur les concentrations relatives l'une par rapport à l'autre. Le rapport Al/Y a varié de 0.5 à 2 et Er/Y a été fixé à 5%.

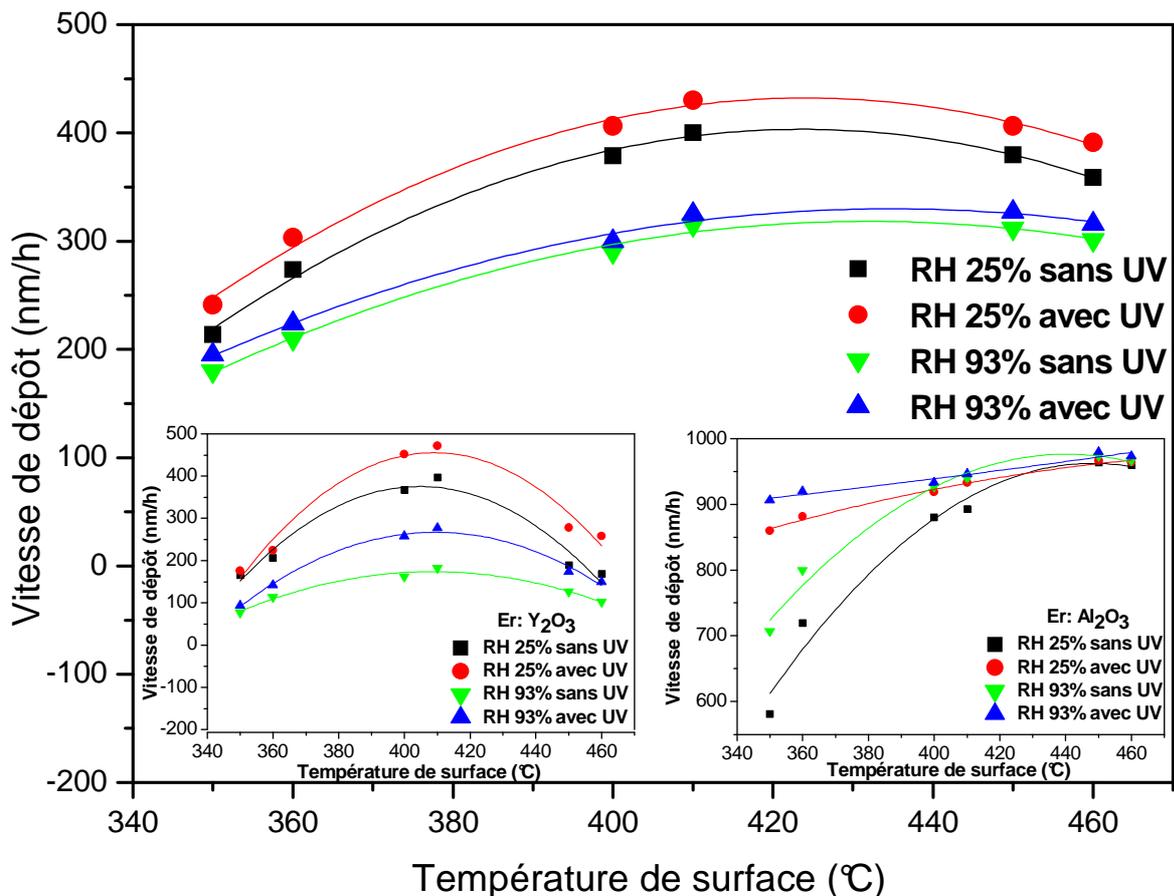
## V-III- Effet de la température de surface

Dans la première partie de cette étude, nous étudions l'effet de la température de surface et la composition de la solution source sur les propriétés des films pour les différentes conditions d'élaboration (humidité de l'air vecteur et l'assistance UV). Les échantillons ont été préparés à partir d'une solution source à concentration totale de  $0.03 \text{ mol.l}^{-1}$ . La plage de température donnant lieu à un dépôt s'étend de  $350$  à  $460^\circ\text{C}$ . Les échantillons ont été caractérisés par ellipsométrie, spectroscopie d'infrarouge et microsonde.

### V-III.1 Vitesse de dépôt

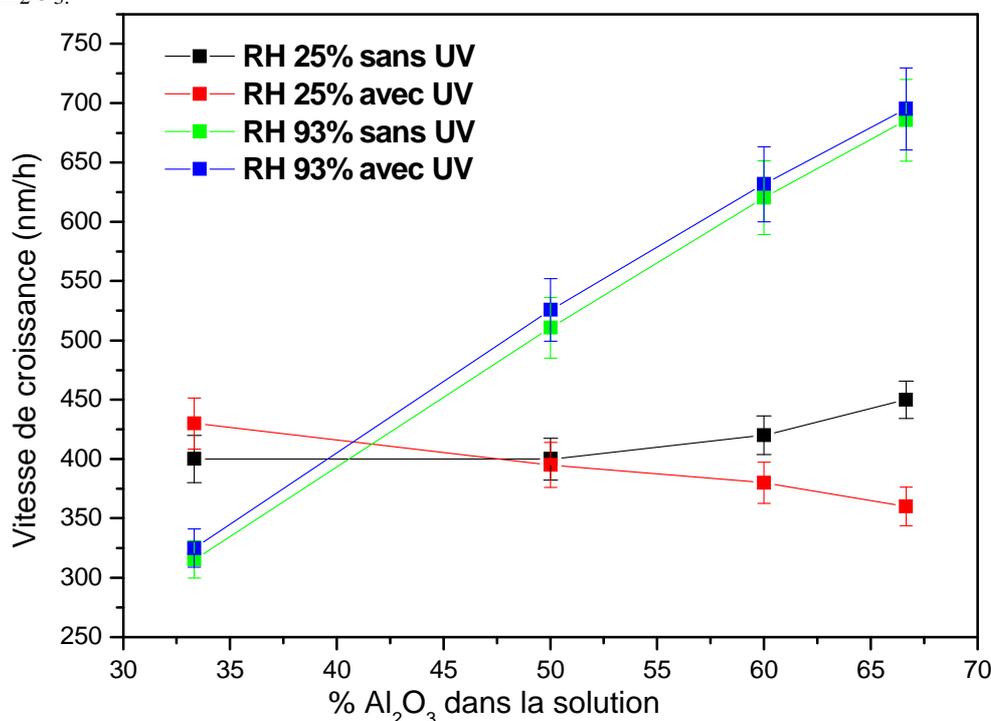
La vitesse de dépôt a été calculée à partir des épaisseurs mesurées par ellipsométrie et en rapportant ces valeurs à un volume de solutions consommé constant de  $90 \text{ cm}^3$  et une durée de

60 minutes. Les vitesses de croissance sont exprimées (nm/h). La variation des vitesses de dépôt avec la température de surface du substrat, pour les différentes conditions d'élaboration, est représentée sur la figure V.6. Leurs comportements en fonction de la température de surface est similaire pour les conditions d'humidités et de l'assistance UV. Elles atteignent leur maximum autour de 410°C. Les vitesses obtenues en utilisant une humidité élevée de l'air vecteur (RH 93%) et l'assistance UV sont de l'ordre de 300 nm/h pour des températures de surface comprises entre 400 et 450°C. Ces vitesses sont inférieures à celles obtenues sous une faible humidité de l'air (RH 25%), qui sont proches de 400 nm/h. Cette différence est liée au fait que la solution source utilisée avec le rapport 0.5 de Al/Y contient proportionnellement plus d'yttrium que d'aluminium. Or, comme nous l'avons montré dans le chapitre III et IV (figure V.6 a et b), l'effet de la faible humidité de l'air vecteur et de l'assistance UV sur l'yttrium et l'aluminium est opposé : l'humidité de l'air augmente la vitesse de dépôt dans le cas de l'alumine et la ralentit dans le cas de l'yttrium. Le comportement pour une solution source riche en yttrium se rapproche donc du comportement du dépôt d'yttria seule.



**Figure V.6-** Vitesse de dépôt des couches minces Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al/Y=0.5), a) Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et b) Er:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposées à partir d'une solution source de 0.03 mol.l<sup>-1</sup>, en fonction de la température du surface pour différentes condition de l'humidité de l'air vecteur et l'assistance UV.

Nous avons étudié l'effet de la composition de la solution source sur la vitesse de croissance des films pour les différentes conditions d'élaboration (humidité de l'air vecteur et l'assistance UV). Dans cette étude, les échantillons ont été préparés à partir d'une solution source à concentration totale de  $0.03 \text{ mol.l}^{-1}$  à une température de surface de  $410^\circ\text{C}$ . L'évolution de la vitesse de croissance en fonction du taux d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans la solution source est représentée dans la Figure V.7. Sous une faible humidité de l'air vecteur, la variation de la vitesse de croissance avec le taux d'Al-acac est faible ; l'assistance UV provoque dans ces conditions une légère augmentation de la vitesse de dépôt. Par contre, sous une forte humidité de l'air vecteur, nous observons une variation importante de la vitesse de croissance en fonction de la composition initiale de la solution source. L'influence de l'assistance UV dans ce cas est négligeable. Nous avons vu précédemment, pour le rapport Al/Y de 0.5, que l'élaboration sous une faible humidité de l'air vecteur et avec l'assistance UV à cette température ( $410^\circ\text{C}$ ) donne lieu à des films riche en yttria, avec une vitesse de croissance de  $450 \text{ nm/h}$ . Nous constatons maintenant cette même tendance pour les couches mixtes  $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  pour toutes les compositions de la solution source. Par contre, pour les couches élaborées sous une forte humidité de l'air, indépendamment de l'assistance UV, la vitesse de croissance expérimente une forte augmentation pour les solutions source avec plus de 50% d'Al-acac dans la solution, pour atteindre une valeur de  $750 \text{ nm/h}$  pour la couche d' $\text{Er}:\text{Al}_2\text{O}_3$ .



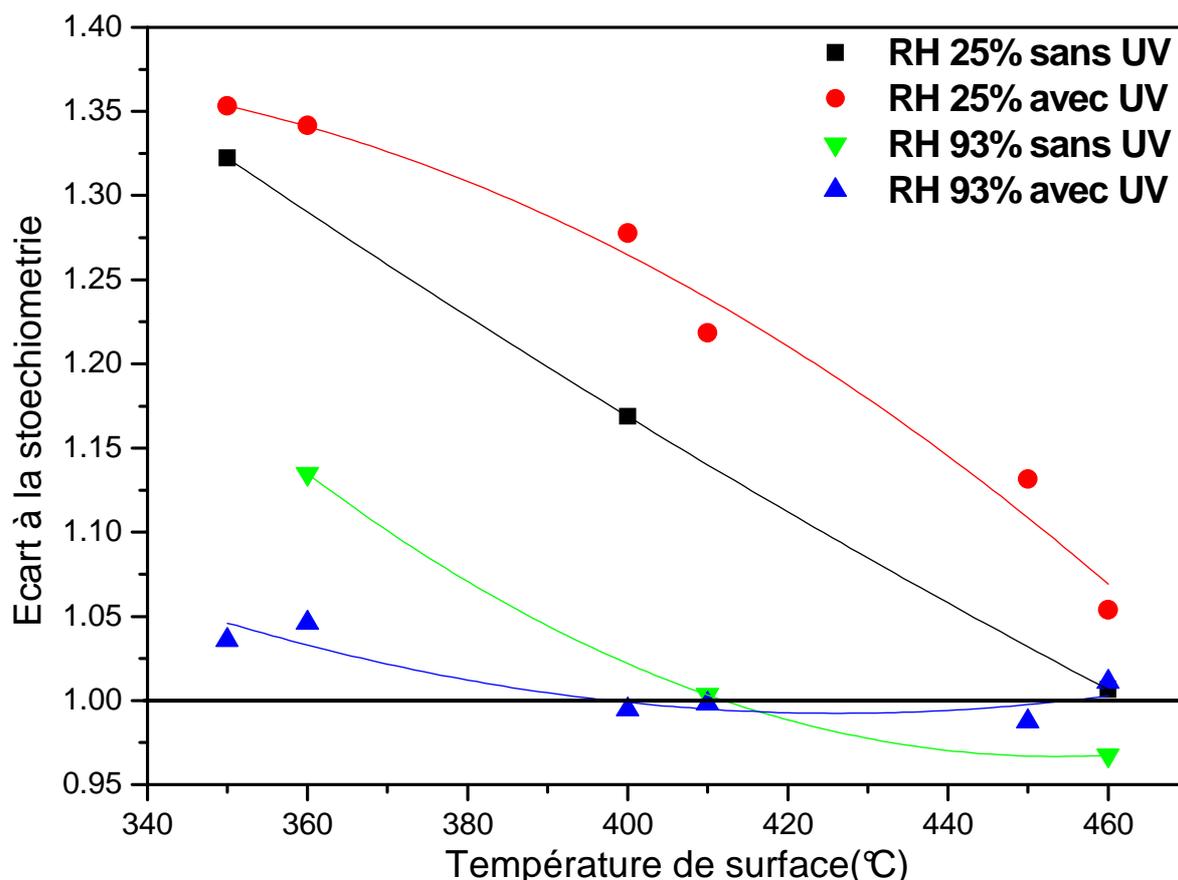
**Figure V.7-** Vitesse de dépôt des couches  $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , déposées à partir d'une solution source de  $0.03 \text{ mol.l}^{-1}$  à la température de surface  $410^\circ\text{C}$  pour les différentes conditions d'élaboration en fonction du taux d'Al-acac dans la solution source.

## V-III. 2 Composition des films

La composition des échantillons issus de la solution de concentration  $0.03 \text{ mol.l}^{-1}$ , avec un rapport  $\text{Al/Y} = 0.5$ , a été déterminée à partir de mesures réalisées par spectroscopie à dispersion de longueur d'onde (WDS pour Wavelength Dispersive Spectroscopy) sur une microsonde de castaing CAMECA SX50.

### V-III.2.a. Stoechiométrie

L'analyse par WDS a permis de déterminer la teneur en Y, Al, Er et O. Le carbone ne peut pas être déterminé à partir de ces mesures, car il est utilisé comme couche de métallisation. Néanmoins, l'écart stoechiométrique des couches  $\text{Er:Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  permet d'estimer la présence de contributions organiques présente dans la couche. Cet écart est obtenu par le rapport des concentrations atomique  $[\text{O}]/(1.5([\text{Al}]+[\text{Y}]+[\text{Er}]))$ , qui vaut 1 lorsque la stoechiométrie est atteinte.

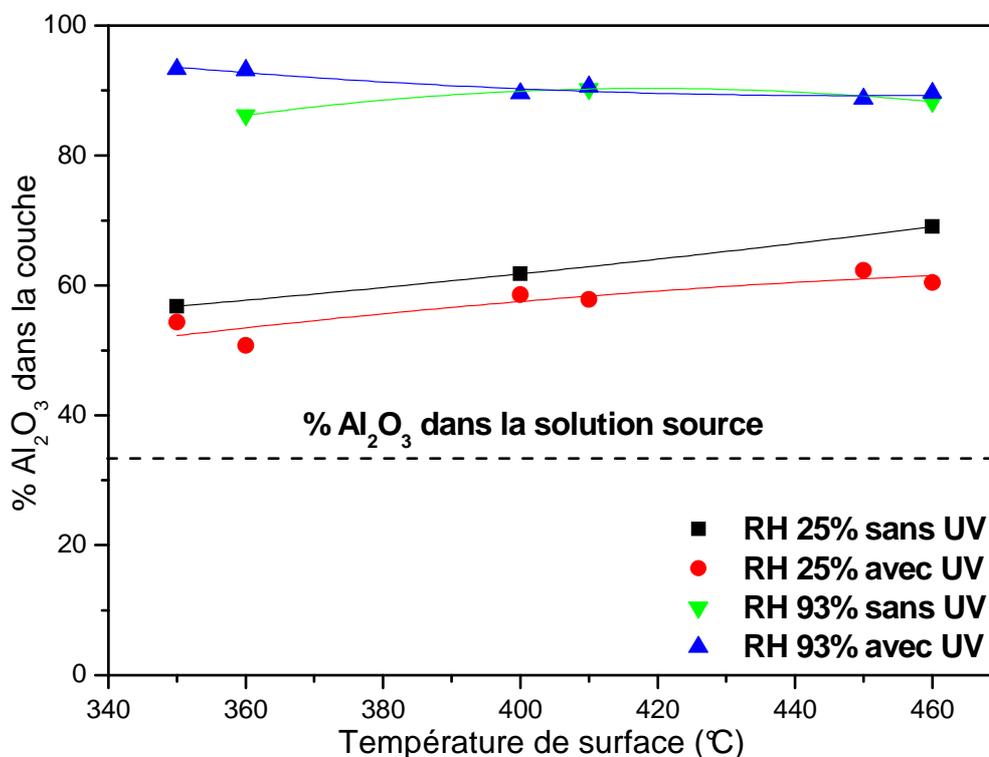


**Figure V.8-** Ecart à la stoechiométrie des couches déposées à partir d'une solution avec un rapport de 0.5 de  $[\text{Al-acac}]/[\text{Y-acac}]$ , en fonction de la température de surface avec différents taux d'humidité de l'air vecteur et l'assistance UV.

Un excès d'oxygène est observé pour des couches déposées sous l'air à faible humidité et avec l'assistance UV (Figure V.8). Pour les dépôts obtenus avec une humidité élevée de l'air et avec l'assistance UV on observe une quasi-stoechiométrie des couches élaborées pour des températures de surface supérieure à 410°C. Pour les couches déposées sous l'air à faible humidité, l'excès d'oxygène est observé pratiquement dans toute la gamme de température et il est lié à la présence de groupements hydroxyles et des résidus de ligand organique. Ce phénomène est lié à la moins bonne décomposition et désorption des précurseurs. Cette contamination a été mise en évidence par spectroscopie infrarouge et elle est de nature organique.

### V-III.2.b. Taux d'alumine dans les couches

Les couches obtenues à partir d'une solution source avec un taux d'alumine constant et déposées à différentes températures, ne présentent pas les même taux d'alumine. La concentration d'alumine présente deux domaines de variation (Figure V.9) en fonction des conditions d'élaboration : entre 50-70% pour les couches obtenus avec faible taux d'humidité, et entre 85 et 95% pour les couches déposées sous l'air à forte humidité.

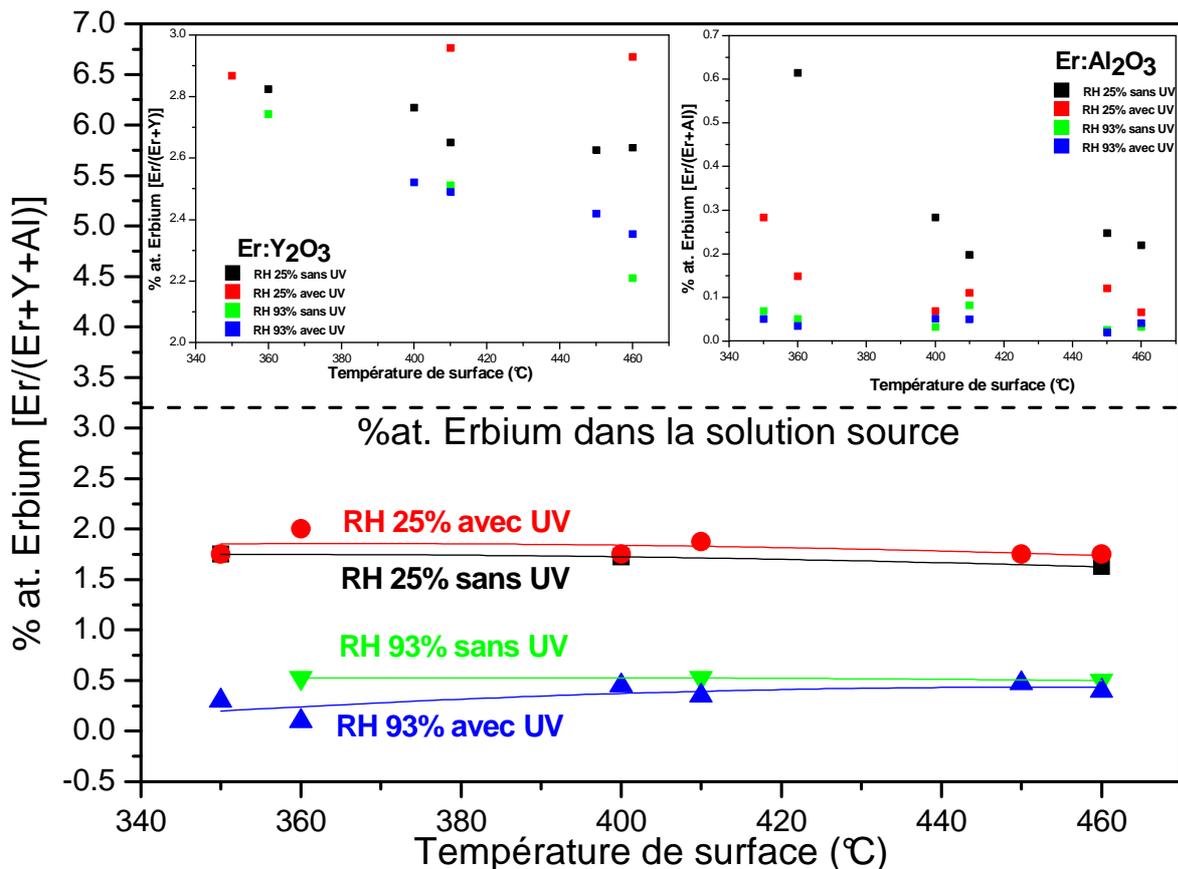


**Figure V.9-** Concentration en alumine dans les couches déposées à partir d'une solution avec un rapport 0.5 de Al/Y, en fonction de la température de surface pour différentes conditions d'élaboration (l'humidité de l'air vecteur et l'assistance UV).

Le taux d'alumine dans les couches élaborées sous une humidité élevée de l'air est bien supérieur à celui obtenu pour les couches déposées à faible humidité et il augmente avec la température de surface. Cependant, pour les couches déposées sous une humidité élevée de l'air et avec l'assistance UV, nous observons une faible variation du taux d'alumine en fonction de la température de surface. Ceci est tout à fait cohérent avec les résultats déjà obtenus pour les couches  $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{Er}:\text{Al}_2\text{O}_3$  déposées sous air avec forte humidité qui montrent un écart important entre les vitesses de dépôt.

### V-III.2.c. Taux d'erbium dans les couches

La figure V.9 présente les concentrations d'erbium (%  $[\text{Er}/(\text{Er} + \text{Y} + \text{Al})]$ ) dans les couches d' $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la température de surface pour les différentes conditions d'élaboration pour une solution initiale de 3.2 % atomique d'erbium. Pour toutes les conditions de dépôt, nous observons une faible concentration d'erbium dans la couche et qui reste constante avec la température de surface.



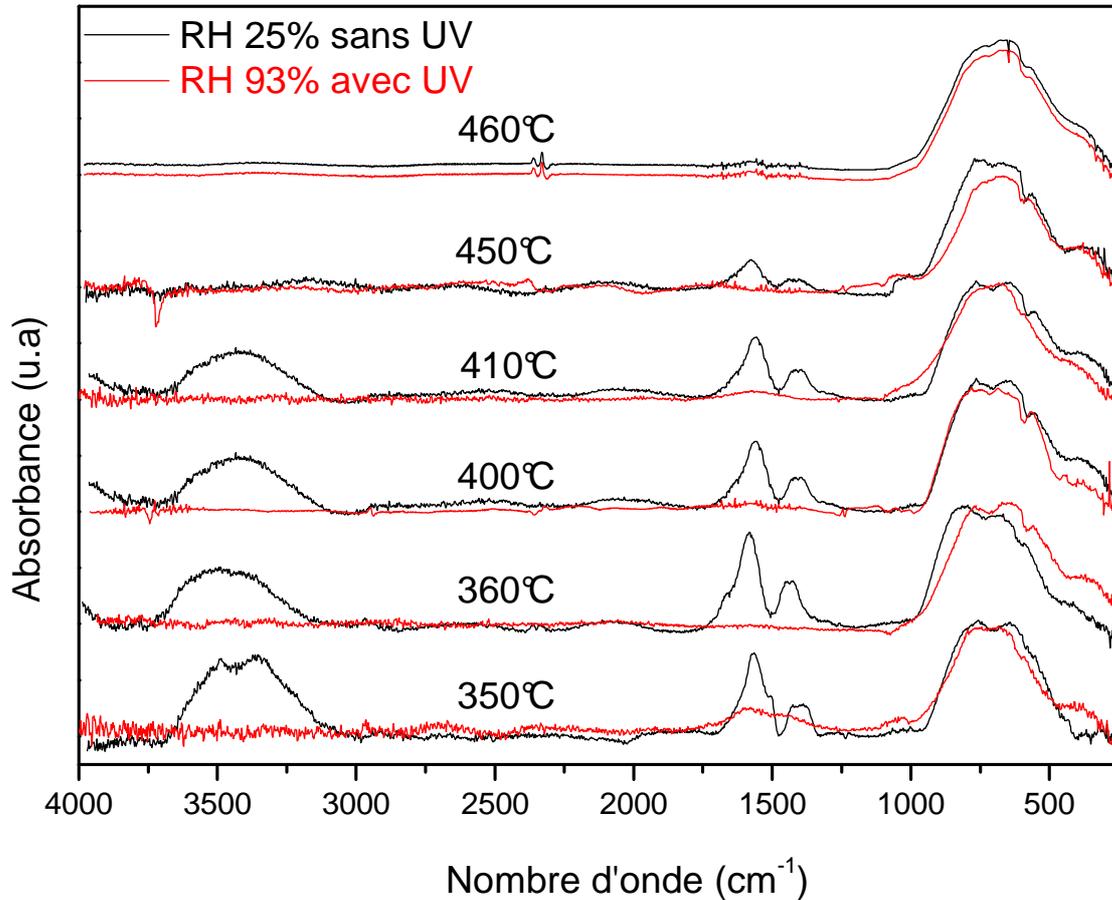
**Figure V.9-** Concentration d'erbium dans les couches  $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}:\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Al}/\text{Y}=0.5$ ), en fonction de la température de surface pour différentes conditions d'élaboration (l'humidité de l'air vecteur et l'assistance UV).

Le taux d'erbium dépend de l'hygrométrie de l'air vecteur utilisé au cours de l'élaboration, on note que les couches déposées sous une faible humidité (RH 25%) de l'air vecteur présentent des concentrations en erbium plus élevées que celles élaborées sous une forte humidité de l'air (RH 93%). Si nous comparons l'évolution du taux d'erbium en fonction de la température de surface pour les couches mixtes Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec celle des couches Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Er :Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figure V.9) on trouve dans tous les cas une augmentation du taux de dopage avec la diminution de l'humidité de l'air vecteur. Cet effet est beaucoup plus accentué dans le cas des couches Er :Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### V-III.3. Contamination organique

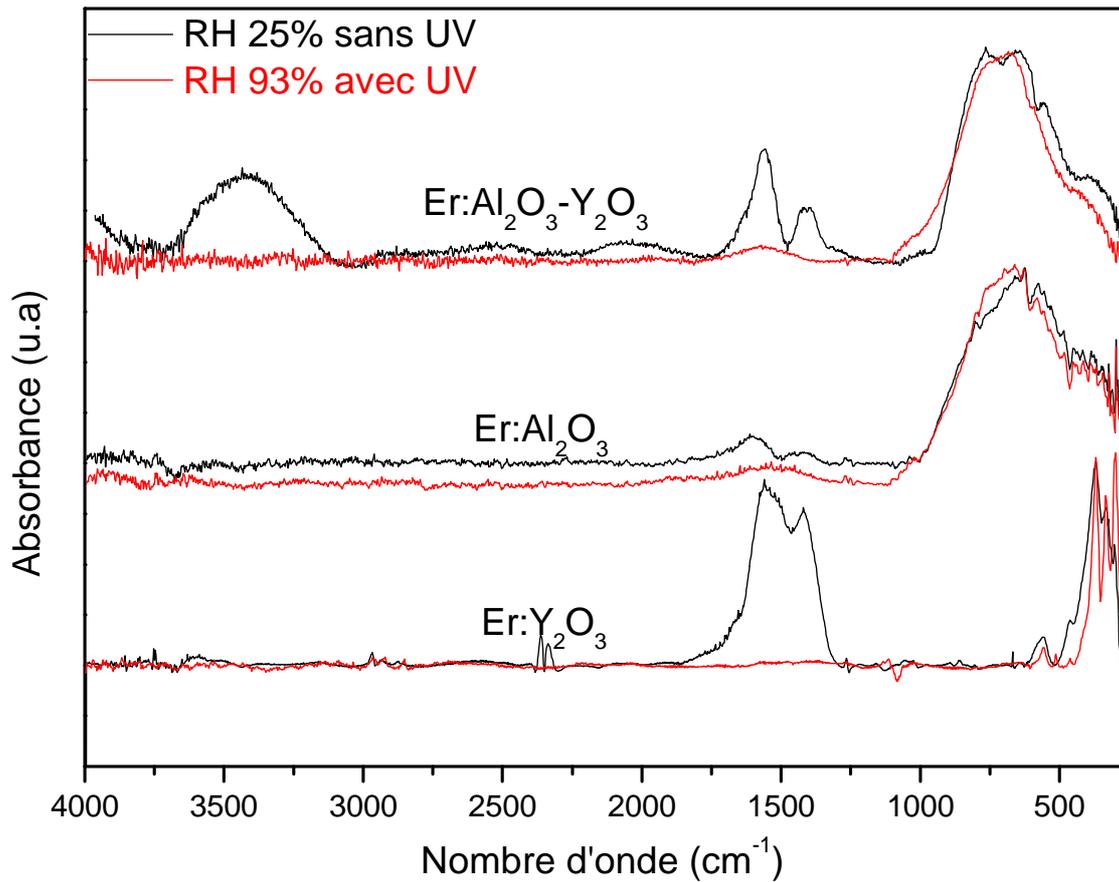
Nous avons étudié l'évolution des spectres infrarouge en fonction de la température de surface de substrat, pour des couches élaborées sous une faible (RH 25%) et forte (RH 93%) humidité de l'air vecteur, sans et avec l'assistance UV. Les spectres infrarouges présentent trois régions avec des bandes d'absorption. La première, aux petits nombres d'onde (300-900 cm<sup>-1</sup>), contient les bandes caractéristiques de l'alumine et de l'yttria. La seconde s'étend de 1000 à plus de 2000 cm<sup>-1</sup>, elle renferme les bandes attribuables au premier ordre des vibrations des résidus organiques ( $\nu$ [C=C, C=O] et  $\gamma$ CH<sub>3</sub>). La troisième correspond à la plage aux grands nombres d'onde avec une large bande d'absorption centrée vers 3500 cm<sup>-1</sup>. Cette bande est attribuée aux différents modes d'allongement des liaisons O-H. Cette troisième région apparaît principalement pour les couches déposées sous une faible humidité de l'air et sans l'assistance UV. La Figure V.10 présente l'évolution des spectres FTIR avec la température du substrat pour les cas extrêmes qui correspondent aux dépôts réalisés avec une faible humidité de l'air sans assistance UV et ceux obtenus à une forte humidité et avec assistance UV. Pour les couches déposées à 350°C, les trois régions sont facilement identifiées ; néanmoins la contribution organique est nettement plus visible dans le cas de la couche déposée à faible taux d'humidité et sans assistance UV. Les bandes d'absorption concernant les vibrations propres aux cations sont semblables. Lorsque la température de surface augmente, la forme des spectres évolue. Pour les dépôts réalisés sous une faible humidité de l'air et sans assistance UV, les bandes d'absorption des contributions organiques diminuent progressivement et disparaissent complètement entre 450 et 460°C. La présence de groupements hydroxyles est indécélable par spectroscopie infrarouge pour des couches

élaborées sous une forte humidité de l'air vecteur et avec l'assistance UV pour toute la gamme de températures de surface utilisées (Figure V.10).



**Figure V.10-** Spectres infrarouges des échantillons élaborés sous l'air à faible humidité et sans l'assistance UV (noir) et sous l'air à forte humidité et avec assistance UV (rouge) à partir d'une solution source de rapport Al/Y de 0.5 en fonction de la température de surface du substrat.

Le processus de croissance des films par CVD permet de comprendre aisément l'existence de cette contamination. Rappelons que cette technique est basée sur une réaction en phase hétérogène entre les vapeurs d'espèces chimiques contenant les éléments du matériau à déposer et un substrat chauffé. Ces espèces s'adsorbent à la surface du substrat puis se décomposent. Si la température est suffisante, les résidus de la réaction vont alors se désorber. Cette condition n'est pas satisfaite dans le cas des dépôts réalisés sous une faible humidité de l'air vecteur et sans l'assistance UV à basse température de surface. Lorsque l'humidité de l'air augmente et avec l'assistance UV, la proportion de ligands piégés dans le film diminue. Ils sont, de plus, partiellement décomposés. Ceci permet de justifier l'évolution de la forme des bandes organiques, ainsi que la décroissance de leur intensité relative.



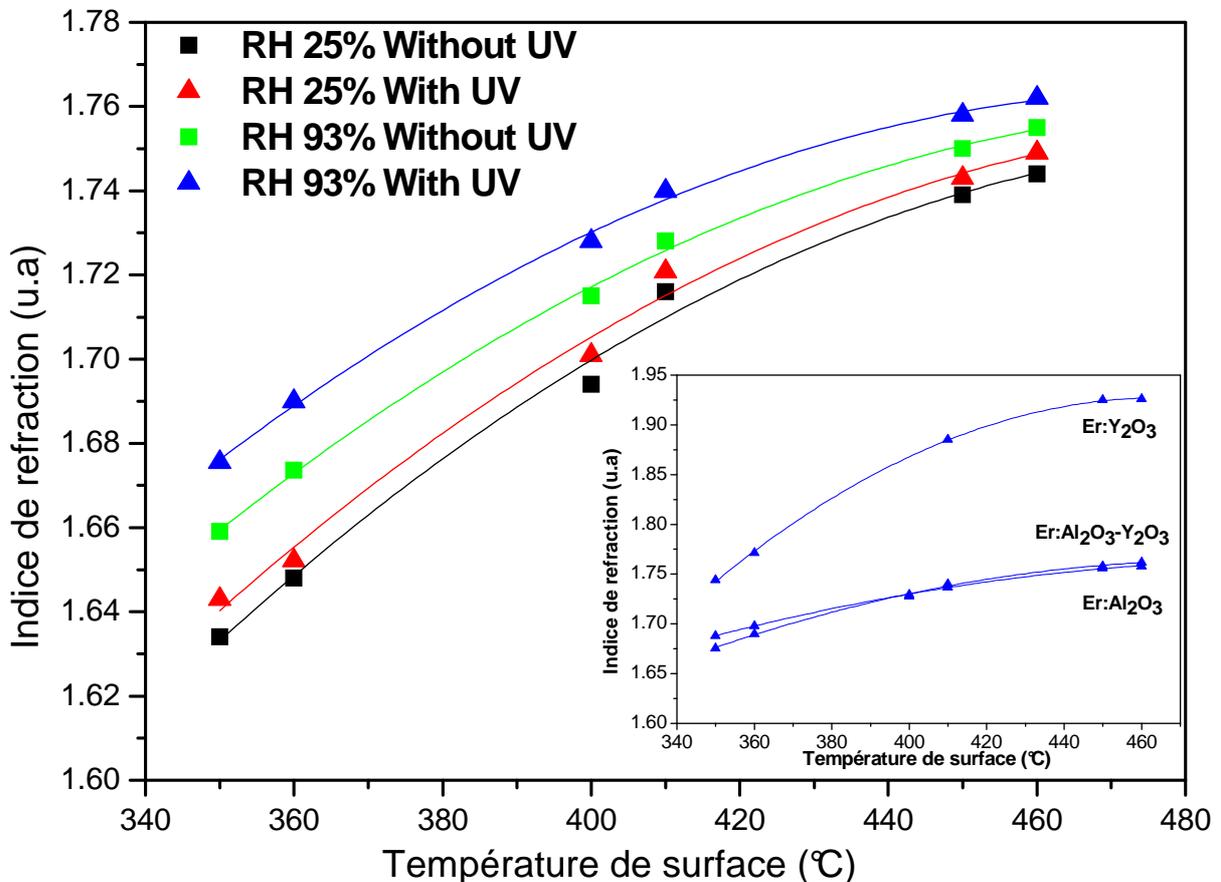
**Figure V.11-** Comparaison des spectres infrarouges de couches minces dopées erbium d'yttria (a), d'alumine (b) et d'alumine-yttria (c) déposées à 410°C sous l'air à faible humidité et sans l'assistance UV.

Sur le graphique V.11, les spectres infrarouges des couches  $\text{Er:Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er:Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Er:Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , montrent que les bandes d'absorption correspondant à des nombres d'onde inférieurs à 1000  $\text{cm}^{-1}$  sont principalement attribuées aux modes de vibration de l'alumine (860 et 580  $\text{cm}^{-1}$ ) et de l'yttria (370, 335 et 300  $\text{cm}^{-1}$ ). Ces dernières bandes sont plus fines pour la couche d'yttria, déposée sous l'air à forte humidité et avec l'assistance UV car la taille des cristallites est plus grande. Sur les spectres infrarouges des couches  $\text{Er:Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , les bandes observées sont larges et pas bien séparées, ceci est lié au fait que les couches sont amorphe pour toutes les conditions d'élaboration.

#### V-III.4 Indice de réfraction

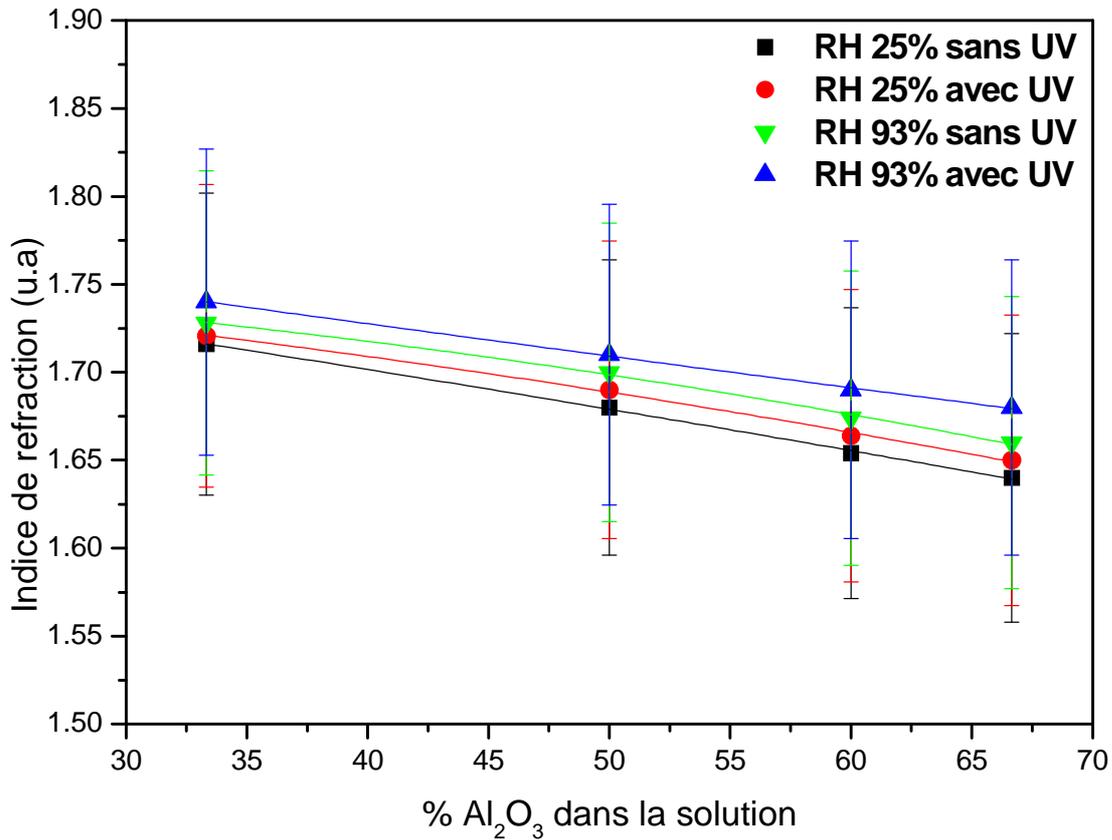
L'indice de réfraction des couches a été mesuré par ellipsométrie à 632.8 nm. Comme dans le chapitre précédent, l'indice de réfraction augmente avec la température de surface pour toutes les conditions de dépôt (Figure V.12). Les couches déposées avec une humidité élevée de l'air et avec l'assistance UV présentent des indices plus élevés. L'indice de réfraction est fortement dépendent de la composition des films et de leur densité. Ces

paramètres sont fonction de la composition de la solution source ainsi que des conditions de dépôt. Celles-ci interviennent à travers la contamination par les résidus organiques qui modifient la composition et la vitesse de croissance et qui affectent la porosité. On constate que, sous une humidité élevée et avec l'assistance UV, pour la solution source riche en yttrium de rapport Al/Y égale à 0.5, les indices de réfraction sont plus élevés, quelle que soit la température de surface. On peut aisément comprendre cette tendance sachant que les indices de réfraction mesurés sur l'alumine et l'yttria à cette longueur d'onde sont respectivement de 1.737 et 1.885, pour les couches déposées à la température de surface 410°C (Figure V.12).



**Figure V.12-** Indice de réfraction des couches  $\text{Er:Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la température de surface pour les différentes conditions d'humidité de l'air vecteur et l'assistance UV. Comparaison avec les couches d' $\text{Er:Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er:Al}_2\text{O}_3$  pour des dépôts sous air à forte humidité et assistance UV

L'étude de l'indice de réfraction en fonction du taux d'alumine dans la solution source montre que l'indice de réfraction de couches mixtes  $\text{Er:Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  décroît avec l'augmentation du taux d'alumine dans la solution pour les différentes conditions d'élaboration (Figure V.13).



**Figure V. 13-** Indice de réfraction de dépôt des couches Er :Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, déposées à partir d'une solution source de 0.03 mol.l<sup>-1</sup> à la température de surface 410°C pour les différentes conditions d'élaboration en fonction du taux d'alumine dans la solution source.

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet des conditions de dépôt sur les caractéristiques des couches mixtes alumine-yttrium dopées erbium. Les résultats obtenus montrent une influence importante de l'humidité de l'air et de l'assistance UV sur les caractéristiques des couches déposées.

## V-IV- Effet de traitements thermiques

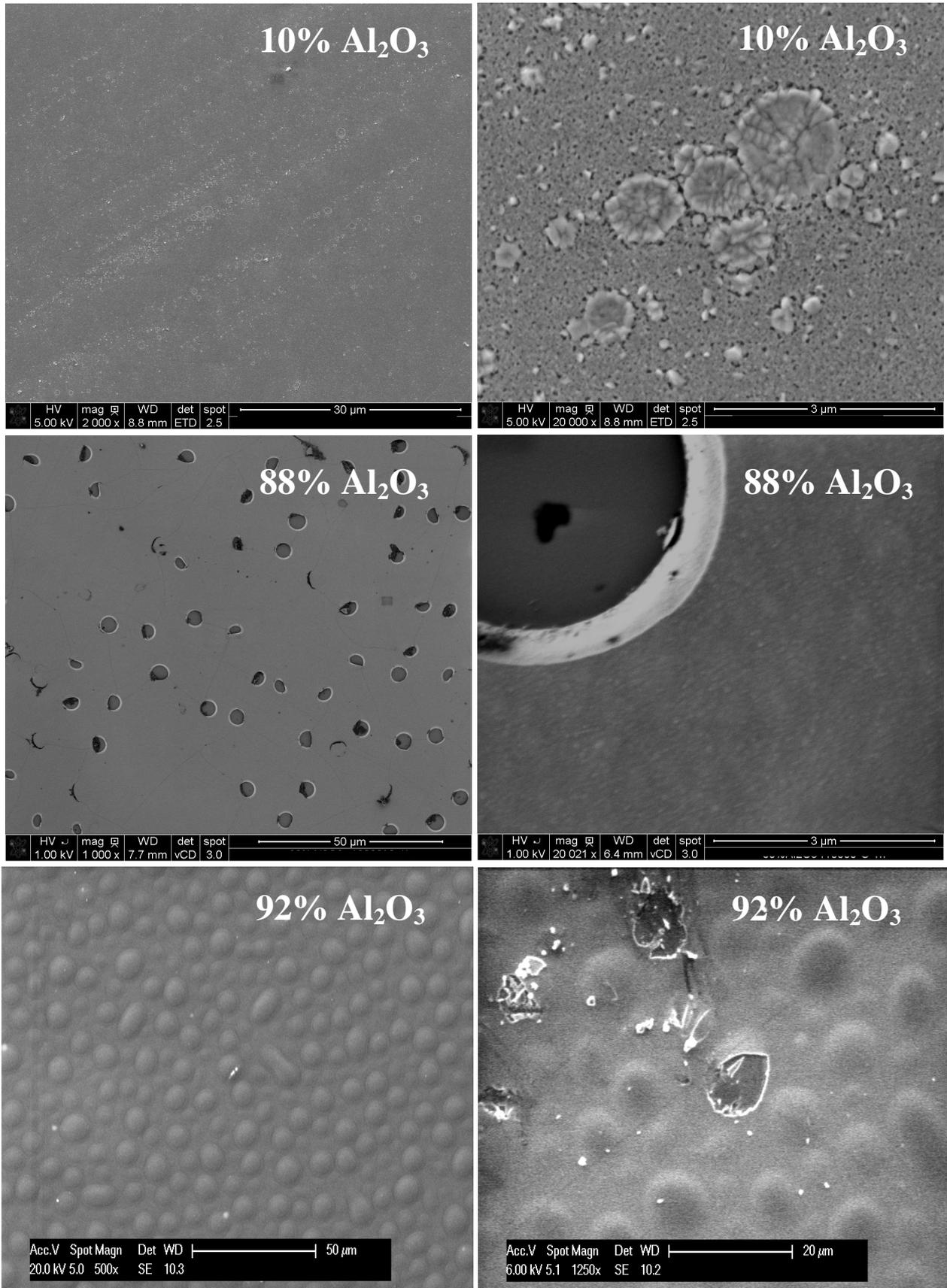
L'objectif de cette étude est de montrer l'effet de la composition des couches après traitement thermique. Nous comparons ainsi les propriétés des couches mixtes alumine-yttrium dopées erbium déposées par MOCVD. Pour ce faire, trois échantillons réalisés dans les différentes conditions d'élaboration ont subi un traitement thermique sous air pendant une heure à 1000°C. Le tableau V-1 résume l'ensemble des échantillons réalisés et montre la relation entre les différentes conditions d'élaboration et les taux d'alumine et d'erbium dans les couches. Ces couches ont été caractérisées après traitement thermique par MEB-FEG, DRX, MET, mesures de fluorescence et de durée de vie du niveau métastable  $^4I_{13/2}$ .

Echantillon	Conditions de dépôt	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% at. Er
1	RH 25% sans UV	10	0,75
2	RH 93% avec UV	88	0,21
3	RH 93% avec UV	92	0,14

**Tableau V-1** : Echantillons élaborés avec les différentes conditions d'élaboration

### V-IV.1 Morphologie

La morphologie des couches a été observée au microscope électronique à balayage MEB-FEG (Figure V. 14). L'analyse de la couche contenant 10% d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, déposée sous une faible humidité de l'air et avec l'assistance UV, montre une surface lisse avec des nanoporosités. Nous observons que la couche présente quelques rosaces de cristallisation de diamètre allant de 0.1 à 3 µm. Tandis que pour la couche contenant 88% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, déposée sous une forte humidité de l'air et avec l'assistance UV, nous observons à la surface des capsules décollées avec des diamètres qui varient entre 2 et 4 µm. Cette couche présente une surface lisse avec des petites granulosités. Pour la couche contenant 92% d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, déposée sous une forte humidité de l'air avec assistance UV, à la surface nous observons des cloques avec des tailles de 1 à 5 µm. A quelque endroit sur la couche nous avons observé des cloques trouées. Ces cloques correspondent au même phénomène que celui observé sur l'échantillon à 88%. La décomposition des résidus organiques produit du gaz qui est emprisonné sous la couche. Après traitement thermique, la couche à 88% d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a cassé sous forme de capsules alors que celle à 92% d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a résisté.



**Figure. V.14-** Micrographies MEB-FEG des couches Er : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, après traitement thermique à 1000°C pendant 1heure pour les différents teneurs d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 10, 88 et 92%.

## V-V.2 Changements structuraux et cristallisation

Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet du taux d'alumine dans les couches mixtes  $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  sur les propriétés structurales des dépôts après traitement thermique. Les diagrammes de diffraction correspondant à ces couches sont présentés sur la figure V-15. L'analyse par DRX de l'échantillon à 10% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , déposé sous une faible humidité de l'air et sans l'assistance UV, a permis de montrer la coexistence de deux phases cristallographiques cubique et monoclinique de l' $\text{Y}_2\text{O}_3$  après le traitement thermique, ce qui corrèle le changement de la morphologie observé en MEB-FEG. Nous avons également étudié les couches déposées sous une forte humidité de l'air et avec l'assistance UV. Un changement de microstructure est observé pour la couche à 88% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Comme nous pouvons le voir sur la figure V-15, pour cette couche, nous voyons que le pic de diffraction (402) caractéristique de la phase YAG, commence à apparaître au sein de la matrice amorphe. Pour la couche contenant 92 % d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , seule la phase YAG est mise en évidence sur le diffractogramme, aucune phase parasite n'est observée. Nous observons une bonne concordance entre la composition des trois couches et les phases prévues par le diagramme des phases.

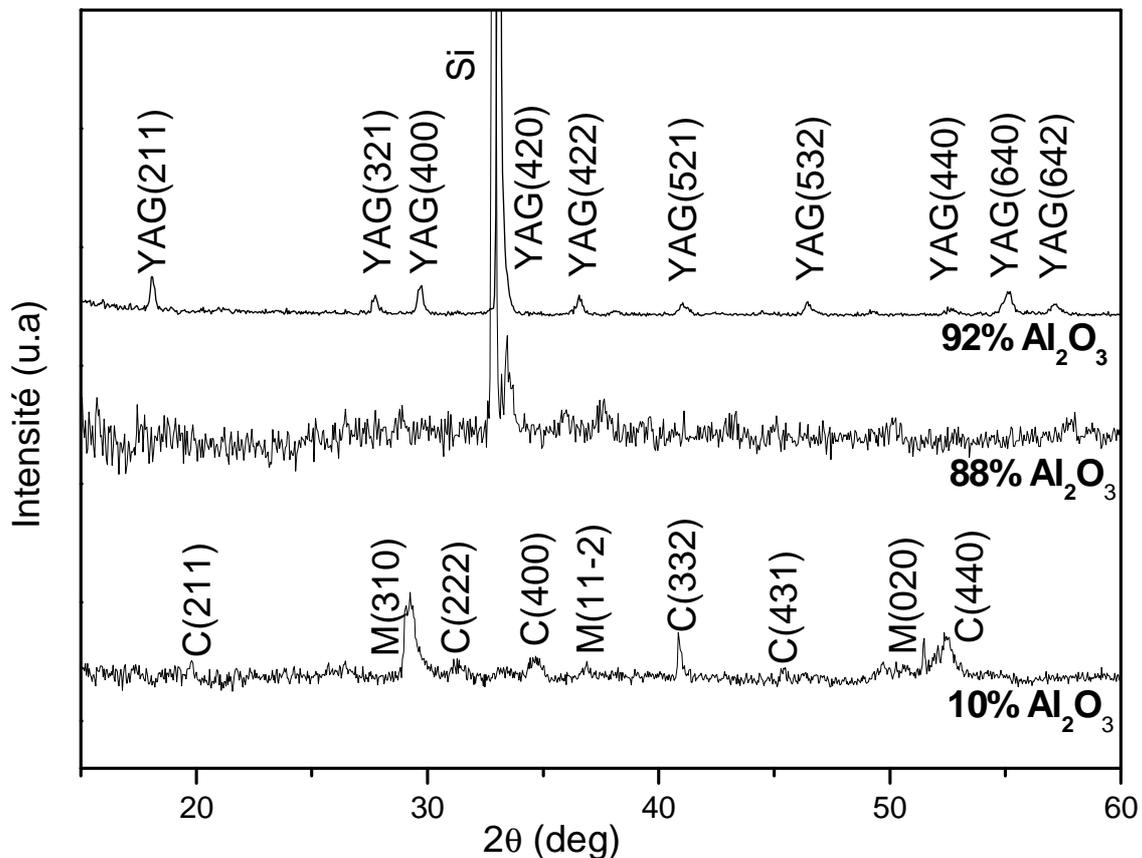
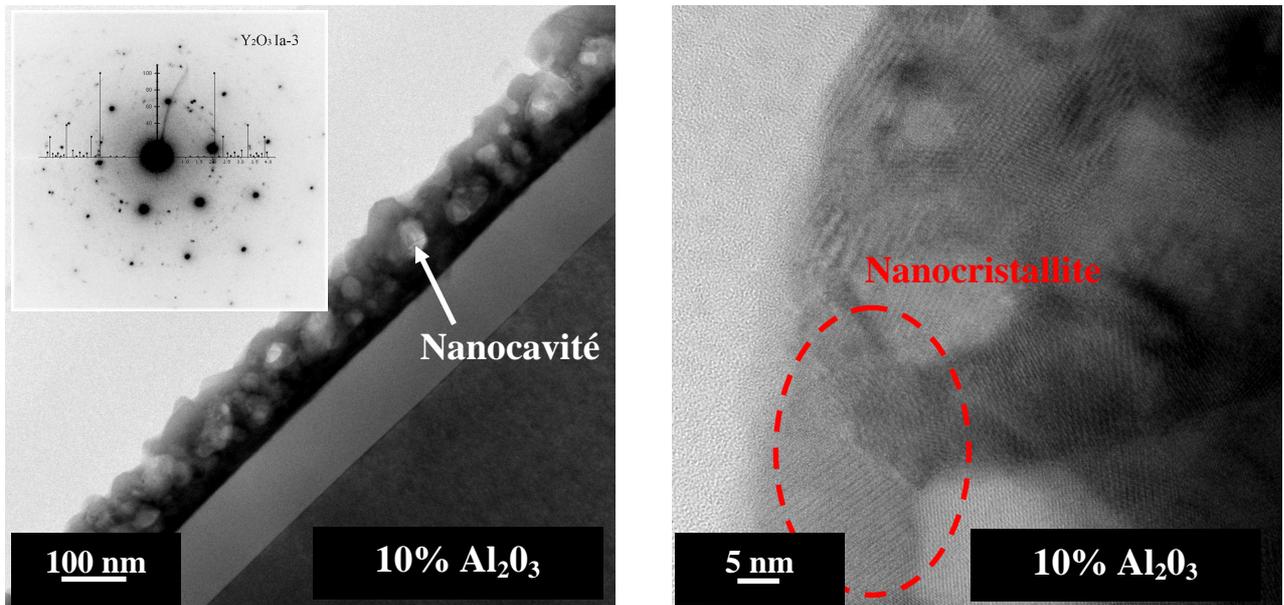


Figure V-15. Diagramme de rayons X des échantillons à 10, 88 et 92%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  recuits 1 heure à  $1000^\circ\text{C}$  sous air.

L'étude par microscopie électronique en transmission a été réalisée pour déterminer la caractérisation structurale et la cristallisation des couches  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  dopée erbium après traitement thermique à  $1000^\circ\text{C}$ .

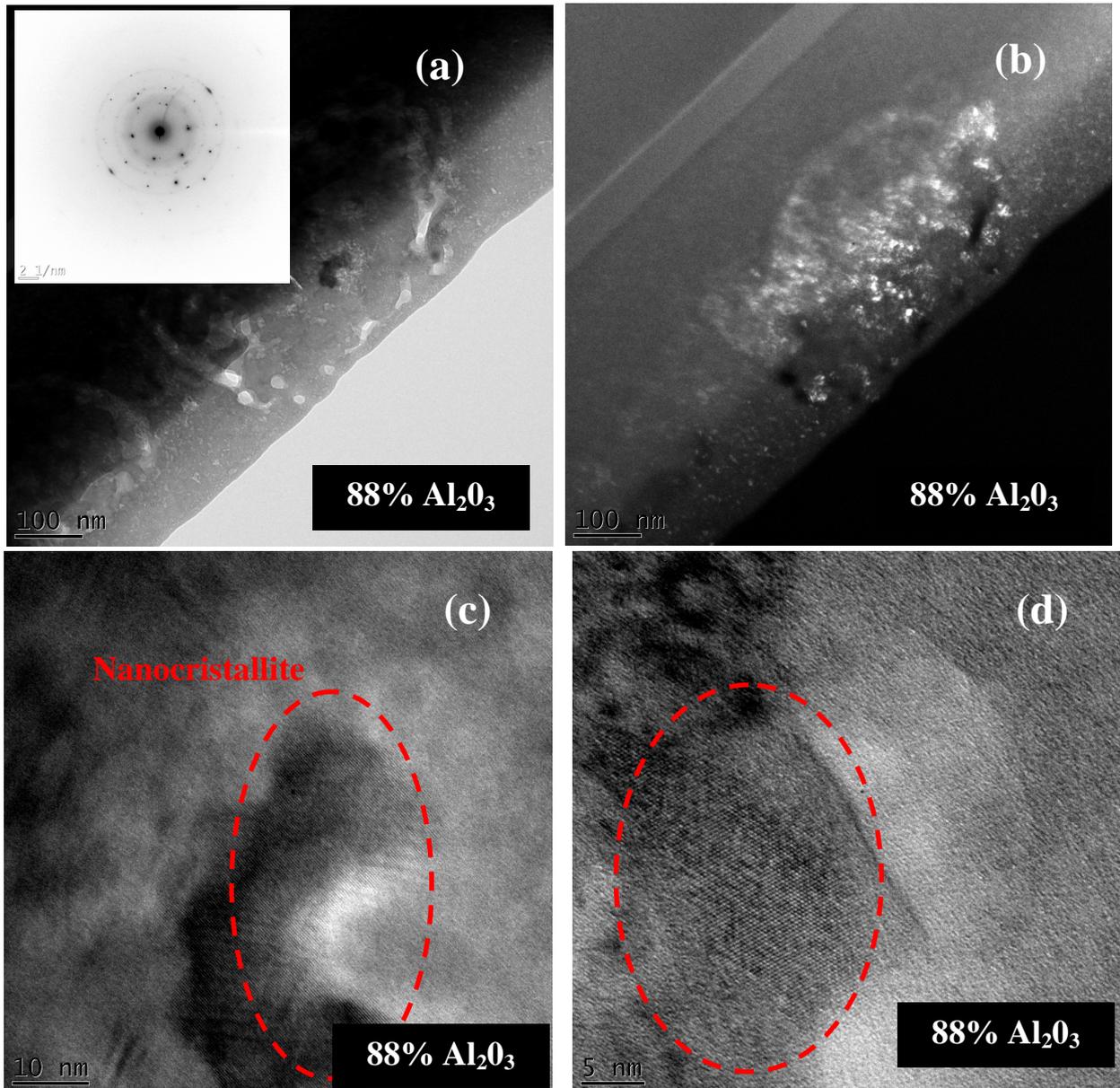
La figure V-16 montre les images en champ clair obtenue par MET et le cliché de diffraction électronique associé correspondant à la couche déposée sous une faible humidité de l'air et sans l'assistance UV et à 10% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Après traitement thermique, des cristallites d'un diamètre allant de 40 à 50 nm sont observés. La couche présente également des cavités avec un diamètre de 50 nm. Le cliché de diffraction électronique correspondant montre les réflexions dues à la phase Ia-3 cubique de l'yttria.



**Figure V-16-** Images MET en champ clair et cliché de diffraction électronique associé de la couche à 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , déposée sous une faible humidité de l'air et sans l'assistance UV et traitée à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 1 heure.

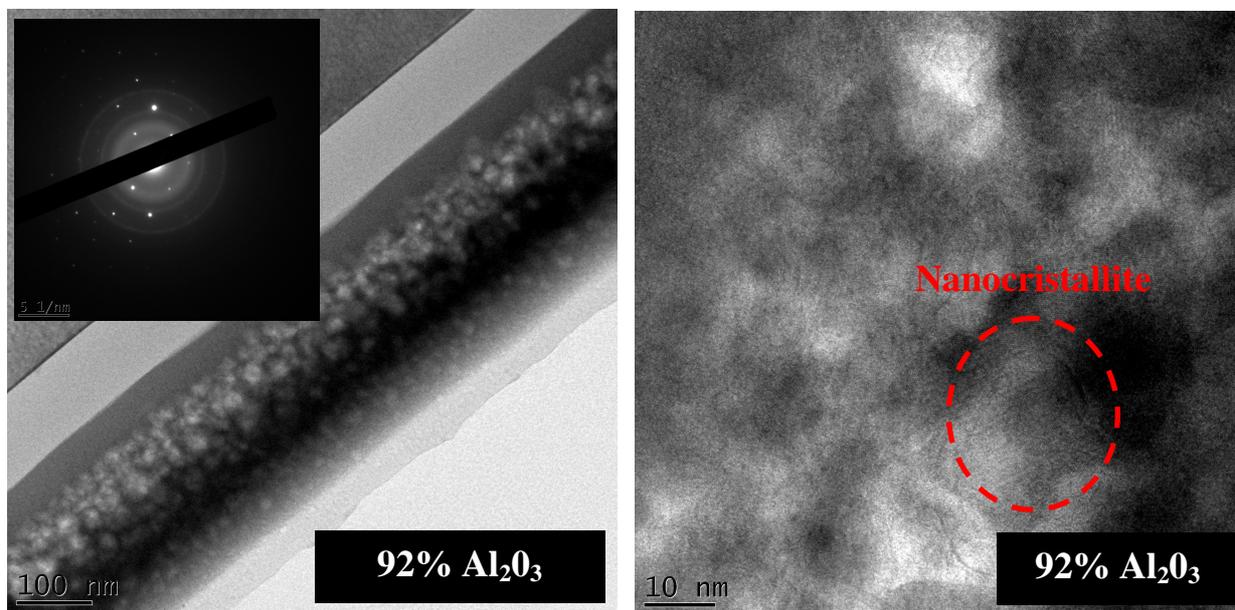
Les caractéristiques générales de la couche contenant 88% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , élaborées sous une forte humidité de l'air vecteur et avec l'assistance UV, sont représentées sur la figure V-17. L'image en champ clair (Figure V-17.a) est obtenue dans le cas où le diaphragme objectif est centré sur le faisceau transmis. Le contraste d'amplitude ou de diffusion concerne les échantillons amorphes, pour lesquels les électrons sont transmis ou diffusés inélastiquement (pas de diffraction). Dans ce cas le contraste, amplifié par le diaphragme objectif, dépend de la densité électronique locale et de l'épaisseur de l'échantillon. L'image en champ clair de l'échantillon à 88% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  montre la présence de zones sombres dans le film qui correspondent à des zones cristallisées. Le diaphragme peut également être centré sur un faisceau diffracté par l'échantillon. Dans ce cas nous obtenons alors une image en champ sombre (Figure V-17.b) et les nanocrystallites apparaissent en clair. Des images hautes

résolution (Figure V-17.c et d) ont permis de mettre en évidence des plans interréticulaires dans la phase amorphe. Les cristallites formées dans la matrice amorphe présentent des petites tailles à l'ordre de 50 nm. Le diagramme de diffraction électronique réalisé à l'interface Si-film (figure V-17.a) montre la présence des anneaux et de quelques taches correspondant à des cristallites dans la matrice amorphe. Cependant, la phase amorphe et les petites tailles des cristallites gênent l'indexation de la phase cristallisée.



**Figure V-17.** Images MET en (a) champ clair, (b) champ sombre, (c) et (d) clichés haute résolution et diagramme de diffraction électronique associé de la couche à 88%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , déposée sous une humidité élevée de l'air et avec l'assistance UV et traitée à 1000°C pendant 1 heure.

La figure V-18 montre les images en champ clair de la couche à 92% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , déposée sous une forte humidité de l'air et avec l'assistance UV. La couche traitée apparaît cristallisée avec des cristallites d'un diamètre allant de 40 à 50 nm. Sur le cliché de diffraction électronique correspondant nous observons des anneaux plus au moins marqués qui sont indexés dans la phase YAG.



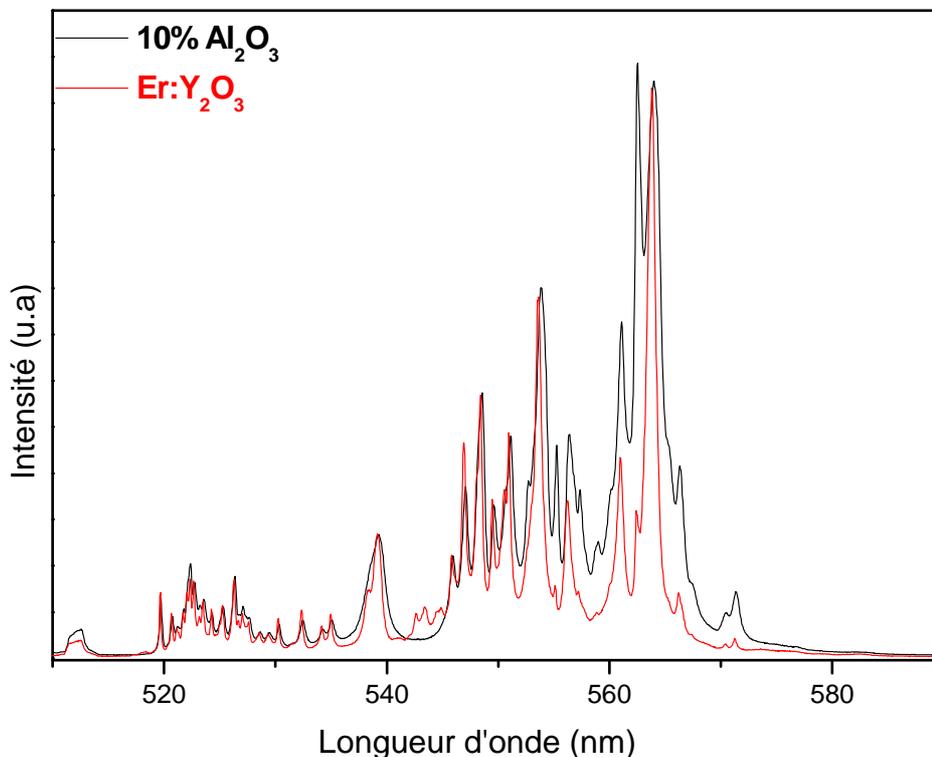
**Figure V-18.** Images MET en champ clair et cliché de diffraction électronique associé de la couche à 92%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , déposée sous une humidité élevée de l'air et avec l'assistance UV et traitée à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 1 heure.

### V-V.3 Fluorescence visible de l'erbium

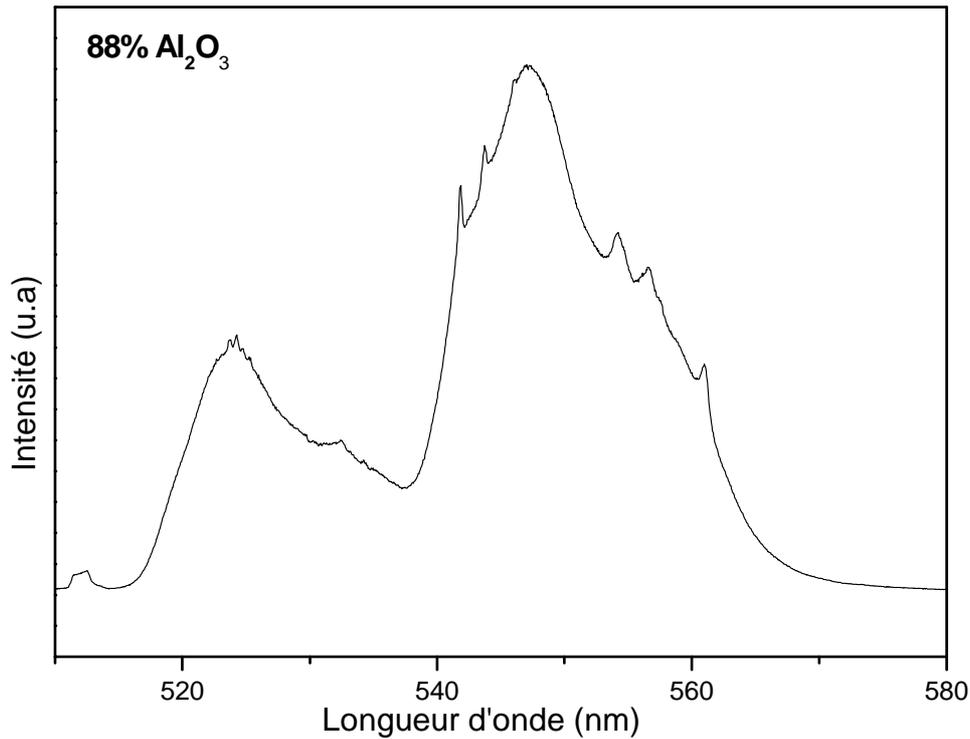
La fluorescence de l'erbium présent dans les couches, dans le domaine du visible a été observée au moyen d'un appareillage de spectroscopie Raman précédemment décrit. Les échantillons avant traitement thermique, ne présentent pas de fluorescence bien définie, on observe de larges bandes attribuées à la contamination organique et au caractère amorphe des couches. Le seuil de détection de la spectroscopie infrarouge au niveau de la contamination organique n'est pas assez bas. En effet, même si les échantillons apparaissent exempts de cette contamination, ils ne fluorescent pas. Le peu de résidu organique a un effet de piège en désexcitant les atomes d'erbium. Un recuit à  $1000^\circ\text{C}$  pendant une heure a été effectué pour observer la fluorescence des échantillons. Après traitement thermique, on observe un important effet des conditions de dépôt (humidité de l'air vecteur et l'assistance UV) sur la fluorescence des couches déposées. Sur la figure V-19 nous comparons les spectres de fluorescences de couches  $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$  et celle de  $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  contenant 10% d'alumine, les deux couches ont été déposées sous une faible humidité de l'air vecteur et sans l'assistance

UV et recuites à 1000°C pendant 1 heure. Le traitement thermique a permis d'améliorer la cristallisation de la phase  $Y_2O_3$  de la couche mixte à 10% d' $Al_2O_3$ . Sur les bandes de luminescence cela se traduit par une diminution de leur largeur à mi-hauteur conduisant à des raies très fines caractéristiques de matrices cristallines.

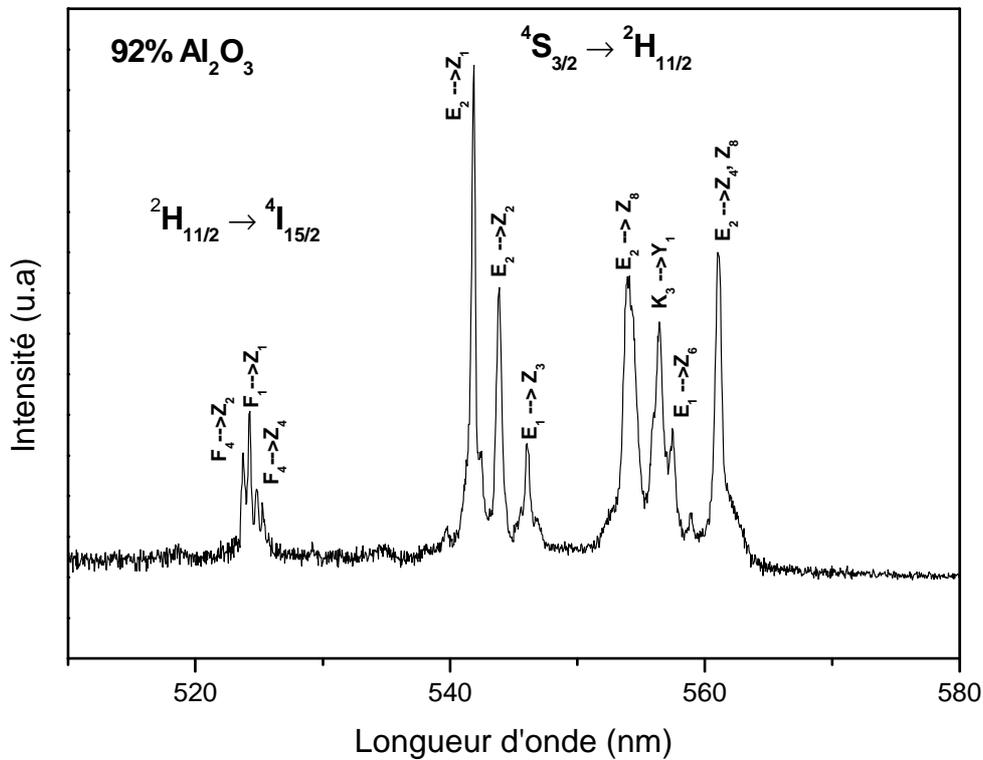
Pour les couches élaborées sous une forte humidité de l'air vecteur et avec l'assistance UV, nous avons vu, d'après les analyses MEB-FEG, DRX et MET (Paragraphe V-IV.1 et V-IV.2) un effet important de l'humidité de l'air et l'assistance UV lors de dépôt sur la composition et les changements structuraux des couches après recuit. La figure V-20 présente le spectre de la luminescence de l'échantillon à 88% d' $Al_2O_3$ . Le spectre est composé de deux bandes larges et des raies étroites. Ce spectre résulte de deux types de fluorescences, la première est liée à la fluorescence de l'erbium dans la matrice amorphe d' $Al_2O_3$  et la deuxième est liée à l'erbium dans la phase YAG cristallisée. Ceci est parfaitement corrélé aux résultats des études de MEB-FEG, DRX et MET. La Figure V.21 présente le spectre de fluorescence de la couche contenant 92% d' $Al_2O_3$ , déposée sous une forte humidité de l'air vecteur avec assistance UV. Après un traitement thermique à 1000°C, une fluorescence apparaît qui est liée à l'erbium dans la phase YAG. Considérer les niveaux de  $Er^{3+}$  dans cette phase, nous permet d'indexer les transitions vertes, à savoir  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  et  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$  [15].



**Figure V-19.** Comparaison de spectres fluorescences de couches minces du système à 10%  $Al_2O_3$  et  $Er:Y_2O_3$ , déposées sous une faible humidité de l'air sans assistance UV et après un traitement thermique à 1000°C pendant 1 heure.



**Figure V-20.** Fluorescence visible de  $\text{Er}^{3+}$  dans la couche contenant 88%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , déposée sous une forte humidité de l'air avec assistance UV, après un traitement thermique à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 1 heure. Le spectre a été enregistré en utilisant une longueur d'onde de 488 nm et une puissance incidente de 80 mW.

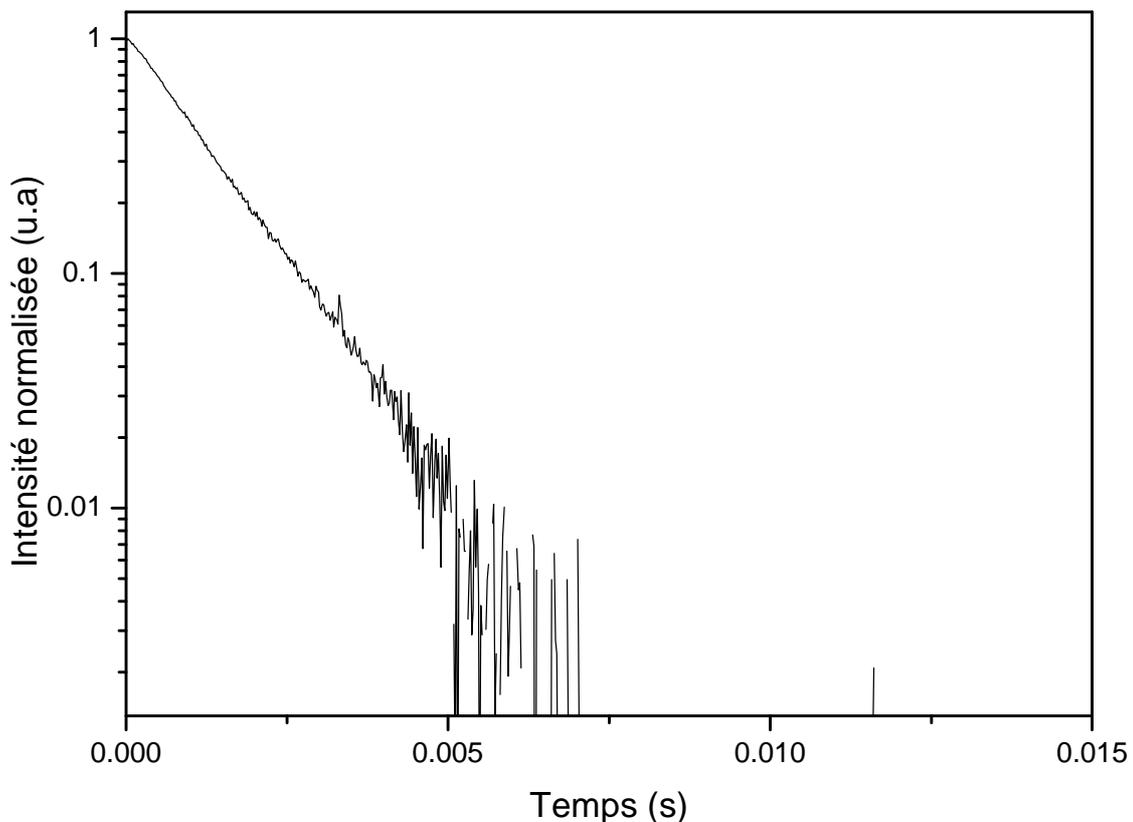


**Figure V-21.** Fluorescence visible de  $\text{Er}^{3+}$  dans la couche contenant 92%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , déposée sous une forte humidité de l'air avec assistance UV, après un traitement thermique à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 1 heure. Le spectre a été enregistré en utilisant une longueur d'onde de 488 nm et une puissance incidente de 80 mW. Les transitions entre niveaux Stark sont indexées à partir de la notion utilisée par F. Cornacchia et al. [15].

#### V-IV.4 Luminescence infrarouge et durée de vie

Ces expériences ont consisté à enregistrer la courbe de déclin de la fluorescence du niveau métastable  $^4I_{13/2}$  de l'erbium. Elles ont été réalisées sur un banc de mesure du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML) de l'université Claude Bernard de Lyon. La longueur d'onde de pompe est accordable autour de 1480 nm. En pompant dans ce domaine, on peuple directement le niveau  $^4I_{13/2}$  sur le plus haut sous-niveau Stark. Ce dernier va alors se désexciter soit par une transition radiative ( $\approx 6500 \text{ cm}^{-1}$ ) vers le niveau fondamental  $^4I_{15/2}$ , soit par une désexcitation non radiative. L'utilisation d'un laser pulsé et l'observation de l'intensité émise autour de 1,54  $\mu\text{m}$  (désexcitation du niveau  $^4I_{13/2}$  vers le fondamental) entre chaque pulse du laser, nous donne accès à la durée de vie de ce niveau.

La figure V-22 présente le déclin de photoluminescence de la couche contenant 88%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , déposée sous une forte humidité de l'air avec assistance UV, après un recuit à 1000°C pendant 1heure. Dans ces conditions nous mesurons une durée de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  de 1100  $\mu\text{s}$ .



**Figure V-22.** Déclin de fluorescence du niveau  $^4I_{13/2}$  de  $\text{Er}^{3+}$  de l'échantillon contenant 88%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  déposé sous une forte humidité de l'air avec assistance UV et recuit pendant 1h à 1000°C. Intensité normalisée ( $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$ ).

Dans la littérature, les études sur la transition  ${}^4I_{13/2}$ - ${}^4I_{15/2}$  dans le grenat  $Y_3Al_5O_{12}$  dopée erbium sont rares. Seules quelques études ont été signalées à ce jour sur les propriétés spectroscopiques de l'Er:YAG pour les applications de laser et de semi-conducteurs [9-10] avec un taux d'erbium élevé qui dépasse 50% atomique. Néanmoins le taux élevé d'erbium a un effet néfaste sur les applications envisagées pour une émission autour de  $1,54 \mu\text{m}$  [10-11]. Payne et Echom ont montré que pour la transition  ${}^4I_{13/2}$ - ${}^4I_{15/2}$  dans l'Er :YAG il faut garder un faible taux d'erbium (au moins 1% atomique) afin de minimiser les pertes par ré-absorption et réduire les pertes par up-conversion [12-13]. En 2009, Hömmerich et al ont mesuré une durée de vie de 5.9 ms de la transition  ${}^4I_{13/2}$  -  ${}^4I_{15/4}$  pour un polycristallin Er :YAG dopé de 0.5 atomique d'erbium. En 2008, Eichhom et al ont trouvé pour le même matériau une durée de vie de 7,64 ms pour une mesure réalisée à 300 K [14]. Dans notre étude, nous mesurons une durée de vie de 1.1 ms pour la transition  ${}^4I_{13/2}$ -  ${}^4I_{15/2}$  de la couche Er :YAG avec 1.2 atomique d'erbium. Cette couche a été déposée sous une forte humidité de l'air vecteur et avec l'assistance UV et elle a subi un traitement thermique de  $1000^\circ\text{C}$  pendant 1 heure.

L'élaboration sous une forte humidité de l'air vecteur et avec l'assistance UV nous a permis d'éliminer les contaminations organiques et hydroxyle des couches déposées. Ainsi l'élimination de ces contaminations évite les processus de désexcitations non radiatives qui dépeuplent le niveau et limitent la durée de vie. L'élaboration dans ces conditions induit des modifications importantes sur les propriétés structurales des couches. Les propriétés structurales obtenues permettent d'éviter les défauts de la matrice qui limitent aussi la durée de vie. La concentration en erbium a aussi un rôle dans la durée de vie. Les conditions optimales de l'hygrométrie de l'air vecteur et l'assistance UV (RH 93% avec UV) permettent l'élaboration des couches aluminium-yttrium avec un faible taux d'erbium ce qui nous a permis de minimiser les pertes par ré-absorption et Up-conversion. En effet, la proximité des ions erbium au sein de la matrice fait qu'ils peuvent se transmettre leur état électronique, ainsi la probabilité qu'un état excité subisse une désexcitation non radiative augmente, il y aura donc piégeage des états excités.

## V- Conclusion

L'obtention de couches optiquement actives en terme d'amplification optique passe par l'élaboration à basse température et l'élimination de la contamination organique. Pour ce faire, nous avons développé une technique d'élaboration MOCVD assistée UV en utilisant comme gaz vecteur de l'air ré-humidifié et nous avons également élaborés des couches mixtes alumine-yttria dopées erbium. Comme pour les couches pures les résultats obtenus montrent une influence de l'humidité de l'air et de l'assistance UV sur les caractéristiques des couches mixte. En utilisant une humidité élevée de l'air vecteur et l'assistance UV, nous observons une modification sur la composition des couches. Dans ces conditions d'élaboration, les couches composites déposées sont plus riches en alumine et nous observons aussi une augmentation de l'indice de réfraction. L'étude spectroscopique infrarouge des couches montre l'élimination des contaminations organiques et hydroxyles avec l'augmentation de l'humidité de l'air et l'assistance UV.

La microstructure des couches  $Y_2O_3-Al_2O_3$  a été étudiée pour trois compositions en fonction des conditions de dépôt. Les phases  $Y_2O_3$  cubique et monoclinique ont été obtenue pour la couche contenant 10% d' $Al_2O_3$  déposée avec une faible humidité de l'air vecteur et sans l'assistance UV avec une taille de cristallites de 40 à 50 nm. La phase YAG est obtenue pour les couches contenant 88 et 92% d' $Al_2O_3$  déposées sous une humidité élevée de l'air et avec l'assistance UV sous forme de cristallite d'une taille d'environ 50 nm. Enfin pour la couche à 88% d' $Al_2O_3$  après un recuit à 1000°C pendant 1 heure, le spectre de luminescence de l'ion  $Er^{3+}$  présente une bande large avec des pics fins de fluorescences qui révèlent que nous avons élaboré, dans ces conditions, des couches composite nanocristallite de YAG et alumine amorphe. La durée de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  de l'erbium mesurée pour cette couche dans l'infrarouge est 1100  $\mu s$ . Ces couches sont donc adaptées à l'application envisagée.

## V- Bibliographies

- [1] W. J. Miniscalco, Optical and electronic properties of rare earth ions in glasses in rare earth fibre lasers and amplifiers, M. J. Digonnet Ed (1993).
- [2] E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie, Phase diagrams for ceramist-1969 supplement, M. K. Reser, Editor (1969).
- [3] M. A. Gilleo, Ferromagnetic Materials, ed. Wolhfarth, vol. 2, chap. I (1980).
- [4] J. L. Deschanvres, Elaboration par pyrolyse d'un aérosol et caractérisation de couches minces transparentes de ferrites magnétiques pour des dispositifs magnéto-optiques et des composants hyperfréquences, Thèse INPG (1990).
- [5] C. P. Khattak, F. F. Y. Wang, Perovskites and Garnets, in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol.3 Non-metallic compounds-I chap. 29 p586 Ed. K. A. Gschneider-L. Eyring (1979).
- [6] T. H. Hoekstra, P.V. Lambeck, H. Albers, Th. J. A. Pompa Electronics Letters 29 [7] (1993) p581-583.
- [8] G. N. Van den Hoven, Erbium-doped photonic materials based on silicon, Thesis Universiteit Utrecht (1996).
- [9] M. Sekita, H. Haneda, S. Shirasaki, J. Appl. Phys. 69 (1991) 3709.-17
- [10] J.B. Gruber, A.S. Nijjar, D.K. Sardar, R.M. Yow, C.C. Russell III, T.H. Allik, B. Zandi, J. Appl. Phys. 97 (2005).
- [11] D. Sardar, C.C. Russell, J.B. Gruber, T. Allik, J. Appl. Phys. 97 (2005).
- [12] S.A. Payne, L.L. Chase, K.K. Smith, W.L. Kway, W.F. Krupke, IEEE J. Quant. Electron. 28 (1992) 2619.
- [13] M. Eichhorn, S.T. Fredrich Thornton, E. Heumann, G. Huber, Appl. Phys. B 91 (2008) 249.
- [14] M. eichhorn, S.T. fredrich-thornton, E. Heumann, G. Huber, Appl. Phys. B 91, 249–256 (2008).
- [15] F. Cornacchia, M. Alshourbagy, A. Toncelli, M. Tonelli, H. Ogino, A. Yoshikawa, T. Fukuda, J. Cryst. Growth 275 (2005) 534–540.

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

les travaux de recherche faisant l'objet du présent mémoire ont pour but l'étude de l'effet de l'humidité de l'air vecteur ainsi que de l'assistance UV sur l'élaboration à basse température par aérosol MOCVD de couches minces fluorescentes.

Au vu des propriétés requises pour un milieu actif donnant lieu aux matériaux luminescents, deux matrices hôtes ont été retenues pour cette étude : les oxydes d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et d'yttrium ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Afin d'émettre à  $1.54 \mu\text{m}$  ces matrices ont été dopées à l'erbium. La technique d'élaboration choisie pour synthétiser ces matériaux est le procédé de dépôt chimique en phase vapeur utilisant des précurseurs organométalliques à partir d'une source liquide sous forme d'aérosol (MO-CVD assisté aérosol) en vue d'obtenir des couches formées de nanograins, nous avons cherché à améliorer la qualité des dépôts réalisés à une température inférieure à  $500^\circ\text{C}$ . Pour cela nous avons étudié l'effet de l'humidité de l'air vecteur ainsi que l'apport de l'assistance de la réaction de dépôt par illumination UV sur les propriétés des couches élaborées. Une étude approfondi a été réalisée sur l'effet des conditions de dépôts (température de dépôt, assistance UV et l'hygrométrie du gaz vecteur) sur les caractéristiques des couches minces élaborées (vitesse de croissance des couches et compositions des dépôts), ainsi que sur leurs propriétés physico-chimique (cristallinité, indice de réfraction, propriétés spectroscopiques). Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence l'apport de l'assistance UV, de l'humidité du gaz vecteur et de leurs effets couplés sur les propriétés physico-chimiques.

L'étude des couches d'yttria dopée erbium a montré que les conditions optimales d'élaboration à basse température sont obtenues par dépôt sous l'air à forte humidité et avec l'assistance UV. Dans ces conditions, les couches déposées présentent une faible vitesse de croissance, une faible contamination organique et une bonne cristallinité dans la phase cubique de l'yttria. Les spectres de fluorescence visible exhibent un très grand nombre de raies fines. Plusieurs phénomènes d'Up-conversion ont été mis en évidence. Une étude comparative des propriétés optiques en fonction de la vitesse de croissance a montré une amélioration des propriétés des couches élaborées quand la vitesse diminue. Une durée de vie de  $250 \mu\text{s}$  a été mesurée dans le visible pour le niveau métastable de l'erbium ( $^4\text{I}_{13/2}$ ) dans ces conditions d'élaboration. Le traitement thermique a permis d'améliorer les propriétés

structurales, spectroscopiques et optiques des couches déposées avec des propriétés intéressantes des couches élaborées sous une forte humidité de l'air vecteur et avec assistance UV. Dans ces conditions optimales, le traitement thermique à 800°C a permis de porter la durée de vie de l'erbium dans l'infrarouge à 2500  $\mu$ s alors que cette durée ne dépasse pas 1200  $\mu$ s pour l'échantillon élaboré sous l'air à faible humidité et sans l'assistance UV après recuit post-dépôt à 1000°C.

L'étude relative aux dépôts d'alumine par MOCVD a montré que la vitesse de croissance des couches déposées sous une forte humidité de l'air vecteur et avec l'assistance UV est élevée. Ces couches sont amorphes, quelles que soient les conditions d'élaboration et de recuit thermique post-dépôt jusqu'à 1000°C. Le spectre de fluorescence visible de l'erbium dans ce matériau est constitué de bandes très larges, caractéristiques d'un environnement désordonné de la terre rare. Pour une température de traitement thermique de 800°C, la couche déposée sous air à humidité élevée et avec l'assistance UV, présente une fluorescence plus intense que celle déposée sous air à faible humidité et sans assistance UV après recuit à 1000°C. La mesure de la durée de vie a été effectuée sur des échantillons très faiblement concentrés en terres rares. Leur fluorescence trop peu intense n'a pas permis d'obtenir des résultats probants. Ces couches, se caractérisent par grande stabilité thermique et une absence complète d'impuretés demeurent amorphe après traitement thermique. Des durées de vie de l'erbium intéressantes conjuguées à des larges bandes de gain sont ainsi envisageables.

L'incorporation de l'alumine dans l'yttria a permis de retarder la cristallisation de cette dernière. Pour la couche déposée sous l'air à forte humidité et avec l'assistance UV, nous observons des raies étroites de fluorescence dans les bandes larges. Ce type de spectre d'émission est caractéristique de l'erbium se trouvant dans un environnement d'yttria cristallisée dans une matrice amorphe d'alumine. Ceci est parfaitement corrélé aux résultats des études de diffraction X et MET. Ces conditions devraient permettre de préparer des dépôts prometteurs. L'élaboration des couches mixtes alumine-yttria dopée erbium a confirmé l'intérêt de travailler une forte humidité de l'air et sous assistance UV pour diminuer les contaminations organique et hydrogène. De plus avec une couche contenant 88% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  nous avons obtenu après recuit thermique à 1000°C pendant une heure un film formé de nanocristallite de YAG d'une taille de 50 nm déposé dans une matrice amorphe d'alumine qui présente une durée de vie du niveau  $^4\text{I}_{13/2}$  supérieures à 1 ms montrant l'intérêt potentiel de ces matériaux comme milieux amplificateur.

La première perspective de ce travail est de poursuivre l'étude de l'effet de l'assistance UV en étudiant l'activation en utilisant une lampe plus puissante. Cette lampe qui émet à 172 nm aura également l'avantage de générer de l'ozone in situ dans l'atmosphère de la réaction ce qui devrait augmenter l'effet d'élimination des résidus organique. La deuxième perspective est de poursuivre le travail sur les couches mixte en particulier cherchant à élaborer des couches avec des teneurs plus importantes en erbium

## ANNEXES

Annexe A - Echelle des teintes de Newton .....	- 155 -
Annexe B - Ellipsométrie .....	- 158 -
Annexe C- Microscopie Electronique à Balayage et microanalyse X .....	- 160 -
Annexe D - Spectroscopie Infrarouge .....	- 163 -
Annexe E – Luminescence visible .....	- 165 -

## Annexe A - Echelle des teintes de Newton

Une méthode simple d'estimation de l'épaisseur des couches d'oxydes transparents est l'observation des couleurs qu'elles prennent. Celles-ci résultent des interférences entre les rayons réfléchis à l'interface substrat/film et ceux réfléchis à l'interface film/air. Ces interférences produisent des extinctions en fonction du chemin optique  $d$  donné par la formule suivante :

$$d = 2.n.e.\cos(\alpha) \text{ avec } n : \text{indice de réfraction du film}$$

$e$  : épaisseur du film

$\alpha$  : angle d'incidence.

La teinte dominante est alors la complémentaire de la longueur d'onde éteinte. Sous incidence normale, ces couleurs ne dépendent que de l'épaisseur et de l'indice des lames minces. Par conséquent, cette méthode d'estimation des épaisseurs nécessite une connaissance approximative de l'indice de réfraction du film à mesurer. Cette détermination des couleurs et donc des épaisseurs, peut être faite en cours de dépôt. Elle constitue la seule méthode de caractérisation in-situ dont on dispose.

Le Tableau 1 donne l'échelle des teintes de Newton, observées en incidence normale, en fonction de l'épaisseur des couches de SiO<sub>2</sub> élaborées par oxydation thermique du substrat de silicium. Lorsque l'indice de réfraction de la couche déposée n'est pas celui de la silice, il est nécessaire de corriger les épaisseurs portées sur l'abaque en utilisant la relation :

$$d = d_0.n_0/n$$

avec

$d_0$  : épaisseur lue sur l'abaque en fonction de la teinte de la couche,

$n_0$  : indice de réfraction de SiO<sub>2</sub>, vaut 1.48 pour  $d < 120$  nm  
1.46 pour  $350 \text{ nm} < d < 680$  nm

1.47 pour  $d > 800$  nm,

$n$  : indice de réfraction de la couche.

La précision de cette méthode est liée à celle avec laquelle est connu l'indice de réfraction. Cependant, le point essentiel est la détermination de la couleur du film à mesurer. Elle est facilitée par une réflectivité importante à la fois à l'interface substrat/film et à l'interface film/air. Pour cela, les différences d'indices  $n_{\text{substrat}}-n_{\text{film}}$  et  $n_{\text{film}}-n_{\text{air}}$  doivent être suffisamment élevées. Cette condition est généralement satisfaite pour l'interface film/air. Dans le cas de la seconde, un substrat de silicium constitue un cas idéal. La précision est également fonction de l'épaisseur. Elle est assez bonne pour des épaisseurs comprises entre

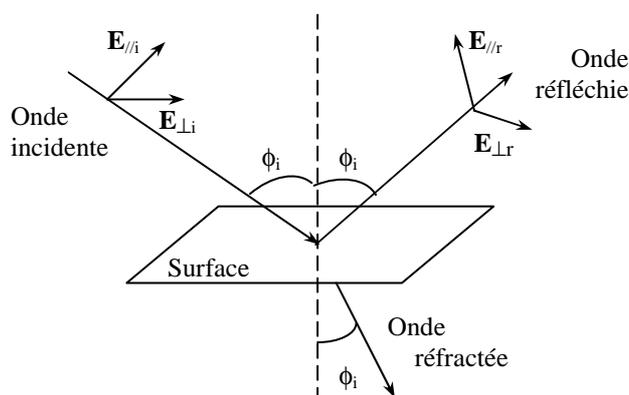
100 et 300 nm, là où les couleurs sont facilement discernables. Mais à mesure que l'épaisseur augmente, elles deviennent de moins en moins reconnaissables parce qu'il y a extinction simultanée de plusieurs longueurs d'onde, en différents points du spectre. Au-delà du troisième ordre, on ne distingue plus que des alternances de rose et de vert, et la précision n'est plus que de 50 nm. Après le dixième ordre, il n'y a plus de couleur perceptible.

ordre	Couleur	Epaisseur (nm)	ordre	Couleur	Epaisseur (nm)
I	tan (brun-roux)	50	V	bleu grisâtre.	680
	brun	70		bleu-vert à vert émeraude	720
II	violet	100		jaunâtre	770
	bleu roi	120		orange	800
	bleu clair	150		saumon	820
	métallique à jaune paille	170	rouge-violet clair et mat	850	
	doré	200	VI	violet	860
	or + jaune orangé	220		bleu-violet	870
	orange à melon	250		bleu	890
	fuchsia	270		bleu-vert	920
III	bleu à bleu-violet	300		jaune-vert mat	950
	bleu azur	310		jaune à jaunâtre	970
	bleu à bleu-vert	320		orange	990
	vert clair	340		rose incarnat	1000
	vert à jaune-vert	350	VII	violet-rouge	1020
	jaune-vert	360		rouge-violet	1050
	vert-jaune	370		violet	1060
	jaune citron	390		bleu-violet	1070
	orange clair	410		vert	1100
	rose vif	420		jaune-vert	1110
violet-rouge	440	vert		1120	
rouge-violet	460	VIII		violet	1180
IV	violet éclatant		470	rouge-violet	1190
	bleu-violet		480	violet-rouge	1210
	bleu		490	rose chair à saumon	1240
	bleu-vert		500	orange	1250
	vert gazon		520	jaunâtre	1280
	jaune-vert		540	bleu ciel à vert-bleu	1320
	vert-jaune		560	orange	1400
	jaune à jaunâtre	570	IX	violet	1450
	orange clair	580		bleu-violet	1460
	rose chair	600		bleu	1500
V	violet-rouge	630		jaune-vert mat	1540

**Tableau 1** - Echelle des teintes de Newton, observées sous incidence normale, en fonction des épaisseurs des couches de SiO<sub>2</sub>/Si élaborées par oxydation thermique du silicium.

## Annexe B - Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse des surfaces fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. Son caractère non destructif et sa gamme étendue de mesure (mesure d'épaisseur depuis une fraction de couche mono-atomique jusqu'à quelques micromètres) constituent ses points forts.



**Figure 1** – Réflexion d'une onde électromagnétique sur une surface.

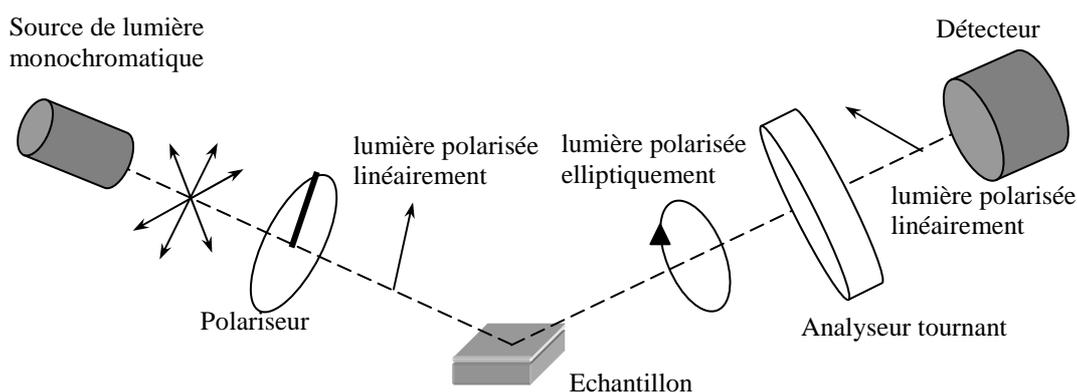
Considérons une onde plane arrivant sur une surface également plane (*cf.* **Figure 1**). Une partie de l'onde est transmise ou absorbée à travers la surface, l'autre est réfléchi par cette surface. Le champ électrique  $\mathbf{E}$  de l'onde incidente peut être décomposé suivant deux axes : l'un parallèle au plan d'incidence ( $E_{//}$ ), l'autre perpendiculaire ( $E_{\perp}$ ). La modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon peut être décrite par deux coefficients complexes agissant chacun sur une des composantes du champ, et tels que :

$$\mathbf{r}_{//} = E_{//r} / E_{//i} = r_{//} \cdot \exp(i\delta_{//}) \quad (\text{de même avec la composante perpendiculaire})$$

Les modules  $r_{//}$  et  $r_{\perp}$  représentent la modification apportée à l'amplitude de chacune des composantes, tandis que les phases  $\delta_{//}$  et  $\delta_{\perp}$  traduisent le retard introduit par la réflexion. En pratique, la quantité mesurée est le rapport  $\rho$  de ces deux coefficients qui s'exprime sous la forme suivante :

$$\rho = \mathbf{r}_{//} / \mathbf{r}_{\perp} = \tan\psi \cdot \exp(i\Delta) \quad \text{avec } \tan\psi = r_{//} / r_{\perp} \text{ et } \Delta = \delta_{//} - \delta_{\perp} \text{ la différence de marche introduite par la réflexion.}$$

Par ailleurs, les coefficients  $r_{//}$  et  $r_{\perp}$  peuvent être déduits de la continuité des composantes tangentielles des champs électrique et magnétique à l'interface. Ils ne dépendent alors que de l'angle d'incidence et des indices des milieux formant l'interface, lesquels varient avec la longueur d'onde. Une mesure de  $\rho$ , effectuée à un angle d'incidence et à une longueur d'onde donnés permettra le calcul de deux paramètres de l'échantillon. Ces paramètres peuvent être les indices  $n$  et  $k$  d'un substrat ou d'une couche d'épaisseur connue. Une autre possibilité consiste à déterminer l'indice  $n$  et l'épaisseur d'une couche connaissant son coefficient d'extinction  $k$  ou le supposant nul (matériaux parfaitement transparents). C'est cette dernière possibilité que nous avons exploitée. Pour l'étude d'échantillons plus complexes, constitués d'une superposition de plusieurs couches, il est nécessaire de multiplier les mesures à différentes longueurs d'ondes (la limite étant l'ellipsométrie spectroscopique) ou à différents angles d'incidence.



**Figure 2** – Schéma de l'ellipsomètre utilisé.

Les mesures effectuées aux cours de ces travaux ont été réalisées en utilisant un ellipsomètre Gaertner L116B à une longueur d'onde de 632.8 nm et à un angle d'incidence de 70°. Cet appareil est schématisé sur la **Figure 2**.

## **Annexe C- Microscopie Electronique à Balayage et microanalyse X**

### ***Microscopie Electronique à Balayage (MEB)***

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB, ou SEM en anglais pour *Scanning Electronic Microscope*) est un outil précieux pour la caractérisation de nos échantillons de part sa disponibilité et sa souplesse d'emploi. Il permet l'observation directe des couches et ainsi l'étude de leur morphologie. La seule préparation des échantillons consiste à les recouvrir de quelques nanomètres de carbone ou d'or. Nos échantillons étant des oxydes diélectriques, cette étape est indispensable à l'évacuation des charges électroniques.

L'observation des échantillons sur la tranche permet de mesurer leur épaisseur. Il est également aisé dans cette configuration de déterminer le mode de croissance des films (colonnaire, nodulaire, ...) et d'apprécier leur densité. La majorité des films élaborés ayant une épaisseur comprise entre 0.2 et 1.5  $\mu\text{m}$ , de forts grossissements (de l'ordre de  $\times 40\ 000$ ) sont nécessaires. Le microscope mis à notre disposition est un Philips XL 30 entièrement informatisé. Il est équipé outre les détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés classiques, d'un détecteur de rayons X couplé à un analyseur.

### ***Microanalyse X***

Sous l'impact d'un faisceau électronique, les matériaux émettent un rayonnement discontinu dans le domaine des rayons X, caractéristique des éléments qu'ils contiennent. Par conséquent, l'analyse de ce rayonnement permet de déterminer la concentration de chaque élément présent dans le matériau. Il existe essentiellement deux types de chaînes de détection. L'une est seulement composée d'une diode de silicium ou de germanium. Elle différencie les rayons X suivant leur énergie. La seconde est constituée d'un spectromètre à dispersion de longueur d'onde suivi d'un détecteur à gaz. L'utilisation de l'une ou l'autre permet de distinguer deux techniques : la microanalyse X en dispersion d'énergie (EDX ou EDS pour Energy Dispersive X-ray Spectrometry), et la microanalyse X en dispersion de longueur d'onde (WDX ou WDS pour Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry).

### ***La microsonde de Castaing (WDS)***

Une microsonde peut être décrite comme un microscope électronique à balayage optimisé pour la détection des rayons X. Par rapport à une configuration standard, une régulation de l'intensité du faisceau sonde et surtout un ou des spectromètres à dispersion de longueur d'onde ont été rajoutés. Lors des acquisitions, ces spectromètres sont calés sur une raie de fluorescence d'un élément donné, n'enregistrant ainsi qu'une faible partie du rayonnement, contrairement à la diode Si(Li). Ils sont constitués :

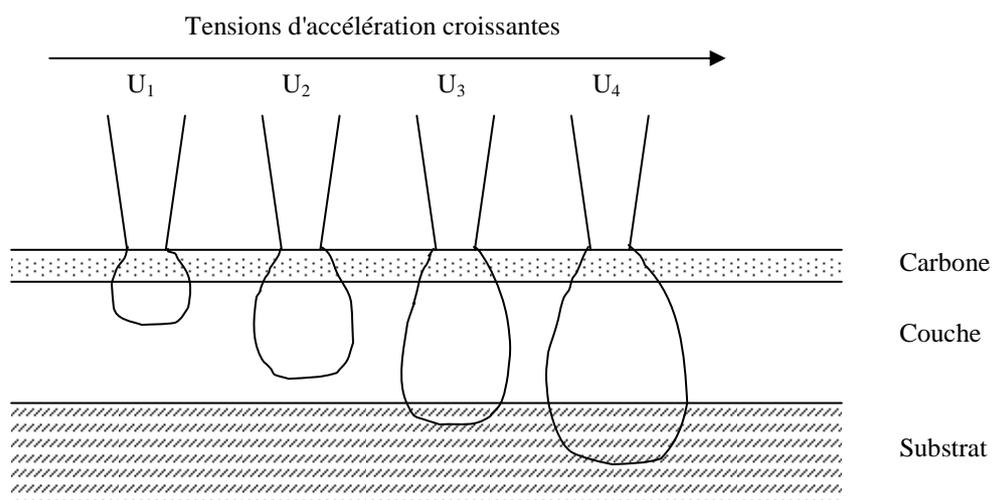
- d'un cristal monochromateur courbé (pour la focalisation du faisceau). En microanalyse, on préfère travailler uniquement avec le premier ordre de réflexion de Bragg. On utilise donc des cristaux qui atténuent rapidement les ordres supérieurs, comme le quartz, ou qui atténuent préférentiellement les ordres pairs, comme le PET. Leur caractéristique essentielle est leur résolution, comprise entre 5 et 60 eV ;
- d'un détecteur à remplissage gazeux, travaillant en mode proportionnel. Dans ce régime, la proportionnalité entre la hauteur du signal et l'énergie du photon incident permet la discrimination en énergie ;
- d'une chaîne d'analyse monocanal, elle-même constituée, entre autre, d'un préamplificateur, d'un amplificateur, et d'un analyseur monocanal (PHA pour "Pulse Height Analyser"). Le rôle de ce dernier est d'éliminer les impulsions indésirables et de mettre le signal utile sous une forme compatible avec l'électronique en aval de la chaîne.

Les mesures nécessaires à la caractérisation de nos échantillons ont été réalisées sur une microsonde SX 50 de marque CAMECA équipée de quatre spectromètres renfermant chacun plusieurs cristaux monochromateurs (LiF, PET, TAP, ainsi que des monocouches).

### ***Le logiciel Strata***

Ce logiciel a été développé par deux chercheurs français de l'ONERA, J.L. Pouchou et F. Pichoir, puis commercialisé par la société SAMx. Il a été spécialement conçu pour la caractérisation d'échantillons hétérogènes en épaisseur (c'est à dire constitués d'une ou plusieurs couches de matériaux différents).

Il exploite les mesures de microsonde réalisées à différentes tensions d'accélération du faisceau électronique. L'usage de plusieurs tensions permet de faire varier l'intensité relative du signal émis dans les différentes strates par rapport à celle émise par le substrat (**Figure 3**). Nous avons ainsi accès à leur épaisseur respective connaissant leur densité.



**Figure 3** – Evolution schématique du volume d'émission X en fonction de la tension d'accélération.

Il est important de noter que les techniques de microsonde ne déterminent que des épaisseurs massiques (masses par unité de surface). Les épaisseurs obtenues dépendent entièrement de la précision avec laquelle sont connues les densités correspondantes. Inversement, l'épaisseur ayant été mesurée par ailleurs (teintes de Newton, ellipsométrie), il est possible de déterminer la densité des dépôts.

## Annexe D - Spectroscopie Infrarouge

### *a - Principe*

Les matériaux ont un spectre d'absorption discontinu dans le domaine infrarouge. Chaque bande correspond à une ou des transitions d'énergie de rotation et/ou de vibration d'un des groupements atomiques composant le matériau. Il existe deux types de vibrations : les vibrations d'allongement (*stretching*) et les vibrations de déformation (*bending*). Une vibration d'allongement est une vibration au cours de laquelle deux atomes s'éloignent et se rapprochent périodiquement le long de leur axe commun. Dans une vibration de déformation, ce sont les angles entre les liaisons atomiques qui sont modifiés. Parmi ces vibrations, seules sont observées en infrarouge celles qui entraînent des variations périodiques du moment dipolaire du groupement atomique concerné. De façon générale, un groupement non linéaire comportant  $n$  atomes possède  $3n-6$  modes de vibrations fondamentaux. Ce nombre théorique de fréquences de vibrations ne correspond qu'exceptionnellement au nombre de bandes d'absorption infrarouges. En effet, il est possible d'observer des bandes supplémentaires correspondant à des fréquences harmoniques des fréquences fondamentales ou à des sommes de ces fréquences. Au contraire, certaines bandes théoriquement prévisibles sont absentes du spectre pour diverses raisons, comme par exemple une intensité trop faible ou une absence de modification du moment dipolaire.

La grandeur physique placée en ordonnée de ces spectres infrarouges peut être soit la transmission ( $T$ ) soit l'absorbance ( $A$ ). La première est définie comme le rapport de l'intensité du faisceau infrarouge incident, par celle du faisceau transmis. L'absorbance, quant à elle, est obtenue par la formule suivante :  $A = -\log_{10}(T)$ .

### *b - Instrumentation*

Dans un spectrophotomètre à transformée de Fourier, le signal est obtenu à l'aide d'un interféromètre de Michelson dont un des miroirs subit une translation à vitesse constante. Lorsque cet interféromètre est éclairé par une radiation monochromatique, le signal obtenu est une sinusoïde dont l'amplitude est fonction de l'intensité incidente tandis que la période donne la longueur d'onde de la source. Si la lumière incidente a un spectre complexe, l'interférogramme qui en résulte est une superposition des sinusoïdes données par chaque radiation monochromatique composant le spectre. Il suffit alors d'effectuer une transformée de Fourier pour obtenir le spectre. Ce type de spectrophotomètre présente deux avantages par

rapport aux appareils classiques (spectrophotomètres dispersifs). D'une part, il dispose d'une optique nettement plus simple (il est, par exemple, dépourvu de fentes). Cela se traduit par une perte d'énergie moindre donc une plus grande sensibilité. Il autorise ainsi l'analyse de couches minces dont l'épaisseur est inférieure à la centaine de nanomètres. D'autre part, l'étude simultanée de l'ensemble du domaine spectral rend la mesure extrêmement rapide, de l'ordre de la seconde. Cette rapidité permet, pour un même échantillon, de procéder à des accumulations de spectres et ainsi d'augmenter nettement la précision.

### ***c - Procédure expérimentale***

La spectroscopie infrarouge a été utilisée de manière systématique aux cours de ces travaux. Elle a essentiellement permis le suivi de la contamination des échantillons par les résidus organiques et les groupements hydroxyles.

L'étude par spectroscopie infrarouge des différents matériaux élaborés a été menée à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier Biorad FTS165. Les spectres infrarouges présentés dans ce rapport ont été acquis en transmission sous incidence normale, en accumulant cent spectres et avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Ils recouvrent un domaine s'étendant de 4000 à 300  $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons étudiés sont uniquement des couches minces. Seules celles déposées sur des substrats de silicium transparent dans le domaine concerné ont pu être étudiées. Le spectre du substrat doit être soustrait afin d'obtenir un spectre constitué uniquement des bandes d'absorption de la couche. Cette étape peut s'avérer problématique si l'épaisseur des couches dépasse environ un micron. Dans ce cas, les interférences dans l'infrarouge produites par les réflexions aux interfaces substrat/couche et couche/air peuvent déformer fortement la ligne de base des spectres.

## Annexe E – Luminescence visible

La luminescence de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans le domaine visible a été observée au moyen d'appareillages de spectroscopie Raman, au LMGP. Le premier est équipé d'un spectromètre multicanal (résolution expérimentale :  $2.8 \text{ cm}^{-1}$ ), associé à un détecteur CCD (1024). Les radiations à 488.0 et 514.5 nm produites par un laser argon ont été utilisées comme longueur d'onde de pompe. La deuxième permet d'atteindre directement le niveau  $^2\text{H}_{11/2}$  de  $\text{Er}^{3+}$ . Sur ce banc deux configurations sont possibles. En configuration dite micro-Raman (cf. Figure 5), le faisceau de pompe, en incidence normale, est focalisé au moyen d'un objectif de microscope. La fluorescence est collectée par le même objectif. Lorsque l'on substitue un objectif photographique (50 mm) à l'objectif de microscope on obtient la configuration "macro". En configuration micro-Raman, l'objectif limite la puissance incidente à 400 mW. L'impact du faisceau de pompe à la surface de l'échantillon ayant un diamètre de l'ordre du micromètre la densité de pompe maximum est de  $40 \text{ MW/cm}^2$ .

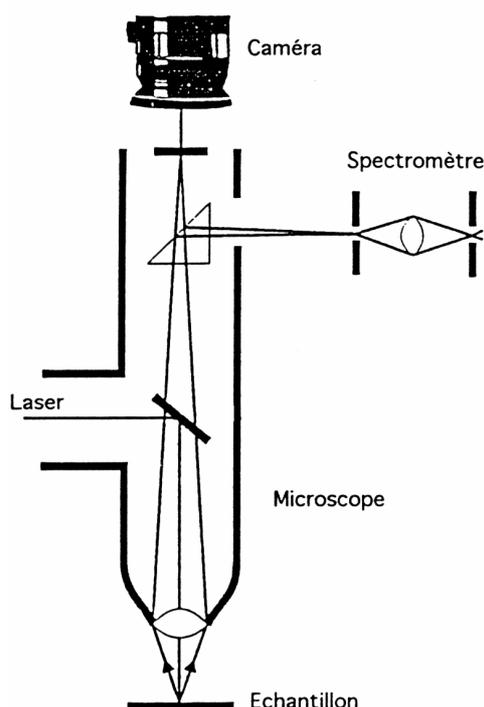


Figure 5 – Schéma de la configuration micro-Raman.

Cette technique d'observation de la luminescence de nos couches s'est révélée précieuse. L'appareillage utilisé est en effet particulièrement sensible. Sa configuration permet de s'affranchir des problèmes de guidage optique, et donc de la morphologie des dépôts et de la nature du substrat. Elle ne nécessite aucune préparation des échantillons, et la mesure prend moins d'une minute.