



HAL
open science

Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe

Sebastien Rabaste

► **To cite this version:**

Sebastien Rabaste. Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2003. Français. NNT: . tel-00003865

HAL Id: tel-00003865

<https://theses.hal.science/tel-00003865>

Submitted on 30 Nov 2003

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.

THESE

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

pour l'obtention

du DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 25 avril 2002)

Spécialité : optique du solide

présentée et soutenue publiquement le 15/10/2003

par

M. Sébastien RABASTE

TITRE :

**Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel :
applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux
semiconducteurs de CdSe**

JURY :

M. Joël BELLESSA *co-directeur de thèse*

M. Jean-Pierre BOILOT *examineur*

M. Maurizio FERRARI *rapporteur*

M. Roger GROUSSON *rapporteur*

M. Jacques MUGNIER *président*

M. Jean-Claude PLENET *directeur de thèse*

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et des Nanostructures UMR-CNRS 5586, à l'Université Claude Bernard Lyon1. Je remercie son directeur, Monsieur Alain Perez, Directeur de Recherche au CNRS, de m'y avoir accueilli.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Jean Dumas du LPMCN, Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon1, et responsable du groupe à mon arrivée, de m'avoir accueilli dans son équipe ; sa connaissance des gels minéraux me fut d'une grande aide dans la compréhension du procédé sol-gel.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Jean Claude Plénet du LPMCN, Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon1, d'avoir accepté de diriger cette thèse. J'ai beaucoup apprécié son soutien pendant ces années. Ses conseils se sont toujours révélés judicieux.

Ce travail doit énormément à Monsieur Joël Bellessa du LPMCN, Maître de Conférences à l'Université Claude Bernard Lyon1, qui m'a dirigé pendant ces travaux. Je lui adresse mes remerciements les plus chaleureux. Je mesure la chance d'avoir bénéficié de sa compétence et de son dynamisme.

J'ai un grand plaisir à remercier Monsieur Jacques Mugnier du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents UMR-CNRS 5620, Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon1 pour s'être toujours intéressé à ces travaux et de nous avoir facilité l'accès aux montages de photoluminescence. Je le remercie également d'avoir accepté de présider ce Jury.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Maurizio Ferrari, chercheur à l'Institut di Fotonica e Nanotechnologie du Centre National de la Recherche italien et à Monsieur Roger Grousson, Directeur de Recherche au Groupe de Physique du Solide UMR-CNRS 7588, d'avoir accepté de rapporter ce travail ; leurs remarques constructives m'ont été précieuses pour la rédaction de ce mémoire.

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur Jean pierre Boilot, Professeur au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'Ecole Polytechnique UMR-CNRS 7643, de participer au jury.

Je suis redevable à jamais envers Monsieur Charles Bovier du LPMCN, ingénieur de recherche au CNRS, pour m'avoir fait profiter de son immense connaissance du procédé sol-gel ; ses conseils ont été très enrichissants.

Je tiens également à remercier Monsieur Roger Brenier du LPMCN, chargé de recherche au CNRS pour son aide et les discussions très enrichissantes sur les couches minces sol-gel.

Ce travail a mis à contribution les talents de microscopiste de Monsieur Olivier Marty, Maître de Conférences au Laboratoire d'Electronique, Nanotechnologie et Capteurs de l'Université Claude Bernard Lyon1. Je le remercie également de m'avoir initié aux différentes techniques d'amincissement des échantillons.

L'élaboration des nanocristaux de Séléniure de Cadmium est le fruit d'une forte collaboration avec Monsieur Lubomir Spanhel, professeur au Laboratoire Verre et Céramique de l'Université de Rennes1 UMR-CNRS 6512. Je le remercie très chaleureusement d'avoir développé leur synthèse et de me faire bénéficier de ces résultats.

Je remercie également Monsieur Hubert Roux du LPMCN, Maître de Conférences à l'Université Claude Bernard Lyon1, qui m'a permis d'enseigner durant ces années de thèse au Conservatoire National des Arts et Métiers.

Un grand merci à Mlle Christelle Macheboeuf, à Messieurs Jacques Chanel et Gérard Guiraud pour leurs aides techniques ; leurs compétences respectives ont été très appréciables durant ces années.

Je tiens particulièrement à remercier Monsieur Arnaud Brioude du Laboratoire des Matériaux Mésooscopiques et Nanométriques, Maître de conférence à l'Université Pierre et Marie Curie pour son aide aussi bien scientifique qu'amicale lors de nos années de thèses communes.

Je remercie également Anne Pillonnet du LPCML, Maître de Conférences à l'Université Claude Bernard Lyon1 pour ses précieux conseils et sa gentillesse qui m'ont été très utiles durant ces derniers mois.

Je profite également de l'occasion qui m'est donnée pour remercier Monsieur Fabien Bénicourt pour son aide et ses remarques judicieuses concernant ce manuscrit.

Enfin un grand merci à toutes les personnes qui m'ont soutenu durant ces années, les doloises et dolois étant toujours très dévoués, lors de mes week-ends bretons, pour me faire profiter des activités bretonnes, principalement celles du soir (n'est ce pas erwan...).

table des matières

introduction générale	p 9
chapitre 1 : les microcavités	p 14
1) historique.....	p 15
2) les microcavités planaires solides.....	p 17
2.1) généralités.....	p 17
2.2) les microcavités à miroirs de Bragg.....	p 20
2.2.1) les miroirs de Bragg.....	p 21
2.2.2) influence des miroirs de Bragg sur les microcavités Fabry-Perot.....	p 24
3) émission spontanée en microcavité.....	p 26
3.1) émission spontanée en régime de couplage faible.....	p 26
3.1.1) taux d'émission spontanée en microcavité.....	p 27
3.1.2) interaction champ-dipôle en régime de couplage faible.....	p 27
3.1.3) influence de la microcavité.....	p 28
3.2) émission spontanée en régime de couplage fort.....	p 30
3.2.1) condition d'établissement du couplage fort.....	p 30
3.2.2) interaction émetteur- microcavité en régime de couplage fort.....	p 31
chapitre 2 : le procédé sol-gel	p 36
1) principes physico-chimiques.....	p 37
1.1) les précurseurs.....	p 37
1.2) mécanismes réactionnels.....	p 37
1.3) la transition sol-gel.....	p 38
1.4) paramètres influençant la cinétique des réactions.....	p 39
1.5) préparations des solutions.....	p 41
1.6) influence du séchage.....	p 42

2) dépôt de couches minces par voie sol-gel.....	p 43
2.1) les différentes méthodes de dépôt de couches minces.....	p 43
2.1.1) centrifugation ou spin-coating.....	p 43
2.1.2) trempage-tirage ou dip-coating.....	p 44
2.1.3) autres méthodes.....	p 47
2.2) choix des substrats.....	p 47
3) densification des couches minces.....	p 48
3.1) le séchage des couches minces.....	p 49
3.2) le recuits des couches minces.....	p 50
4) élaboration et analyse des couches minces sol-gel.....	p 51
4.1) dispositif d'élaboration par la méthode de trempage –tirage.....	p 51
4.2) les recuits.....	p 54
4.2.1) les fours tubulaires.....	p 54
4.2.2) le four RTA.....	p 54
4.3) méthodes d'analyses des couches minces élaborées.....	p 55
4.3.1) la spectroscopie m-line.....	p 56
4.3.2) l'ellipsométrie spectroscopique	p 57
4.3.3) microscopie à force atomique.....	p 58
4.4) analyse des couches minces de TiO ₂ et de SiO ₂	p 59
4.4.1) couches minces de SiO ₂	p 59
4.4.2) couches minces de TiO ₂	p 60
chapitre 3 : élaboration des microcavités par procédés sol-gel.....	p 67
1) choix des matériaux et de la méthode d'élaboration.....	p 68
2) conditions de réalisations des multicouches alternés.....	p 69
2.1) origines des contraintes.....	p 69
2.1.1) les contraintes intrinsèques.....	p 69
2.1.2) les contraintes thermiques.....	p 69
2.2) approche expérimentale des mesures de contraintes dans les multicouches.....	p 71
2.3) évolutions des contraintes.....	p 72
3) influence de la structure sur les propriétés optiques des multicouches.....	p 76
3.1) diffusion du rayonnement.....	p 76
3.2) caractérisation des couches de TiO ₂	p 77

3.3) caractérisation des couches de SiO ₂	p 80
4) procédure des recuits.....	p 81
5) étude structurale d'un empilement alterné.....	p 82

chapitre 4 : propriétés optiques des microcavités élaborées par voie sol-gel..... p 89

1) calcul matriciel des propriétés optiques des microcavités.....	p 90
1.1) matrice de transfert.....	p 90
1.2) réflectivité d'un empilement.....	p 92
2) dispositif expérimental de réflectométrie.....	p 94
2.1) description.....	p 94
2.2) limitation expérimentale.....	p 96
3) études des miroirs de Bragg élaborés par procédé sol-gel.....	p 97
4) réflectométrie des microcavités élaborées par voie sol-gel.....	p 102
5) études optiques des microcavités dopées par des ions Eu ³⁺	p 105
5.1) les ions terre-rare d'Europium trivalents (Eu ³⁺).....	p 106
5.2) études en mode passif.....	p 108
5.3) étude en mode actif.....	p 111

chapitre 5 : études de microcavités dopées par des nanocristaux semiconducteurs de CdSe..... p 118

1) les nanocristaux semiconducteurs.....	p 119
1.1) les différentes synthèses.....	p 119
1.2) propriétés physiques des nanocristaux semiconducteurs.....	p 120
2) élaboration de couches minces sol-gel dopées par des nanocristaux semiconducteurs de CdSe.....	p 124
2.1) synthèse colloïdale des nanocristaux de CdSe.....	p 124
2.2) élaboration et études des couches minces dopées.....	p 127
2.2.1) choix de la matrice.....	p 127
2.2.2) caractérisation des couches minces dopées, détermination de la distribution de taille.....	p 128
2.2.3) caractérisation optique des nanocristaux de CdSe.....	p 131
2.2.4) influence des traitements thermiques sur les nanocristaux.....	p 132

3) microcavités dopées par des nanocristaux semiconducteurs de CdSe.....	p 135
3.1) élaboration des microcavités sol-gel.....	p 135
3.1.1) les miroirs.....	p 135
3.1.2) la couche active fortement dopée.....	p 137
3.2) étude optiques de microcavités sol-gel dopées par des nanocristaux de CdSe	p 138
3.2.1) microcavité faiblement dopée.....	p 138
3.2.2) microcavité fortement dopée.....	p 140
3.3) modélisation des microcavités dopées par des nanocristaux de CdSe.....	p 143
3.3.1) indice complexe.....	p 144
3.3.2) détermination des parties réelle et imaginaire de l'indice de la couche active.....	p 145
3.3.3) calculs des coefficients de réflexion des microcavités dopées par des nanocristaux de CdSe.....	p 148
3.3.4) exploitation des résultats.....	p 150
3.3.5) conditions d'obtention du couplage fort.....	p 152
conclusion générale.....	p 159

introduction générale

La physique des microcavités trouve son origine en 1946 lorsque Purcell démontre, dans le domaine des ondes radio, la possibilité de modifier les propriétés d'émission spontanée d'un émetteur, si celui-ci est couplé avec un système électrique résonant ^[1]. Dans le domaine de l'optique, ces systèmes résonants sont basés sur un confinement spatial du rayonnement émis, dès lors ils seront caractérisés par une ou plusieurs dimensions du même ordre de grandeur que les longueurs d'ondes émises : si le confinement spatial du champ électromagnétique est réalisé sur une dimension, on parlera de microcavités planaires ^[2], un confinement à deux dimensions pourra donner lieu à un cristal photonique ^[3]; plusieurs géométries peuvent générer un confinement suivant les trois directions de l'espace ; pour exemple, on pourra citer les micropiliers et les microdisques ^[4], de même, très récemment, des structures tridimensionnelles optiquement gravées dans une matrice polymère (« polymeric woodpile structure ») ont été élaborées ^[5]. Ces différents systèmes optiques sont actuellement l'objet de nombreuses études ; en effet, en modifiant les propriétés d'émission spontanée d'entités luminescentes, la création de nouveaux composants est envisagée. Ainsi des diodes électroluminescentes ^[6] ou des lasers ^{[7][8]} pourraient être fabriqués à moyen terme. Ces dispositifs sont également prometteurs pour la cryptographie quantique comme sources de photon unique ^[9]. La fabrication de tels dispositifs et notamment les microcavités, nécessite une excellente maîtrise des procédés d'élaboration des couches minces. Ces procédés sont principalement l'épitaxie par jet moléculaire ^[10], les différentes formes de CVD (Chemical Vapor Deposition) ^[11], les dépôts par sputtering ^[12].

Toutes les méthodes citées précédemment permettent l'élaboration de microcavités optiques de bonne qualité, voir excellente en ce qui concerne l'épitaxie par jet moléculaire. Cependant, elles sont difficiles à mettre en œuvres. Le procédé sol-gel, est aujourd'hui reconnu comme étant l'un des procédés d'élaboration de couches minces les plus performants au regard de la qualité des couches minces déposées et de son coût de revient, mais également pour sa facilité à insérer en grande quantité des émetteurs optiques dans une matrice. De plus le procédé sol-gel permet la réalisation de films minces de qualité sur des surfaces de dépôt de plusieurs cm², voire des surfaces bien plus grandes dans le domaine industriel. Ces caractéristiques ont permis de réaliser par cette méthode, des guides d'onde planaires passifs ou actifs ^[13] et des films protecteurs.

Bien que ce procédé possède de nombreux avantages, son application aux microcavités optiques reste marginale. La littérature ne donne qu'un seul exemple de microcavités élaborées par sol-gel. Cette première réalisation par K.M. Chen et al. date de 1999 et la qualité des résonateurs élaborés est bien en deçà de ceux réalisés par les méthodes traditionnelles ^[14].

Ce manuscrit présente les résultats obtenus lors de nos travaux portant sur les microcavités optiques élaborées par voie sol-gel, dispositifs que nous avons appliqués aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe. Dans un premier temps, on s'attachera à rappeler les propriétés générales des microcavités et à décrire les deux effets optiques, induits par l'insertion d'un émetteur dans une cavité. Ces deux effets sont généralement appelés couplage faible et couplage fort : le couplage faible correspond à une simple modification du taux d'émission spontanée alors que le couplage fort se décrit idéalement comme étant le couplage de l'émetteur excité avec un mode résonant d'une cavité sans perte, le photon est alors réabsorbé avant qu'il n'ait pu quitter la cavité ^[15]. Par ces rappels, nous verrons que le confinement spatial nécessite le plus souvent l'utilisation de miroirs de Bragg, miroirs qui sont caractérisés par un coefficient de réflexion potentiellement très élevé ^[16]. Le procédé sol-gel sera décrit dans le deuxième chapitre ; suite à une présentation des réactions physicochimiques menant à l'assemblage des atomes pour former un gel, une description des différentes méthodes de dépôt de couches minces, montrera que la méthode de trempage-tirage est parfaitement adaptée à notre étude. Cette partie se conclura par un exposé des principales méthodes de caractérisation des couches minces déposées. L'élaboration par procédé sol-gel des microcavités planaires à miroirs de Bragg, constituera le thème du troisième chapitre. Après une description de la genèse des contraintes mécaniques dans les couches minces, suite à leurs traitements thermiques inhérents au procédé sol-gel, ces contraintes seront mesurées optiquement dans des couches minces de SiO₂ et de TiO₂, déposées sur un substrat de silicium. Ces contraintes seront déterminées en fonction de la température de recuit appliquée aux échantillons. Les comportements mécaniques des films minces seront alors explicités suivant la structure des matériaux considérés. De cette étude, il apparaîtra que des recuits brefs à haute température, permettent d'annihiler fortement les contraintes mécaniques, dans un dépôt alterné de couches minces de SiO₂ et de TiO₂ déposées sur un substrat de silicium et ainsi de former des miroirs de Bragg épais. Ce résultat sera suivi d'une optimisation de la durée de ces recuits et d'une étude structurale d'un empilement conséquent. Le quatrième chapitre présentera l'étude optique des miroirs de Bragg et des microcavités Fabry-Perot élaborés lors de ce travail. Ce chapitre débutera par une description

du modèle théorique utilisé pour calculer les propriétés optiques des structures multicouches, puis, une présentation du montage expérimental de réflectométrie à incidence variable, nous conduira à définir les modalités optimales de l'étude. Les propriétés de réflexion des miroirs de Bragg et des microcavités fabriqués seront ensuite décrites. Enfin, ce chapitre se terminera par l'étude de l'émission d'ions Eu^{3+} en microcavité. Le cinquième et dernier chapitre présentera l'étude des propriétés optiques des microcavités dopées par des nanocristaux semiconducteurs de CdSe. Après une description des propriétés physiques de ces nanoparticules, leur synthèse colloïdale sera exposée. L'élaboration de couches minces dopées par ces nanocristaux sera exposée, on montrera alors l'effet des recuits sur leurs propriétés optiques. La caractérisation par réflectométrie de ces microcavités, déterminera le rôle capital joué par l'absorption de ces émetteurs. Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera dédiée à une discussion portant sur les résultats observés lors de cette étude par réflectométrie. Ce manuscrit se terminera en guise de conclusion par un rappel des différents résultats essentiels et développera quelques perspectives envisageables à plus ou moins long terme.

bibliographie

- [1] E.M Purcell, Phys. Rev. 69, 681 (1946)
- [2] D. Heizen, J. Childs, J. Thomas, M. Feld, Phys. Rev. Lett. 58, 1320 (1987)
- [3] «Confined Photon System» H. Benisty, J. M. Gérard, R. Houdré, J. Rarity, C. Weisbuch, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1998)
- [4] J.M. Gerard, E. Moreau, I. Robert, I. Abram, B. Gayral, CR Physique 3, 29 (2002)
- [5] S. Yokoyama, T. Nakahama, H.Miki, S. Mashiko, Thin Solid Films 438-439, 452 (2003)
- [6] A. Wojcik, T.J. Ochalski, J. Muszalski, E. Kowalczyk, K. Goszczynski, M. Bugajski, Thin Solid Films 412, 114 (2002)
- [7] P. Kelkar, A.V. Nurmikko, C.C. Chu, J. Han, W.L. Chen, R.L. Gunshor, J. of Crystal Growth 184-185, 745 (1998)
- [8] D.G. Deppe, H. Huang, Appl. Phys. Lett. 75, 3455 (1999)
- [9] A. Beveratos, R. Brouri, T. Cacoïn, J.P. Poizat, P. Grangier, Phys. Rev. A 64 61802(R) (2001)
- [10] R. Houdré, R.P. Stanley, U. Oesterle, M. Illegems, C. Weisbuch, journal de physique IV, 3, 51(1993)
- [11] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa, Y. Arakawa, Phys. Rev. Lett. 69, 3314 (1992)
- [12] M. Lipson, T. Chen, K. Chen, X. Duan, L.C. Kimerling, Mat. Sciences and Engineering B81, 36 (2001)
- [13] C. Urlacher, C. Marco De Lucas, J. Mugnier, Synthetic Metals 90, 199 (1997)

- [14] K.M. Chen, A.W. Sparks, H. C. Luan. D.R. Lim, K. Wada, L.C. Kimerling, Appl. Phys. Let. 75, 3805 (1999)
- [15] « Cavity Quantum Electrodynamics », Bergman, Academic Press INC San Diego (1994)
- [16] « Optical Waves in Crystals: propagation and control of laser radiation », P. Yeh and A. Yariv, Wiley-interscience New York (1984)

chapitre 1 :

les microcavités

Ce chapitre est consacré à la présentation des microcavités et aux effets physiques qu'elles génèrent. Afin de mieux appréhender l'importance de ces dispositifs, le premier paragraphe sera dédié à un bref historique. La seconde partie de ce chapitre présentera les microcavités planaires solides. Elle montrera alors que leur élaboration requière souvent l'utilisation de miroirs de Bragg, miroirs également présentés dans cette partie. Enfin L'exposé des couplages faible et fort conclura ce chapitre.

1) historique

Une bonne part des phénomènes lumineux que nous pouvons observer dans notre vie de tous les jours, sont produits par un processus appelé *émission spontanée* : lorsque l'on fournit de l'énergie à un émetteur, qui peut être un atome, une molécule ou un cristal, il est susceptible d'« expulser » ce surplus d'énergie en émettant de la lumière. Le photon, caractérisé par une longueur d'onde, correspond à la quantité d'énergie expulsée par l'émetteur. On dit que ce type d'émission est spontané, car ce phénomène ne fait intervenir aucun processus externe à l'atome. Pour mesurer cette émission, il a été défini le taux d'émission spontanée : cette grandeur exprime ainsi la probabilité d'émettre un photon par unité de temps.

L'émission spontanée a longtemps été considérée comme une propriété immuable de l'atome : il était admis que son environnement ne modifiait aucunement son émission. Cependant, depuis les travaux de Purcell en 1946 ^[1] dans le domaine des ondes radio, il est connu que si l'on couple un émetteur avec un circuit résonant, son taux d'émission spontanée peut être modifié. En 1954, Bloembergen et Pound ^[2] prédisent une augmentation du taux d'émission spontanée, si l'émetteur et le système résonant sont couplés sous certaines conditions. De plus, cette année voit également la création du MASER (Microwave Amplification by stimulation Emission of Radiation) ; cette découverte ayant vu le jour en injectant un faisceau de molécules d'ammoniaque dans une cavité résonante ^[3], le développement des études portant sur les interactions entre les atomes et une cavité sera accéléré. Si d'importantes avancées théoriques sont présentées dans les années suivantes ^[4]^[5] ^[6], il faudra attendre 1965 pour en voir la démonstration expérimentale par Drexhage ^[7] : il montrera un changement du taux d'émission spontanée et une modification de la distribution angulaire de l'émission d'ions Eu^{3+} et de molécules organiques, suivant la nature métallique ou diélectrique de leur support. Aux débuts des années 80, les progrès technologiques ont permis la mise au point de cavités, contenant des atomes de Sodium et de Césium préparés dans un état de Rydberg ^[8]^[9] ainsi que des cristaux photoniques à trois dimensions ^[10]; aussi les longueurs ondes émises sont suffisamment grandes pour faciliter la réalisation de structures résonnantes, induisant une augmentation ou une inhibition du taux d'émission spontanée de ces atomes. Des expériences dans le domaine du visible verront enfin le jour à la fin des années 80 ^[11]. Ces derniers résultats donneront un nouvel essor au développement des microcavités, puisque les interactions observées dans ce domaine spectral, permettent

d'envisager la création de nouveaux composants optiques tel que des lasers semiconducteurs à faible seuil de puissance.

Parallèlement à ces modifications du taux d'émission spontanée, des travaux sur des cavités de très haute qualité ont été menés. Dans ces conditions, l'émetteur se retrouve en résonance avec un seul mode résonant de la cavité, le photon émis peut alors être absorbé par le même émetteur, avant de pouvoir sortir de la cavité ^[12]. On nomme ce phénomène couplage fort, par opposition au couplage faible, correspondant à une simple modification du taux d'émission spontanée, effet premièrement décrit. Ce phénomène, faisant intervenir le processus d'absorption, ne peut être vu comme un couplage faible « poussé à l'extrême ». Ces deux couplages sont donc deux phénomènes physiques distincts.

Il apparaît donc, que pour un émetteur donné, la qualité de la microcavité est prépondérante suivant le type d'effet souhaité : si les photons restent suffisamment longtemps dans la cavité pour être réabsorbés, donc si les miroirs sont suffisamment réfléchissants, on aura un couplage fort, et dans le cas contraire un couplage faible.

Une nouvelle génération de microcavités ayant vu le jour ces dernières années, des modifications importantes du taux d'émission spontanée en régime de couplage faible, ont été observées ^[13] : si les microcavités optiques consistent souvent à confiner plusieurs photons sur une dimension, ces nouveaux prototypes, dénommés micropilliers et microdisques, permettent un fort accroissement du taux d'émission spontanée, grâce à un confinement tridimensionnel.

Des microcavités solides planaires contenant un puit quantique comme émetteur, ont permis l'observation du couplage fort au début des années 90 ^[14]. Dès lors, une part conséquente des recherches concernant ce sujet a eu comme objectif l'observation d'un couplage fort avec ce type de microcavités, mais avec des émetteurs de natures différentes. En 1999, des colorants organiques ont ainsi donné lieu à un couplage fort élevé de 80 meV ^[15], contrairement au ions terre rare d'Erbium, qui induisent un couplage fort de faible énergie, puisque estimée à 4 meV ^[16]. Dorénavant, les recherches actuelles se concentrent principalement sur l'utilisation des nanocristaux comme sources émettrices, et ceci dans le but d'observer un couplage fort d'énergies supérieures à celles rencontrées avec les ions terre rare.

Ayant présenté les résultats fondamentaux portant sur les microcavités, le paragraphe suivant est consacré à la description des microcavités planaires.

2) les microcavités planaires solides

Les cavités peuvent être élaborées suivant plusieurs géométries. En physique atomique, les expériences d'électrodynamique quantique en cavité font généralement appel à des miroirs sphériques métalliques en niobium ^[17], puisque les longueurs d'onde étudiées sont de l'ordre du centimètre. En physique du solide, où les dimensions considérées sont souvent beaucoup plus petites, généralement de l'ordre du micromètre, un confinement unidimensionnel est réalisé par l'élaboration de microcavités planaires, alors que des micropilliers ou des microdisques génèrent un confinement sur les trois dimensions spatiales. Dans notre étude, nous nous concentrerons sur les structures planes.

2.1) généralité

On peut schématiser une microcavité planaire, comme étant une couche d'épaisseur d et d'indice de réfraction n , confinée entre deux miroirs de coefficients de réflexion R_1 et R_2 , comme le montre la figure 1.1. Cette microcavité est alors dénommée microcavité Fabry-Perot.

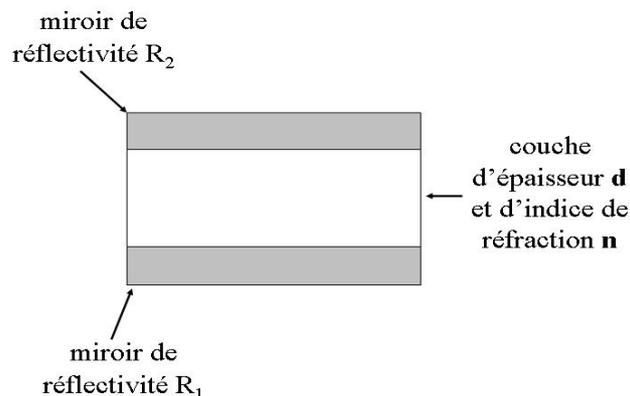


Fig.1.1: schéma de principe d'une cavité Fabry-Perot

Pour déterminer le comportement d'un rayonnement à l'intérieur d'une cavité, envisageons le cas d'une onde plane d'amplitude E_0 , de pulsation ω_k , de vecteur d'onde \vec{k} , polarisée s (ou TE pour transverse électrique), incidente depuis l'espace supérieur à la cavité sous un angle φ , correspondant à un angle θ dans la cavité, par rapport à l'axe z . Après une infinité de réflexions, cette onde va donner naissance à deux ondes planes, E_+ et E_- , dont les vecteurs d'onde ont leurs composantes k_z opposées. Cette configuration est schématisée sur la figure 1.2.

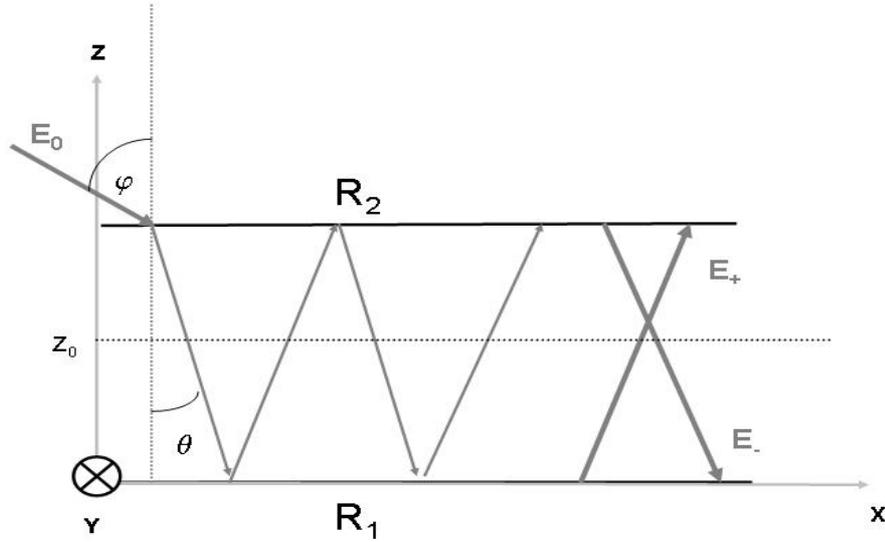


Fig.1.2 : Schéma d'une microcavité constituée par deux miroirs plans

L'expression, à la cote z_0 , de l'onde polarisée s dont le vecteur d'onde est de composante k_z négative, s'obtient comme la limite d'une série d'ondes réfléchies :

$$\vec{E}_-^s(z_0, \theta) = E_0 \sqrt{1 - R_2} \cdot \exp(in k_z(d - z_0)) [1 + \exp(i2\pi) \sqrt{R_1 R_2} \exp(in 2 k_z d) + \dots] \vec{y} \quad \text{Eq.(1.1)}$$

$$= \frac{\sqrt{1 - R_2} \cdot \exp(in k_z(d - z_0) \cos \theta)}{1 - \sqrt{R_1 R_2} \cdot \exp(in 2 k_z d \cos \theta)} \cdot E_0 \vec{y} \quad \text{Eq.(1.2)}$$

De la même façon, l'expression de l'onde polarisée s dont la composante k_z est positive est :

$$\vec{E}_+^s(z_0, \theta) = \frac{\sqrt{(1 - R_2) R_1} \cdot \exp(ink(d + z_0) \cos \theta + \pi)}{1 - \sqrt{R_1 R_2} \cdot \exp(in 2 k d \cos \theta)} \cdot E_0 \vec{y} \quad \text{Eq.(1.3)}$$

En sommant ces deux ondes (Eq.(1.2) et Eq.(1.3), il apparaît alors le champ total polarisé s stationnaire selon z , est donné à la cote z_0 par :

$$\vec{E}^s(z_0, \theta) = \vec{E}_-^s(z_0, \theta) + \vec{E}_+^s(z_0, \theta) \quad \text{Eq.(1.4)}$$

Ce qui donne en intensité :

$$|\vec{E}^s(z_0, \theta)|^2 = \frac{(1 - R_2) \cdot [1 + R_1 - 2\sqrt{R_1} \cdot \cos(2nkz_0 \cos \theta)]}{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2 + 4\sqrt{R_1 R_2} \cdot \sin^2(nkd \cos \theta)} |\vec{E}_0|^2 \quad \text{Eq.(1.5)}$$

On reconnaît alors la fonction d'Airy A:

$$A = \frac{(1 - R_2)}{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2 + 4\sqrt{R_1 R_2} \cdot \sin^2(nkd \cos \theta)} \quad \text{Eq.(1.6)}$$

Au maximum de cette fonction correspond alors la condition de résonance de la cavité ; le fait qu'après un ou plusieurs aller-retour, l'onde soit de nouveau en phase va se traduire par :

$$nk \cos \theta = \frac{n_2 \pi}{\lambda} \cos \theta = m \frac{\pi}{d} \quad \text{Eq.(1.7)}$$

où m est un nombre entier et λ la longueur d'onde du rayonnement. La couche active aura donc une épaisseur optique égale à un multiple de $\lambda/2$. Les champs électromagnétiques vérifiant cette condition de résonance sont ainsi appelés modes de la cavité. Pour une structure donnée, le mode résonant peut donc simplement être fixé par l'angle θ , qui sera ainsi appelé angle de résonance.

Cette condition de résonance, selon la valeur de m , va conduire à un ou plusieurs pics de résonance, dans l'étude spectrale du coefficient de réflexion, ou de transmission, de la microcavité ; la figure 1.3 représente ainsi le coefficient de réflexion d'une microcavité en fonction de la longueur d'onde, pour un mode résonant.

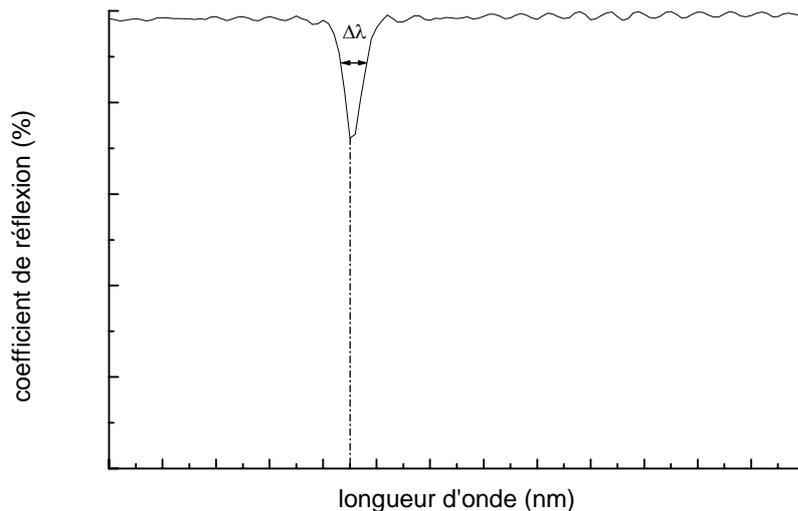


Fig.1.3 : spectre de réflexion d'une microcavité Fabry-Perot en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident. La condition de résonance impose la position du pic

Comme tout système résonant, une microcavité sera caractérisée par un facteur de qualité, noté généralement Q . Cette grandeur est définie comme étant le ratio de la largeur à mi-hauteur du pic de résonance et de son abscisse :

$$Q = \frac{\lambda_{res}}{\Delta\lambda_{res}} \quad \text{Eq.(1.8)}$$

où $\Delta\lambda_{res}$ est la largeur à mi-hauteur du pic de résonance et λ_{res} la longueur d'onde de résonance. Ce facteur de qualité correspond physiquement au nombre d'allers-retours effectués par un photon dans la microcavité.

Ce facteur de qualité peut s'exprimer en fonction des paramètres de la microcavité, que sont les coefficients de réflexion des deux miroirs R_1 et R_2 et l'épaisseur optique de la couche médiane $n.d$:

$$Q = \frac{2nd\pi(R_1R_2)^{1/4}}{\lambda(1 - (R_1R_2)^{1/2})} \quad \text{Eq.(1.9)}$$

Dans les applications optiques courantes, les miroirs métalliques sont souvent utilisés, leurs coefficients de réflexion atteignant dans les meilleurs cas un maximum de 99% ; les microcavités élaborées à partir de tels miroirs sont donc correctes mais leurs facteurs de qualité ne sont pas très élevés. Prenons le cas d'une microcavité, dont les deux miroirs possèdent des coefficients de réflexion égaux à 99%. L'épaisseur optique de la couche centrale est supposée telle qu'elle soit demi onde. En utilisant la relation précédente Eq.(1.9), on évalue alors le facteur de qualité à 300.

Afin d'obtenir de meilleures valeurs, il est possible d'utiliser les miroirs diélectriques, constitués par un empilement de couches minces. Ces miroirs sont appelés miroirs de Bragg. Ces dispositifs, qui reposent sur la superposition de films minces solides, nécessitent une excellente maîtrise du procédé d'élaboration utilisé ; en effets, l'épaisseur optique de chaque couche mince formée est un paramètre essentiel de leur formation, comme il le sera démontré dans le prochain paragraphe.

2.2) les microcavités à miroirs de Bragg

Les microcavités à miroirs de Bragg permettent d'étudier l'interaction d'un émetteur avec une microcavité présentant par un important facteur de qualité ($Q > 500$). Le rôle de ces miroirs étant primordial, la première partie de ce paragraphe leur sera consacrée ; puis, la

deuxième partie exposera les particularités des microcavités élaborées à partir de ce type de structures réfléchissantes.

2.2.1) les miroirs de Bragg

Les miroirs de Bragg sont des miroirs diélectriques, basés sur l'empilement alterné de couches minces, de deux matériaux d'indice de réfraction différents, comme le montre la figure 1.4.

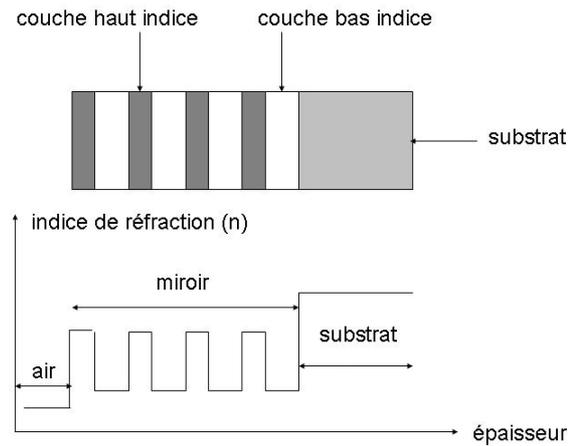


Fig.1.4 : Schéma d'un miroir de Bragg constitué par l'empilement de couches minces d'indices de réfraction différents

La réflectivité d'un miroir de Bragg, dépend directement de la différence des indices de réfraction des matériaux utilisés et du nombre de doublets de couches minces déposées. Ainsi le coefficient de réflexion d'un miroir de Bragg est donné par ^[18] :

$$R_{\max} = \left(\frac{1 - \frac{n_s}{n_o} \left(\frac{n_h}{n_b} \right)^{2p}}{1 + \frac{n_s}{n_o} \left(\frac{n_h}{n_b} \right)^{2p}} \right)^2 \quad \text{Eq.(1.10)}$$

où :

- n_s est l'indice du substrat
- n_o est l'indice du milieu ambiant
- n_h et n_b sont les indices des couches quart d'onde des matériaux haut (h) et bas (b) indices

- p est le nombre de doublet (un doublet est formé par une couche quart d'onde de chaque matériau).

Pour obtenir des structures très réfléchissantes, plusieurs conditions doivent être remplies : i) l'épaisseur optique de chaque couche mince doit être idéalement égal au quart de la longueur d'onde du rayonnement réfléchi ii) le nombre de couches alternées doit être important iii) la différence d'indice de réfraction doit être suffisamment grande, typiquement $0,5 < \Delta n > 1$. Ainsi, ces miroirs peuvent atteindre des coefficients de réflexion très élevés, ce qui les rend attractifs pour l'élaboration des microcavités.

Si les deux dernières conditions découlent directement de la relation Eq.(1.10), celle portant sur les épaisseurs, est obtenue par l'étude du coefficient de réflexion d'un empilement quelconque schématisé à la figure 1.5 :

$$R = \frac{r_{12}^2 + r_{21}^2 + 2 r_{12} r_{21} \cos(2 \beta)}{1 + r_{12}^2 r_{21}^2 + 2 r_{12} r_{21} \cos(2 \beta)} \quad \text{Eq.(1.11)}$$

où r_{12} et r_{21} sont les coefficients de réflexion en amplitudes aux interfaces 1/2 et 2/1, λ_0 la longueur d'onde du rayonnement incident et

$$\beta = \frac{2 \pi}{\lambda_0} n_2 h \cos(\theta_2) \quad \text{Eq.(1.12)}$$

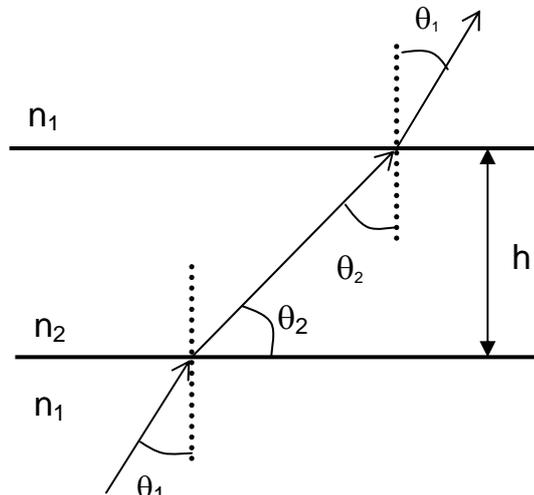


Fig.1.5 : propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu stratifié de deux matériaux d'indice différents ($n_1 > n_2$)

Le coefficient de réflexion donné par la relation Eq.(1.11) est alors maximum pour $\sin(2\beta) = 0$ soit :

$$n_2 h = \frac{m \lambda_0}{4 \cos \theta_2}, (m = 1, 2, 3, \dots) \quad \text{Eq.(1.13)}$$

ainsi, l'épaisseur optique $n_1 h$ doit être un multiple du quart de la longueur d'onde pour optimiser le coefficient de réflexion d'un empilement multicouche.

Cette condition portant sur les épaisseurs étant réalisée, il est possible de déterminer la relation de dispersion associée à un empilement multicouche. Dans une telle structure, la pulsation présente des discontinuités, lorsque le vecteur d'onde k est proche d'un multiple de $\frac{4\pi}{a}$, où a est la période optique de la structure dans la direction de l'empilement. Ces

discontinuités du diagramme de dispersion, correspondent à des *bandes interdites* pour la propagation du rayonnement [19]. Ces bandes de pulsations interdites correspondent à des gammes de rayonnement ne pouvant pénétrer dans la structure en incidence normale, ces ondes sont donc réfléchies.

Il a été mentionné auparavant, que pour des couches d'épaisseurs données, les miroirs de Bragg ne réfléchissent qu'une catégorie de longueur d'onde. La largeur à mi-hauteur de la plage réfléchissante d'un miroir de Bragg, correspondant à la bande interdite (ou stop-band) et notée $\delta\lambda$, est donnée par :

$$\delta\lambda = \lambda_0 \frac{2(n_h - n_b)}{\pi \sqrt{n_h^2 - n_b^2}} \quad \text{Eq.(1.14)}$$

avec λ_0 est la longueur d'onde correspondant au coefficient de réflexion maximum

Contrairement à un miroir métallique, où l'onde est réfléchie quasiment à la surface du miroir, l'interaction de l'onde incidente avec le milieu stratifié va se réaliser sur une distance non négligeable. On définit alors la longueur de pénétration d_{pen} qui correspond à la distance moyenne sur laquelle l'onde va pénétrer dans le miroir de Bragg. Cette longueur de pénétration s'exprime en fonction des indices des matériaux et de la longueur d'onde λ_0 correspondant au maximum de réflexion :

$$d_{pen} = \frac{n_b}{2(n_h^2 - n_b^2)} \lambda_0 \quad \text{Eq.(1.15)}$$

On voit alors que cette longueur de pénétration est d'autant plus importante que la différence d'indices des deux matériaux est faible.

2.2.2) influence des miroirs de Bragg sur les microcavités Fabry-Perot

Qualitativement, les microcavités Fabry-Perot à miroirs de Bragg sont très proches des microcavités élaborées avec des miroirs plans métalliques. Cependant, quelques différences propres interviennent, notamment l'épaisseur effective de la couche centrale et la dépendance angulaire de la réflectivité de la structure.

La première différence provient de la pénétration de l'onde réfléchiée dans les miroirs de Bragg. Ce phénomène impose de remplacer dans les calculs de phases l'épaisseur réelle d de la couche médiane par une épaisseur effective L_{eff} . Cette largeur effective s'exprime simplement en fonction de l'épaisseur réelle et de la longueur de pénétration :

$$L_{eff} = d + d_{pen} \quad \text{Eq.(1.16)}$$

De ce fait, un émetteur placé dans une couche jouxtant la couche active d'une microcavité à miroir de Bragg, sera sensible à une augmentation ou à une diminution de l'amplitude du champ. Cette sensibilité sera toute fois moindre que celle observée dans la couche active.

La seconde différence notable entre les cavités à miroirs plans métalliques et les microcavités à miroirs de Bragg, porte sur le comportement des miroirs lorsque le rayonnement est incident suivant un angle quelconque par rapport à la normale à leurs surfaces. Si les miroirs métalliques conservent leurs propriétés réfléchissantes sur une large plage angulaire, le comportement des miroirs de Bragg est radicalement différent, puisque l'inclinaison du rayonnement a pour conséquence de déplacer la position spectrale de la bande interdite. Les figures 1.6 et 1.7 représentent les coefficients de réflexion calculés pour un miroir d'argent de 40 nm d'épaisseur et un miroir de Bragg pour deux incidences, la première à incidence normale et l'autre pour un angle de 60° (l'angle d'incidence sera toujours compté à partir de la normale au plan de la couche).

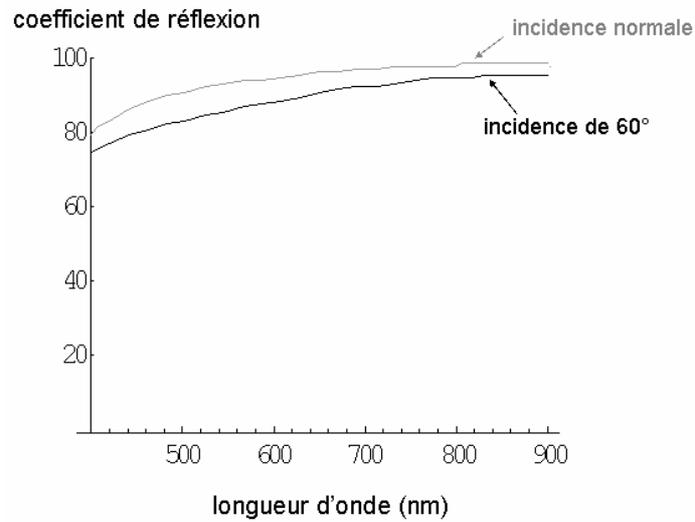


Fig.1.6: coefficient de réflexion d'un miroir d'argent, constitué d'une couche de 40 nm d'épaisseur, suivant une incidence nulle (courbe grise) et suivant un angle d'incidence de 60° (courbe noire).

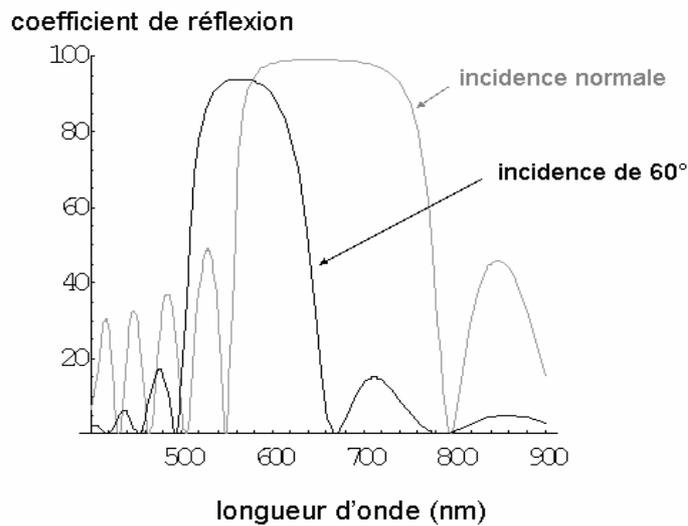


Fig.1.7 : coefficient de réflexion d'un miroir de Bragg constitué de sept paires de couches minces alternées de TiO_2 et de SiO_2 , d'épaisseur optique 165 nm, suivant une incidence nulle (courbe grise) et suivant une incidence de 60° (courbe noire).

Si la dépendance angulaire du miroir plan métallique se traduit uniquement par une diminution sensible du coefficient de réflexion, pour les miroirs de Bragg, cette diminution du

coefficient de réflexion s'accompagne d'un déplacement de la bande réfléchissante, déplacement proportionnel au cosinus de l'angle d'incidence.

Cette dépendance angulaire impose alors un bon accord entre la longueur d'onde du rayonnement étudié et la longueur d'onde correspondant au maximum de réflexion ; en effet, la supériorité des miroirs de Bragg par rapport au miroirs d'argent, dans le domaine optique, n'est réelle que pour des angles d'incidence modérés, typiquement inférieur 40° .

3) émission spontanée en microcavité

Nous avons vu précédemment que la détermination des propriétés optiques des microcavités est essentielle, pour étudier la modification du taux d'émission spontanée. Suivant la réflectivité des miroirs constituant une microcavité considérée, deux effets sont susceptibles d'être observés : le couplage faible et le couplage fort. Cette distinction est fondée sur la comparaison du temps de vie de l'émetteur dans son état excité \bullet_e , défini comme l'inverse du taux d'émission spontanée, du temps de vie du photon dans la cavité \bullet_p , et de la période des oscillations de Rabi τ , définie comme étant l'inverse de la pulsation associée à l'énergie du couplage :

- Si $\bullet_e < \tau_e, \bullet_p$, le photon reste suffisamment longtemps dans la cavité pour générer un couplage fort, caractérisé par l'énergie de Rabi associée.
- Si $\bullet_e, \bullet_p < \tau$, le couplage est dit faible. Il s'agit d'une simple modification du taux d'émission spontanée, l'émission dans ce régime reste un processus irréversible, comme l'émission spontanée classique, la durée de vie reste donc décrit par une décroissance exponentielle.

Ayant situé la limite temporelle entre les deux effets, il est maintenant possible de décrire ces deux couplages entre une cavité et un émetteur. Nous allons commencer par le couplage faible, puis nous présenterons le couplage fort.

3.1) émission spontanée en régime de couplage faible.

Pour mieux comprendre le rôle de la microcavité sur l'émetteur, on exposera dans la première partie de ce paragraphe, les modifications induites par la microcavité sur le rayonnement émis, puis nous détaillerons l'interaction entre un dipôle et le champ électromagnétique ; ainsi nous verrons dans la dernière partie de ce paragraphe, les grandeurs physiques modifiées par ce couplage.

3.1.1) taux d'émission spontanée en microcavité

L'approche théorique du couplage faible, démontre dans le domaine des ondes radio ^[1], que le taux d'émission spontanée peut être modifié par un système résonant : si γ_c est le taux d'émission spontanée d'un émetteur en cavité et γ le taux d'émission spontanée hors cavité de ce même émetteur, son couplage avec la cavité sera tel que ^[20] :

$$\frac{\gamma_c}{\gamma} = \frac{3 Q \lambda^3}{4 \pi^2 n^3 v} \quad \text{Eq.(1.17)}$$

où λ est la longueur d'onde d'émission, n l'indice de réfraction du milieu contenant l'émetteur, Q le facteur de qualité du système résonant et v le volume du mode d'émission.

Il apparaît alors qu'une modification sera d'autant plus importante que le facteur de qualité sera élevé et le volume du mode petit. La première condition est directement apparentée à la qualité du système résonant ; par contre une modification induite par une diminution du volume, sera des plus efficaces si le résonateur induit un confinement tridimensionnel.

3.1.2) interaction champ-dipôle en régime de couplage faible

Afin d'appréhender au mieux l'effet d'une microcavité sur l'émetteur, une description du taux d'émission spontanée est nécessaire. L'étude de ce taux est basée sur l'interaction Matière-Rayonnement, en appliquant la théorie des perturbations au premier ordre, puisqu'il s'agit d'une simple modification de l'émission spontanée. Ce taux est alors donné par la règle d'or de Fermi ; pour hypothèse, on se placera dans un système à deux niveaux. L'émetteur peut être ramené à un dipôle caractérisé par un moment dipolaire \vec{d} ; on considère ce dipôle dans un état excité E_i , le nombre de photon dans la cavité est nul, le champ étant dans son état fondamental. L'état $|E_i, 0\rangle$ est alors associé au système dipôle-cavité. La désexcitation du dipôle vers son état fondamental E_0 , se traduit par l'émission d'un photon d'énergie $E = E_i - E_0 = \frac{h.c}{\lambda}$, où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde émise. Après cette émission, le système dipôle-cavité est noté $|E_0, 1\rangle$.

Le taux d'émission spontanée est alors donné par la relation suivante :

$$\gamma = \int \frac{2 \pi}{\hbar^2} |\langle E_0, 1 | H_i | E_i, 0 \rangle|^2 \rho(\omega) d\omega \quad \text{Eq.(1.18)}$$

où $\rho(\omega)$ est la densité de mode du champ et H_I l'hamiltonien d'interaction entre le dipôle et le champ électromagnétique. Le temps de vie du niveau excité ρ_e , est alors défini par :

$$\tau_e = \gamma^{-1} \quad \text{Eq.(1.19)}$$

L'Hamiltonien d'interaction champ-dipôle, H_I s'exprime de façon simple par ^[21] :

$$H_I = \vec{d} \cdot \vec{E} \quad \text{Eq.(1.20)}$$

où \vec{E} est le champ électromagnétique. Le taux d'émission spontanée, décrit de façon générale par l'équation (1.18), est alors donné par la règle de Fermi suivante :

$$\gamma = \int \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle E_{\omega,1} | \vec{d} \cdot \vec{E} | E_{\omega,0} \rangle|^2 \rho(\omega) d\omega \quad \text{Eq.(1.21)}$$

3.1.3) influence de la microcavité

Cette dernière équation (Eq.(1.21)) permet d'expliciter le rôle de la cavité sur l'émetteur ; en effet, deux termes de cette équation vont être modifiés par sa présence.

Le premier terme est le champ électromagnétique qui est transformé par les multiples réflexions. Ainsi, en utilisant un système résonant très réfléchissant, il est possible d'augmenter de plusieurs ordres de grandeur l'amplitude du champ dans la cavité, comme le montre le schéma de la figure 1. 8.

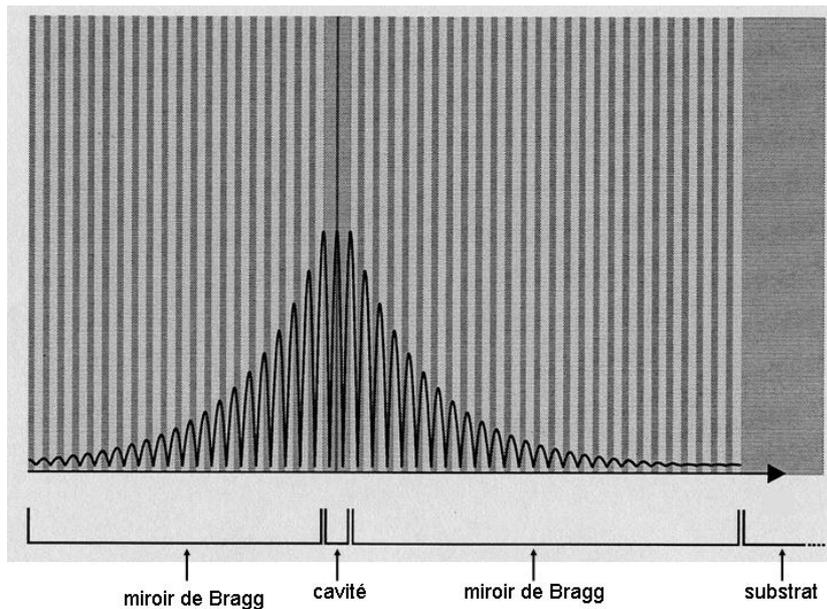


Fig.1.8 : évolution du champ électromagnétique dans une microcavité Fabry-Perot à miroirs de Bragg

Le second terme jouant un rôle prépondérant dans l'émission spontanée en microcavité est la densité d'état $\rho(\omega)$. Cette fonction, de forme lorentzienne, est donnée par la relation ci-dessous [22]:

$$\rho(\omega) = \frac{2}{\pi} \frac{\delta\omega_c}{4(\omega - \omega_c)^2 + \delta\omega_c^2} \quad \text{Eq.(1.22)}$$

où ω_c est la pulsation du rayonnement et $\delta\omega_c$ la largeur à mi-hauteur du pic de résonance. Lorsque la microcavité possède un facteur de qualité très élevé, la densité d'état peut alors être assimilée à un pic de Dirac.

Si la pulsation du rayonnement est en résonance avec la cavité ($\omega = \omega_c$) la densité d'état prend la valeur finie [22]:

$$\rho(\omega_c) = \frac{2Q}{\pi\omega_c} \quad \text{Eq.(1.23)}$$

L'émission en régime de couplage faible est donc caractérisée par une raie d'émission plus étroite, et une intensité différente que celle observée pour le même émetteur placé dans un espace libre. Suivant la position de l'émetteur dans l'espace central de la microcavité, l'intensité sera plus forte ou plus faible que celle observée sans microcavité. Si l'émetteur est situé à un ventre du champ (maximum d'amplitude), l'émission à la résonance sera plus intense, si il est situé à un nœud (minimum d'amplitude), elle sera nulle.

Pratiquement, pour des microcavités planaires caractérisées par des facteurs de qualité importants, la littérature présente des augmentations du taux d'émission spontanée de l'ordre de 10% [23]. Cette valeur relativement modeste provient du fait que dans ce type de structures, le champ électromagnétique n'est confiné que dans une seule direction et reste libre dans les deux autres. Cependant, des expériences réalisées sur des émetteurs placés dans des microcavités résonantes générant un confinement tridimensionnel, ont montré que le taux d'émission spontanée pouvait être multiplié par un facteur 12 [24].

Dans le cas du couplage faible décrit précédemment, le processus de réabsorption de photon par l'émetteur a été écarté, puisqu'il n'intervient pas dans ce régime d'émission. Cependant, l'absorption doit être prise en considération, si l'on cherche à faire interagir l'émetteur et la microcavité en régime de couplage fort. Afin de délimiter ces deux couplages, le paragraphe suivant, consacré à la description du couplage fort, débutera par l'exposition des conditions nécessaires à l'établissement de ce régime.

3.2) émission spontanée en régime de couplage fort

La première partie de ce paragraphe exposera les conditions nécessaires à l'obtention d'un couplage fort ; ensuite nous expliciterons l'interaction entre une microcavité et un émetteur dans ce mode d'interaction.

3.2.1) condition d'établissement du couplage fort

Le couplage fort intervient lorsque la probabilité de réabsorption du photon émis est plus importante que celle associée à sa sortie de la microcavité. Cette condition va se traduire qualitativement par la relation suivante, où α est le coefficient d'absorption par unité de longueur du milieu confiné dans la cavité de coefficient de réflexion R , et d'épaisseur d ^[14]:

$$\alpha d \gg (1 - R) \quad \text{Eq.(1.24)}$$

Ce coefficient d'absorption est directement relié aux propriétés électroniques de l'émetteur, notamment par la force d'oscillateur f associée à la transition considérée:

$$\alpha = \frac{2 N e^2 f}{m c \gamma_e} \quad \text{Eq.(1.25)}$$

e et m sont la charge et la masse de l'électron, c la vitesse de la lumière, N la densité d'émetteurs dans la cavité et γ_e la largeur à mi-hauteur de la raie d'émission de l'émetteur libre. Les forces d'oscillateurs jouent donc un rôle capital dans l'étude du couplage fort ; en effet, si les règles de sélection peuvent prédire les transitions spectrales possibles, elles ne permettent pas de présager de leurs intensités. Celles-ci ont leur valeur fixée par les forces d'oscillateurs.

Si l'on considère la transition autorisée entre deux états i et j , la force d'oscillateur associée à cette transition est donnée par ^[25] :

$$f_{ij} = \frac{2m}{3\hbar^2 e^2} \hbar \omega_{ij} \left| \langle i | \vec{d} | j \rangle \right|^2 \quad \text{Eq.(1.26)}$$

où $\hbar \omega_{ij}$ est l'énergie associée à la transition et \vec{d} le moment dipolaire.

Ainsi, pour une microcavité donnée, l'obtention du couplage fort sera d'autant plus aisée, que l'émetteur possèdera une transition à laquelle est associée une force d'oscillateur élevée.

3.2.2) interaction microcavité-émetteur en régime de couplage fort

Le couplage fort peut être vu comme la superposition de deux états: l'un correspondant à l'émetteur, l'autre au champ électromagnétique dans la microcavité résonante. Cette superposition donne naissance à deux autres états, formés par l'enchevêtrement du mode résonant de la microcavité et du mode associé à l'émetteur ^[26]. Le système est alors caractérisé par l'énergie séparant ces deux états mélangés. Pour des systèmes atomiques, cette pulsation est généralement associée au nom de Rabi. Lorsque l'émetteur est un cristal semiconducteur, on parlera de couplage cavité-polariton ^[27]. Pour une description plus détaillée du couplage fort, envisageons un émetteur placé dans une microcavité. En régime de couplage fort, l'Hamiltonien H décrivant le système, peut être décrit par une matrice 2×2 ^[28]:

$$H = \begin{bmatrix} E_{em} & \frac{\hbar\Omega}{2} \\ \frac{\hbar\Omega}{2} & E_c \end{bmatrix} \quad \text{Eq.(1.27)}$$

avec E_{em} et E_c respectivement l'énergie associée à l'émetteur et au mode résonant de la cavité et $\hbar\Omega$ l'énergie attachée au couplage. En diagonalisant cet Hamiltonien, les deux énergies propres du système, E_+ et E_- , sont données par :

$$E_+ = \frac{E_{em} + E_c}{2} + \sqrt{\left(\frac{\hbar\Omega}{2}\right)^2 + (E_{em} - E_c)^2} \quad \text{Eq.(1.28)}$$

$$E_- = \frac{E_{em} + E_c}{2} - \sqrt{\left(\frac{\hbar\Omega}{2}\right)^2 + (E_{em} - E_c)^2} \quad \text{Eq.(1.29)}$$

Les deux états propres sont alors mis en évidence en étudiant le coefficient de réflexion de la microcavité en fonction de l'énergie du rayonnement incident. Ces deux états couplés apparaissent sous la forme de deux pics dans le spectre de réflexion d'une microcavité, les deux pics étant séparés par l'énergie $\hbar\Omega$ comme le montre la figure 1.9.

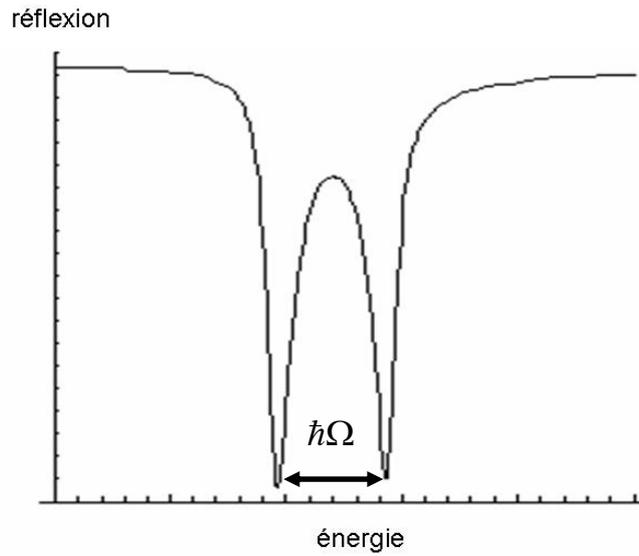


Fig.1.9 : spectre de réflectométrie d'une microcavité en régime de couplage fort

Si l'énergie associée à l'émetteur est constante, celle du mode résonant de la microcavité dépend de l'angle d'incidence du faisceau sur la structure. La figure 1.10 représente ainsi les énergies propres du système, en fonction de l'écart énergétique entre l'énergie de résonance de la cavité (E_c) et celle de l'émetteur (E_m).

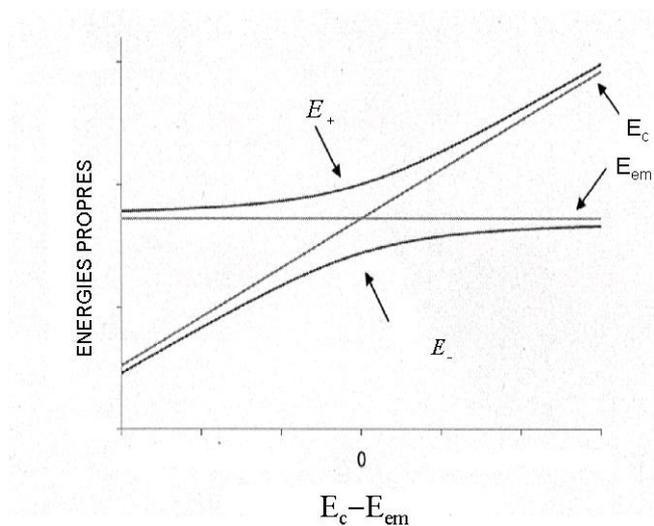


Fig.1.10 : anticrossing des énergies propres du couplage fort, en fonction du désaccord énergétique émetteur-microcavité.

conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les microcavités planaires et les deux interactions possibles : le couplage faible et le couplage fort. Il ressort alors que le coefficient de réflexion des deux miroirs délimitant une cavité est un paramètre primordial de l'étude. C'est pourquoi, les microcavités planaires solides sont élaborées à l'aide des miroirs de Bragg.

bibliographie

- [1] E.M. Purcell, Phys. Rev. 69, 681 (1946)

- [2] N.B. Bloembergen, R.V. Pound, Phys. Rev. 95, 8 (1954)

- [3] J.P. Gordon, H.J. Zeigler, C.H. Townes, Phys. Rev. 95, 242 (1954)

- [4] E.T. Jaynes, F.W. Cummings, IEEE J.Quant. Elect. 51, 89 (1963)

- [5] P. Stelle, Phys. Rev. A 2, 102 (1970)

- [6] G. Borton, Proc. Royal Soc. London A 320, 251 (1970)

- [7] K.H. Dreihage, J. of Luminescence 1, 693 (1970)

- [8] P. Gay, J.M. Raymond, M. Cross, S. Haroche, Phys. Rev. Lett. 50, 1903 (1983)

- [9] R.G. Hulet, E.S. Hilfer, D. Kleppner, Phys. Rev. Lett. 55, 2137 (1985)

- [10] E. Yablanovitch, Phys. Rev. Lett. 58, 2059 (1987)

- [11] F. De Martini, G. Innocenti, G.R. Jacobovitz, Phys. Rev. Lett. 59, 2955 (1987)

- [12] « Cavity Quantum Electrodynamics », Bergman, Academic Press INC San Diego (1994)

- [13] J.M. Gérard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, F. Costard, V. Thierry-Mieg, Phys. Rev. Lett. 81, 1110 (1998)

- [14] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa, Y. Arakawa, Phys. Rev. Lett. 69, 3314 (1992)

- [15] D.G. Lidzei, D.D.C. Bradley, T. Virgili, A. Armitage, M.S. Skolnick, S. Walker, Phys. Rev. Lett. 82, 3316 (2002)

- [16] M. Lipson, L.C. Kimerling, Appl. Phys. Lett. 77, 1150 (2000)

- [17] S. Osnaghi, P. Bertet, A. Auffeves, P. Maioli, M. Brune, J.M Raimond, S. Haroche, Phys. Rev. Lett. 87, 37902 (2001)
- [18] « Principles of Optics », M. Born, E. Wolf, 6th ed. Pergamon Press, Oxford (1980)
- [19] V. Berger, Opt. Mater.11 , 131 (1999)
- [20] J.M. Gérard, B. Gayral, Physica E 9, 131 (2001)
- [21] B. Masenelli, Thèse de doctorat, Lyon (1999)
- [22] « Confined Photons Systems », H. Benisty, J.M. Gérard, R. Houdré, J. Rarity, C. Weisbuch, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1998)
- [23] M. Bayer, T.L. Reinecke, F. Weidner, A. Larionov, A. Mc Donald, A. Forchel, Phys. Rev. Lett. 86, 3168 (2001)
- [24] B. Gayral, J.M. Gerard, B. Sermage, A. Lemaitre, C. Dupuis, Appl. Phys. Lett. 78, 2828 (2001)
- [25] « Optoélectronique », E. Rosencher, B. Vinter, Editions Masson, Paris (1998)
- [26] «Physics of Entangled States », R. Arvieu, S. Weigert, Frontier Group (2001)
- [27] V. Savona, J. of Crystal Growth 184, 737 (1998)
- [28] M.S. Skolnick, T.A. Fisher, D.M. Whittaker, Semicond. Sci. Technol.13, 645 (1998)

chapitre 2 :

le procédé sol-gel

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique ^{[1][2]}, l'électronique ^[3], les biomatériaux ^[4]. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stoechiométriques ^[5]. Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

Ce chapitre est premièrement consacré à la présentation des réactions physico-chimiques menant à l'assemblage des entités formant le gel, ce qui génèrera le matériau désiré. La seconde partie de ce chapitre, exposera les singularités des différentes techniques aboutissant à la formation de couches minces de qualité. Enfin, la dernière partie introduira les principales méthodes utilisées au laboratoire pour déterminer les paramètres physiques des couches élaborées, grâce au procédé sol-gel et les résultats obtenus.

1) principes physico-chimiques

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution.

1.1) les précurseurs

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alkoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$. Ils peuvent être d'une très grande pureté et présente une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques. La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alkoxydes ont été largement étudiés [6][7], c'est pourquoi, il ne sera rappeler que les principales caractéristiques nécessaires à la compréhension des réactions des alkoxydes en solution.

1.2) mécanismes réactionnels [8]

L'exposé des différentes étapes de formation de l'oxyde permettra par la suite de comprendre le rôle de chaque constituant des solutions élaborées. Le procédé sol gel repose sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation.

* l'hydrolyse :

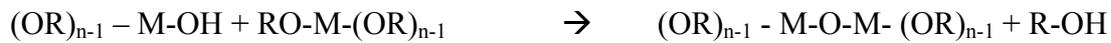
Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements $-OR$ doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles $-OH$:



L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand $-OH$ à un ligand $-OR$. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de la polycondensation

* la condensation :

Les groupements –OH générés au cours de l’hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont au cours de la condensation, entraîner la création des ponts M-O-M :



Tout comme l’hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n’augmente pas sa coordinance.

Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel.

1.3) la transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s’agglomèrent par condensation et forment des amas.

Au cours de l’avancement des réactions d’hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croit avec le temps, sont créés. Lorsque l’un de ces amas atteint une dimension infinie (c’est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie : c’est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant, l’amas infini appelé «fraction gel » continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D’un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d’une croissance de la constante élastique en phase gel G (ou module de coulomb) ^[9]. L’évolution de la viscosité d’un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la figure 2.1, en fonction du temps : à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L’amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées ^[10]. Leurs éliminations se fait par évaporation.

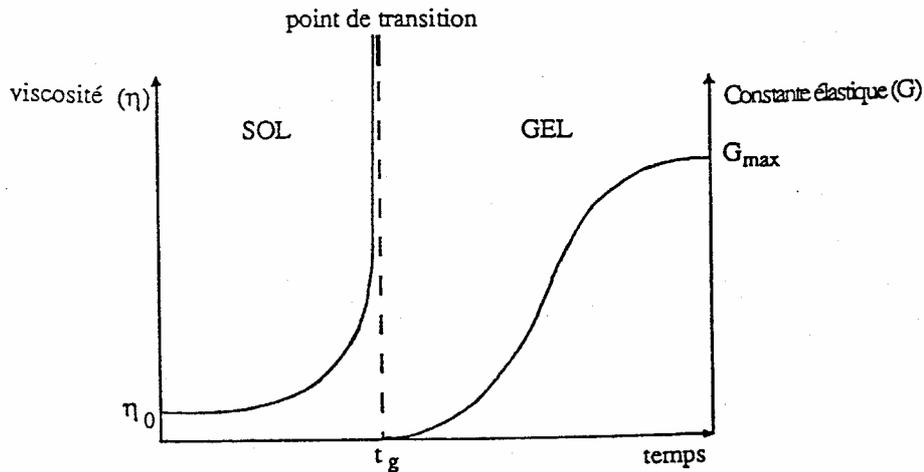


Fig. 2.1 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ; t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte

Comme toutes réactions chimiques, la transition sol-gel est sensible à son environnement, tel la température ou l'humidité, qui peut ainsi suivant sa nature, modifier la cinétique des réactions mises en jeux.

1.4) paramètres influençant la cinétique des réactions

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions, et par conséquent, détermine déjà ses propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration :

- La température : c'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.
- Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration ^[11]: ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation ; en effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions.

- Le solvant^[12]: les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand –OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique.

- Le pH du sol (choix du catalyseur)^{[13][14]} : étant donné les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions ; en effet, les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par OH^- (hydrolyse), tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation). En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse, alors qu'un milieu basique accélère la condensation.

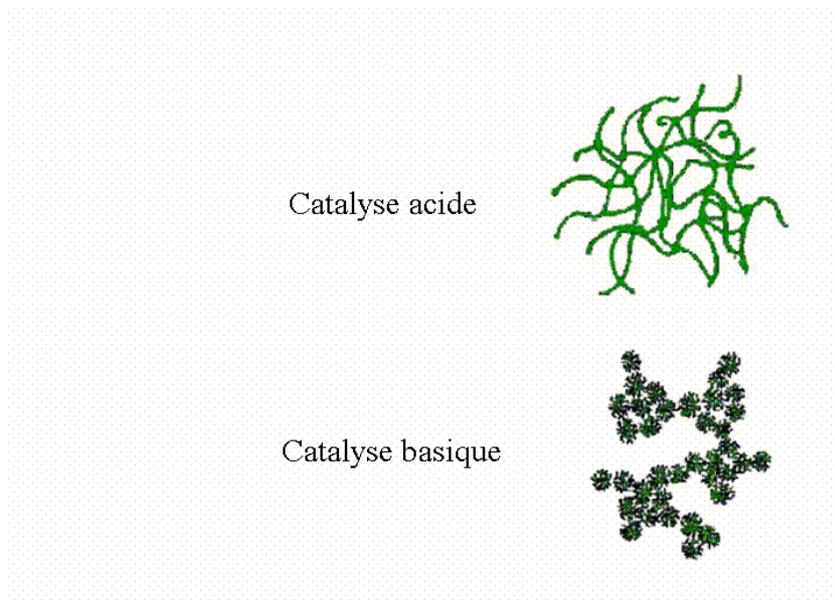


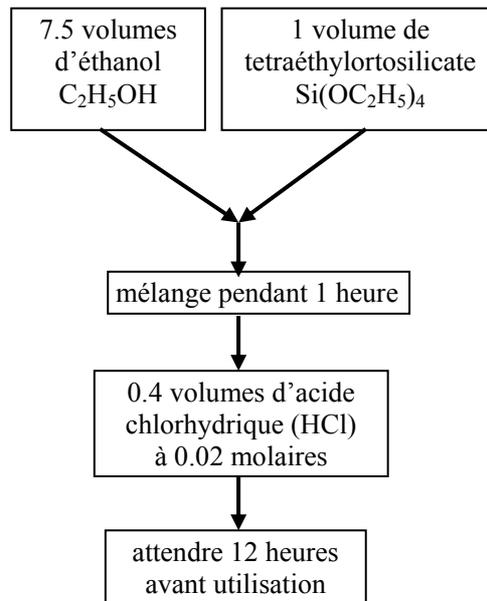
Fig.2.2 : Cette figure montre les différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse. Une catalyse acide, favorisant l'hydrolyse, conduit à la formation d'amas longitudinaux ; au contraire, une augmentation de la condensation générée par une catalyse basique, mène à des amas caractérisés par une forme sphérique.

La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques.

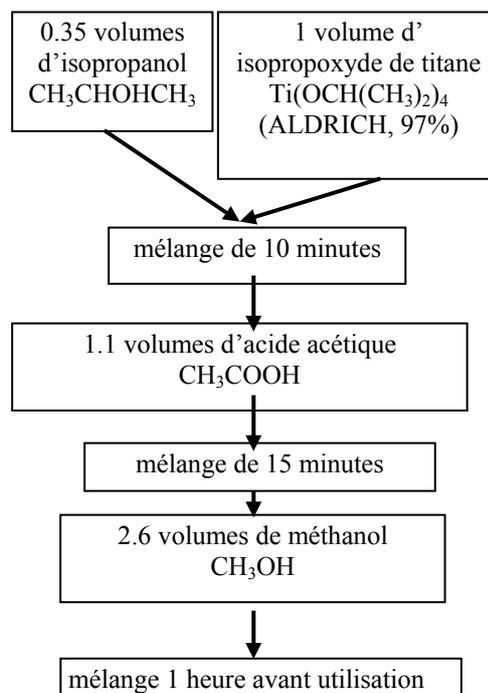
1.5) préparation des solutions

Au cours de ce travail, nous avons été amenés à élaborer des couches minces de TiO_2 , de SiO_2 et de ZrO_2 . Nous nous limiterons donc à la description de ces trois solutions. Elles sont élaborées au laboratoire à température ambiante selon les protocoles suivants, et mélangées à l'aide d'un agitateur magnétique :

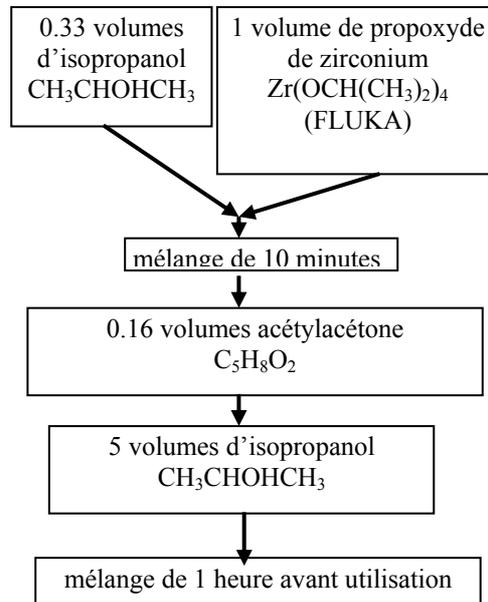
La solution de SiO_2 ^[15] :



La solution de TiO_2 ^[16] :



La solution de ZrO_2 ^[17] :



1.6) influence du séchage

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient massives, en couches minces ou en poudre. Les deux types de gels suivants, les xérogels et les aérogels ne sont que deux exemples de gels que l'on peut élaborer en monolithes massifs. Il est à noter que l'élaboration de matériau sous cette dernière forme est très délicate, le séchage s'accompagne d'une contraction, or cette contraction doit se produire de façon très homogène dans le matériau et très lentement. Dans le cas contraire, des craquelures apparaissent et le matériau peut se rompre en de nombreux fragments.

Les xérogels

Ce type de matériau est obtenu lorsque le sol subit un séchage à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure. Le produit ainsi préparé, présente une texture poreuse. Cette méthode a la caractéristique principale de générer un possible effondrement de la texture lors de l'évaporation des solvants.

Les aérogels

Pour remédier au problème de contraction du matériau lors du séchage à température ambiante et à pression atmosphérique, il est possible de contourner le point critique du solvant. L'aérogel fabriqué par cette méthode est caractérisé par une très grande porosité

pouvant atteindre 90% d'où une densité très faible. De plus la structure du réseau du gel est conservée. Cette méthode oblige à travailler avec des températures et des pressions élevées.

2) dépôt de couches minces par voie sol-gel

L'utilisation de solutions aptes à subir une transition sol-gel décrite ci-dessus, permet l'élaboration de couches minces dont les épaisseurs peuvent être comprises entre 1 nm et 1 μm . Cette caractéristique géométrique est notamment possible grâce à la souplesse du procédé, qui sera détaillée ci-dessous. L'élaboration de couches minces par la voie sol-gel, permet la fabrication de films protecteurs, de films conducteurs (Oxydes Transparents Conducteurs), de films antireflets.

Dans la première partie de ce paragraphe, les différentes techniques de dépôts seront présentées, puis nous verrons que le choix du substrat peut être conditionné par l'utilisation ultérieure des couches minces élaborées. Enfin, les deux étapes du traitement thermique, le séchage et le recuit, seront exposées.

2.1) les différentes méthodes de dépôt de couches minces

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches sur un substrat donné. Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Les différentes méthodes présentées dans ce chapitre sont les plus souvent utilisées.

2.1.1) centrifugation ou spin coating ^[18] :

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 . Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, phases schématisées sur la figure 2.3 :

- 1) le dépôt de la solution
- 2) le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat
- 3) la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme

- 4) l'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé

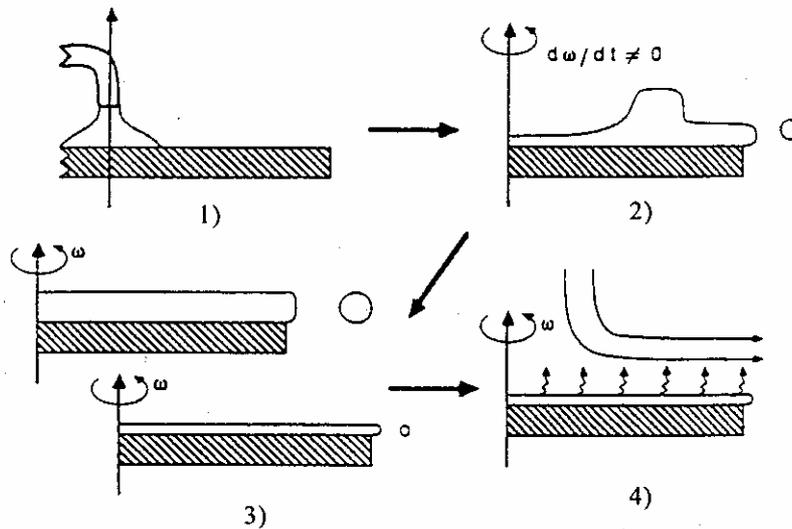


Fig. 2.3 : dépôt de couches minces par centrifugation : les quatre étapes du dépôt
(ω représente la vitesse de rotation du substrat) ^[19]

En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé : Meyerhofer a publié un modèle prenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt ^[20] : l'épaisseur est alors donnée par la relation suivante :

$$h = c \cdot \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Eq.(2.1)}$$

avec :

- c une constante
- e la vitesse d'évaporation
- η la viscosité de la solution
- ω la vitesse de rotation
- ρ la densité de la solution

Il est alors possible pour une solution dont la viscosité est donnée, de maîtriser l'épaisseur des films en fixant la vitesse de rotation.

2.1.2) trempage-tirage ou dip-coating

Ceci consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière.

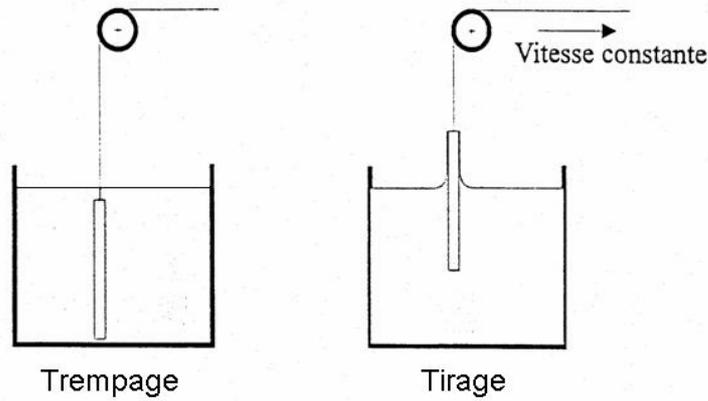


Fig. 2.4 : dépôt de couches minces par trempage–tirage : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante

Lors de la remontée, le liquide va s’écouler sur le substrat. A la fin de l’écoulement, le substrat est recouvert d’un film uniforme et très poreux.

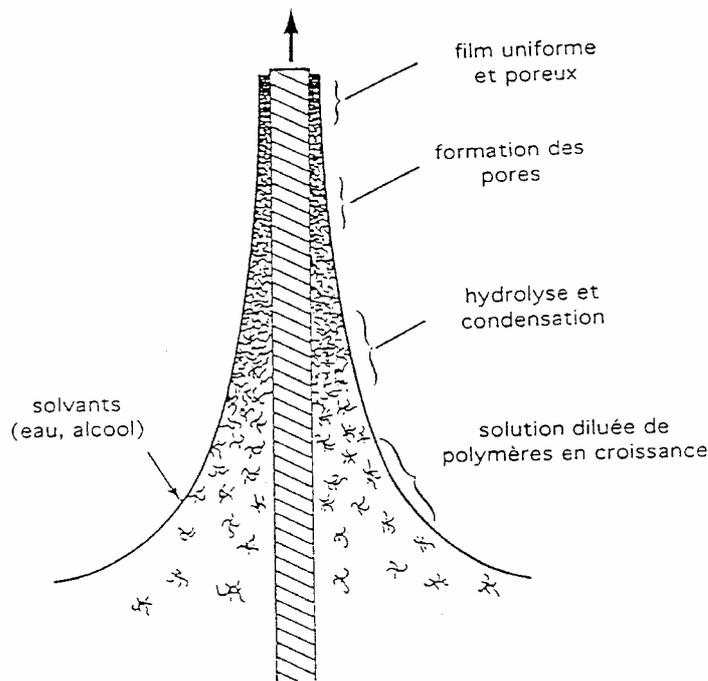


Fig. 2.5 : schéma de la formation de la couche par la méthode du trempage- tirage.

Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément ^[21]

La figure 2.5 montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating, changements produit par le drainage de la solution, l’évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires ^[22]. Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés.

L'épaisseur des couches

Elle résulte de six forces : la viscosité du sol, la pression, la force de tirage, la force de gravitation, la résultante des forces de tension superficielles, et le gradient de tension de surface.

Il est possible d'ajuster certains paramètres pour obtenir l'épaisseur désirée.

Lorsque la viscosité du liquide, notée η , et la vitesse de tirage du substrat sont assez importantes pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur du film déposé, notée h , est donnée par la relation :

$$h = c \sqrt{\frac{\eta v_0}{\rho g}} \quad \text{Eq.(2.2)}$$

où v_0 est la vitesse de tirage, ρ la densité, g la constante de gravité et c est une constante qui est égale à 0.8 pour les liquides considérés comme newtoniens ^[24].

Quand la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles (ce qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel), la relation précédente est modifiée afin de tenir compte de la tension de surface γ_{lv} , on obtient alors ^[23]:

$$h = 0.94 \frac{(\eta v_0)^{2/3}}{\gamma_{lv}^{1/6} \sqrt{\rho g}} \quad \text{Eq.(2.3)}$$

Dans notre cas, la deuxième relation semble donc mieux adaptée. De ces relations, nous pouvons conclure qu'il suffit de modifier par exemple la vitesse de tirage du substrat, pour faire varier l'épaisseur du film déposé. Cet ajustement de la vitesse peut être couplé à une dilution de la solution, pour diminuer la concentration, et ainsi, abaisser la quantité de matière emportée par le liquide. Pour des vitesses de remontée de l'ordre du décimètre par minute, les solutions décrites dans ce chapitre, permettent l'élaboration de couches minces dont les épaisseurs sont de quelques dizaines de nanomètres.

C'est la méthode que nous avons utilisée, c'est pourquoi, on la décrira de façon plus détaillée dans la suite de ce chapitre.

2.1.3) autres méthodes

- L'enduction laminaire

On fait défilé le substrat sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution ^[25]. Ce procédé permet de traiter de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel.

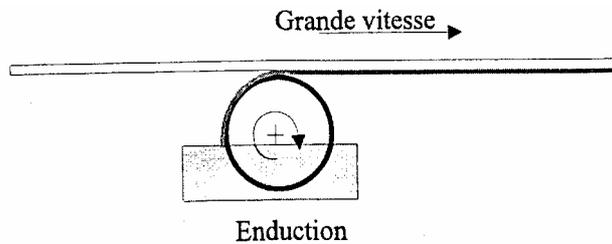


Fig. 2.6 : Dépôt de couches minces : enduction laminaire

- L'aérosol-gel

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et de l'amener jusqu'au substrat où il se dépose ^[26]. Cette technique offre des possibilités particulières très intéressantes, principalement lorsque le substrat possède des surfaces complexes. Cependant son utilisation est difficile pour des grandes surfaces.

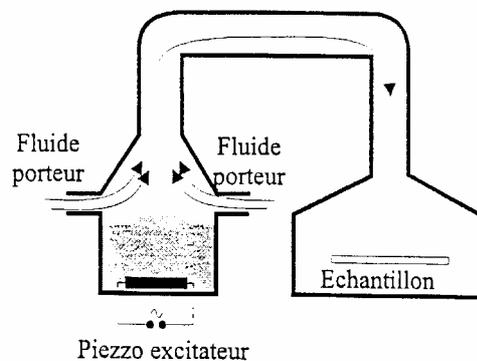


Fig. 2.7 : Dépôt de couches minces : Aérosol-gel

2.2) choix des substrats

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat / sol et substrat / matériau à déposer. Pour le premier couple, il faut bien entendu que l'adhésion du sol liquide sur le substrat soit bonne. Pour le second couple, la première caractéristique à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince déposé par diffusion d'espèces chimiques au

cours des recuits. Suivant l'étude que l'on veut poursuivre après le dépôt, l'indice optique du substrat peut avoir son importance ; par exemple, les mesures d'optique guidée imposent que l'indice du substrat doit être plus faible que celui de la couche mince élaborée. Le coefficient de dilatation thermique du substrat peut jouer un rôle important, lors des recuits nécessaires à la densification du matériau ; cette dernière propriété sera explorée beaucoup plus précisément dans le chapitre suivant.

- Les lames de verre

Ces substrats sont ceux que nous avons couramment utilisés pour les essais préliminaires vu leur faible coût ; l'indice de réfraction, est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632.8 nm. Cependant leur utilisation est limitée par la température de ramollissement de ce type de verre qui est de 500°C.

- les lames de pyrex

Les lames de pyrex sont les substrats transparents que nous avons le plus utilisé. Le pyrex étant un verre borosilicaté, sa température de ramollissement se situe vers 650°C. Son indice optique est plus faible que celui des lames de verre puisqu'il est de 1,472 à une longueur d'onde de 632.8 nm.

- Les lames de silice pure

Elles seront utilisées pour des recuits supérieurs à 650°C puisque leur température de fusion est de 1200°C. L'indice optique de ce type de substrat est légèrement plus faible que le pyrex, il est de 1.457, toujours à une longueur d'onde de 632.8 nm

- Le silicium monocristallin (100)

Ces substrats présentent un excellent état de surface et de plus, ils permettent d'effectuer des recuits à des températures aussi élevées que la silice pure. Ces substrats étant complètement opaques dans le domaine visible, leur emploi complique parfois la caractérisation optique de la couche mince déposée à étudier dans ce domaine de longueur d'onde.

3) densification des couches minces

Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit. Le séchage s'effectue à 100°C, il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit destiné à le transformer en un film céramique dense.

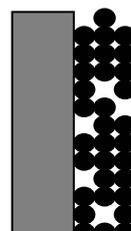
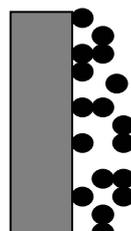
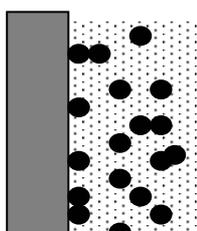


Fig. 2.8: influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces

Ces deux opérations nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité, changent les propriétés structurales des matériaux utilisés ; c'est pourquoi une étude approfondie de ces deux traitements thermiques a été réalisée afin d'obtenir les meilleures structures possibles. Si le séchage se réalise à une température fixe pour un solvant donnée, les recuits peuvent être réalisés sur une large gamme de température et sur des durées variables. Après une présentation des effets liés au séchage, l'influence du recuit sur les trois matériaux utilisés que sont le SiO₂ le TiO₂ et le ZrO₂, sera étudiée.

3.1) le séchage des couches minces

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité ; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaires P induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores^[23], comme l'illustre la figure 2.9, où les forces capillaires sont données par la relation Eq.(2.4)

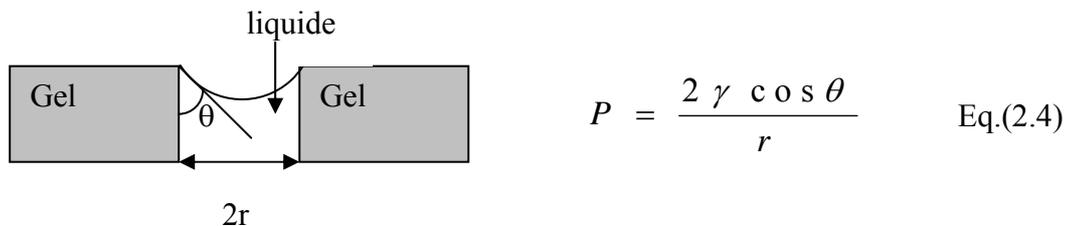


Fig. 2.9 : Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage

où θ est l'angle de mouillage, σ la tension superficielle du sol et r le rayon des pores. Sachant que la taille des pores est faible (généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les couches minces), ces forces capillaires entraînent des pressions très élevées, estimées de l'ordre de 50 MPa ^[27], même pour des sols ayant une faible tension de surface. Ces très fortes pressions induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau pouvant mener à une dégradation irréversible de la qualité du film déposé. De plus, la taille des pores va diminuer lors du séchage, certains peuvent même se refermer complètement. Si ces pores se referment avant la fin du processus d'évaporation, des craquelures apparaîtront.

Pour l'élaboration de nos couches, nous avons procédé à des séchages de 3 minutes à 100 °C après avoir attendu quelques minutes que les produits les plus volatils se soient évaporés.

3.2) le recuit des couches minces

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau ^[28]. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C ; dans la suite du texte et pour cette gamme de températures, on parlera de recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit.

La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit ; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur. L'autre source de contrainte provenant des recuits est la possible différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat, des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications.

4) élaboration et analyse des couches minces sol-gel

Dans cette partie, nous allons nous concentrer sur les équipements du laboratoire qui, d'une part, permettent l'élaboration, et d'autre par l'analyse des couches minces fabriquées. Dans un premier temps, on présentera de façon détaillée les moyens techniques permettant l'élaboration des couches minces par la méthode de trempage tirage, puis les différents fours utilisés pour recuire nos échantillons. Ensuite, les différentes méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimiques des couches minces élaborées seront présentées, ainsi que les résultats obtenus sur des couches minces de TiO_2 et de SiO_2 .

4.1) dispositif d'élaboration par la méthode de trempage-tirage

Cet appareillage est placé dans une hotte aspirante par mesure de sécurité. En effet certains sols peuvent être nocifs, que se soit par la nature toxique des précurseurs chimiques ou celle des autres produits rentrant dans la composition de la solution. Cette hotte permet d'empêcher toutes inhalations accidentelles des vapeurs résiduelles.

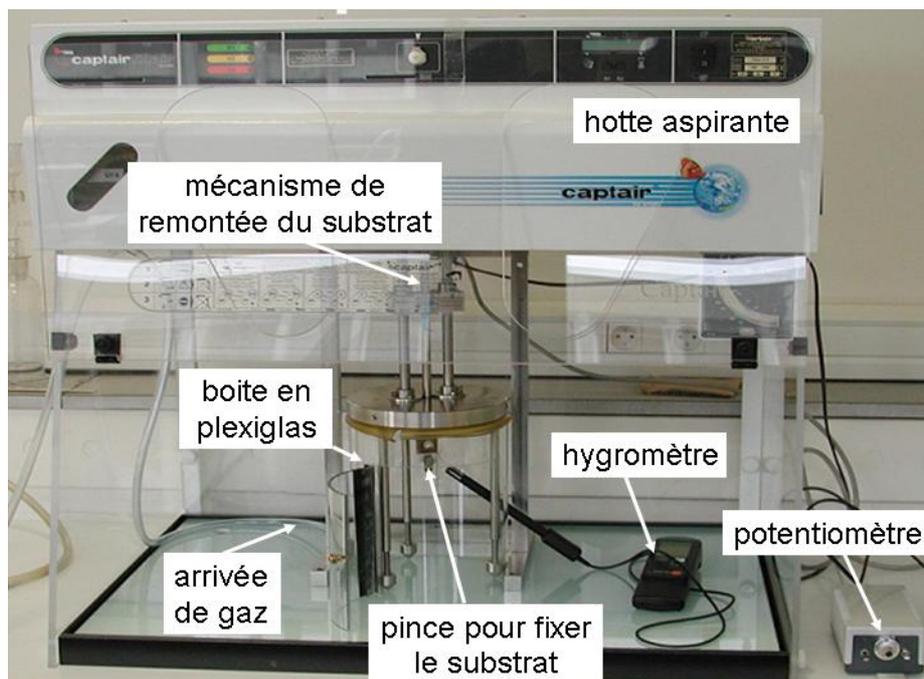


Fig. 2.10 : dispositif expérimental de tirage des couches fabriqué au laboratoire

L'échantillon est soigneusement disposé au-dessus de la solution contenue dans un récipient spécial en Téflon (adhésion minimale de la solution au récipient). On descend alors l'échantillon fixé à une pince, à la vitesse constante choisie grâce à un réglage approprié du

potentiomètre pilotant le moteur ; une fois le substrat immergé, on laisse quelques secondes se stabiliser la surface du liquide et on le remonte à vitesse constante. La stabilité de la surface est primordiale pour éviter la formation de stries sur l'échantillon, stries qui sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes à la surface du liquide. On laisse le substrat recouvert à nouveau maintenu immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils.

L'ensemble de ces opérations est effectué sous une boîte en plexiglas, ce qui évite la contamination des couches par les poussières extérieures et ce qui permet l'éventuelle injection de gaz lors du tirage, notamment de l'air sec, pour favoriser l'évaporation des solvants les plus volatils et pour contrôler l'humidité. Une photographie du dispositif de tirage et de la hotte aspirante est donnée sur la figure 2.10. Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par dip-coating sont illustrées sur la figure 2.11.

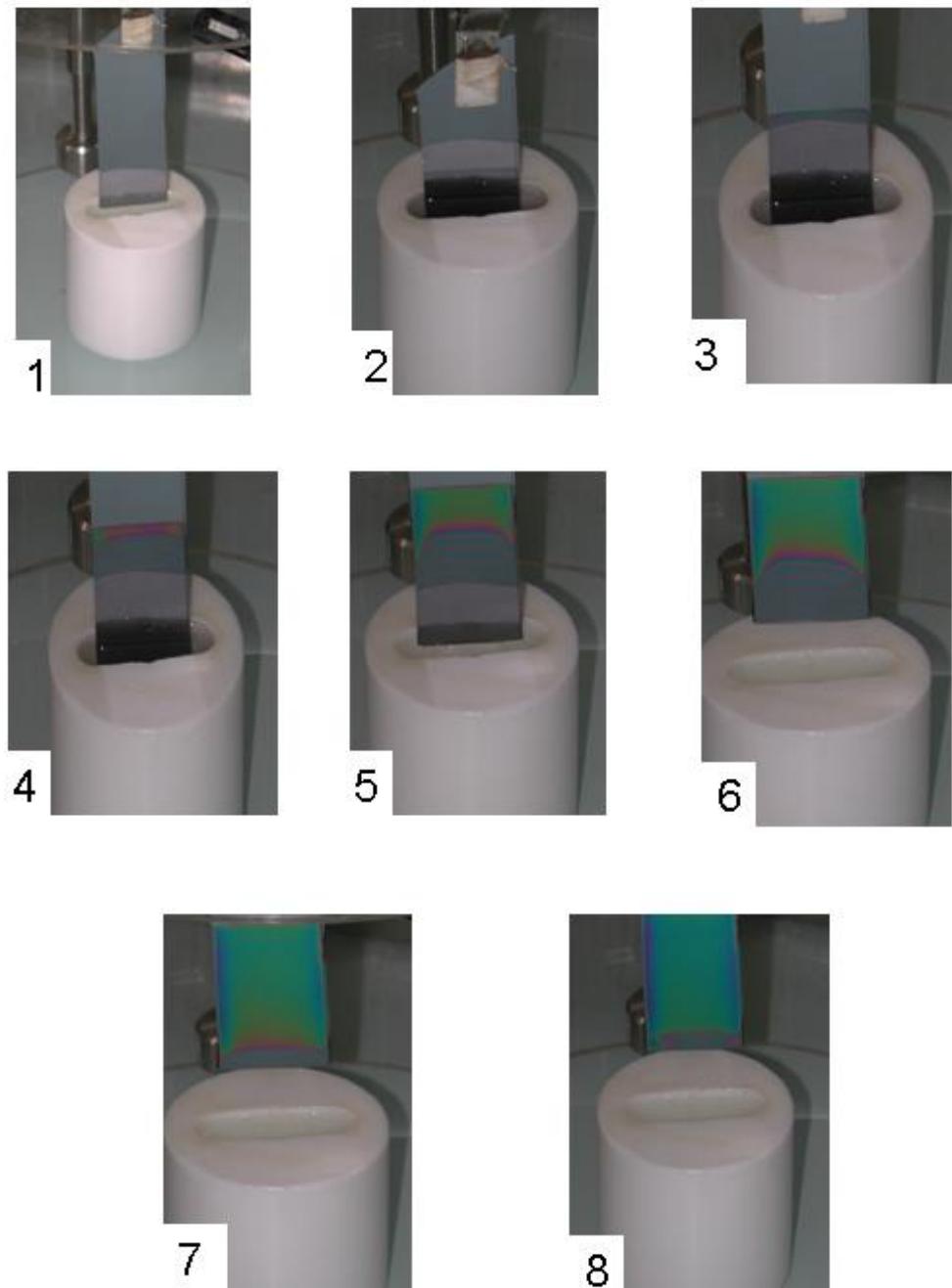


Fig. 2.11 : les différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de trempage-tirage (l'exemple ci-dessus présente l'élaboration d'une couche de TiO_2) : le substrat est situé au dessus du pot en téflon contenant la solution (1), puis il est immergé dans le liquide (2). Après avoir attendu quelques secondes la stabilisation de la surface de la solution, il est procédé à la remontée du substrat (3). Le liquide s'écoule alors uniformément, laissant apparaître le film uniforme et poreux (4), (5), (6), (7). Ce film est formé après l'évaporation des solvants les plus volatils (8).

4.2) les recuits

Nous avons réalisé ces recuits avec deux types de fours : les fours tubulaires et le four RTA (Rapid Thermal Annealing).

4.2.1) les fours tubulaires

Ils sont constitués d'un cylindre comprenant la partie chauffante, à l'intérieur duquel passe un tube en quartz contenant l'échantillon. Ces fours sont très bien adaptés pour les recuits sous oxygène ou sous un autre gaz, comme le montre la figure 2.12.

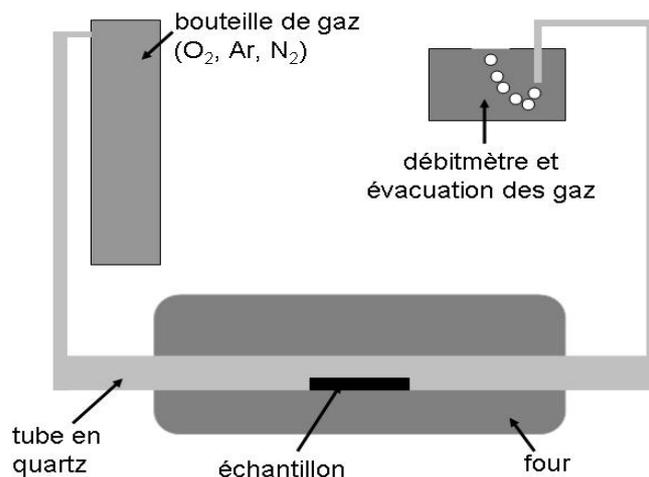


Fig. 2.12 : schéma d'un four tubulaire

La température de l'échantillon peut dépendre de sa position dans le tube ; les températures indiquées sont généralement étalonnées au centre du tube, or si l'échantillon est petit, il repose sur la partie inférieure du tube, qui est à une température plus élevée que le centre. Pour remédier à ce phénomène, il suffit simplement de positionner l'échantillon sur un support qui résiste à la température de recuit, dont la taille est suffisamment grande pour être centré dans le tube.

4.2.2) le four RTA

Ces fours sont basés sur le rayonnement thermique émis par des lampes infrarouges. L'avantage majeur de ces fours réside dans la précision des durées et des températures des recuits, qui ont été fixées auparavant dans le programme informatique pilotant le four. De plus la montée en température de l'échantillon peut être très rapide, puisqu'elle peut atteindre 300°C.s⁻¹. De même, le refroidissement de l'échantillon est bien contrôlé, ce qui permet

d'éviter les chocs thermiques (contrairement aux fours tubulaires où le refroidissement de l'échantillon est réalisé en le sortant manuellement du four). Ce four permet également de recuire sous des atmosphères différentes que l'air ; de plus, il est possible de recuire sous vide.

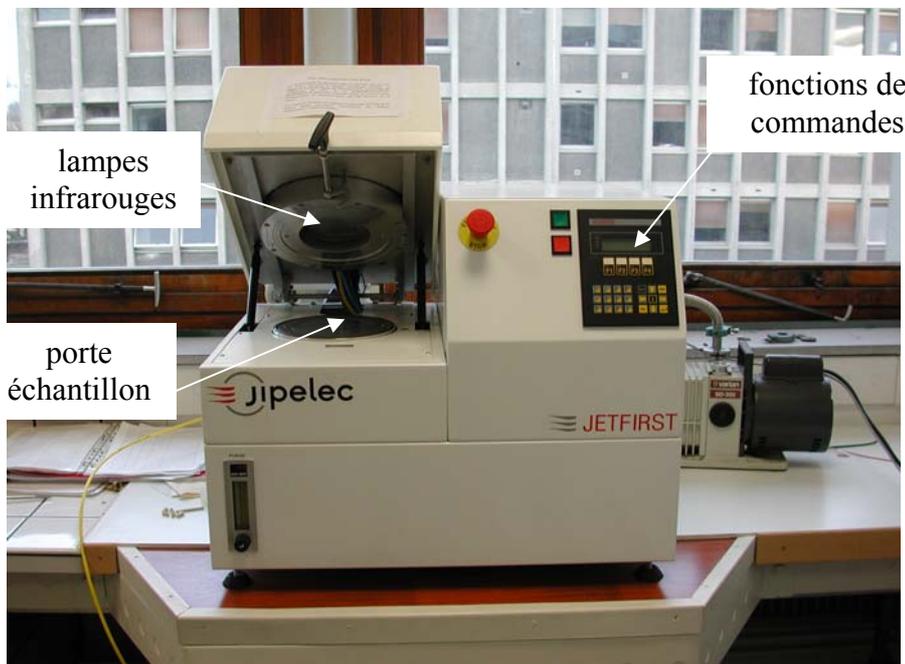


Fig. 2.13 : photo du four RTA

L'élaboration des microcavités, comme on le verra dans le chapitre suivant, nécessite des recuits « flashes » très courts à haute température, c'est pourquoi, le four RTA se révèle être un outil performant pour l'élaboration d'échantillons multicouche.

4.3) méthodes d'analyse des couches minces élaborées

Lorsque les couches sont recuites, leur caractérisation est indispensable, d'une part pour vérifier la qualité des échantillons, et d'autre part pour déterminer leurs caractéristiques principales, qui pour le domaine optique sont l'épaisseur et l'indice de réfraction. Ces deux quantités sont généralement mesurées par spectroscopie « m-line » ou des lignes noires. L'indice de réfraction d'un matériau dépendant de la longueur d'onde du rayonnement, il est parfois nécessaire de connaître avec précision cette dépendance. L'ellipsométrie permet alors de mesurer cette relation. La qualité des échantillons élaborés dépend également de l'état de surface, puisqu'une rugosité trop importante est responsable de diffusion. Les surfaces sont caractérisées par Microscopie à Force Atomique (AFM).

4.3.1) la spectroscopie des lignes noires ^[29]

Les mesures de l'indice de réfraction et de l'épaisseur par cette technique, sont basées sur la propagation guidée du rayonnement dans le plan du film. La propagation du rayonnement est conditionnée par le fait que les indices du substrat et du superstrat (dans notre cas, c'est l'air) doivent être plus faible que celui de la couche. Le principe de cette spectroscopie consiste à injecter un faisceau laser dans la couche à étudier par l'intermédiaire d'un prisme isocèle, et mesurer les angles d'incidence i_m sur la face d'entrée du prisme, pour lesquels il y a propagation d'un mode dans le guide. La réflexion sur la face du prisme en contact avec le guide est incomplète puisqu'il manque la partie du rayonnement qui s'est propagée dans le film. On observe alors une ou plusieurs lignes noires sur l'écran du détecteur. Le dispositif expérimental est présenté sur la figure 2.14. La détermination expérimentale de l'angle i_m permet d'accéder à la valeur de l'indice ou de l'épaisseur. Si plusieurs modes optiques de même polarisation, se propagent dans le film, il est possible de déterminer simultanément ces deux paramètres. Si un seul mode se propage, la détermination de l'épaisseur nécessite la connaissance de l'indice. La précision des mesures dépend essentiellement de la précision sur l'angle i_m . Cette dernière peut être estimée par l'épaisseur des lignes noires sur l'écran, qui doit être la plus fine possible. Pratiquement, on peut accéder à des précisions de quelques millièmes sur l'indice de réfraction et de 1% nm sur l'épaisseur.

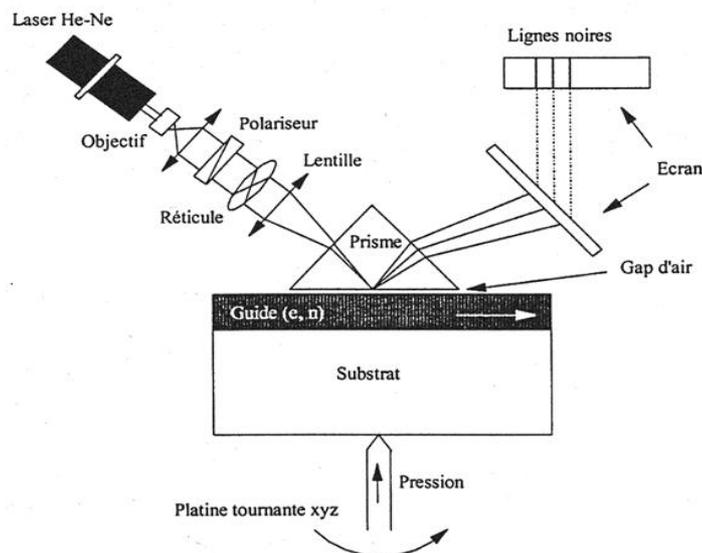


Fig.2.14 : dispositif expérimental de spectroscopie des lignes noires

4.3.2) l'ellipsométrie spectroscopique ^[30]

L'ellipsométrie est basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation d'une lumière incidente polarisée, après réflexion sur la surface d'un matériau. Ce changement d'état de polarisation est caractérisé par le rapport ρ des coefficients de réflexion suivant les polarisations s (TE) et p (TM) :

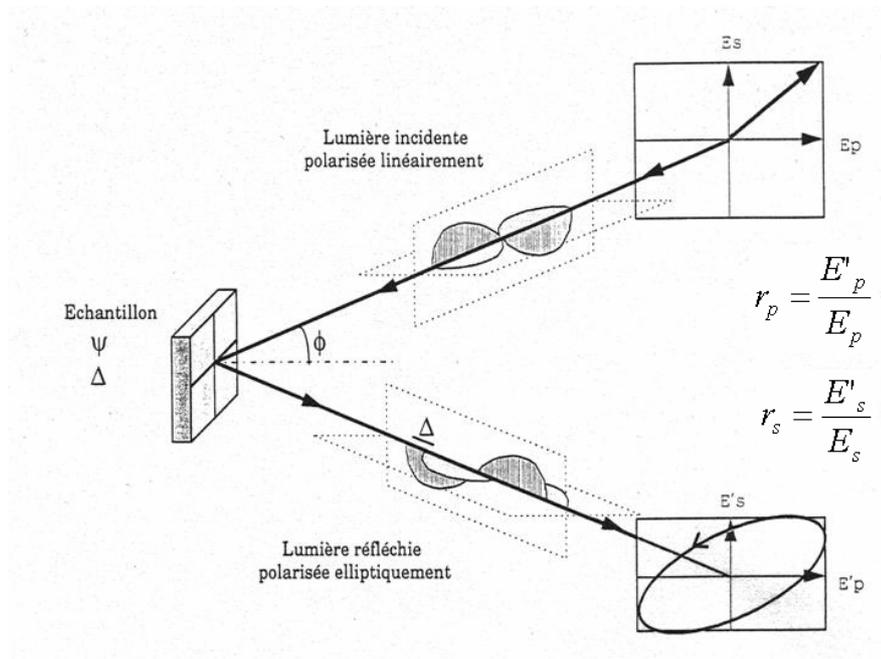


Fig. 2.15 : principe de l'ellipsométrie

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{i(\delta_{rp} - \delta_{rs})} \quad \text{Eq.(2.5)}$$

où $\delta_{rp} - \delta_{rs}$ est la différence de phase introduite par la réflexion entre les deux ondes. Après réflexion sur l'échantillon, l'extrémité du vecteur champ électrique parcourt une ellipse que l'on peut caractériser par deux paramètres :

- L'ellipticité qui est donnée par le rapport du grand axe et du petit axe, $\left| \frac{r_p}{r_s} \right| = \tan \Psi$
- L'angle de rotation entre le grand axe et l'axe de polarisation, $\delta_{rp} - \delta_{rs} = \Delta$

Ψ et Δ sont deux angles que l'on peut mesurer de façon indépendante, c'est donc une mesure absolue qui ne nécessite aucune référence. L'avantage principal de cette méthode, est la

détermination de la partie réelle et de la partie imaginaire de l'indice des matériaux, en fonction de la longueur d'onde.

4.3.3) Microscopie à Force Atomique (AFM)

Cette microscopie est bien adaptée à l'étude des surfaces des matériaux isolants, comme les oxydes. Son principe repose sur la mesure des interactions entre le matériau et une pointe microscopique ; un balayage de cette pointe permet alors de cartographier la surface du matériau étudié ^[31]. Plusieurs modes opératoires sont possibles : soit, la pointe est en contact avec la surface, soit la pointe est à une distance fixe du matériau. Le premier mode est caractérisé par une grande résolution, mais il est inadapté à l'étude de surfaces fragiles. Concernant le second mode, les interactions entre la pointe et la surface, dépendent principalement de la nature du matériau et de la distance entre la surface de l'échantillon et l'extrémité de la pointe. On mesure alors les changements d'amplitudes de ces interactions. Ces mesures sont réalisées grâce à la déviation d'un faisceau laser, lors de sa réflexion sur la pointe fixée à un bras, plus communément appelé « cantilever ». Une photodiode permet alors la mesure de la déviation. Le principe de la mesure est schématisé sur la figure 2.16.

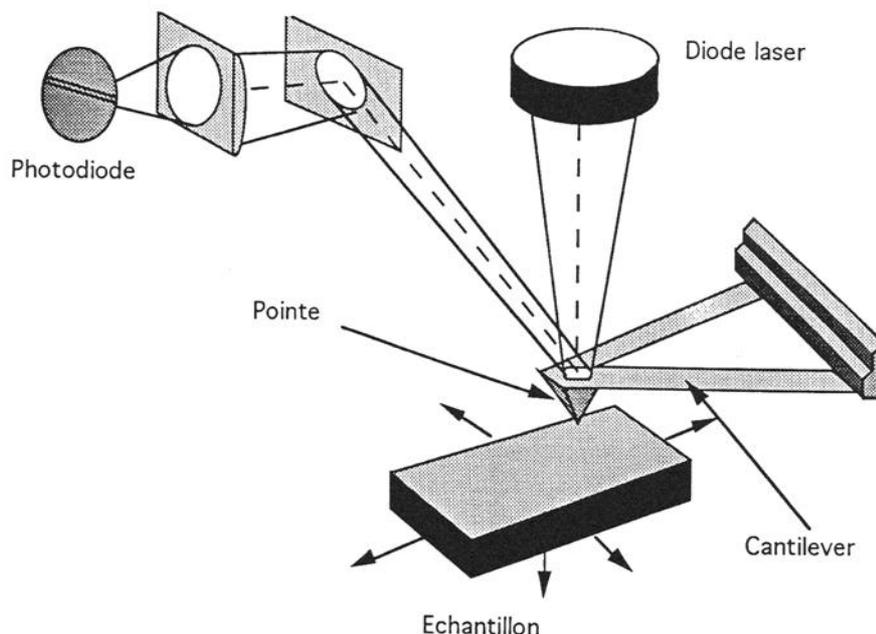


Fig. 2.16 : schéma de principe du microscope à force atomique. Les déflexions du cantilever supportant la pointe, sont mesurées optiquement

4.4) analyses des couches minces de TiO₂ et de SiO₂

L'analyse des couches minces que nous avons réalisée porte sur la mesure de leurs indices de réfraction, leurs épaisseurs et leurs états de surface. Les méthodes que nous avons présentées précédemment, ont été appliquées à des couches minces de SiO₂ et de TiO₂, puisque ces deux matériaux nous ont permis l'élaboration de microcavités. De plus, les indices et épaisseurs mesurées, seront nécessaires pour simuler les propriétés optiques des microcavités.

4.4.1) couche mince de SiO₂

La première étape de l'analyse des couches minces de ce matériau, correspond à la détermination de l'indice d'une couche mince de SiO₂ et de son épaisseur. L'ellipsométrie spectroscopique a été choisie pour pouvoir mesurer l'évolution de l'indice en fonction de la longueur d'onde. La variation de l'indice peut alors être donnée par la relation de Cauchy [32]. L'exemple présenté ci-dessous est une couche mince de SiO₂ déposée sur un substrat de silicium et recuite à 300°C pendant 3 minutes :

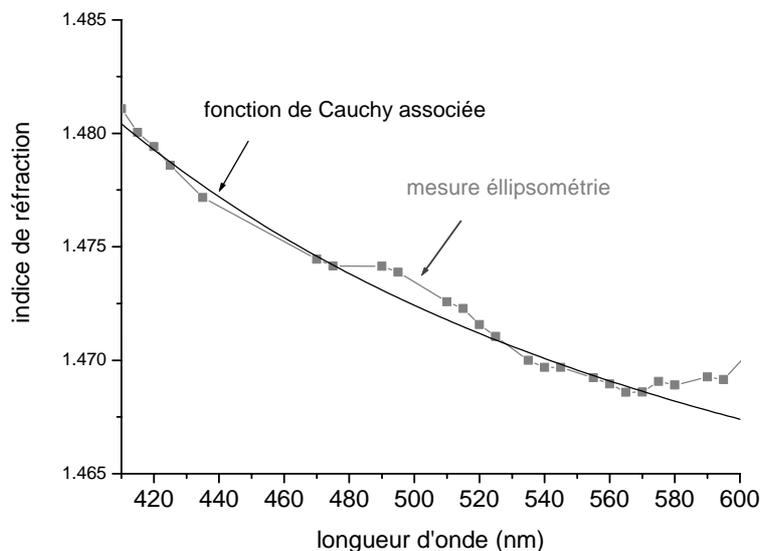


Fig. 2.17 : variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde d'une couche de SiO₂ recuite 3 minutes à 300°C

La fonction de Cauchy associée est alors :

$$n(\lambda) = 1,456 + \frac{4105}{\lambda^2} \quad \text{Eq.(2.6)}$$

où la longueur d'onde est exprimée en nanomètre. L'épaisseur déterminée par ellipsométrie est de 100 nm.

La seconde étape de cette caractérisation est la vérification de la planéité de ce type de couche. La microscopie à force atomique a été utilisée pour déterminer ce paramètre.

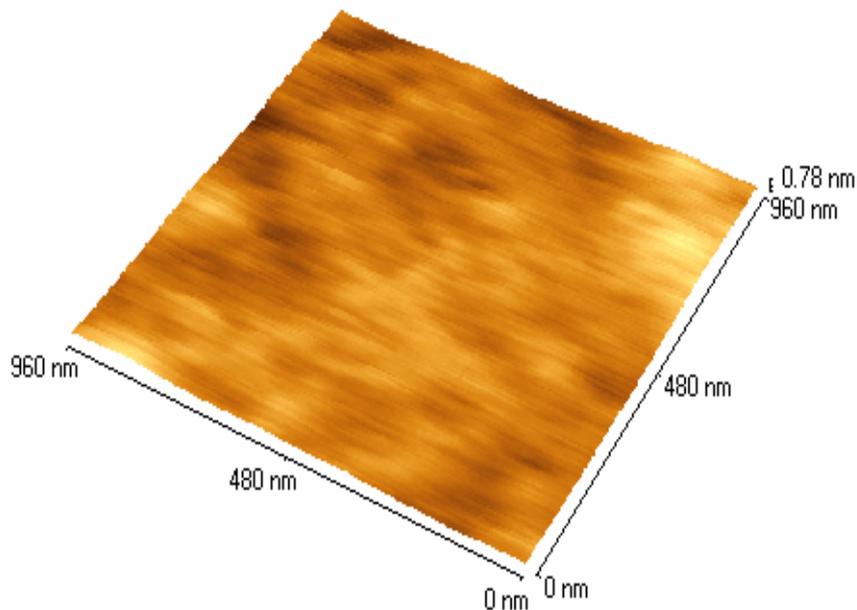


Fig.2.18 : image AFM d'une couche mince de SiO₂ recuite 3 minutes à 300°C

La figure 2.18, représentant une image AFM d'une couche de SiO₂ recuite pendant 3 minutes à 300°C, montre que ce type de traitement conduit à des couches très planes, puisque la rugosité est inférieure au nanomètre ; sur cette image, on observe des variations d'épaisseur de l'ordre de 0.8 nm.

4.4.2) couche mince de TiO₂

La détermination de l'épaisseur des couches minces de ce matériau peut être obtenue par spectroscopie m-line puisque son indice est supérieur à ceux des substrats en verre, en pyrex ou en silice. D'application relativement simple, cette spectroscopie permet des mesures rapides et de très bonne précision. Elle a ainsi été appliquée pour mesurer l'épaisseur de couches minces de TiO₂ déposées sur substrat de silice et recuite 3 minutes à 300°C et 1 seconde à 900°C (L'utilité de ce recuit spécifique sera détaillé dans le troisième chapitre de ce mémoire) et élaborées par le procédé de trempage-tirage. Pour des vitesses de tirage de 6 cm.min⁻¹ et 8 cm.min⁻¹, les épaisseurs mesurées sont respectivement de 42.5 nm et 54.5 nm.

D'après les équations Eq.(2.2) et Eq.(2.3), l'épaisseur h et la vitesse de tirage v sont reliées par une équation de type :

$$h = \alpha v^\beta \quad \text{Eq.(2.7)}$$

En conservant les unités associées aux épaisseurs et aux vitesses exprimées précédemment et en résolvant ce système de deux équations à deux inconnues, les coefficients α et β prennent donc les valeurs suivantes :

$$h = 9,1 v^{0.86} \quad \text{Eq.(2.8)}$$

Les deux modèles associant l'épaisseur d'un film mince et la vitesse de remontée aboutissant aux équations Eq.(2.2) et Eq.(2.3) sont incomplets, puisque la valeur du terme β calculée, diffère de celles données par ces deux équations. La prise en compte de paramètres particuliers comme l'adhésion du substrat ou l'évaporation du solvant, se révèlent non négligeable.

Le TiO_2 est un matériau connu pour son indice de réfraction élevé. L'ellipsométrie a de nouveaux été employée pour caractériser les films minces élaborés pour cette étude. Une couche mince de TiO_2 a également été déposée sur un substrat de silicium et recuite 3 minutes à 300°C . La variation de son indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde est ainsi présentée sur la figure 2.19 :

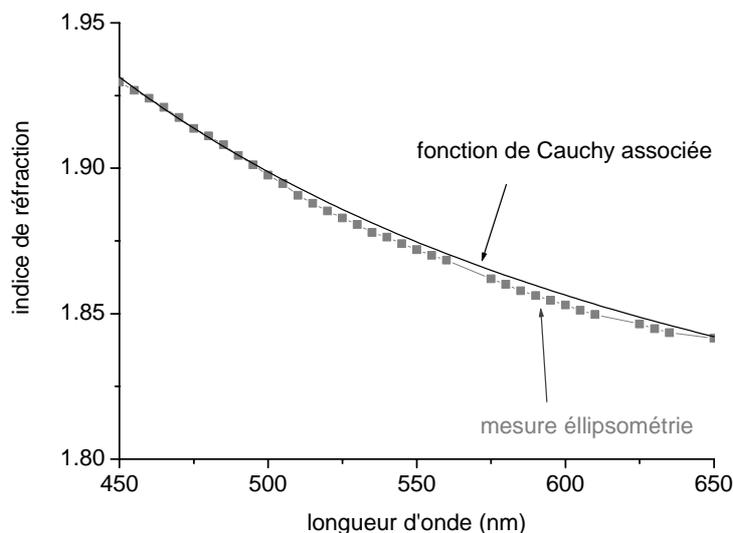


Fig.2.19: variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde d'une couche de TiO_2 recuite 3 minutes à 300°C

La fonction de Cauchy associée est ainsi :

$$n(\lambda) = 1.76 + \frac{34194}{\lambda^2} \quad \text{Eq.(2.9)}$$

Il apparaît alors que l'indice du TiO₂ est plus sensible aux variations de longueur d'onde que celui associé au SiO₂. Le fait que l'indice du TiO₂ mesuré soit faible, provient du fait que le recuit appliqué à cet échantillon est très modéré, ce qui entraîne une porosité encore importante.

L'état de surface d'une couche recuite 3 minutes à 300°C a également été étudié par microscopie à force atomique. Cette étude est présentée sur la figure 2.20

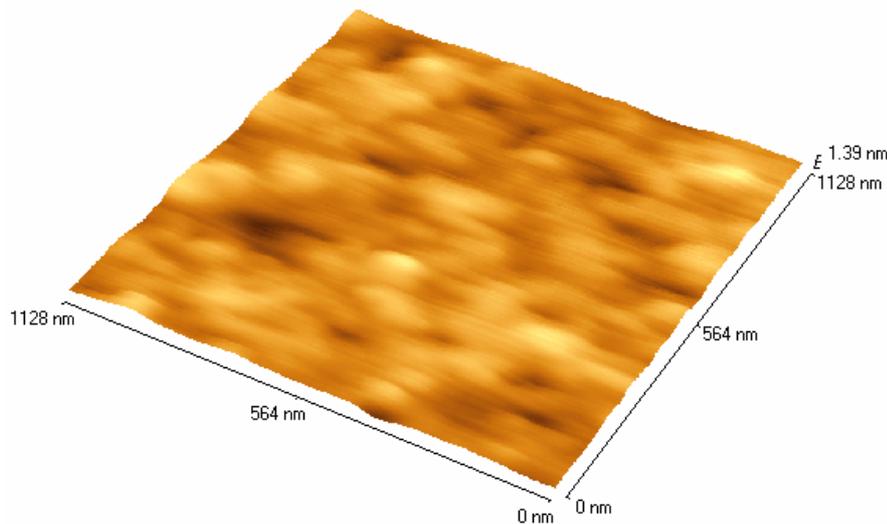


Fig.2.20 : image AFM d'une couche mince de TiO₂ recuite 3 minutes à 300°C

Même si la rugosité est légèrement supérieure à celle constatée sur une couche de SiO₂ ayant subi un recuit équivalent, il est encore possible de la considérer faible devant les longueurs d'onde du domaine optique, puisque les variations d'épaisseur sont proche de 1.4 nm.

conclusion

La compréhension des mécanismes de formation des couches minces sol-gel se révèle nécessaire à l'obtention de structures (miroirs de Bragg et microcavités planaires) de haute qualité. C'est pourquoi, la synthèse des solutions, l'élaboration de couches minces par la méthode de trempage-tirage et le rôle des traitements thermiques, ont été présentés dans ce chapitre. La détermination des paramètres optiques et structuraux des couches minces élaborées, nous permettra dans la suite de ce mémoire, de simuler les propriétés optiques des structures multicouches.

bibliographie

- [1] J.P. Boilot, F. Chaput, L. Malier, A. Brun, Y. Lévy et J.-P. Galaup. Images de la Physique, 44 (1998)
- [2] B Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J.P. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L. Ventelon, M. Blanchard-Desce, Optical Materials 9, 265 (1998)
- [3] D.B. Wolfe, J.C. Love, K.E. Paul, M.L. Chabiny, G.M Whitesides, Appl. Phys. Let. 80, 12, 2222 (2002)
- [4] J. Zhang, B. Li, Z. Wang, G. Cheng, S. Dong, Analytica Chimica Acta 388, 71 (1999)
- [5] «Sol-gel sciences, the physics and Chemistry of sol-gel Processing» C.J. Brinker and G.W. Scherer, Academic press, San Diego (1990)
- [6] «Metal alkoxides» D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gaur, Academic press, London (1978)
- [7] R.C. Mehrotra : J. of Non-Cristalline Solids 100, 1 (1988)
- [8] D.C. Bradley : Nature 182, 1211 (1958)
- [9] M. Bathat, thèse de doctorat, Lyon (1992)
- [10] T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, J. Mater. Chem. 7, 859 (1997)
- [11] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau : J. of Non-Cristalline Solids 100, 65 (1988)
- [12] D. Gallagher and T.A. Ring: Sol-gel processing of ceramic films, Chimia 43, 298 (1989)
- [13] E.J.A. Pope and J.D. Machenzie : J. of Non-Cristalline Solids 87, 185 (1986)
- [14] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez : Prog. Solids St. Chem. 18, 259 (1988)

- [15] W.C. Lacourse, K.A. Cerka, J.E. Hyden, J. of Non-Cristalline Solids 100, 471 (1988)
- [16] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, J. Livage, J. of Non-Cristalline Solids 89, 206 (1987)
- [17] C. Urlacher, J. Mugnier, J. of Raman Spectr. 27, 785 (1996)
- [18] C.J. Brinker, A.J Hurd, G.C Frye, P.R. Shunkand and C.S. Ashley, J. Ceram. Soc. Japan 99, 862 (1991)
- [19] D.E. Bornside, C.W. Macosko, L.E. Scriven, J. Imaging Technol. 13, 122 (1987)
- [20] D. Meyerhofer, J. of Appl. Phys. 49, 3993 (1978)
- [21] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, C.S. Ashley, Thin Solid Films 201, 97 (1991)
- [22] «Fundamentals of Sol-gel thin films formation», C.J. Brinker, A.J. Hurd and K.J. Ward Machenzie and Ulrich , Wiley, New York (1988)
- [23] R.P. Spiers, C.V. Subbaraman, W. L. Wilkinson, Ch. Eng. Sciences 29, 389 (1974)
- [24] G.W. Sherer, J. of Am. Ceram. Soc. 73, 3 (1990)
- [25] P. Gastaldo, thèse de doctorat, Grenoble (1999)
- [26] M.Langlet, D.Walz, P. Marage, J.C. Joubert, Thin Solid Films 238, 218 (1994)
- [27] A. Othmani, thèse de doctorat, Lyon (1994)
- [28] «Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes», L.C. Klein, Noyes Publication, New Jersey (1998)
- [29] C. Urlacher, thèse de doctorat, Lyon (1996)
- [30] S. Bruynooghe, thèse de doctorat, Grenoble (1997)

[31] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56, 930 (1986)

[32] « Principles of Optics », B. Wolf, M. Born, 6th Ed, Pergamon Press, Oxford. (1980)

chapitre 3 :

élaboration des microcavités par le procédé sol-gel

Si le procédé sol-gel est aujourd'hui utilisé couramment pour l'élaboration de couches minces dans une multitude de domaines d'application, tels que l'optique guidée ^[1] ^[2], les revêtements protecteurs, ou est prometteur dans d'autres domaines d'application, comme par exemple les couches scintillantes ^[3]; son utilisation pour élaborer des microcavités ou des miroirs de Bragg n'est que très récente. Il a été démontré qu'il est possible d'empiler 12 couches alternées de TiO₂ et de SiO₂ pour fabriquer des résonateurs optiques dans le domaine infrarouge ($\lambda = 1.54 \mu\text{m}$), caractérisées par un facteur de qualité estimé à 35, ce qui est bien en deçà des valeurs que la littérature donne pour les autres procédés d'élaboration généralement utilisés, comme l'épitanie par jet moléculaire ou le sputtering ^[4]^[5].

L'avantage principal du procédé sol gel réside dans sa facilité à doper en grande quantité (de l'ordre de 10%) une matrice d'oxyde par des émetteurs optiques. Cette propriété est applicable aux ions ^[6], aux nanocristaux ^[7] et aux colorants organiques ^[8]. En effet, le dopage d'une matrice se fait lors de l'élaboration du sol de départ, c'est à dire en milieu liquide : l'insertion des émetteurs consiste à la dissolution d'un sel ou à l'ajout d'une solution contenant les dopants émetteurs dans le sol initial. Ce dopage en phase liquide permet une répartition homogène des dopants dans le sol et par conséquent dans la matrice ainsi préparée.

Dans le premier chapitre, nous avons vu que les microcavités optiques de bonne qualité sont obtenues par l'utilisation des miroirs de Bragg. Cependant, comme le montre la formule donnant le coefficient de réflexion de ce type de miroirs (Eq.1.10), l'élaboration de miroirs de Bragg ayant un important coefficient de réflexion, est conditionnée par trois paramètres :

- Les deux matériaux utilisés doivent présenter la plus grande différence d'indices de réfraction possible.
- L'épaisseur optique des couches minces élaborées, doit être idéalement égale au quart de la longueur d'onde d'émission de l'émetteur inséré dans la couche active de la microcavité.

- Le nombre de couches alternées doit être typiquement supérieur à 10.

Dans la suite de ce chapitre, ces trois points seront détaillés. Si les deux premiers peuvent être réalisés de différentes façons, nous verrons que le troisième nécessite une procédure d'élaboration précise afin d'annihiler des contraintes trop importantes qui mèneraient à l'apparition de craquelures, rendant l'échantillon inapte à l'étude de ses propriétés optiques.

1) choix des matériaux et de la méthode d'élaboration

Le premier paramètre à optimiser est la différence d'indice de réfraction entre les deux matériaux utilisés. Parmi les nombreux matériaux fabriqués à partir du procédé sol-gel, principalement des oxydes, le dioxyde de titane (TiO_2) et la silice (SiO_2) présentent une différence d'indice relativement grande ; la littérature donne pour des matériaux massifs des indices de l'ordre de 2,5 pour la phase rutile du TiO_2 et 1,5 pour le SiO_2 ^[9]. De plus ces deux matériaux ont été largement étudiés au laboratoire, que se soit sous formes massives ou en couches minces. Le choix de la méthode de « trempage-tirage » convient parfaitement à la réalisation des couches d'épaisseur optique quart d'onde. En ajustant la vitesse de remontée du substrat hors de la solution, il est possible d'élaborer des couches minces dont l'épaisseur est celle souhaitée. Ce procédé d'élaboration est toutefois assez sensible au taux d'humidité de l'atmosphère environnante ; en effet, ce taux d'humidité joue un rôle important dans l'évaporation des solvants les plus volatils ; l'humidité de l'atmosphère ambiante peut changer l'hydrolyse et la vitesse d'évaporation des solvants, et ainsi modifier l'écoulement de la solution le long du substrat. Des modifications sensibles de l'épaisseur finale et de la porosité des couches peuvent alors être observées, suivant les variations du taux d'humidité de l'atmosphère^[10]. Pour s'affranchir de ce paramètre climatique, toutes les couches minces élaborées lors de cette étude, l'ont été en injectant de l'air sec dans la boîte à gants avant la remontée de l'échantillon hors de la solution, afin de travailler avec un taux d'humidité constant. Toutes les couches ont été élaborées avec un taux d'humidité de 20%.

2) conditions de réalisations des multicouches alternés

Le nombre de doublet de couches alternées est un paramètre capital pour obtenir un coefficient de réflexion élevé. Lors des premiers essais d'élaboration de microcavités réalisés

au laboratoire, des empilements supérieurs à cinq doublets étaient impossibles, ceci pour des recuits conventionnels dans un four tubulaire. Passé ce seuil, des craquelures destructives apparaissaient et rendaient les échantillons inutilisables. Pour augmenter le nombre de couches empilées, il est apparu nécessaire de minimiser les contraintes créées lors de l'élaboration des couches. Ces craquelures apparaissant après les recuits conventionnels, nous avons décidé d'étudier l'origine des contraintes mécaniques en fonction de la température de recuit.

2.1) origines des contraintes

L'origine de ces contraintes réside dans la liaison des couches minces avec un substrat beaucoup plus épais, qui impose à l'ensemble de la structure ses propres dimensions d'équilibre et contrarie la libre déformation des couches. Ceci se traduit par un volume de la couche liée au substrat généralement différent du volume d'équilibre souhaité si cette couche était auto supportée. Les contraintes mécaniques peuvent être divisées en deux classes : les contraintes intrinsèques et les contraintes thermiques.

2.1.1) les contraintes intrinsèques

Elles sont dues à des modifications physico-chimiques internes au matériau, qui trouvent leurs origines dans les réarrangements structuraux lors de l'élaboration des films minces. A l'échelle microscopique, la contraction du matériau liée à la formation de la couche sol-gel et à la fermeture des pores joue un rôle prépondérant. A l'échelle atomique, des hypothétiques changements de structure cristallographique du matériau, peuvent générer également une partie de ce type de contraintes. Malheureusement, il n'existe aucun modèle général actuellement capable d'expliquer précisément ces contraintes intrinsèques et la compréhension de leur origine est souvent incomplète.

2.1.2) les contraintes thermiques

Les contraintes d'origines thermiques sont liées au phénomène de dilatation des matériaux soumis à une variation de température. De telles contraintes peuvent apparaître au cours du chauffage ou du refroidissement d'un système constitué d'au moins deux matériaux ayant des coefficients de dilatation thermiques différents, ce qui est généralement le cas lorsque un matériau en couche mince est déposé sur un substrat.

La formule analytique qui permet le calcul théorique des contraintes thermiques traduit le fait que lors d'un changement de température, le substrat impose sa déformation $\alpha_s \Delta T$, α_s étant le

coefficient de dilatation thermique du substrat et ΔT l'écart de température, au film mince qui a tendance à se dilater de $\alpha_f \Delta T$ avec α_f le coefficient de dilatation thermique du matériaux en couche mince. Si σ_{th} représente les contraintes thermiques, E_f et ν_f respectivement les modules de Young et de Poisson du film mince, T_1 et T_2 les températures finale et initiale telles que $\Delta T = T_2 - T_1$, alors :

$$\sigma_{th} = \frac{E_f}{1 - \nu_f} \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_s - \alpha_f) dT \quad \text{Eq.(3.1)}$$

En première approximation, il est possible d'admettre que les coefficients de dilatations thermiques sont invariants avec la température. De ce fait, l'équation précédente devient :

$$\sigma_{th} = \frac{E_f}{1 - \nu_f} (\alpha_s - \alpha_f) (T_2 - T_1) \quad \text{Eq.(3.2)}$$

Des contraintes trop intenses peuvent aboutir à une fissuration de la couche (contraintes en tension) ou à un décollement du substrat (contraintes en compression).

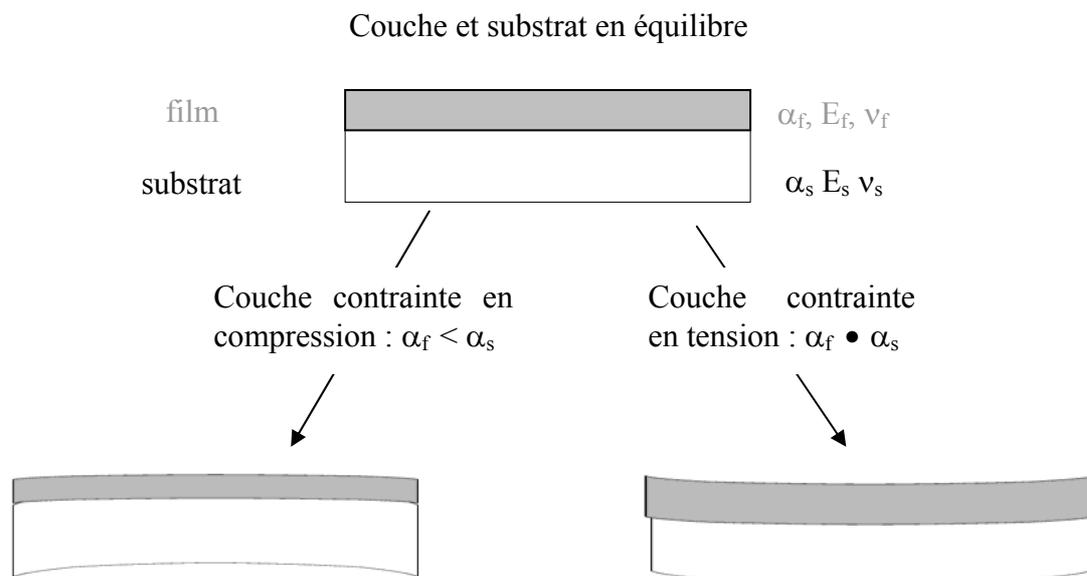


Fig.3.1 : deux déformations possibles du système couche-substrat suivant les valeurs des coefficients de dilatation thermique du substrat et du film déposé.

2.2) approche expérimentale des mesures de contraintes dans les multicouches

La détermination des contraintes est toujours issue de la mesure de la déformation qu'elles génèrent. A l'échelle macroscopique, les contraintes peuvent se mesurer de la façon suivante : lorsque l'on dépose une couche sur un substrat très mince, un wafer de silicium de

100µm d'épaisseur, les contraintes présentes dans la couche vont induire une légère courbure du substrat. La déformation de l'échantillon en fonction du signe des contraintes, est schématisée sur la figure 3.1. Le rayon de courbure qui en résulte et les contraintes sont reliés par la relation de Stoney^[11]:

$$\sigma = \frac{E \cdot T_s^2}{6 T_f (1 - \nu)} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad \text{Eq.(3.3)}$$

où σ représente les contraintes, E est le module de Young du substrat, ν le module de Poisson du substrat, T_s l'épaisseur du substrat, T_f l'épaisseur de la couche, R le rayon de courbure induit par la déformation du substrat par la couche et R_0 le rayon de courbure du substrat avant le dépôt de la couche mince. Pour appliquer cette relation, on fera les hypothèses suivantes :

- les matériaux satisfont à la mécanique des milieux continus, sont élastiques et homogènes.
- les propriétés élastiques du substrat et de la couche mince sont isotropes.
- l'épaisseur de la couche mince est très inférieure à celle du substrat.
- les contraintes sont supposées planes, biaxiales et isotropes.
- pendant la flexion, les sections transversales restent planes (le rayon de courbure est beaucoup plus grand que l'épaisseur du substrat).
- l'adhérence couche-substrat est supposée parfaite.

Pour mesurer les rayons de courbure du substrat avant et après le dépôt du film mince, un banc optique « H-line » a été utilisé. Cette méthode est basée sur la transformation d'une onde plane en une onde sphérique, transformation qui a lieu lors de la réflexion de l'onde sur l'échantillon : la source d'onde plane est un laser Hélium-Néon émettant à 632.8 nm. Après réflexion sur l'échantillon à étudier, l'onde sphérique est caractérisée par un détecteur formé de microlentilles placé devant une caméra CDD linéaire. Ces microlentilles mesurent alors le rayon de courbure du front d'onde réfléchi, par une comparaison entre le déphasage du faisceau incident et celui arrivant sur une microlentille. Le fonctionnement général du dispositif est schématisé sur la figure 3.2.

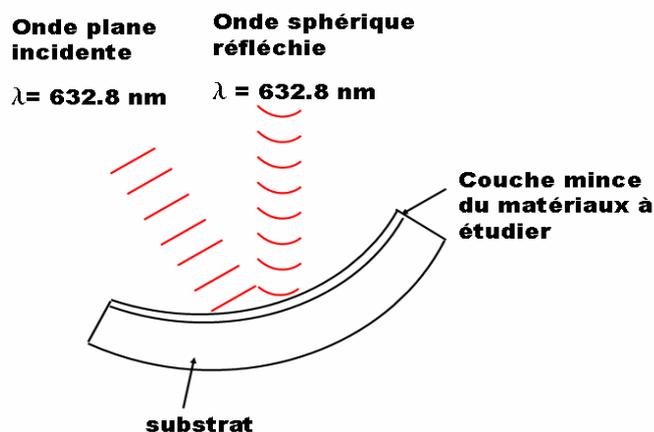


Fig.3.2 : Schéma de principe du dispositif « H-line » : l'onde plane incidente se transforme en onde sphérique lors de la réflexion sur l'échantillon

Il est important de souligner que la détermination numérique des contraintes est principalement limitée par les incertitudes liées à l'épaisseur du substrat et à la mesure du rayon de courbure. Il a été démontré que l'erreur relative sur les contraintes était de l'ordre de 15% ^[12].

2.3) évolutions des contraintes

Afin de pouvoir empiler un nombre plus important de couches alternées, les contraintes en fonction de la température de recuit ont été mesurées sur des couches minces de TiO_2 et de SiO_2 , matériaux utilisés pour la mise au point des microcavités. Pour cela, deux échantillons ont été élaborés : une couche de SiO_2 déposée sur un substrat de silicium monocristallin d'orientation cristallographique (100) et d'épaisseur $100 \text{ }\mu\text{m}$ et une couche de TiO_2 déposée sur le même type de substrat. Pour éviter un dépôt de chaque côté du substrat, ce qui empêcherait tout changement de courbure, la face non polie du substrat en silicium est protégée de sorte que le film mince ne soit déposé que d'un seul côté du substrat. Après un recuit à 200°C , l'épaisseur des couches est de l'ordre de 50 nm pour le film de TiO_2 et de 65 nm pour celui de SiO_2 .

Après le dépôt et le séchage des deux couches minces, des mesures de rayons de courbure, pour les deux échantillons et après des recuits compris entre 200°C et 1050° ont été réalisées, cette dernière température est la température limite atteinte par le four. Ces recuits

ont été opérés successivement tous les 100°C jusqu'à la température de 800°C puis tous les 50°C de 800°C à 1050°C. La durée des recuits est de 15 minutes.

Comme il a été mentionné dans le chapitre consacré au procédé sol-gel, les recuits des films minces ont comme conséquence la contraction du matériau, ce qui conduit à une modification de l'épaisseur. A la suite de plusieurs recuits à différentes températures, l'épaisseur des deux échantillons a diminué. Pour s'affranchir de cette variation lors des calculs des contraintes, il a été procédé aux mesures des contraintes intégrées σ_{int} , qui se définissent par le produit entre les contraintes et l'épaisseur du film.

$$\sigma_{int} = T_f \sigma = \frac{E \cdot T_s^2}{6(1-\nu)} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad \text{Eq.(3.4)}$$

La valeur du module de Young du silicium et celle du module de Poisson utilisées pour cette mesure sont respectivement de $16,5 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$ et 0,27 [13].

Un substrat de silicium vierge de même nature que celui qui a servi de substrat pour les deux échantillons a subi le même traitement thermique et aucune variation notable de son rayon de courbure n'a été observée.

Les courbes de la figure 3.3 montrent les variations des contraintes intégrées d'une couche de TiO_2 et d'une couche de SiO_2 , chacune déposée sur un substrat de silicium, en fonction de la température de recuit.

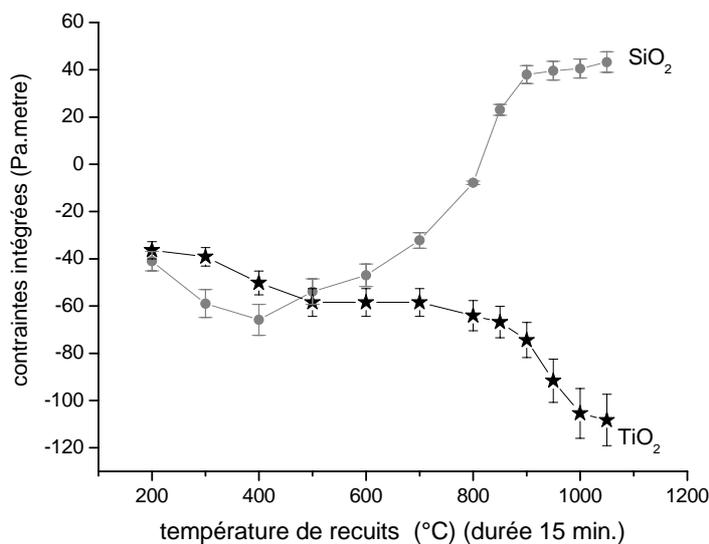


Fig.3.3 : évolution des contraintes intégrées dans des couches mince de TiO_2 (—★—) et de SiO_2 (—●—) déposées sur silicium en fonction de la température de recuit.

-Comportement de la couche de TiO₂

La courbe représentant les contraintes d'une couche de TiO₂ peut être dissociée en trois parties :

1. La première est comprise dans l'intervalle de température 200°C – 400°C. On remarque que pour cette gamme de température, les contraintes augmentent de façon importante puisqu'elles passent de -35 Pa.m à -55 Pa.m. Les valeurs négatives des contraintes prouvent que les couches sont en tension. Cette augmentation en intensité des contraintes est due à une contraction du TiO₂ lors de la diminution de la porosité.
2. La deuxième phase est comprise entre 400°C et 700°C ; entre ces deux températures, l'évolution des contraintes est faible puisque la variation est estimée à -5 Pa.m. Ceci peut être expliqué par le fait que peu de changements structuraux interviennent entre ces deux températures. En effet, il a été démontré que la porosité variait très peu pour des températures de recuits comprises entre 450°C et 650°C [14]. De plus, toujours dans cette étude [14], il a été montré que la phase cristalline du TiO₂ recuit à 450 °C est la phase anatase (Groupe d'espace D_{4h}¹⁹) et que cette phase est toujours très majoritairement présente dans les couches de TiO₂ recuites à 650 °C. Ainsi, l'échantillon de TiO₂ ne subit pas de changement physico-chimique importants lors des recuits entre 400°C et 700°C, ce qui explique la quasi-stagnation des contraintes entre ces deux températures.
3. Enfin la troisième et dernière partie de cette courbe correspond à des températures supérieures à 700°C. Ces températures de recuit induisent une forte augmentation en valeur absolue des contraintes en tension, qui passent de -60 Pa.m à -105 Pa.m. Une augmentation du module de Young du matériau, dû à un changement structural pourrait être à l'origine de ce changement de comportement.

-Comportement de la couche de SiO₂

Comme l'échantillon précédent, la courbe représentant les contraintes dans une couche de SiO₂ peut être divisée en trois parties, mais son comportement global est radicalement différent :

1. La première partie de cette courbe est comprise entre 200°C et 400°C. Son comportement est similaire et la raison de cette croissance des contraintes en tension est toujours liée à la densification, responsable de la contraction du matériau.
2. La seconde partie de la courbe est par contre singulière : on s'aperçoit qu'entre 400°C et 900°C, les contraintes changent de nature puisqu'elles passent d'un comportement en tension à un comportement en compression. Ce changement de nature se traduit par un

changement de signe des contraintes, celles-ci passant de -65 Pa.m à +35 Pa.m. Il est par ailleurs intéressant de remarquer que les contraintes mécaniques d'une couche de SiO₂ déposée sur un substrat de silicium s'annulent complètement pour des recuits à 800°C. Cette inversion de signe est due à une relaxation viscoélastique du matériau [15]. Pour des températures supérieures à 800°C, les contraintes sont relaxées dans la couche de SiO₂. Au refroidissement, le substrat de silicium se contracte et entraîne une compression de la couche de silice

3. Aux températures supérieures à 900°C. Les contraintes varient légèrement dans cette plage de températures mais restent proches de 40 Pa.m.

Il est possible de déterminer le rôle joué par les contraintes thermiques dans le comportement de la couche de SiO₂ en introduisant les valeurs du module d'Young et de Poisson de la silice, respectivement $7,15 \cdot 10^{10} \text{ N.m}^{-2}$ et $0,165$ [13], et les coefficients de dilatation thermique du substrat ($\alpha_s = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) et de la couche de SiO₂ ($\alpha_{\text{SiO}_2} = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [16] dans l'équation (3.2). En estimant l'épaisseur de la couche de SiO₂ à 50 nm après le recuit à 900°C (cf. chapitre 4), il ressort alors que les contraintes thermiques contribuent à la hauteur de 25% des contraintes intrinsèques totales pour une température de recuit de 900°C : les contraintes intrinsèques globales sont évaluées à 40 Pa.m alors que le calcul des contraintes intrinsèques thermiques donne une valeur de 10 Pa.m. Ces contraintes thermiques sont prépondérantes bien qu'elles ne représentent qu'une partie des contraintes totales, en effet, des tests d'élaboration d'empilements, sur substrat de silice, c'est-à-dire avec le même coefficient de dilatation que les couches de SiO₂, n'aboutissent qu'à des empilements d'une dizaine de couches sans craquelures.

Cette étude permet alors de démontrer que des recuits à la température de 900°C permettent la compensation la plus importante des contraintes en tension du TiO₂ par les contraintes en compression du SiO₂. Si la structure d'une couche de TiO₂ est fixée dès le premier recuit à 900°C qu'elle subit, on peut alors supposer que sa contribution aux contraintes ne variera plus beaucoup lors de la poursuite de l'empilement. Par contre, à chaque recuit d'une seconde à 900°C, les couches de SiO₂ déposées subiront une déformation viscoélastique proportionnelle au nombre de doublets déposés. Ainsi, toutes les couches de SiO₂, « participent » à « l'absorption » des contraintes en tension de chaque couche de TiO₂ déposée.

La meilleure compensation des contraintes en tension du TiO₂ par les contraintes en compression du SiO₂, a lieu à une température de 900°C. Des empilements alternés très épais sur substrat de silicium ont ainsi été obtenus pour des recuits à 900°C.

3) influence de la structure sur les propriétés optiques des multicouches

L'étude précédente a montré que les deux matériaux utilisés pour fabriquer les microcavités devaient subir des recuits à 900°C. Or un tel traitement est potentiellement responsable de changements importants de cristallisation et de croissance cristalline pouvant mener à une diffusion non négligeable. Les propriétés optiques d'un matériau dépendant directement de ces propriétés structurales, nous avons cherché à déterminer l'effet de ces recuits thermiques sur la structure des matériaux utilisés, que sont le dioxyde de titane et la silice.

3.1) diffusion du rayonnement

Le processus de diffusion de la lumière est susceptible d'altérer les propriétés réfléchissantes des miroirs de Bragg. Deux phénomènes majeurs sont susceptibles de créer une importante diffusion. Le premier est la diffusion du rayonnement par des cristaux de taille voisine ou plus petite que la longueur d'onde émise. Ces diffusions sont plus communément appelées diffusion de Mie pour des cristaux de taille voisine ^[17] et diffusion Rayleigh pour des cristaux plus petits ^[18]. Le second processus, pouvant donner lieu au phénomène de diffusion, est la rugosité des interfaces entre les couches minces de TiO₂ et celles de SiO₂. Si la rugosité des interfaces est trop importante, elle peut donner naissance à la réflexion diffuse. Ainsi une partie de la lumière sera réfléchi suivant plusieurs directions possibles et les conditions d'obtention d'interférences du rayonnement dans une microcavité Fabry-Perot à miroirs de Bragg (rappelées au premier chapitre) ne seront pas respectées. La rugosité (ou hauteur quadratique moyenne) doit être beaucoup plus petite que la longueur d'onde du rayonnement émis. Pour le domaine spectral optique, une rugosité de l'ordre de 2 ou 3 nanomètres est généralement considérée comme la limite à ne pas dépasser ^[19].

Dans le premier chapitre consacré à la description des microcavités, nous avons vu que le facteur de qualité d'une microcavité dépend principalement des coefficients de réflexion des miroirs de Bragg et qu'une petite diminution de ce coefficient pouvait entraîner une forte baisse du facteur de qualité (cf. Eq.(1.9)). Cette importante sensibilité de la qualité des microcavités à la structure et à la rugosité des couches minces, nous a conduit à approfondir la caractérisation structurale de nos couches minces afin d'affiner notre mode opératoire d'élaboration et en particulier la procédure de recuit.

3.2) caractérisation des couches de TiO₂

Le dioxyde de titane préparé par voie sol-gel peut cristalliser lors de recuits conventionnels (T° de recuit $< 700^\circ\text{C}$) suivant la durée et la température de ces recuits. Les trois phases de cristallisation sont l'anatase (maille quadratique : $a = b = 0,378$ nm et $c = 0,951$ nm, groupe d'espace D_{4h}^{19}), la brookite (maille orthorhombique : $a = 0,918$ nm, $b = 0,545$ nm et $c = 0,514$ nm, groupe d'espace D_{4h}^{15}) et le rutile (maille quadratique $a = b = 0,459$ nm et $c = 0,296$ nm, groupe d'espace D_{4h}^{14}) [14]. Les deux premières sont des phases métastables contrairement à la dernière qui est stable, pour des matériaux massifs. Cependant, comme il a été déjà mentionné, l'anatase est la phase la plus communément rencontrée lors de l'étude du TiO₂ élaborée à partir de l'isopropoxyde de titane, et ceci pour des recuits conventionnels. Les recuits à 900°C induisent une cristallisation du matériau, la couche est alors polycristallisée et les joints de grains diffusent la lumière. Dans cette étude, la maîtrise de la croissance des cristaux dans les couches de TiO₂ est nécessaire pour éviter des pertes trop importantes par diffusion. La température de recuit étant fixée par le comportement mécanique des couches minces de TiO₂ et de SiO₂, le seul paramètre sur lequel il est possible d'intervenir pour minimiser la croissance cristalline est la durée des recuits à 900°C . Ainsi, une étude de la croissance des cristaux en fonction de la durée des recuits à 900°C a été réalisée. Cette étude a consisté à mesurer la taille des cristaux dans trois couches de TiO₂, déposées chacune sur un substrat de silicium. La première couche de TiO₂ a été recuite une minute à 900°C , la seconde 10 minutes et la dernière une heure. La distribution de taille des cristaux a été déterminée par microscopie électronique en transmission pour les trois échantillons. Les images de microscopie et les distributions de taille correspondantes sont présentées respectivement sur les figures 3.4, 3.5 et 3.6:

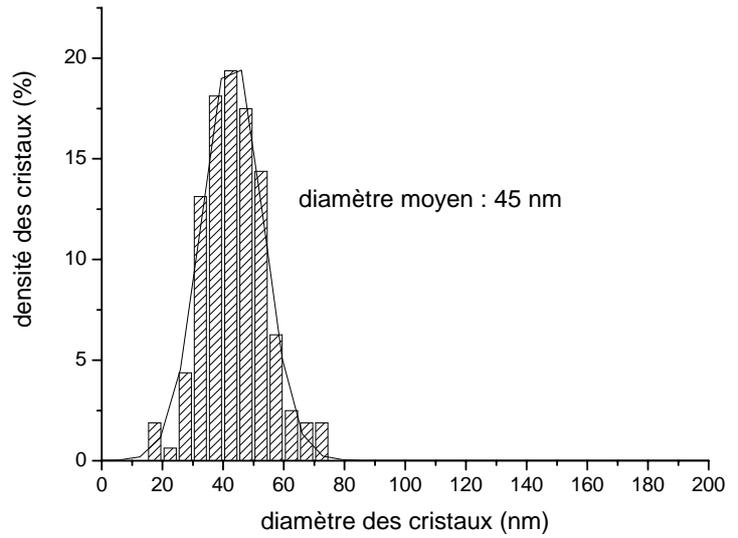
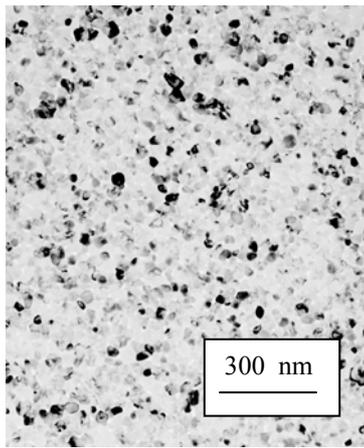


Fig.3.4 : image de microscopie électronique en transmission d'une couche de TiO_2 recuite 1 minute à $900^\circ C$ et la distribution de taille des cristaux associée centrée sur un diamètre de 45 nm

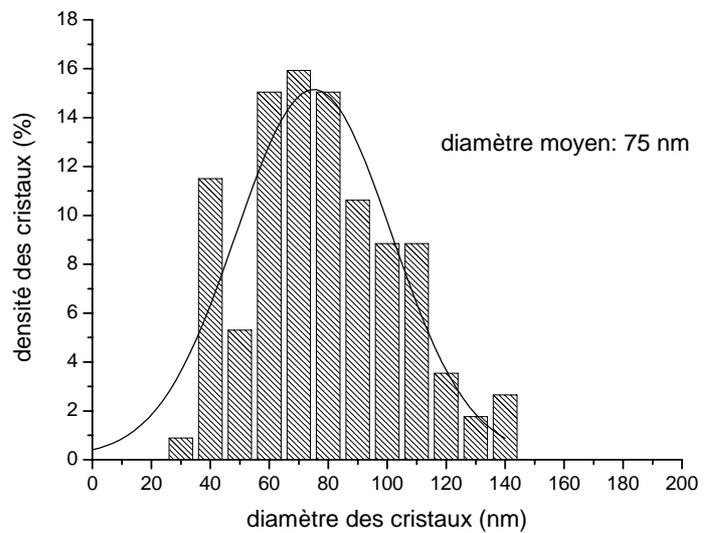
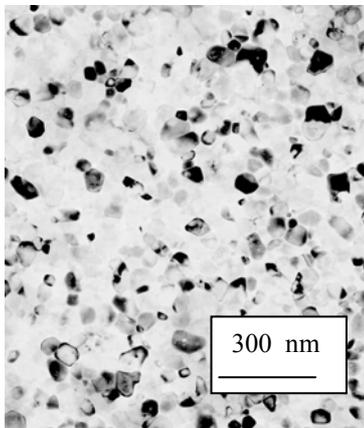


Fig.3.5 : image de microscopie électronique en transmission d'une couche de TiO_2 recuite 10 minutes à $900^\circ C$ et la distribution de taille des cristaux associée centrée sur un diamètre de 75 nm

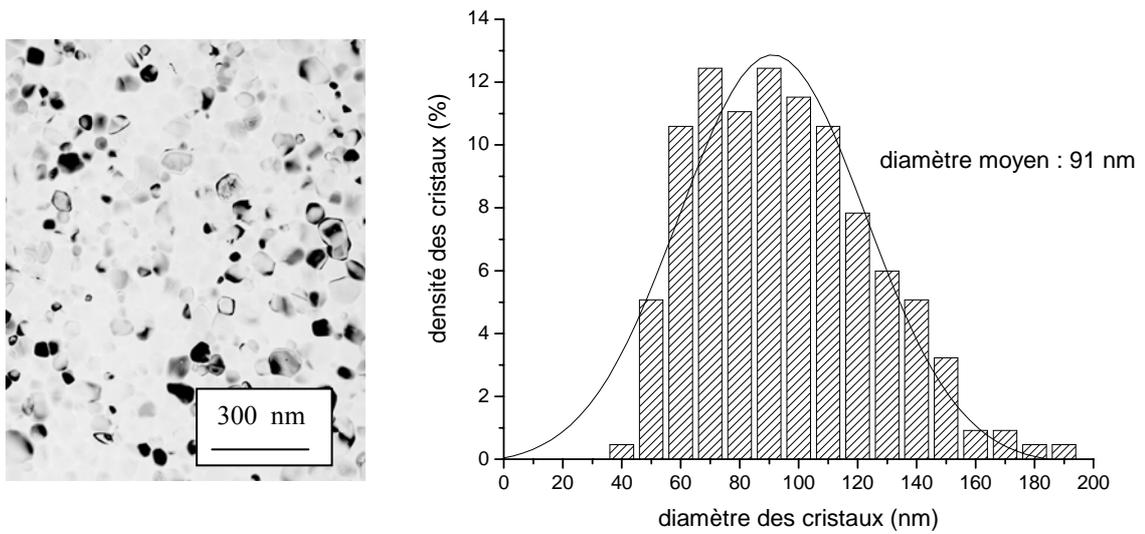


Fig.3.6 : image de microscopie électronique en transmission d'une couche de TiO₂ recuite 60 minutes à 900°C et la distribution de taille des cristaux associée centrée sur un diamètre de 91 nm

Il apparaît alors à la vue des résultats des figures 3.4, 3.5 et 3.6 que la durée cumulée des recuits à 900°C ne doit pas dépasser 1 minute pour que les cristaux puissent être considérés comme beaucoup plus petits (de l'ordre d'un dixième de la longueur d'onde) que les longueurs d'onde du domaine visible. En effet, si pour un recuit de 1 minute, le diamètre moyen, correspondant au maximum de la distribution gaussienne, est de 45 nm, ce dernier passe à 75 et 91 nm pour des recuits de 10 minutes et une heure respectivement.

La morphologie des couches élaborées doit également être de bonne qualité afin de limiter la diffusion du rayonnement par les interfaces. La caractérisation de la surface d'une couche de TiO₂ a été réalisée par microscopie AFM (microscopie à force atomique) sur une surface de 4 μm² ayant subi un recuit d'une seconde à 900°C ; la figure 3.7 correspondant à cette étude, montre alors que des traitements thermiques très courts à cette température, n'introduisent pas de rugosité importante puisque la hauteur quadratique moyenne est de 0,3 nm et la différence d'épaisseur est bien inférieure à 2 nm.

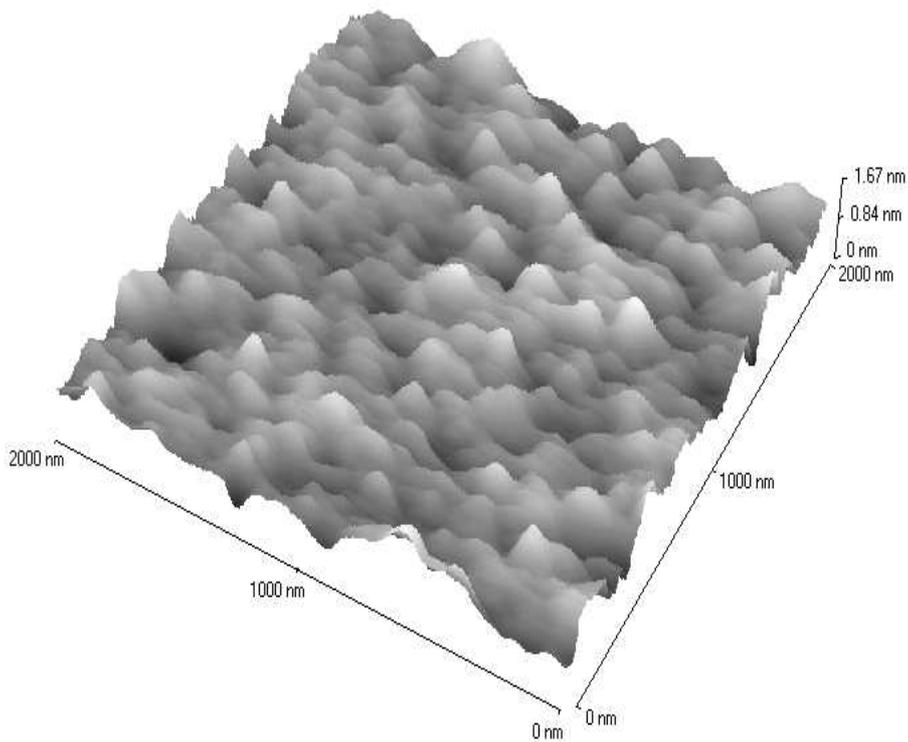


Fig.3.7 : image de microscopie à force atomique d'une couche de TiO₂ recuite 3 minutes à 300°C puis une seconde à 900°C

3.3) caractérisation des couches de SiO₂

La silice préparée suivant la méthode que nous avons choisie ^[20] reste amorphe pour des températures de recuit supérieures à 1000°C ^[21]. Cette absence de cristallisation conforte le choix de la silice comme matériau de bas indice optique, puisque elle a l'avantage ne pas générer de diffusion optique par des cristallites. L'étude par AFM de la surface d'une couche de 4 μm² de SiO₂ recuite à 900°C, toujours pendant une seconde, sur un substrat de silicium montre également une assez faible rugosité de la surface, puisque la hauteur quadratique moyenne déduite de l'image AFM présentée à la figure 3.8 est estimée à 0,2 nm, la variation d'épaisseur est alors proche de 1.2 nm.

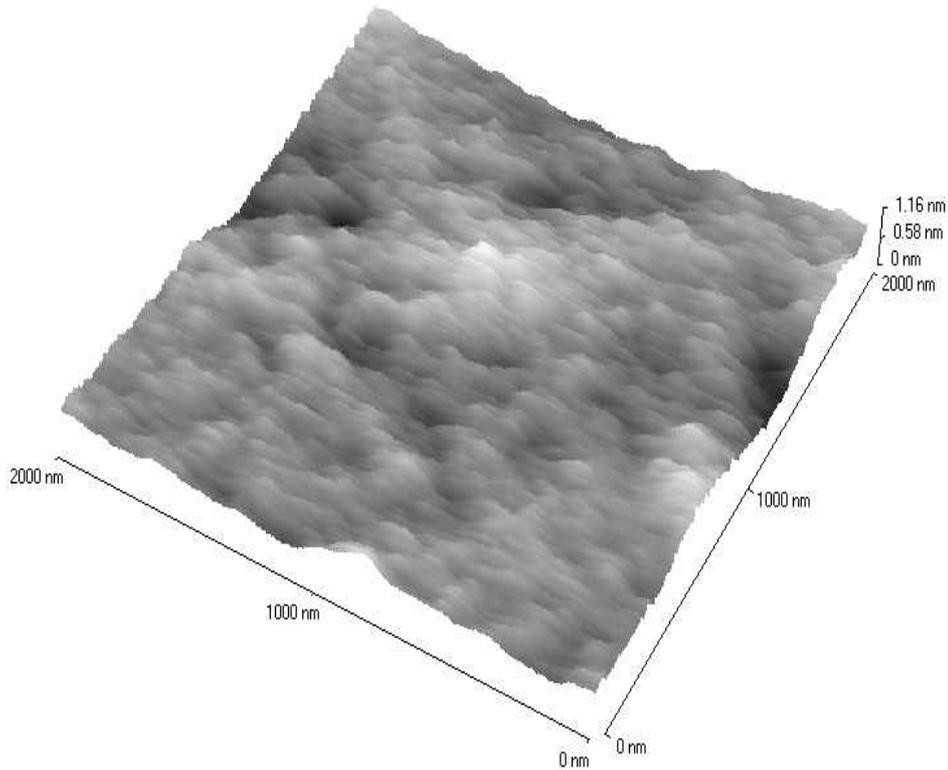


Fig.3.8 : image de microscopie à forces atomique d'une couche de SiO₂ recuite 3 minutes à 300°C puis 1seconde à 900°C

Ces deux résultats montrent que la silice ainsi élaborée convient bien à la réalisation de microcavités optiques puisque les couches minces de ce matériau ne présentent pas de caractéristiques structurales ou géométriques majeures pouvant nuire à la qualité des miroirs de Bragg.

4) procédures des recuits

Il a été mentionné que pour obtenir le matériau voulu, le film déposé après le « dip-coating », doit subir une étape de séchage puis de recuit. Nous avons donc décidé que l'étape de séchage consisterait en un traitement de 3 minutes à 100°C. Pour l'étape de recuit, un seul recuit direct et rapide à 900°C est trop brutal pour obtenir des films de qualité. Ainsi, pour éviter des chocs thermiques entre la phase de séchage et la phase de recuit à 900°C, et pour améliorer la formation du matériau voulu et favoriser l'élimination des résidus carbonés, un recuit de 3 minutes à 300 °C est réalisé après l'étape de séchage pour chaque couche mince déposée. Cette température a été choisie car elle permet la formation du SiO₂ et du TiO₂, sans induire de cristallisation du TiO₂ [14].

Ainsi, chaque couche élaborée de SiO_2 et de TiO_2 est séchée pendant 3 minutes à 100°C et ensuite recuite 3 minutes à 300°C ; des recuits à 900°C de 1 seconde sont réalisés après chaque dépôt d'une couche mince de SiO_2 uniquement. Ceci permet de minimiser la durée cumulée des recuits à 900°C afin de relaxer les contraintes. Toutes ces étapes sont réalisées à l'aide du four RTA, ce qui permet un bon contrôle des temps de recuit, notamment pour ceux à 900°C . Cette procédure est résumée sur la figure 3.9.

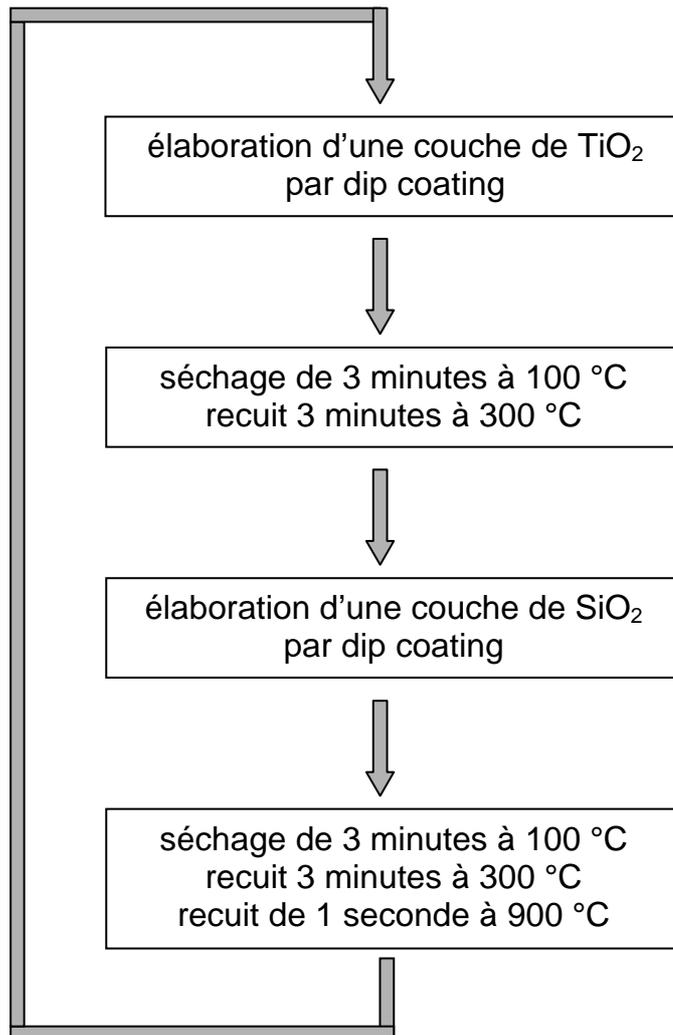


Fig.3.9 : procédure d'élaboration d'un empilement alterné de couches de TiO_2 et de SiO_2

5) étude structurale d'un empilement alterné

Si les études morphologiques des couches de TiO_2 et de SiO_2 ont montré que les surfaces pouvaient être considérées suffisamment planes pour ne pas induire de trop grandes pertes par diffusion, une étude des interfaces $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ a également été réalisée pour vérifier

si le dépôt d'une couche de TiO_2 sur une couche de SiO_2 , ou l'inverse, ne modifiait pas la faible rugosité des couches. Des dépôts alternés de TiO_2 et de SiO_2 ont été élaborés sur des substrats de silicium suivant la procédure de recuits précisée précédemment. L'échantillon a ensuite été aminci mécaniquement et clivé dans le but d'opérer une observation transverse par microscopie électronique en transmission, pour deux grossissements différents. Une image de microscopie donnée à la figure 3.10, permet l'examen d'une couche de SiO_2 entre deux couches de TiO_2 :

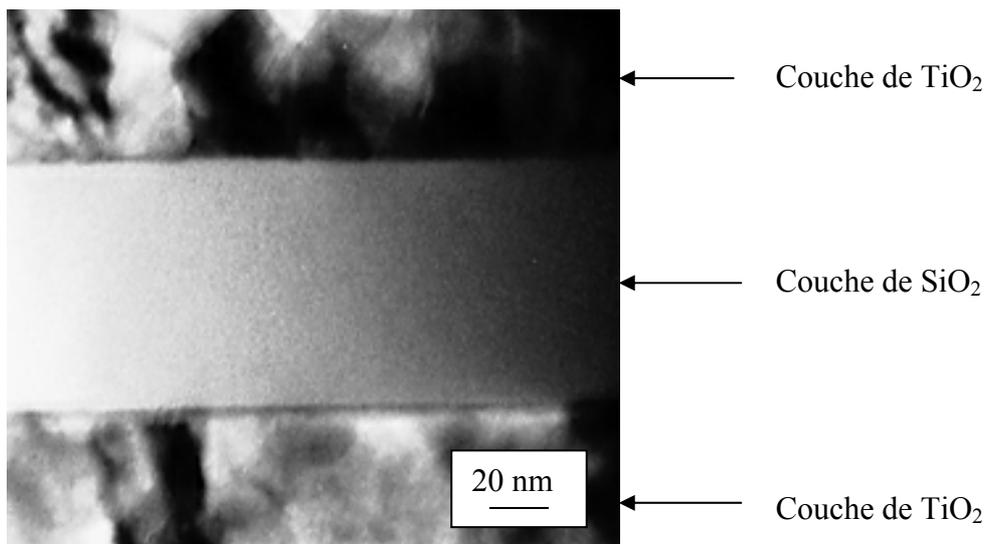


Fig.3.10 : image de microscopie électronique en transmission en mode haute résolution d'une couche de SiO_2 insérée entre deux couches de TiO_2

Cette image confirme la faible rugosité des interfaces $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ puisque ces deux interfaces ne montrent pas de défauts visibles à l'échelle de l'image et les interfaces apparaissent très nettement. On peut noter également que l'ordre du dépôt ne paraît pas avoir d'importance puisque l'interface $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ a le même aspect que l'interface $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. De plus, la cristallisation du TiO_2 ne s'avère pas nuisible à l'obtention d'une faible rugosité. Le caractère amorphe de la silice recuite à 900°C apparaît nettement. Cette image de microscopie permet également d'affirmer que les matériaux n'interdiffusent pas entre eux. Le fait que la partie droite de l'image soit plus sombre que la partie gauche provient d'une différence d'épaisseur de l'échantillon due à la méthode d'amincissement et de clivage de l'échantillon.

Pour confirmer l'apparente qualité des interfaces, il s'est avéré nécessaire d'observer une interface sur une échelle de taille plus petite que celle de la photo précédente. La figure 3.11 montre une micrographie typique de l'interface $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

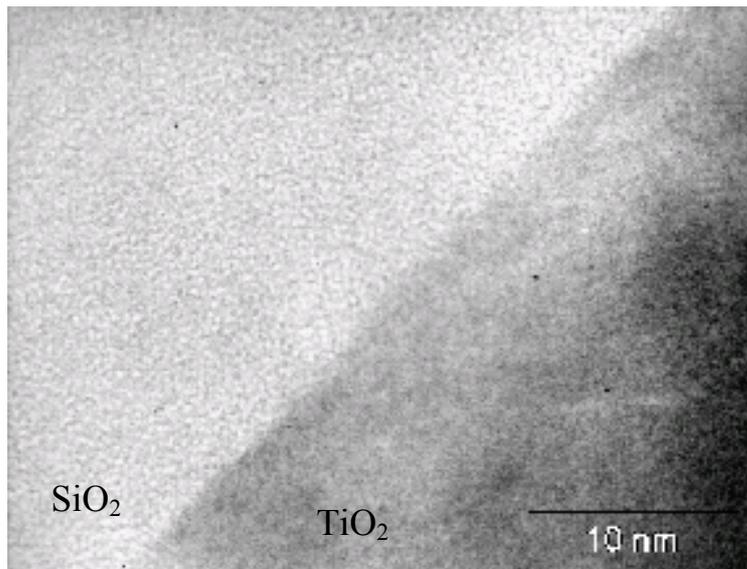


Fig.3.11 : image de microscopie en transmission en mode très haute résolution d'une interface SiO₂/TiO₂

Cette image permet de retrouver la faible rugosité des couches minces déposées et recuites suivant le mode opératoire décrit auparavant.

Pour vérifier si la durée des recuits à 900°C, fixée à 1 seconde est suffisante pour relaxer les contraintes mécaniques d'un échantillon multicouche épais, il a été décidé d'élaborer une microcavité complète.

Pour être en accord avec la minimisation du temps de recuit à 900°C, la microcavité est constituée avec des miroirs de Bragg de 7 paires des couches alternées de SiO₂ et de TiO₂ et une couche active de silice d'épaisseur optique demi onde. Toutefois, pour s'affranchir des propriétés d'absorption de la phase anatase du TiO₂, centrées sur 400 nm^[22], les miroirs de Bragg doivent être caractérisés par des bandes de réflexion centrées sur une longueur d'onde bien supérieure à 400 nm. Ainsi, pour obtenir des couches minces suffisamment épaisses, chaque couche mince sera élaborée par deux dépôts successifs du même matériau. Les vitesses de tirage utilisées sont 6 cm.min⁻¹ pour les films minces de TiO₂ et 8 cm.min⁻¹ pour ceux de SiO₂.

L'échantillon ainsi élaboré est constitué de 62 films minces dont 32 de silice, ce qui mène à un temps de recuit à 900°C cumulé de 32 secondes. Cette durée est bien en deçà de la limite fixée à une minute, ce qui permet de concevoir que la taille des cristaux des premières couches de TiO₂ déposées, soit bien assez petite pour ne pas induire de diffusion de la

lumière. Pour caractériser cette microcavité, une étude en coupe transverse par microscopie électronique de la structure complète, a de nouveaux été réalisée et est présentée sur la figure 3.12.

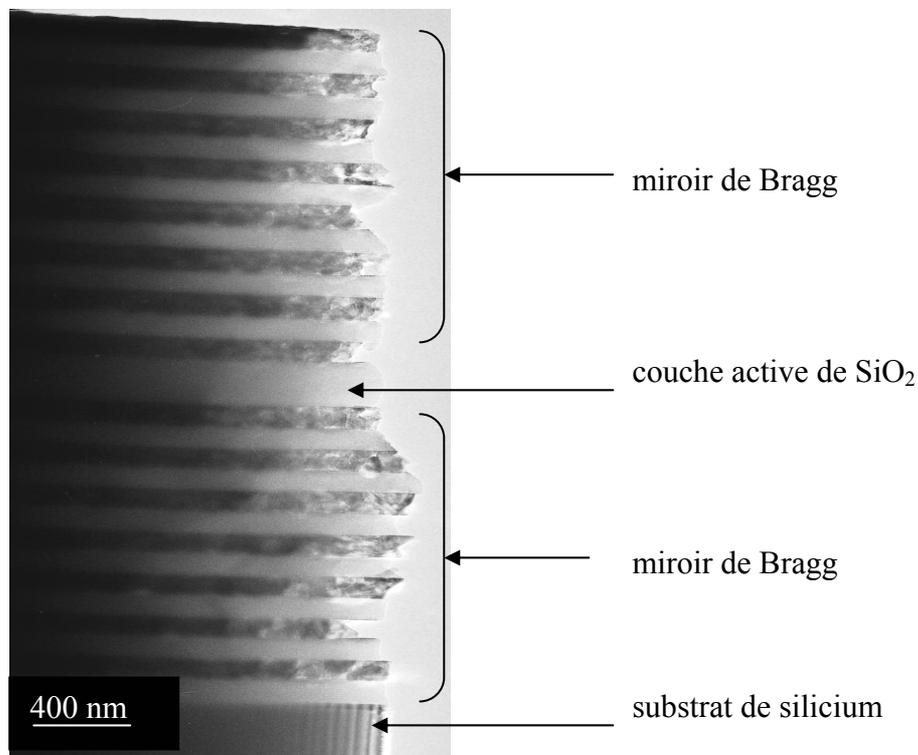


Fig.3.12 : image de microscopie électronique en transmission en coupe transverse d'une microcavité à 7 doublets par miroir de Bragg. Les couches de TiO₂ apparaissent en sombre et les couches de SiO₂ en clair

Cette micrographie transverse d'une microcavité complète valide le procédé d'élaboration que nous avons mis en place et notamment les recuits de 1 seconde à 900°C, après le dépôt de chaque couche de SiO₂ puisque aucun défaut notable n'est visible sur la figure 3.12. Les épaisseurs moyennes des couches de TiO₂ et de SiO₂ sont respectivement de 88 nm et 82 nm. Pour les deux matériaux utilisés, les fluctuations d'épaisseur d'une couche à l'autre sont de +/- 2 nm. La cristallisation du TiO₂ apparaît clairement mais n'introduit pas de variation d'épaisseur appréciable à l'échelle de l'image. Les épaisseurs moyennes des couches minces de SiO₂ et de TiO₂ ne sont pas réellement accordées ; cependant, pour remédier à ce décalage, une optimisation des vitesses de tirage a été réalisée pour les études présentées dans la suite de ce manuscrit.

conclusion

Ce chapitre consacré à la formation des microcavités par voie sol-gel, démontre la faisabilité de ce type de structure par ce procédé d'élaboration ^[21]. Dans le but d'obtenir des empilements alternés épais, il est indispensable de mettre en adéquation les propriétés physico-chimiques du substrat et des matériaux choisis. Ainsi l'emploi de substrats de silicium et l'utilisation de couches minces de TiO₂ et de SiO₂ permet l'édification de 60 couches alternées sans apparition de craquelure ou de rugosité importante. Cependant un empilement conséquent nécessite des recuits à 900°C. Pour contrecarrer les effets de ce type de recuit, la durée de ces recuits doit être très courte. Ainsi un recuit de 1 seconde à 900 °C après chaque dépôt d'une couche mince de SiO₂ est suffisant pour relaxer les contraintes.

Les différentes études structurales réalisées par microscopie électronique en transmission démontrent la bonne qualité des échantillons élaborés et valident la procédure d'élaboration des couches minces et des traitements thermiques.

Dans le chapitre suivant nous verrons les propriétés optiques des microcavités élaborées grâce au procédé mis au point au vue des résultats présentés dans ce chapitre. Les émetteurs insérés dans la couche active des microcavités seront des ions terres rares.

bibliographie

- [1] C. Urlacher, J. Mugnier, *J. of Raman Spectroscopy* 27: 785 (1996)
- [2] C. Leluyer-Urlacher, J. Mugier, *Recent Res. Devel. Raman Spectroscopy* 1 : 65 (2002)
- [3] A. Garcia-Murillo, C. Le Luyer-Urlacher, C. Dujardin, C. Pédrini, J. Mugnier, *J. Sol-Gel science and Technology* 26 : 957 (2003)
- [4] J.M. Gérard, B. Gaynal, *Physica E* 9 : 131 (2001)
- [5] K.M. Chen, A.W. Sparks, H.C. Luan, D. R. Lim, K. Wada, L. C. Kimerling, *Appl. Phys. Letters* 75, 24 : 3805 (1999)
- [6] A. Bahtat, M. Bouderbal, M. Bahtat, M. Bouzaouri, J. Mugier, M. Druetta, *Thin Solid Films* 323 : 59 (1998)
- [7] J.C. Plenet, A. Othmani, F. Paille, J. Mugnier, E. Bernstein, J. Dumas, *Optical Materials* 7,129 (1997)
- [8] J.J. Perez-Bueno, L.L. Diaz-Flores, J.F. Perez-Robles, F.J. Espinoza-Beltrain, R. Ramirez-Bon, Y. V. Varobiev, J. Gonzalez-Hernandez, *Microelectronic Engineering* 51-52 : 667 (2000)
- [9] *Handbook of Chemistry*, 54^{ème} édition, CRC Press, Cleveland
- [10] Y. Wu, A. Brioude, L. Lou, W. Zhang, C. Leluyer, C. Garapon, J. Mugnier, *Optix 2001*, Marseille (2001)
- [11] S.S. Sengupta, S.M. Park, D.A. Payne, L.H. Allen, *J. Appl. Phys.* 229 : 12296 (1998)
- [12] S. Bruynooghe, thèse de doctorat, Grenoble (1992)

- [13] T. Chudoba, N. Shwarzer, F. Richter, Surf. Coat. Technol. 127 : 9 (1989)
- [14] M. Bahtat, thèse de doctorat, Lyon (1992)
- [15] J.T. Fitch, G. Lucovsky, E. Kobeda, E.A. Irene, J. Vac. Sci. Technol B 7 : 2 (1989)
- [16] R.R.A. Syms, J. Non-Cristalline Solids 167 : 16 (1994)
- [17] «Principles of Optics», B. Wolf, M. Born, 6th Ed, Pergamon Press, Oxford (1980)
- [18] C.F. Bohren, D.R. Huffman, Absorption and Scattering of Light by small particles, Wiley-Intersciences, NY (1983)
- [19] «Introduction à l'étude de la diffusion de la lumière par les rugosités des surfaces optiques», C. Amra, école d'été systèmes optiques, EDP, Paris (1992)
- [20] W.C. Lacourse, K.A. Cerka, J.E. Hyden, J. of Non-Cristalline Solids 100, 471 (1988)
- [21] B. Adel, Thèse de doctorat, Lyon (1994)
- [22] L. Castaneda, J.C. Alonso, A. Ortiz, E. Antrade. J.M. Saniger, J.G. Banuelos, Materials Chemistry and Physics 77 : 938 (2002)
- [23] S. Rabaste, J. Bellessa, A. Brioude, C. Bovier, J.C. Plenet, R. Brenier, O. Marty, J.Mugnier, J. Dumas, Thin Solid Films 416 : 242 (2002)

chapitre 4 :

propriétés optiques des microcavités élaborées par voie sol-gel : application aux ions



Le chapitre précédent a démontré la faisabilité de microcavités par le procédé sol-gel. Après l'étude structurale des microcavités, nous allons maintenant nous intéresser à leurs propriétés optiques. L'étude peut être exposée en deux parties. La première correspond à l'étude du coefficient de réflexion d'une microcavité, on parlera d'étude en mode passif. La seconde est associée à l'étude de la luminescence des émetteurs, insérés dans la couche active des microcavités, l'étude est alors réalisée en mode actif. Le début de ce chapitre est consacrée à la présentation du formalisme matriciel, utilisé pour calculer les coefficients optiques des structures multicouches. Par la suite, nous exposerons les résultats obtenus lors de l'étude en réflectométrie des miroirs de Bragg et des microcavités ; au préalable, une description du montage expérimental, mis au point pour cette étude, sera effectuée. Enfin, on présentera l'étude des propriétés d'émission des ions Eu^{3+} lorsqu'ils sont insérés dans la couche active d'une microcavité.

1) calcul matriciel des propriétés optiques des microcavités ^[1]

Le calcul des coefficients optiques des microcavités, permet d'affiner les paramètres d'élaboration, comme par exemple l'épaisseur des couches par un ajustement des vitesses de tirage, mais également de compléter les résultats expérimentaux obtenus. Ce calcul repose sur une représentation matricielle de la structure multicouche ; la suite de ce paragraphe est donc consacrée à la présentation de ce formalisme, choisi pour calculer les coefficients de réflexion ou de transmission d'une microcavité ou d'un miroir de Bragg, en fonction de la longueur d'onde.

1.1) matrice de transfert

On considère une structure constituée par un empilement de couches d'indices et d'épaisseurs différents. L'extension de ces couches, dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation, est prise comme infinie. En absence de charge, les équations de Maxwell, permettant de déterminer la propagation du champ électromagnétique dans la structure, aboutissent à la relation ^[2]:

$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, z) + \frac{\omega^2}{c^2} n^2 \vec{E}(\vec{r}, z) = 0 \quad \text{Eq.(4.1)}$$

où \vec{r} est le vecteur position dans le plan de la couche considérée, z la variable suivant l'épaisseur de la structure, n l'indice optique du milieu, c la vitesse de la lumière dans le vide et ω la pulsation du rayonnement électromagnétique.

Les solutions de cette équation devant vérifier l'invariance du résultat, lors d'une translation dans le plan perpendiculaire à l'empilement, les solutions de l'équation (4.1) sont des ondes planes se propageant dans le plan des couches minces. Soit $\vec{k}_{//}$ un vecteur d'onde parallèle au plan, les ondes planes, solutions de l'équation (Eq.4.1), peuvent se mettre sous la forme :

$$\vec{E}_{\vec{k}_{//}}(\vec{r}, z) = \vec{\varepsilon}_{\vec{k}_{//}} U_{\omega}(z) e^{i\vec{k}_{//} \cdot \vec{r}} \quad \text{Eq.(4.2)}$$

avec $\vec{\varepsilon}_{\vec{k}_{//}}$ le vecteur de polarisation de l'onde.

En incluant l'équation 4.2 dans l'équation 4.1 on accède à un problème unidimensionnel, suivant les fonctions $U_{\omega}(z)$:

$$\frac{d^2 U_{\omega}(z)}{dz^2} + \left(\frac{\omega^2}{c^2} n^2 - k_{//}^2 \right) U_{\omega}(z) = 0 \quad \text{Eq.(4.3)}$$

Les fonctions solutions sont alors de la forme :

$$U_{\omega}(z) = E_g(\vec{k}_{//}) e^{-ik_z \cdot z} + E_d(\vec{k}_{//}) e^{ik_z \cdot z} \quad \text{Eq.(4.4)}$$

avec :

$$k_z = \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} n^2 - k_{//}^2} \quad \text{Eq.(4.5)}$$

On remarque alors que les solutions des fonctions $U_\omega(z)$ sont constituées par deux ondes se propageant dans des directions opposées. La condition de propagation, qui est donnée par l'équation (4.5), est alors $\frac{\omega^2}{c^2} n^2 > k_{//}^2$.

Dans le cas du problème unidimensionnel (Eq.4.3), Pour chaque position z , on peut définir un vecteur champ électrique à deux dimensions $\begin{bmatrix} E_d \\ E_g \end{bmatrix}$. Pour une structure donnée, il est possible de déterminer le champ en deux points z_1 et z_2 , abscisses des deux interfaces d'une couche.

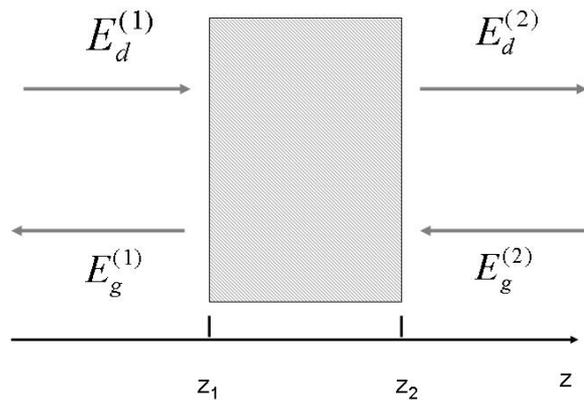


Fig.4.1 : Propagation d'une onde monochromatique des deux cotés d'une structure planaire

On définit alors, la matrice de transfert M , tel que :

$$\begin{bmatrix} E_d^{(2)} \\ E_g^{(2)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_d^{(1)} \\ E_g^{(1)} \end{bmatrix} \quad \text{Eq.(4.6)}$$

Comme les mesures expérimentales sont réalisées en polarisation TE (Transverse Electric), seules les matrices de transfert caractéristiques de ce mode seront présentées par la suite.

Les éléments de la matrice de transfert, M_{11} , M_{12} , M_{21} et M_{22} , obtenus à partir des relations de continuité entre deux milieux, s'expriment en fonction des valeurs des vecteurs d'onde k_z [3].

$$M_{TE} = \begin{bmatrix} \frac{k_z^{(2)} + k_z^{(1)}}{2k_z^{(2)}} & \frac{k_z^{(2)} - k_z^{(1)}}{2k_z^{(2)}} \\ \frac{k_z^{(2)} - k_z^{(1)}}{2k_z^{(2)}} & \frac{k_z^{(2)} + k_z^{(1)}}{2k_z^{(2)}} \end{bmatrix} \quad \text{Eq.(4.7)}$$

Pour compléter la description matricielle du système présenté à la figure 4.1, il est nécessaire de définir les matrices correspondant à la propagation dans un milieu homogène d'indice constant et d'épaisseur (z_2-z_1) . Ces matrices s'expriment alors simplement de la façon suivante :

$$M_{\text{hom}} = \begin{bmatrix} e^{ik_z(z_2-z_1)} & 0 \\ 0 & e^{-ik_z(z_2-z_1)} \end{bmatrix} \quad \text{Eq.(4.8)}$$

1.2) réflectivité d'un empilement

Ayant défini les matrices associées à la propagation du champ électromagnétique dans une couche d'épaisseur finie délimitée par deux interfaces, il est maintenant possible d'appliquer ce formalisme aux dépôts de couches alternées, d'épaisseurs fixées. Cependant, vu le nombre conséquent de couches superposées, constituant les échantillons décrits précédemment, le nombre de matrices nécessaires à la description des structures devient rapidement important. Pour en diminuer le nombre, on définit une matrice M_c , qui caractérise une couche et l'interface qui la suit. Ainsi on obtient :

$$M_c = M_{TE} \cdot M_{\text{hom}} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \left(1 + \frac{k_z^{(1)}}{k_z^{(2)}}\right) e^{ik_z^{(1)}(z_2-z_1)} & \left(1 - \frac{k_z^{(1)}}{k_z^{(2)}}\right) e^{ik_z^{(1)}(z_2-z_1)} \\ \left(1 - \frac{k_z^{(1)}}{k_z^{(2)}}\right) e^{ik_z^{(1)}(z_2-z_1)} & \left(1 + \frac{k_z^{(1)}}{k_z^{(2)}}\right) e^{ik_z^{(1)}(z_2-z_1)} \end{bmatrix} \quad \text{Eq(4.9)}$$

Jusqu'à présent, les termes matriciels dépendent des grandeurs $k_z^{(1)}$ et $k_z^{(2)}$, or leurs déterminations n'étant pas élémentaires, il est préférable d'utiliser les indices optiques. On notera également $d = z_2 - z_1$, l'épaisseur de la couche. A une longueur d'onde λ , les éléments de la matrice M_c , caractérisant la couche d'un matériau d'indice n_1 , suivi d'une couche d'un matériau d'indice n_2 , s'expriment alors de la façon suivante :

$$M_c = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} e^{\frac{i2\pi l \sqrt{n_1^2 - \sin^2 \theta}}{\lambda}} \left(1 + \frac{\sqrt{n_1^2 - \sin^2 \theta}}{\sqrt{n_2^2 - \sin^2 \theta}}\right) & e^{\frac{i2\pi l \sqrt{n_1^2 - \sin^2 \theta}}{\lambda}} \left(1 - \frac{\sqrt{n_1^2 - \sin^2 \theta}}{\sqrt{n_2^2 - \sin^2 \theta}}\right) \\ e^{\frac{i2\pi l \sqrt{n_1^2 - \sin^2 \theta}}{\lambda}} \left(1 - \frac{\sqrt{n_1^2 - \sin^2 \theta}}{\sqrt{n_2^2 - \sin^2 \theta}}\right) & e^{\frac{i2\pi l \sqrt{n_1^2 - \sin^2 \theta}}{\lambda}} \left(1 + \frac{\sqrt{n_1^2 - \sin^2 \theta}}{\sqrt{n_2^2 - \sin^2 \theta}}\right) \end{bmatrix} \quad \text{Eq.(4.10)}$$

avec θ l'angle d'incidence du rayonnement par rapport à la normale au plan d'empilement.

La matrice décrivant la totalité du système stratifié, notée M_{tot} , sera alors construite par la multiplication des matrices M_c , en respectant l'ordre de l'empilement.

Afin de déterminer les coefficients de transmission et de réflexion notés respectivement r et t , envisageons une onde d'amplitude unité, comme le montre le schéma de la figure 4.2, arrivant sur le système décrit par la matrice M_{tot} .

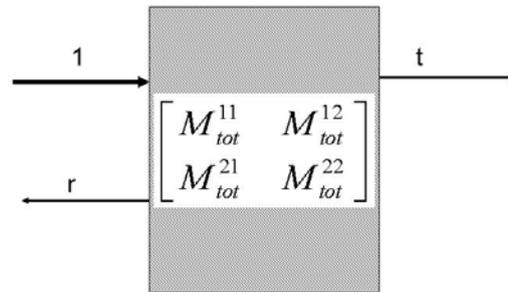


Fig.4.2 : réflexion et transmission d'une onde d'amplitude unitaire, par un système multicouche caractérisé par une matrice M_{tot} .

La transmission et la réflexion de cette onde vont se déduire de l'équation matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} t \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{tot}^{11} & M_{tot}^{12} \\ M_{tot}^{21} & M_{tot}^{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ r \end{bmatrix} \quad \text{Eq.(4.11)}$$

Les coefficients de réflexion et de transmission en amplitude, s'expriment alors ainsi :

$$r = -\frac{M_{tot}^{21}}{M_{tot}^{22}} \quad \text{Eq.(4.12)} \quad \text{et} \quad t = \frac{\det(M_{tot})}{M_{tot}^{22}} \quad \text{Eq.(4.13)}$$

on en déduit le coefficient de réflexion en intensité donné par :

$$R = \left| -\frac{M_{tot}^{21}}{M_{tot}^{22}} \right|^2 \quad \text{Eq.(4.14)}$$

Ce formalisme permet donc de déterminer les coefficients de réflexion en fonction de la longueur d'onde, des miroirs de Bragg et des microcavités élaborées. Il sert également de base au calcul de l'évolution du champ électromagnétique dans une structure multicouche.

2) dispositif expérimental de réflectométrie

2.1) description

La caractérisation optique des miroirs de Bragg et des microcavités nécessite un montage expérimental de très haute précision. En effet les spectromètres conventionnels, ne permettent pas la modification de l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon. Or comme on l'a montré dans le premier chapitre (Eq.1.7), cet angle d'incidence joue un rôle prépondérant dans la détermination de la condition de résonance d'une microcavité. Le montage optique mis au point au laboratoire, permet ainsi de déterminer le coefficient de réflexion des structures multicouches en fonction de la longueur d'onde et ceci, pour un angle d'incidence variable. Ce montage est présenté dans la suite de ce paragraphe sur la figure 4.3.

La source de lumière est une lampe, avec un filament en tungsten, dont la puissance est de 100 Watts ; la lumière blanche émise est dirigée à l'aide de miroirs vers un monochromateur (triax 320, Jobin Yvon) piloté par un microprocesseur. A la sortie, le faisceau monochromatique passe à travers une lentille achromatique (lentille 1) pour focaliser le faisceau ; l'emploi d'un trou micrométrique permet de collimater ce dernier. Ensuite, le faisceau passe par un échantillonneur, ce qui permettra à l'aide d'une détection synchrone, d'améliorer le rapport signal/bruit. L'utilisation d'une deuxième lentille achromatique (lentille 2) permet de focaliser le faisceau en un point sur l'échantillon. Un polariseur est positionné sur le trajet du faisceau pour sélectionner un mode de polarisation (TE dans notre étude). Après réflexion sur l'échantillon, le faisceau, focalisé par une lentille (lentille 3) arrive sur le détecteur :

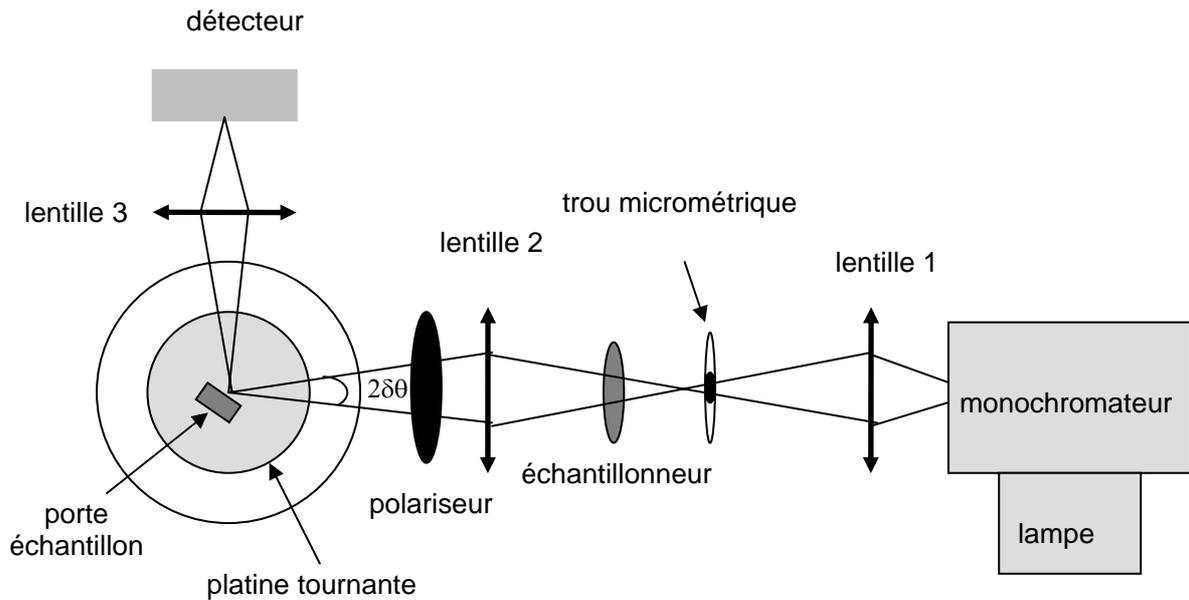


Fig.4.3 : schéma du montage de réflectométrie utilisée pour la caractérisation des microcavités élaborées

La platine tournante est un goniomètre, permettant de choisir un angle de résonance entre 5° et 90° , sa précision angulaire est d'un centième de degré.

Grâce aux lentilles 1 et 2, le faisceau arrive sur l'échantillon en formant un spot de 0.5 mm de diamètre. La lentille 3 est utilisée pour faire converger le faisceau sur le détecteur dont la surface active est de l'ordre de 1 cm^2 . Cette lentille permet donc de collecter la totalité du faisceau.

Pour connaître avec précision le domaine d'utilisation de ce montage, un examen des propriétés intrinsèques de chaque composant est indispensable. La superposition des particularités de chaque constituant donnera alors le domaine spectral, où les performances de ce montage seront optimales.

1. la lampe avec le filament en tungstène: Le domaine spectral d'émission de cette lampe est compris entre 300 nm et 3000 nm, la courbe donnée par le constructeur est caractérisée par un maximum situé à 800 nm et une intensité raisonnable pour notre étude comprise entre 500 nm et 1400 nm ^[4].
2. Le réseau dispersant : constitué de 1200 traits par mm, il permet la dispersion de la lumière pour des longueurs d'onde comprises entre 400 nm et 1100 nm. Pour la première partie de cet intervalle, les recommandations du constructeur indique que l'efficacité de réseau est meilleure dans le mode TE, ceci pour des longueurs

d'onde comprise entre 400 nm et 650 nm alors que pour la seconde partie du spectre, le mode TM est favorisé.

3. Les lentilles achromatiques : elles sont constituées d'une lentille en verre de faible indice et d'une lentille en verre de haut indice. Ce type de lentille est optimisé de façon à présenter des minima d'aberrations sphérique et chromatique ; celles utilisées possèdent ces propriétés entre 400 nm et 700 nm ^[5].
4. Le détecteur : Il est constitué par une photodiode au silicium dont les propriétés photoélectriques garantissent un bon rendement dans le domaine visible.

Ces éléments ont été mis en place pour optimiser l'étude de systèmes optiques dans une plage de longueur d'onde située dans le domaine du visible. Les lentilles achromatiques perdant leurs caractéristiques pour des longueurs d'onde supérieures à 700 nm, une résolution un peu moindre est attendue dans le domaine du proche infrarouge. L'émission de la source lumineuse, pour des longueurs d'onde inférieures à 450 nm, étant faible, le dispositif ne permet que difficilement l'étude d'échantillons dans cette gamme.

L'avantage principal de ce montage réside dans sa capacité à mesurer le coefficient de réflexion absolu d'un échantillon. En effet, les manipulations de réflectométrie standard nécessitent souvent l'utilisation de miroirs secondaires, induisant des pertes en intensité variables en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident. Ce dispositif permet ainsi de comparer directement le signal avec et sans échantillon, puisque la ligne de base est réalisée en enlevant l'échantillon du montage et en positionnant le détecteur face à la trajectoire du faisceau.

2.2) limitation expérimentale

Comme tout système de mesure, ce dispositif est caractérisé par une limitation dans la précision des mesures. Le faisceau incident a une ouverture angulaire $\delta\theta$ (cf. fig. 4.3); Cette ouverture va se traduire par un élargissement spectral des pics de résonance de la cavité étudiée ; en effet, à partir du calcul différentiel de la condition de résonance, (Eq.1.7), il apparaît que cette divergence induit une largeur supplémentaire $\delta\lambda$, dans le pic de résonance :

$$2.n.e.\sin(\theta) \delta\theta = \delta\lambda \quad \text{Eq.(4.15)}$$

où, n et e sont l'indice et l'épaisseur de la couche centrale demi onde de la cavité, θ l'angle de résonance, et $\delta\theta$ l'angle de convergence du faisceau. Cette largeur supplémentaire est comprise entre 1 et 2 nm, suivant l'angle de résonance, pour des microcavités résonant dans le domaine du visible, toutefois il est très difficile de la déterminer très précisément. A cela,

s'ajoute la résolution du spectromètre, déterminée par la largeur des fentes. Les spectres présentés sont réalisés avec des fentes correspondant à une résolution de 1 nm. La résolution étant supérieure pour des angles de résonance faible (cf. équation 4.15), la caractérisation des échantillons étudiés sera réalisée pour des angles de 10° , le montage de réflectométrie choisi ne permettant pas des angles plus petits.

3) études des miroirs de Bragg élaborés par procédé sol-gel

Une comparaison entre un spectre expérimental et un spectre calculé a été réalisée. L'échantillon étudié est un miroir constitué par l'empilement de 9 paires de couches alternées de SiO_2 et de TiO_2 . Les couches constituant les miroirs sont déposées sur un substrat de silicium. La vitesse de remontée du substrat hors de la solution est de $20 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Cette vitesse est la même pour les deux matériaux utilisées, ce qui est précieux pour l'élaboration d'un très grand nombre de couches ; toutefois, le fait d'utiliser la même vitesse de remontée nécessite d'augmenter d'un facteur 1,5 la quantité de méthanol dans le sol de TiO_2 , ceci afin d'obtenir des couches de TiO_2 et de SiO_2 d'épaisseurs optiques très proches.

Le calcul du coefficient de réflexion d'un échantillon, repose sur la connaissance des indices de réfraction des matériaux utilisés. Pour tenir compte de leurs variations en fonction de la longueur d'onde, ceux-ci ont été mesurés par ellipsométrie. Les couches de TiO_2 et de SiO_2 étudiées, ont été recuites suivant la procédure associée aux couches minces de SiO_2 , décrite dans le chapitre précédent. Les résultats obtenus sont présentés sur les courbes de la figure 4.4 pour une couche de TiO_2 et sur la figure 4.5 pour une couche de SiO_2 .

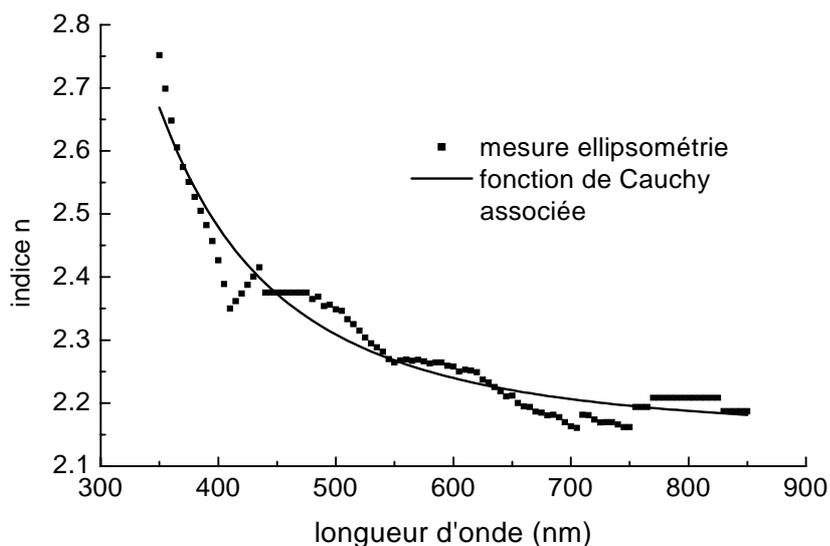


Fig.4.4 : variation de l'indice de réfraction d'une couche de TiO_2 recuite 5 minutes à 350°C puis 1 seconde à 900°C , en fonction de la longueur d'onde

Généralement la littérature donne uniquement la formule de Cauchy sous la forme d'une constante et d'un second terme inversement proportionnel au carré de la longueur d'onde, or pour la courbe de la figure 4.4, un développement à l'ordre supérieur est préférable pour se rapprocher le plus possible des valeurs expérimentales, on obtient alors l'expression suivante:

$$n(\lambda) = 2,145 + \frac{1,88 \cdot 10^4}{\lambda^2} + \frac{5,56 \cdot 10^8}{\lambda^4} \quad \text{Eq.(4.6)}$$

avec la longueur d'onde exprimée en nanomètre.

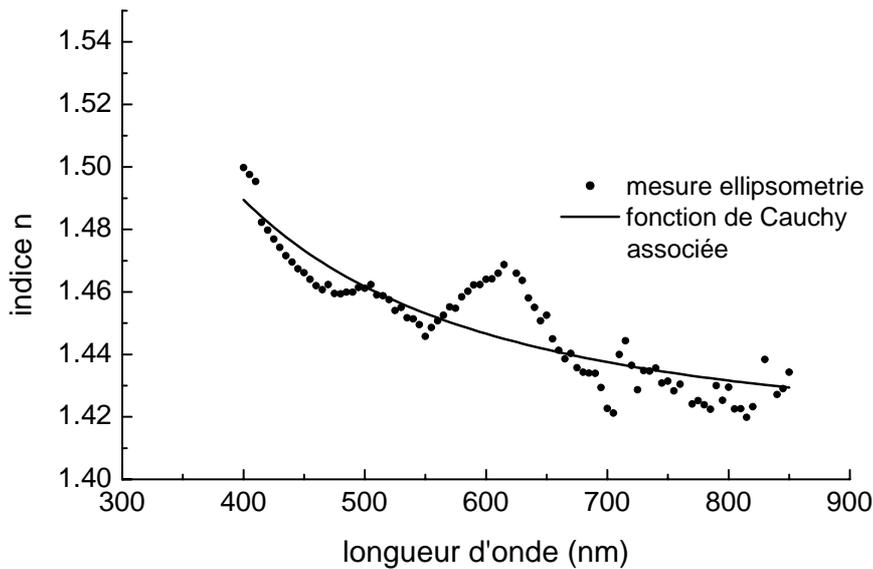


Fig.4.5 : variation de l'indice de réfraction d'une couche de SiO_2 recuite 5 minutes à 350°C et 1 seconde à 900°C , en fonction de la longueur d'onde

Pour la courbe de la figure 4.5, la fonction de Cauchy associée est alors :

$$n(\lambda) = 1,42 + \frac{1,23 \cdot 10^4}{\lambda^2} \quad \text{Eq.(4.7)}$$

où la longueur d'onde est également exprimée en nanomètre. On peut noter que la variation de l'indice de réfraction de la silice est beaucoup moins sensible à la variation de la longueur d'onde que l'indice du TiO_2 .

Les deux spectres obtenus, pour une incidence de 10° , sont présentés dans le graphique de la figure 4.6. Le coefficient de réflexion mesuré est en trait noir et celui calculé en trait gris. La région où le miroir de Bragg est réfléchissant s'étend de 470 nm à 610 nm.

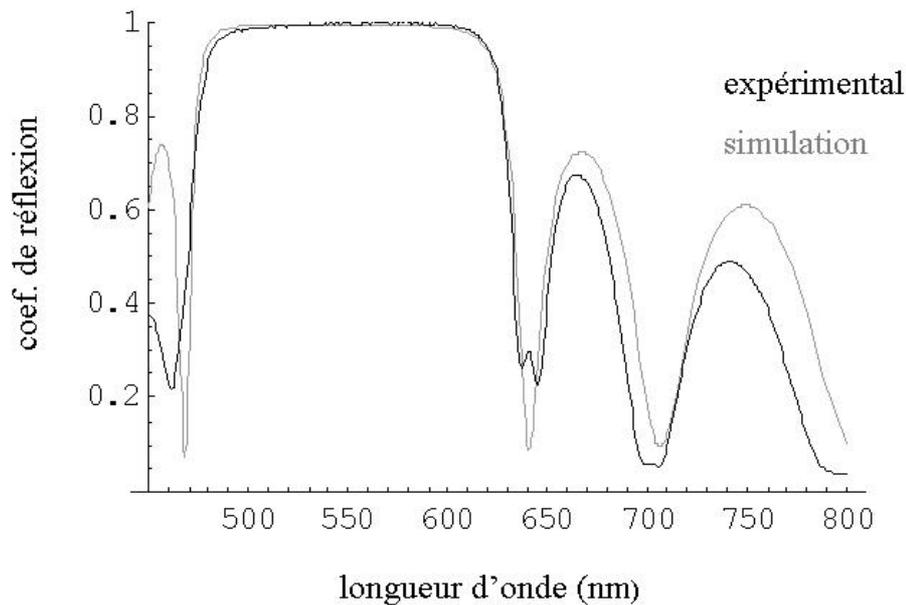


Fig.4.6 : spectres de réflexion expérimental et théorique d'un miroir constitué par 9 paires de couches de TiO_2 et de SiO_2

On peut remarquer un bon accord entre les deux spectres. Le spectre théorique est calculé avec des épaisseurs de 91 nm et 60 nm pour les couches de SiO_2 et de TiO_2 respectivement. La très petite différence de largeur des bandes interdites provient du fait que les couches d'un même matériau possèdent des indices légèrement différents, puisque l'empilement de couches minces, induit automatiquement des durées de recuits différentes pour chaque couche.

Cette comparaison permet donc de confirmer la qualité du dispositif expérimental d'analyse des miroirs.

La présentation des miroirs de Bragg au premier chapitre a montré que ceux-ci peuvent présenter des coefficients de réflexion très importants, lorsque le nombre de couches alternées empilées est conséquent ^[6]. Ce paragraphe est consacré à l'étude de cette caractéristique, pour des miroirs de Bragg élaborés par voie sol-gel et mis en œuvre par la procédure (dépôts, séchages, recuits) exposée au chapitre précédent. Pour étudier le coefficient de réflexion d'un miroir de Bragg suivant le nombre de paires de couches alternés, des mesures de réflectivité, avec une incidence de 10° , ont été réalisées sur des miroirs de Bragg, constitués par des empilements alternés de 3 à 9 doublets. Les spectres ont été réalisés sur une gamme de longueurs d'onde comprises entre 450 et 800 nm. Cette gamme permet d'observer la totalité

des bandes interdites (stop-bands) (partie du spectre où le coefficient de réflexion est compris entre les deux valeurs à mi-hauteur, cf. chapitre 1) et les pics secondaires de réflexion. Le graphique de la figure 4.7 présentant l'évolution générale des coefficients de réflexion des miroirs, suivant le nombre de doublet, est établi à partir des spectres des miroirs élaborés avec 3, 5, 7 et 9 doublets.

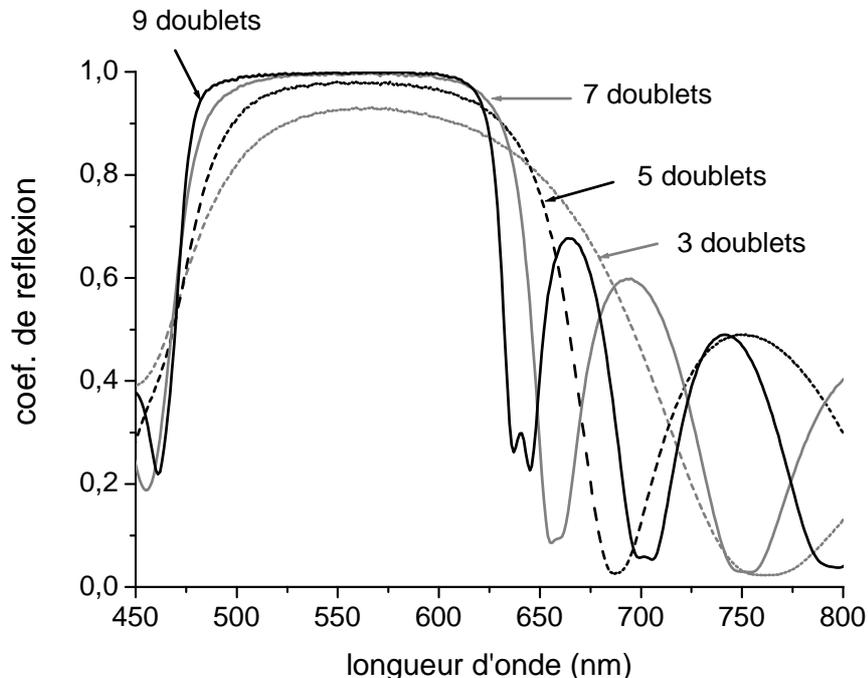


Fig.4.7: évolution du coefficient de réflexion, en fonction de la longueur d'onde, pour des miroirs constitués par 3, 5, 7 et 9 paires de couches alternées de TiO_2 et de SiO_2

D'après les spectres de réflexion présentés sur la figure 4.7, il est possible de remarquer que l'augmentation du nombre de doublets s'accompagne bien d'une augmentation du maximum de réflectivité lorsque le nombre de doublets croît. Un miroir de 3 doublets a un maximum de réflexion situé à 0,91 alors que ce maximum est situé à 0,98 pour un miroir de 5 doublets. Les maxima correspondant aux miroirs constitués de 7 et 9 doublets sont très proches de l'unité. Pour ces deux cas, une étude plus précise sera présentée dans la suite de ce paragraphe. Il est à noter que la réflectivité du substrat de silicium doit être prise en compte lorsque le nombre de doublets est peu élevé, en effet, un calcul montre qu'un miroir de 3 doublets, déposé sur une lame de verre possède un coefficient de réflexion de 0,75. Cependant, l'influence du substrat diminue lorsque le nombre de doublets augmente puisque un miroir de 5 doublets sur un substrat de verre, possède un maximum de réflexion de 0,96. Le commentaire de la figure 4.7 montre que l'étude des maxima de réflexion des miroirs, dont le nombre de doublets est

supérieur à 5, requière un agrandissement de la zone correspondante. C'est pourquoi, la figure 4.8 présente un agrandissement des spectres de réflectivité, pour des miroirs dont le nombre de paires de couches alternées est compris entre 4 et 9. Ces spectres sont représentés sur une gamme de longueur d'onde comprise entre 450 nm et 650 nm. Il faut préciser que dans cette gamme de longueur d'onde, le bruit expérimental représente 0.3 % du signal, ce qui ne permet pas de caractériser les miroirs à très haut coefficient de réflexion.

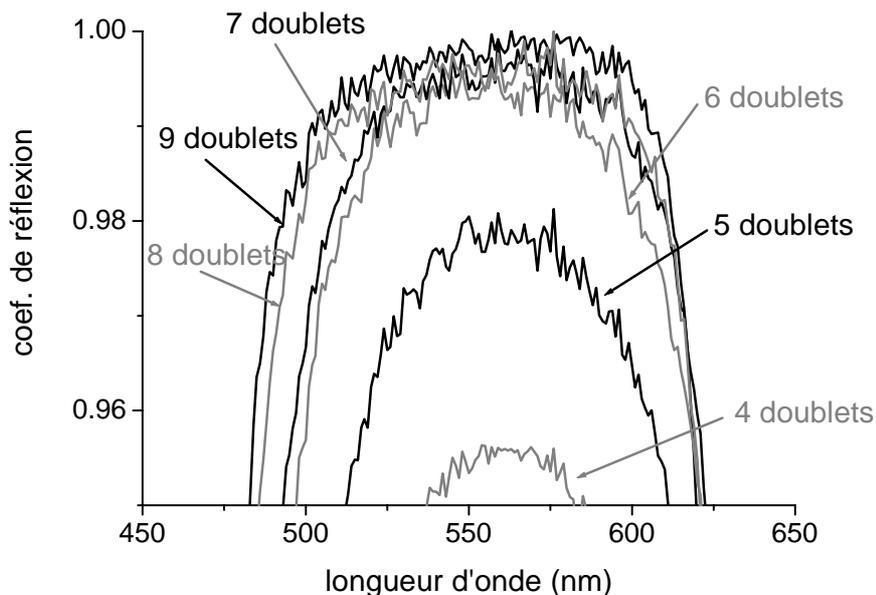


Fig.4.8 : maxima des coefficients de réflexion, en fonction de la longueur d'onde, de miroirs constitués par 4, 5, 6, 7, 8 et 9 paires de couches alternées de TiO_2 et de SiO_2 .

Les miroirs de 4 et 5 doublets possèdent des maxima de réflexion bien discernables puisque il est possible de les estimer à 0,955 et 0,98, respectivement. Par contre les maxima correspondant aux miroirs constitués par l'empilement de 7, 8 et 9 doublets sont difficilement différenciables, même s'il apparaît qu'ils sont bien supérieurs à 0.99. Théoriquement, ces miroirs sont caractérisés par des maxima de 0.998, 0.999 et 0.9996. La détermination exacte de leurs maxima est alors limitée par le bruit expérimental.

Cette étude permet toutefois de confirmer la qualité des dépôts multicouches épais, mise en avant par l'étude structurale des empilements, présentée dans le chapitre précédent. Cette étude de réflectométrie doit cependant être appliquée aux microcavités complètes, pour vérifier optiquement la qualité de structures comportant encore plus de doublets.

4) réflectométrie des microcavités élaborées par voie sol-gel

Le paragraphe précédent a montré que les miroirs de Bragg élaborés par voie sol-gel pouvaient être caractérisés par des coefficients de réflexion supérieur à 99%. Afin de vérifier l'influence de tels miroirs sur les microcavités, on a élaboré une microcavité, dont les miroirs sont constitués chacun par 9 doublets de couches minces de TiO_2 et de SiO_2 . La couche centrale est élaborée par deux dépôts successifs de SiO_2 . La vitesse de tirage est identique à celle utilisée pour le miroir dont le spectre de réflexion est présenté à la figure 4.7. On présente le spectre de réflectométrie de cette microcavité sur la figure 4.9 (spectre noir), où le spectre calculé est également représenté (spectre gris).

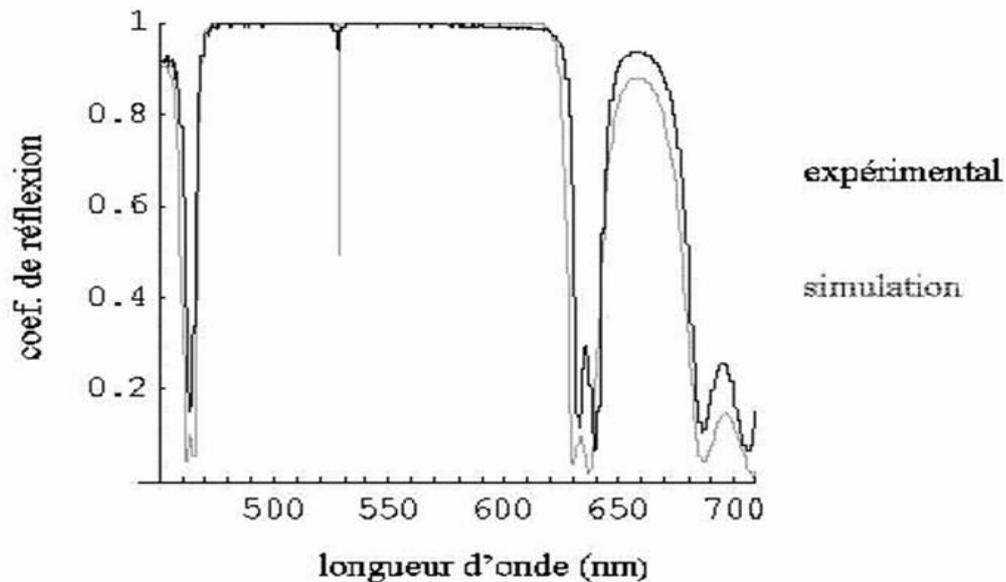


Fig.4.9 : spectre de réflectométrie d'une microcavité à 9 doublets par miroir et sa simulation

Si la bande interdite et les pics de réflexion secondaires se superposent très bien, on s'aperçoit que les pics de résonance, situés à 527 nm, diffèrent quelque peu. Bien que situés à la même position, leurs profondeurs n'ont pas la même intensité, puisque le pic de résonance du spectre expérimental est dix fois plus faible. La largeur à mi-hauteur des pics de résonance étant un paramètre essentiel de l'étude, on va se focaliser sur les changements observés dans l'étude comparative du pic de résonance, pour déterminer la cause de l'écart d'intensité entre les pics mesurés et ceux calculés. Cette analyse est obtenue en étudiant le pic de résonance d'une microcavité, lorsque la réflectivité du miroir supérieur augmente. L'élaboration des

couches est identique à celle présentée dans le paragraphe précédent. Les spectres de réflectométrie sont toujours réalisés avec un angle d'incidence de 10° , le pas de la mesure est de 1 angström, cette valeur est la limite de résolution du spectromètre. L'observation fine des pics de résonance nous oblige à centrer notre étude sur une gamme spectrale assez réduite, qui est comprise entre 515 nm et 550 nm. Les spectres présentés correspondent à des microcavités dont le premier miroir est constitués de 9 doublets, la couche centrale par deux dépôts de SiO_2 élaborés avec la même vitesse de tirage que les couches des miroirs (20 cm.min^{-1}) et le nombre de doublets du second miroir est compris entre 3 et 9. Le résultat de cette étude est exposé sur la figure 4.10.

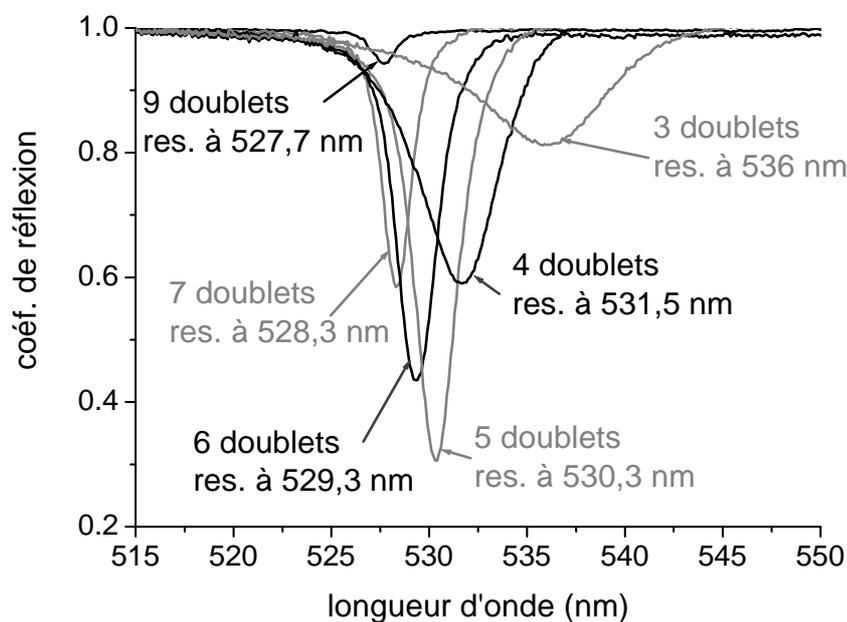


Fig.4.10 : évolution du pic de résonance en fonction du nombre de doublets formant le miroir supérieur d'une microcavité, le premier miroir étant élaboré par l'empilement de 9 doublets

L'évolution du pic de résonance en fonction du nombre de doublets, peut être présentée en deux étapes :

- La première concerne les pics de résonance correspondant à des miroirs supérieurs constitués par 3, 4 et 5 doublets. On remarque que la profondeur du pic augmente lorsque le nombre de doublets croît : pour ces trois échantillons, l'intensité du pic représente respectivement 20%, 40% et 70% du maximum de réflexion. Le fait que le pic de résonance soit peu prononcé pour les deux premiers échantillons, tend à prouver que les fortes propriétés réfléchissantes du premier miroir, reste prédominante dans les propriétés

de réflexion de la microcavité, lorsque le second miroir possède un coefficient de réflexion beaucoup plus faible que le premier.

L'augmentation du nombre de doublets s'accompagne également de la diminution attendue de la largeur à mi-hauteur du pic, cette dernière étant estimée expérimentalement à 8.7 nm, 5.1 nm et 2.9 nm respectivement pour un miroir supérieur de 3, 4 et 5 doublets.

- La seconde phase porte sur les pics de résonance des microcavités dont le miroir supérieur est constitué de 6, 7 et 9 doublets. On remarque alors que les largeurs à mi-hauteur des pics évoluent plus lentement lorsque l'on augmente nombre de doublets, puisqu'elles sont estimées expérimentalement à 2.3 nm, 1.8 nm et 1.7 nm, respectivement pour les miroirs supérieurs de 6, 7 et 9 doublets.

L'évolution générale des pics de résonance des microcavités, dont les miroirs supérieurs sont constitués par un empilement compris entre 6 et 9 doublets, laisse présager d'un problème de résolution expérimentale. En effet, une simple quasi stagnation de la largeur à mi-hauteur, laisserait augurer d'une limitation du procédé d'élaboration : à partir de 5 doublets pour le miroir supérieur, l'ajout de doublets induirait une durée cumulée des recuits à 900°C trop importante, tel que la cristallisation du TiO₂ entraînerait des pertes par diffusion du rayonnement, de façon à annihiler l'augmentation de réflectivité attendue. Or cette quasi-stagnation des largeurs à mi-hauteur est accompagnée d'une baisse d'intensité du pic, lorsque le nombre de doublets augmente ; ceci est clairement vérifié pour une microcavité dont les miroirs de Bragg sont constitués chacun de 9 doublets (cf. figure 4.10). Ce phénomène tend alors à prouver que la limite de résolution expérimentale est atteinte. Pour vérifier cette limitation, une comparaison des largeurs de pics expérimentaux et théoriques a été effectuée. Il apparaît alors que l'évolution des largeurs à mi-hauteurs des pics de résonance expérimentaux, est analogue à celle des pics théoriques, mais un décalage entre les deux évolutions apparaît clairement, comme le montre la figure 4.11.

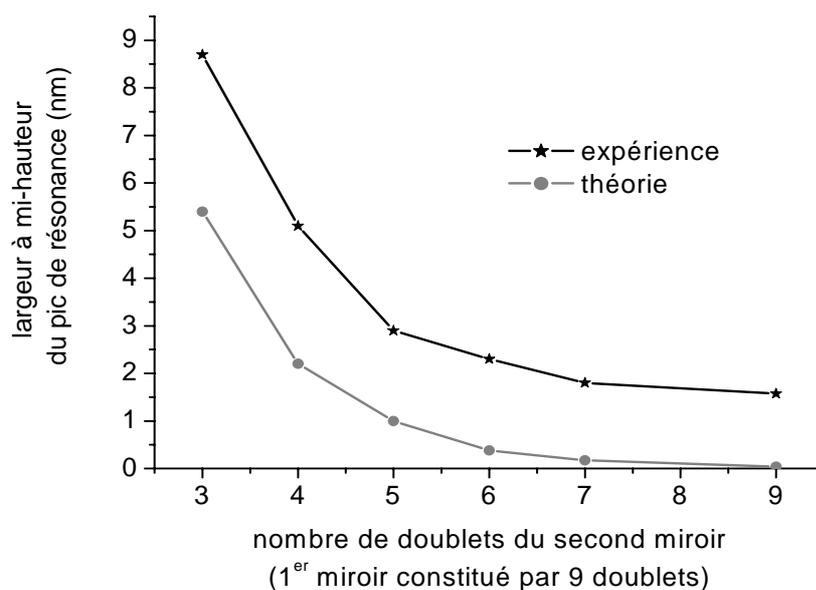


Fig.4.11 : évolutions de la largeurs des pics de résonance expérimentaux et théoriques d'une microcavité en fonction du nombre de doublets constituant le miroir supérieur, le premier miroir de Bragg est composé de 9 doublets

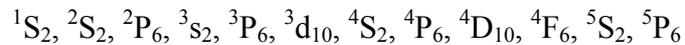
Pour un nombre de doublets supérieur à 5, le décalage entre les deux évolutions est de l'ordre de 2 nm, ce qui correspond à la limite de résolution du dispositif expérimental de réflectométrie. Il est donc impossible de mesurer des largeurs à mi-hauteur inférieures à cette valeur. De plus, bien que le pas de la mesure soit faible, la longueur d'onde de résonance peut se situer entre deux mesures successives, dès lors, la profondeur du pic de résonance apparaîtra plus faible que celle calculée.

5) études optiques de microcavités dopées par des ions Eu^{3+}

Cette partie de ce chapitre présente les propriétés optiques de microcavités dont la couche active contient des ions terre rare d'euprimum trivalents Eu^{3+} . Ces ions sont connus pour leur utilisation comme sonde optique ^[8], puisque leur interaction avec la matrice qui les contient est relativement faible ^[9]. Ainsi, la première partie de ce paragraphe sera consacrée à la présentation des propriétés spectroscopiques de ces ions ; puis la deuxième partie de ce paragraphe présentera les propriétés de réflectométrie d'une microcavité dopée avec ces ions. Ce paragraphe se conclura par l'étude de leur photoluminescence, en régime de couplage faible.

5.1) les ions terre rare d'Europium trivalents (Eu^{3+})

La description spectroscopique de ces ions se résume à leur configuration électronique, c'est à dire le remplissage successif de leurs couches électroniques :



Seules les couches incomplètement remplies sont optiquement actives ; on s'aperçoit alors que la sous couche incomplète $^4\text{F}_6$ est protégée par les couches saturées $^5\text{S}_2$ et $^5\text{P}_6$ qui jouent un rôle d'écran, ceci expliquant la faible influence de la matrice sur ces ions. Lors de l'absorption ou l'émission d'un photon, l'atome passe d'une configuration énergétique donnée à une autre de plus forte énergie (absorption) ou de plus faible énergie (émission). Ces phénomènes sont appelés transitions électroniques. Ces transitions électroniques obéissent à des règles de sélection bien définies. Si on se limite à l'ordre dipolaire, on peut observer des transitions dipolaires électriques et dipolaires magnétiques.

Les transitions des ions Eu^{3+} peuvent être présentées dans le tableau de la figure 4.12 ^[10]:

transition optique**nature****émission**

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	interdite
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	dipolaire magnétique
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	dipolaire électrique
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{3,5}$	interdites
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{4,6}$	dipolaires électriques

absorption

${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_1$	dipolaire magnétique
${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_0$	interdite
${}^5D_1 \leftarrow {}^7F_0$	dipolaire magnétique
${}^5D_2 \leftarrow {}^7F_1$	dipolaire magnétique
${}^5D_2 \leftarrow {}^7F_0$	dipolaire électrique
${}^5D_3 \leftarrow {}^7F_1$	dipolaire électrique
${}^5D_3 \leftarrow {}^7F_0$	interdite
${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_1$	interdite
${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$	dipolaire électrique

Fig.4.12: tableau récapitulatif des transitions électroniques autorisées de l'ion Eu^{3+}

L'énergie associée à chaque transition peut être déduite du diagramme énergétique de la figure 4.13, présentant les niveaux d'énergie de plusieurs ions terre rare, dont les ions Eu^{3+} . Ce tableau (cf. figure 4.12) nous permet alors de sélectionner les transitions les mieux adaptées à notre étude. Il en ressort que l'étude de l'émission spontanée d'ions Eu^{3+} en microcavité, doit être réalisée en accord avec une des trois transitions émettrices ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, correspondant respectivement à des longueurs d'onde d'émission de 595 nm, 614 nm et 705 nm. Notre choix s'est tourné vers la raie ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ car c'est la

transition la plus intense ^[11], de plus le niveau ⁷F₂ est à 140 meV du niveau fondamental ⁷F₀, on peut donc le considérer non peuplé à l'ambiante (k_BT=25meV) puisque $\exp(-\frac{140}{25}) = 0.0037$. La probabilité d'absorption est négligeable, le système se désexcite préférentiellement par la transition ⁷F₂ → ⁷F₀ centrée sur 575 nm.

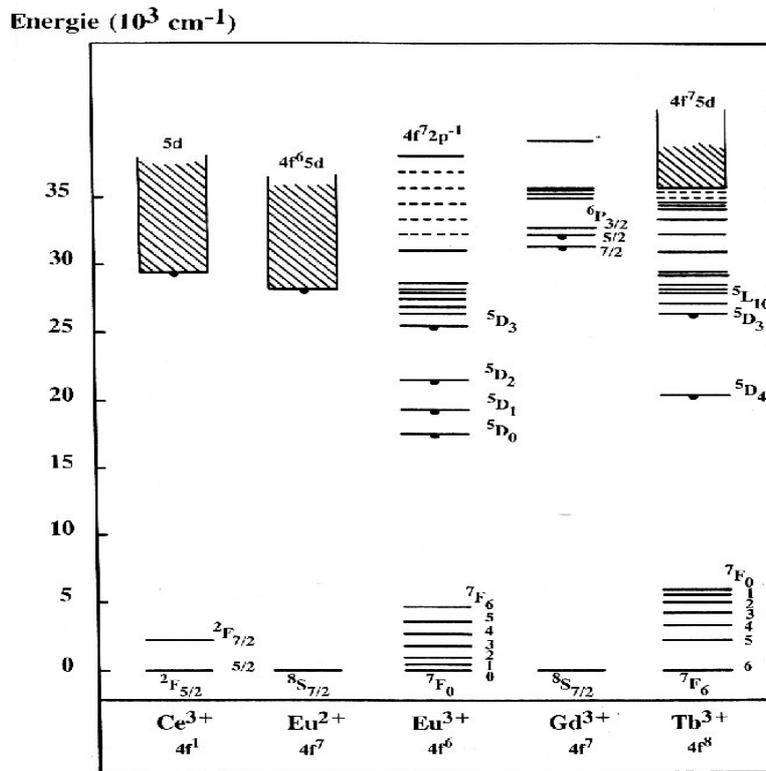


Fig.4.13 : diagramme énergétique des configurations électroniques de plusieurs ions terre rare, dont l'ion Eu³⁺

La transition électronique étant choisie, la suite de ce paragraphe va dans un premier temps décrire les microcavités élaborées pour cette étude, étude nommée dans ce texte étude en mode passif, puis nous présenterons l'émission de ces ions en microcavité, ou étude en mode actif.

5.2) études en mode passif

Avant de caractériser une microcavité complète, on a étudié le premier miroir de Bragg déposé sur un substrat de silicium. Ce miroir est constitué par sept doublets de couches minces de TiO₂ et de SiO₂. Cependant, l'obtention de couches minces, dont les épaisseurs sont accordées à la luminescence des ions Eu³⁺ à 614 nm, est difficilement réalisable en une

seule opération de trempage-tirage ; c'est pourquoi, chaque couche est élaborée par deux dépôts successifs du même matériau. Le recuit associé aux couches de SiO₂ est donc opéré après chaque dépôt de ce matériau. Le spectre obtenu est comparé avec le spectre calculé où les indices optiques du TiO₂ et du SiO₂ utilisés, sont ceux décrits par les deux fonctions de Cauchy présentées dans la première partie de ce chapitre (cf. Eq.4.17 et Eq.4.18). L'angle d'incidence du faisceau sur le miroir est de 10°. Les spectres sont présentés sur le graphique de la figure 4.14, le spectre expérimental en trait noir et le théorique en trait gris.

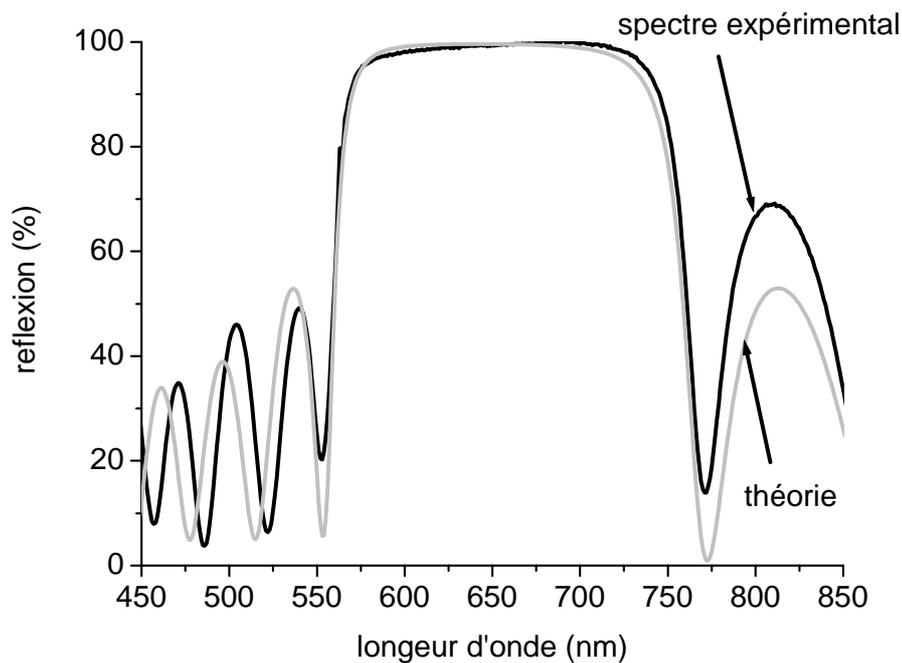


Fig.4.14: spectre de réflexion d'un miroir de Bragg constitué par l'empilement de 7 doublets de couches minces de TiO₂ et de SiO₂

Les épaisseurs extraites du calcul sont alors de 84 et 91 nm, pour les couches de TiO₂ et de SiO₂ respectivement.

Les spectres simulé et expérimental se superposent bien. Le spectre calculé donne un maximum de réflexion de 99,8 %, situé à 650 nm.

L'étude par réflectométrie de la microcavité complète est réalisée dans les mêmes conditions que la celle du miroir (figure 4.14). La couche active est constituée à l'aide de quatre opérations de dip-coating dans une solution de SiO₂, dopée avec un sel de nitrate d'Europium (ALDRICH, 99,9%) de façon à ce que le rapport molaire $\frac{Eu(NO_3)_3}{SiO_2}$ soit égal à 2% ; ce dopage a été choisi pour obtenir une émission suffisamment intense car cet ion

luminesce peu dans ce matériau ^[12]. Le miroir supérieur comporte également sept doublets. On peut remarquer sur la figure 4.15, que les minima de réflexion sont assez élevés par rapport au spectre du premier miroir. Ceci est une conséquence du nombre important de couches déposées (61 couches). L'élaboration d'une telle cavité demande une trentaine d'heures, or, pendant l'élaboration, la solution initiale de TiO₂ principalement et dans une moindre mesure, la solution de SiO₂, évoluent puisque les solvants s'évaporent légèrement et la transition sol-gel croit : ces deux phénomènes induisent alors une petite variation d'épaisseur, à vitesse de tirage constante. Ces fluctuations d'épaisseur induisent un très faible désaccord entre les premières et les dernières couches élaborées. Toutefois, ce petit décalage ne modifie pas les propriétés de réflexion des miroirs de Bragg et notamment le coefficient de réflexion maximal ^[13].

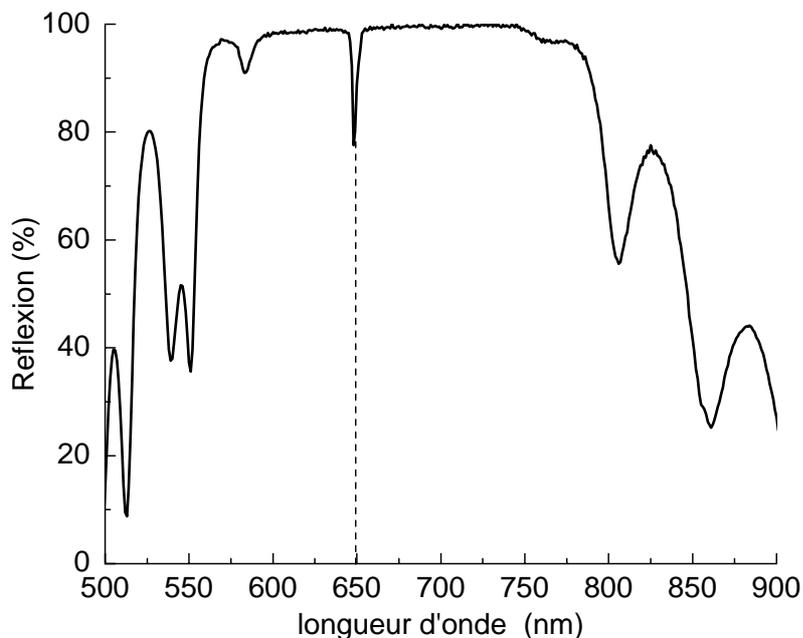


Fig.4.15 : spectre expérimental de réflexion d'une microcavité constituée de deux miroirs de Bragg composés chacun de sept paires de couches alternées de SiO₂ et de TiO₂ et d'une couche active de silice dopée à 2% molaire en Eu³⁺.

Le spectre de réflexion associé à cette microcavité présenté sur la figure 4.15, montre un pic de résonance dû à la présence de la couche active qui peut être vue comme un défaut imposée à la structure multicouche. Ce pic est centré sur une longueur d'onde de 650 nm. Le spectre de réflectométrie indique alors que la position du pic de résonance n'est pas très éloignée de 614 nm, longueur d'onde d'émission des ions Eu³⁺ que nous avons choisie

d'étudier. Le paragraphe suivant présente donc ces propriétés d'émission lorsque ces ions sont insérés dans la microcavité, dont on vient de présenter le spectre de réflectométrie sur la figure 4.15.

5.3) étude en mode actif

Cette étude consiste à comparer de la luminescence des ions Eu^{3+} dans une matrice de SiO_2 , à dopage équivalent, déposée sur un substrat de silicium uniquement, et dans la microcavité étudiée précédemment. Le premier échantillon est élaboré de la même façon que la couche active de la microcavité et avec la même solution dopée. La superposition du pic de résonance de la microcavité, sur la longueur d'onde correspondant au maximum d'émission (614 nm) des ions Eu^{3+} , fixe alors l'angle de résonance, hors cavité, à 30° . Pour les deux échantillons, l'excitation des ions Eu^{3+} est réalisée à l'aide d'un laser à Argon émettant à 488 nm, la puissance par unité de surface, utilisée est de $1\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le rayonnement émis par les ions Eu^{3+} dans la simple couche et dans la microcavité sont détectés par un photomultiplicateur et analysés à l'aide d'un monochromateur.

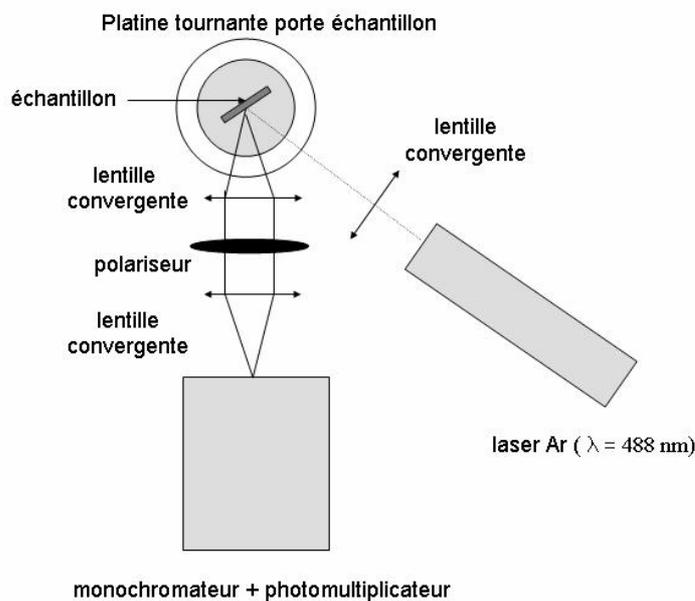


Fig. 4.16 : montage optique de mesure de photoluminescence

Les spectres de luminescence obtenus sont présentés sur les courbes de la figure 4.16 ; la courbe noire est associée à la luminescence de l'Europium en microcavité et la courbe grise à

l'émission hors cavité. Ce dernier spectre est multiplié par 20. Un spectre à plus petite échelle de la luminescence en cavité est donné figure 4.17.:

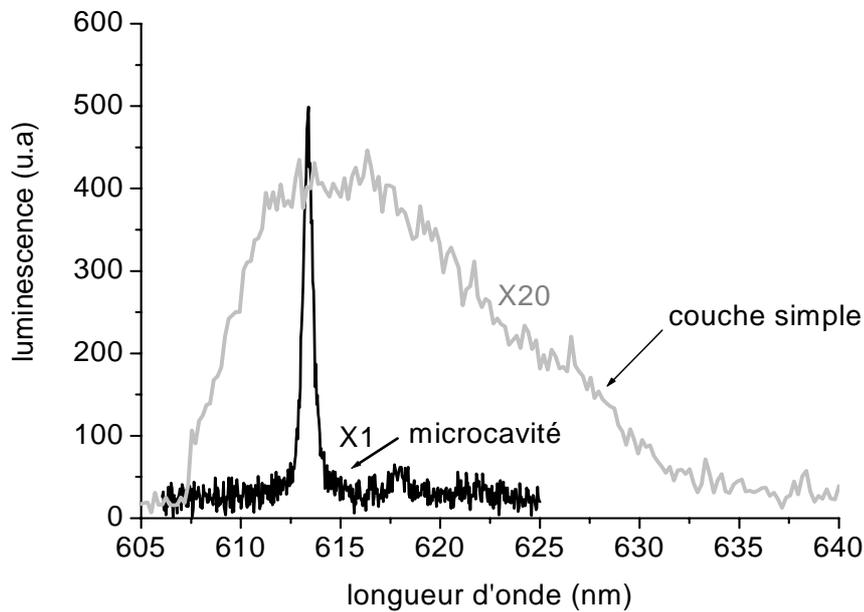


Fig.4.17 : spectres de luminescence d'ions Eu^{3+} dans une couche de SiO_2 recuite à 900°C (courbe grise) et dans une microcavité à miroir de Bragg (7 doublets par miroirs) (courbe noire).

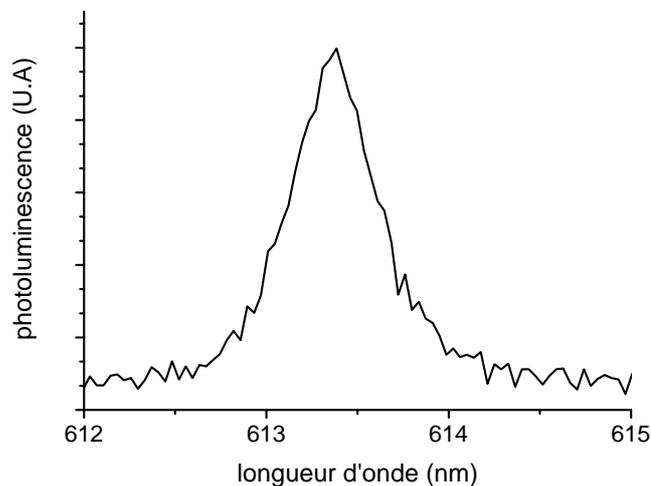


Fig.4.18 : agrandissement du spectre de photoluminescence des ions Eu^{3+} en microcavité, microcavité élaborée avec des miroirs de Bragg à 7 paires de couches de TiO_2 et de SiO_2

La raie de luminescence de l' Eu^{3+} hors cavité possède un maximum d'émission à 615 nm et une largeur à mi-hauteur de 15 nm. Cette largeur est inhomogène et elle est due au fait que les ions Eu^{3+} sont insérés dans une matrice amorphe. L'environnement local des ions diffère d'un

site à l'autre, ce qui se traduit par un écart en énergie. Le spectre observé est la moyenne des émissions sur un grand nombre de sites. La raie de luminescence en microcavité est centrée sur 613.3 nm et a une largeur à mi-hauteur de 0.5 nm. La position de cette raie peut être modifiée en changeant l'angle de détection (cf. Eq.1.21) qui correspond à l'angle de résonance. L'émission en cavité et hors cavité a été détectée dans des angles solides de 10^{-3} et 10^{-1} stéradians, respectivement [15].

On s'aperçoit alors que les deux propriétés essentielles du couplage faible, sont bien présentes [14] : un affinement important de la raie de luminescence et une augmentation de l'intensité émise à la résonance. L'affinement de la raie d'émission est caractérisé par une largeur à mi-hauteur de 0,5 nm ; aucune absorption n'étant associée à la transition émettant à 614 nm, la réabsorption de photons par les ions Eu^{3+} peut être négligée. La largeur à mi-hauteur de la raie de luminescence (0.5 nm) située à 613.3 nm, conduit ainsi à un facteur de qualité de 1200.

La valeur du facteur de qualité permet alors de déterminer précisément les maxima des coefficients de réflexion, des deux miroirs de Bragg utilisés dans la microcavité. Si l'on considère ces deux miroirs comme identiques, l'équation (1.9) du chapitre 1, donne alors un maximum de réflexion de 99,7% pour chacun d'eux ; cette valeur est en accord avec celle calculée pour le premier miroir de Bragg élaboré (cf. figure 4.14).

Le spectre de luminescence, présenté à la figure 4.17, fait apparaître une propriété très intéressante des microcavités : Pour une structure donnée, la longueur d'onde d'émission est fixée par l'angle de résonance ; une microcavité peut alors être considérée comme un filtre spectral. Une microcavité constituée par un miroir inférieur de 6 doublets, une couche active dopée à 2% en europium et un miroir supérieur de 4 doublets a été étudiée en mode actif, suivant 4 positions de résonance. Cette microcavité possède un facteur de qualité de 200. Les raies de luminescence de l' Eu^{3+} en microcavité sont présentées sur la figure 4.19 pour les différents angles choisis et sont comparées à la luminescence des ions Eu^{3+} en couche unique. La luminescence hors cavité correspond au spectre noir, qui est multiplié par un facteur 10 sur le graphique, alors que les différents spectres en cavité sont représentés par les spectres gris.

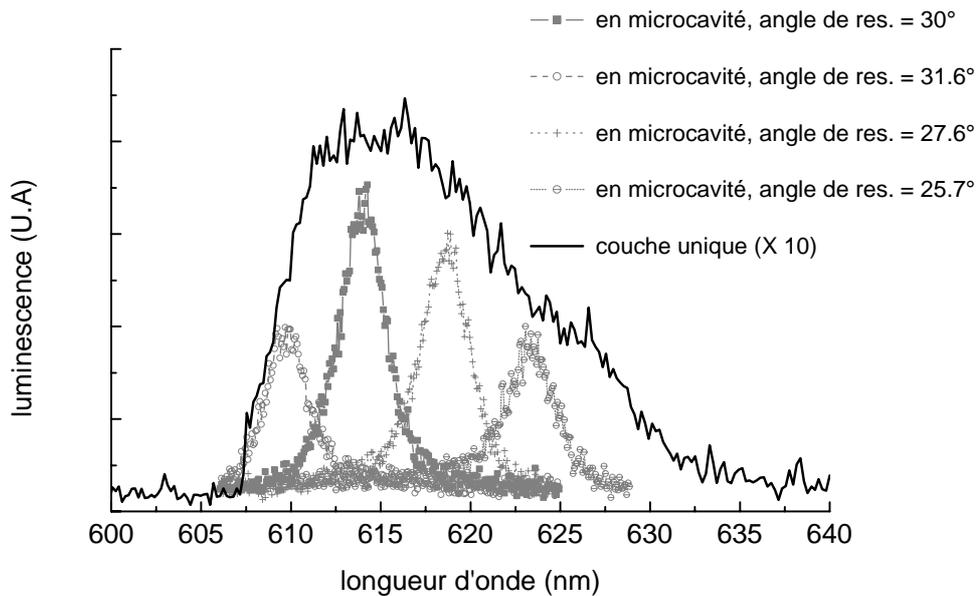


Fig.4.19 : luminescence des ions Eu^{3+} suivant 4 positions de résonance d'une microcavité caractérisée par un facteur de qualité de 200 (spectres gris) et dans une simple couche de SiO_2

Le comportement sélectif des microcavités apparaît alors clairement sur les courbes de la figure 4.19 : les raies de luminescence sont caractérisées par des largeurs à mi-hauteur de 3 nm et sont centrées pour des angles 31.6° , 30° , 27.6° et 25.7° respectivement sur 609 nm, 614 nm, 619 nm et 624 nm. Il est également possible de vérifier que l'intensité maximale des raies d'émission suit « l'enveloppe » formée par le spectre d'émission des ions Eu^{3+} dans une simple matrice de SiO_2 . Cette étude expérimentale montre que l'émission en régime de couplage faible dépend directement des propriétés intrinsèques de l'émetteur, puisque l'intensité émise en microcavité et celle hors cavité sont corrélées par un facteur constant égale à 10, pour les quatre longueurs d'onde de résonance choisies. Ainsi une microcavité peut être vue comme un « filtre amplificateur ».

conclusion

Ce chapitre dédié aux propriétés optiques des miroirs de Bragg et des microcavités, élaborés par voie sol-gel, confirme la bonne adéquation de ce procédé, à la formation de microcavités à miroirs de Bragg, ou plus généralement, pour des structures constituées par des empilements de couches minces.

L'importance du nombre de doublets constituant les miroirs a été étudiée, et les résultats obtenus sont comparés aux calculs. L'émission d'ions Eu^{3+} en microcavité, a été mesurée et caractérisée par une forte augmentation de l'intensité émise à la résonance et par un amincissement de la raie d'émission. Ces deux phénomènes sont la signature du couplage faible. En choisissant une transition électronique non absorbante pour les ions Eu^{3+} , le facteur de qualité, estimé à 1200, permet de remonter aux coefficients de réflexion des miroirs. Ceux-ci sont évalués à 99.7 % ; cette valeur est en très bon accord avec le calcul matriciel.

bibliographie

- [1] « Confined Photon System », H. Benisty, J. M. Gérard, R. Houdré, J. Rarity, C. Weisbuch, Springer, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1998)
- [2] « Optical Waves in Crystals » A. Yariv, P. Yeh, Wiley-Interscience New York (1984)
- [3] G. Bjork, S. Machida, Y. Yamamoto, K. Igeta, Phys. Rev. A 44, 669 (1991)
- [4] LSH, series lamp housings, user manual, Jobin-Yvon (1996)
- [5] The book of photons tools, notice technique, Oriel Instruments
- [6] « Principles of Optics », M. Born, E. Wolf, 6th ed. Pergamon Press, Oxford (1980)
- [7] M. Bahtat, Thèse de doctorat, Lyon (1992)
- [8] M. Bettinelli, A. Speghini, M. Ferrari, M. Montagna, J. of Non Crystalline Solids 201, 211 (1996)
- [9] A. J. Kenyon, Progress in Quantum Electronics 26, 225 (2002)
- [10] A. Bouajaj, Thèse de doctorat, Lyon (1994)
- [11] M. A. Bizeto, V. R. L. Constantino, H. F. Brito, J. of Alloys and Compounds 311, 159 (2000)
- [12] M. Nogami, Y. Abe, Appl. Phys. Rev. 69 3776 (1996)
- [13] K. Reginski, J. Muszalski, M. Bugajski, T. Ochalski, J.M. Kubica, M. Zbroszczyk, J. Katchi, J. Ratajczak, Thin Solid Films 367, 290 (2000)
- [14] H. Rigneault, S. Monneret, Phys. Rev. A 54, 2356 (1996)

[15] J.Bellessa, S.Rabaste, J.C.Plenet, J. Dumas, J. Mugnier, O. Marty, Appl. Phys. Lett.79, 2142 (2001)

chapitre 5 :

études de microcavités dopées par des nanocristaux semiconducteurs de CdSe

Le chapitre consacré à la présentation du procédé sol-gel a décrit les différentes phases de cette méthode d'élaboration en ce qui concerne ce travail, et notamment celle concernant le dopage des couches minces ; il s'avère que celui-ci peut être relativement important pour une gamme importante d'émetteurs optiques, et plus particulièrement pour les nanocristaux. Les nanocristaux semiconducteurs II-VI possèdent généralement des forces d'oscillateurs relativement élevées par rapport au semiconducteurs III-V^{[1][2]} ; ainsi, ce chapitre est consacré à l'étude de microcavités dopées par des nanocristaux de Sélénure de Cadmium (CdSe).

La première partie de ce chapitre est consacré à une présentation succincte des nanocristaux semiconducteurs et de leurs propriétés physiques, particulièrement en termes de structure électronique et de propriétés optiques ; puis, l'élaboration des couches minces sol-gel dopées par ces nanoparticules de CdSe, sera exposée dans le second paragraphe. La réalisation et l'étude de ces microcavités constitueront la troisième partie de ce chapitre. Enfin, la modélisation des résultats expérimentaux conclura cette dernière section.

1) les nanocristaux semiconducteurs

Ce chapitre est consacré à une description des nanocristaux semiconducteurs. Dans un premier temps, on fera une présentation générale de ces nanoparticules et des différents procédés permettant leurs élaborations ; puis leurs propriétés électroniques et optiques seront exposées.

1.1) les différentes synthèses ^[3]

Les premiers nanocristaux, terme désignant un amas de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes, ont certainement été élaborés il y a plusieurs centaines d'années, lors des premières expérimentations destinées à la coloration de matrices vitreuses. Ces colorations étaient réalisées par le mélange de verres en fusion avec des matériaux semiconducteurs tels que le ZnS ou le ZnSe. Ces verres absorbaient ainsi une partie de la lumière, ce qui les rendait colorés. Cette synthèse de nanoparticules en matrice vitreuse résulte d'une transition de phase d'une solution visqueuse sursaturée. Cette formation peut être divisée en trois phases : la nucléation, la croissance normale et la croissance en compétition. La première étape consiste en la formation des germes, soit au regroupement de quelques atomes ; puis la croissance des cristaux se poursuit grâce à la formation de liaisons chimiques entre les germes et les atomes présents à l'interface germe/matrice, cette croissance s'accompagne ainsi d'un effondrement du degré de sursaturation ; quand celui-ci devient négligeable, la plupart des ions sont alors incorporés dans les nanocristaux, les plus petits d'entre eux diffusent dans la matrice et sont absorbés par les plus gros. Ces différentes étapes nécessitent de travailler avec des températures assez élevées, généralement comprises entre 550°C et 700°C, suivant la taille moyenne désirée. Par cette technique, de nombreuses variétés de nanocristaux semiconducteurs ont été élaborées : pour les II-VI, on peut citer le CdS, le CdSe, et le CdTe, pour les I-VIII, le CuCl, le CuBr et le CuI, et pour finir des composés binaires et ternaires tels que le Cu₂O, le Cu₂S, le CuIn₂S₂... Cette méthode a permis la mise en œuvre de nombreuses autres variantes comme l'utilisation de verres ioniques, de verres poreux ou de zéolites.

Ces différentes méthodes d'élaboration sont complétées par des procédés de chimie organique. Une de ces méthodes repose sur l'utilisation de solutions colloïdales, un colloïde étant un assemblage moléculaire organisé spontané de particules solides ^[4]. L'avantage principal de cette méthode réside dans la quantité considérable de nanocristaux pouvant être élaborée. La difficulté majeure de cette technique repose sur la maîtrise du processus extrêmement rapide d'agglomération des colloïdes. Afin d'y parvenir, l'ajout d'agent stabilisant dans la solution est souvent utile. Une description plus détaillée de cette méthode

sera présentée dans la suite de ce chapitre, puisque c'est cette synthèse que nous avons choisie. En effet, de nombreux tests ont été effectués et par conséquent, une grande quantité de nanocristaux a été nécessaire durant ces travaux. Deux autres procédés chimiques sont également beaucoup employés : la précipitation par micelle inverse ^{[5][6]}, et plus récemment, une nouvelle procédure a été mise au point : l'injection instantanée de réactifs organométalliques dans un solvant, aboutit à la formation de nucléides qui croissent uniformément. Une précipitation partielle de la solution, suivant la taille des nanoparticules, est obtenue. Le séchage de ce précipité donne une poudre constituée de nanocristaux quasi monodisperses, qui est ensuite dissoute dans un autre solvant. Le résultat final est ainsi une solution de nanocristaux, dont la distribution de taille est très fine ($\approx 5\%$) ^[7].

Ces divers procédés sont actuellement les plus utilisés pour la fabrication de nanocristaux, cependant, d'autres synthèses sont possibles mais elles dépendent du type de matériau à mettre en forme ^{[8][9]}.

1.2) propriétés physiques des nanocristaux semiconducteurs

Les dispositifs semiconducteurs de basses dimensions permettent l'étude des propriétés électroniques dans des milieux confinés. Ils sont généralement regroupés en trois classes, suivant la dimensionnalité du confinement spatial des électrons dans la structure: le nom de puit quantique est associé au système dont le confinement est unidimensionnel. Les structures dont le confinement spatial est réalisé sur deux dimensions sont appelées des fils quantiques. Deux types de structures permettent un confinement spatial suivant les trois directions de l'espace : les boîtes quantiques et les nanocristaux, qui sont au centre de notre étude. La figure 5.1 rappelle ces trois géométries :

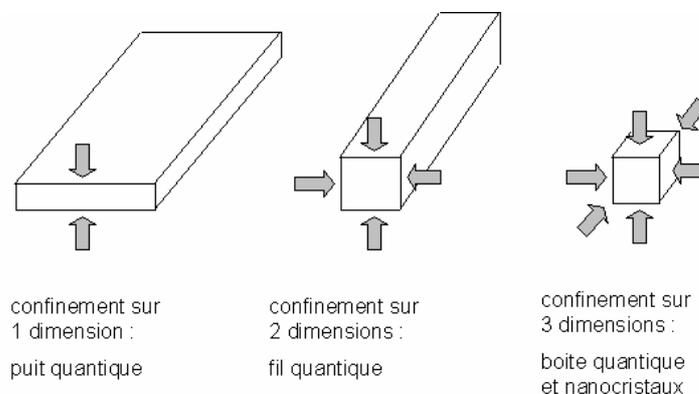


Fig 5.1 : les trois systèmes de confinement quantique : les puits quantiques (à gauche), les fils quantiques (au centre), les boîtes quantiques et les nanocristaux (à droite)

Les propriétés électroniques particulières des nanocristaux semiconducteurs, sont dues à leur taille qui induit un effet de confinement des excitations. Un nanocristal se présente donc comme un état intermédiaire entre le cristal massif et la molécule, il va ainsi hériter de propriétés originales.

Un cristal semi-conducteur est défini par une discontinuité énergétique entre la bande de valence des électrons et leur bande de conduction. Cette discontinuité, appelée gap, est de l'ordre de l'électron-volt. Lors d'une excitation d'énergie supérieure au gap, comme une absorption de photon, un électron peut passer de la bande de valence à la bande de conduction. Il laisse alors place à un « trou » dans la bande de valence. La conservation de la charge électronique impose d'associer au trou la charge opposée de l'électron. Ces deux particules de charges opposés sont alors liées par l'interaction coulombienne pour former un exciton. Les porteurs de charge générés lors de l'excitation du système, sont libres de se déplacer dans tout le volume d'un cristal semiconducteur massif ; par contre dans un nanocristal, ils se trouvent limités par le confinement spatial. Comme dans un matériau massif, l'absorption d'un photon peut conduire à la création d'un exciton. Toutefois, le confinement de cette quasi-particule induit un décalage vers les hautes énergies du seuil d'absorption, traduisant un élargissement du gap.

La figure 5.2 met en évidence les états énergétiques d'un électron et d'un trou dans les deux configurations considérées : à droite dans un cristal massif et à gauche dans un nanocristal ou dans une boîte quantique. Si dans un cristal massif, les énergies des deux particules, séparées par la discontinuité énergétique du gap (noté E_g), sont décrites par des fonctions continues, elles prennent des valeurs discrètes dans un milieu confiné sur les trois dimensions de l'espace. Les niveaux du trou (h) et de l'électron (e) sont alors caractérisés par des énergies discrètes ^[3]. Le trou et l'électron sont en interaction coulombienne et forment un système hydrogénoïde.

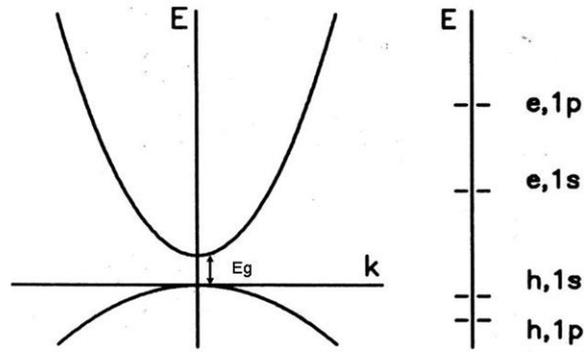


Fig.5.2 : énergies de l'électron (e) et du trou (h) dans un cristal massif (à gauche) et dans une boîte quantique ou un nanocristal (à droite)

Comme tout système hydrogénoïde, l'exciton est caractérisé par un rayon d'équilibre, le rayon de Bohr a_B ; lorsque ce dernier est plus grand que le rayon du nanocristal semiconducteur, on dira que l'excitation est fortement confinée (c'est le régime à considérer pour nos échantillons présentés dans la suite de ce chapitre, puisque le rayon de Bohr du CdSe est de 5,4 nm^[10] et le rayon des nanocristaux synthétisés inférieur ou égal à 3,3 nm). Dans cette hypothèse, l'énergie de la première bande d'absorption, associée à la formation d'un exciton, est donnée par la relation suivante^[8]:

$$E_{1s1s} = E_g + \pi \left(\frac{a_B}{a} \right)^2 R_y^* - 1.786 \frac{a_B}{a} R_y^* - 0.248 R_y^* \quad \text{Eq.(5.1)}$$

où a est le rayon du nanocristal et R_y^* l'énergie de Rydberg, correspondant à l'énergie de ionisation de l'exciton. De cette équation, il ressort que la position spectrale de la première bande d'absorption dépend de la taille du nanocristal ; la position sera d'autant décalée vers les hautes énergies que le rayon du nanocristal sera petit.

Si l'on se place toujours dans le régime de fort confinement, il a été montré que la force d'oscillateur par unité de volume f de la première transition, augmente lorsque le volume du nanocristal diminue^[11]. La force d'oscillateur d'une transition donnée dans un nanocristal est alors exprimée par :

$$f = \frac{3}{4} \left(\frac{a_B}{a} \right) f_{exm} \quad \text{Eq.(5.2)}$$

où f_{exc} est la force d'oscillateur de l'exciton par unité de volume dans le cristal massif. Pour des confinements forts, la première bande d'absorption devient alors plus intense lorsque le rayon décroît.

Les bandes d'absorption et d'émission d'une collection de nanocristaux sont caractérisées par un élargissement qui trouve son origine dans deux processus distincts : l'interaction d'un exciton avec le réseau ou les défauts présents dans le nanocristal conduit à un élargissement homogène ^{[12][13]}, par contre, le fait que les nanocristaux ne sont pas tous de la même taille génère un élargissement inhomogène^[14]. En effet, tout procédé d'élaboration génère une distribution de taille. Pour la plupart des nanocristaux, l'élargissement homogène est très inférieur à l'élargissement inhomogène, cette configuration est schématisée sur le graphique de la figure 5.3.

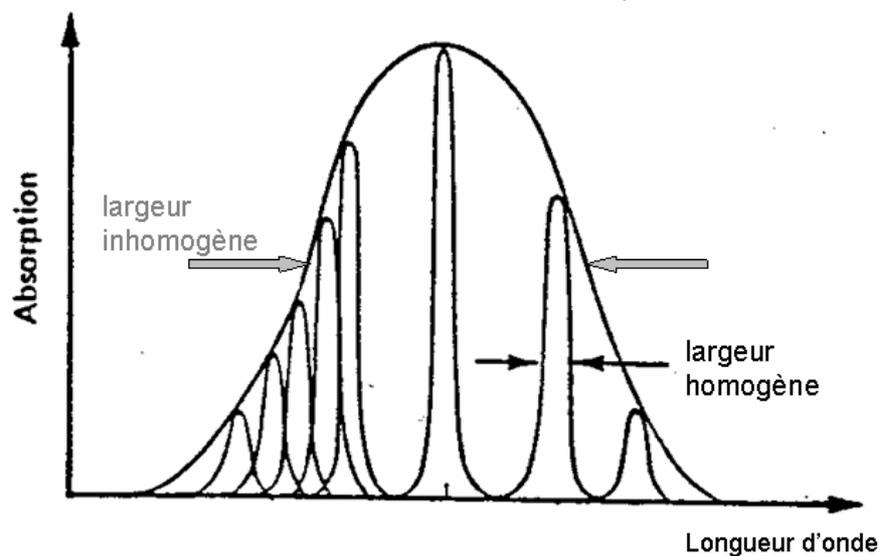


Fig.5.3 : largeurs homogènes et inhomogènes constituant une bande d'absorption en fonction de la longueur d'onde

Dans de nombreuses études portant sur les nanocristaux, ceux-ci sont insérés dans des matrices vitreuses diélectriques ou semiconductrices à large gap, soit sous forme de monolithes massifs, soit en couches minces. Pour observer une désexcitation radiative, la bande interdite de la matrice doit être énergétiquement plus élevée que celle du nanocristal ^[15] et le gap de la matrice supérieur à celui du nanocristal. Cette condition est schématisée sur la figure 5.4.

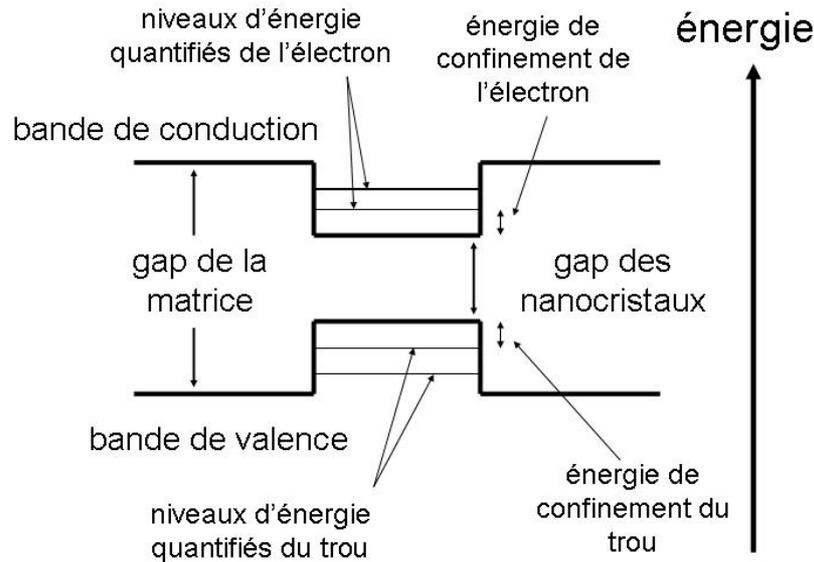


Fig.5.4 : diagramme énergétique de la conservation des propriétés de confinement quantique d'un nanocristal dans une matrice.

Ayant décrit les propriétés physiques des nanocristaux semiconducteurs essentielles à l'exposé de nos résultats, la suite de ce chapitre est consacrée à l'élaboration de couches minces sol-gel, dopées par des nanocristaux de CdSe.

2) élaboration de couches minces sol-gel dopées par des nanocristaux semiconducteurs de CdSe

Ce paragraphe va décrire les étapes permettant l'élaboration de films minces dopés par ces nanocristaux. La première partie exposera la synthèse colloïdale des nanocristaux de CdSe que nous avons mis en place, puis la caractérisation des couches minces dopées conclura ce paragraphe.

2.1) synthèse colloïdale des nanocristaux de CdSe

Les nanocristaux de CdSe sont très bien adaptés à notre étude puisqu'ils possèdent une absorption et une émission dans le domaine du visible. Pour élaborer des couches minces fortement dopées, de nombreux essais ont été réalisés, c'est pourquoi, une grande quantité de nanocristaux a été nécessaire ; ceci nous a conduit à les élaborer au laboratoire. Une collaboration avec le Professeur L. SPANHEL, du laboratoire « verres et céramiques » de l'Université de Rennes1, a ainsi abouti à la mise au point d'une méthode colloïdale relativement simple et accessible sans investissements lourds. Elle est basée sur la dissolution

de poudres contenant les deux éléments principaux, le cadmium et le sélénium, en solutions. La formation des colloïdes est alors obtenue en mélangeant les deux solutions, contenant chacune un des constituants. Les différentes étapes de l'élaboration de chacune des deux solutions sont résumées sur les figures 5.5 et 5.6 respectivement.

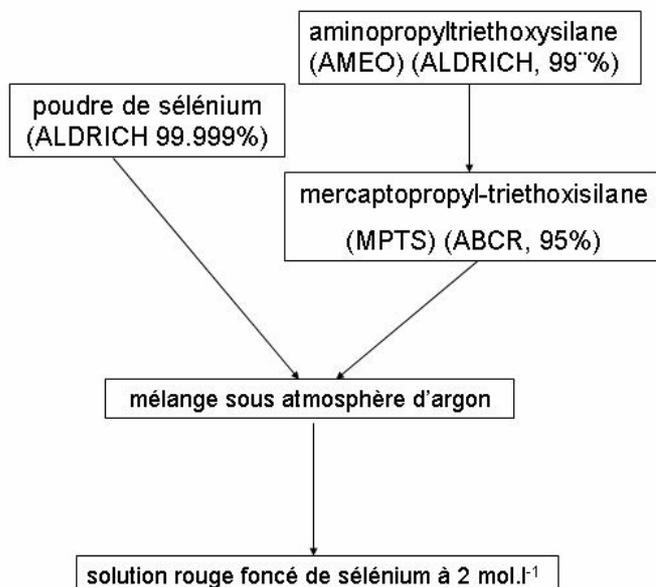


Fig.5.5 : les différents stades de l'élaboration de la solution de sélénium

En ce qui concerne l'élaboration de la solution de sélénium, le mélange des trois constituants doit être effectué sous atmosphère neutre pour éviter l'oxydation du sélénium par l'air ambiant. Pratiquement, le mélange se fait sous boîte à gant à l'intérieur de laquelle circule un flux d'argon, le taux d'humidité dans la boîte à gant est alors de l'ordre de 5%. La préparation de la seconde solution, contenant le cadmium est décrite figure 5.6.

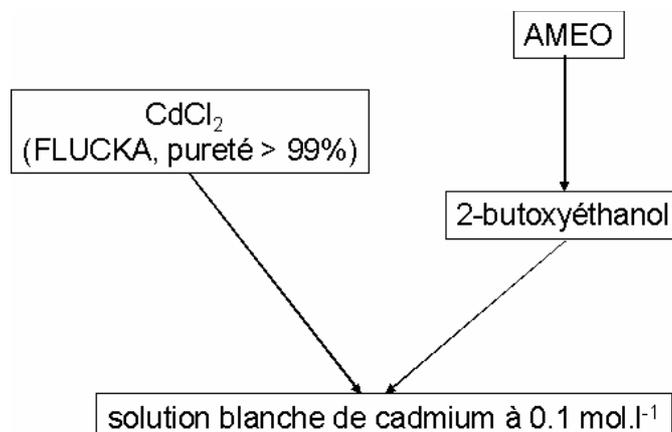


Fig.5.6 : élaboration de la solution de cadmium

Pour faciliter la dilution de la poudre de CdCl_2 dans la solution, l'immersion du récipient contenant les réactifs, un ballon en pyrex, dans un bain ultrasonique pendant quelques minutes est efficace. Après cette étape, cette solution est soumise à un chauffage à 170°C sous reflux pendant trois heures sous une atmosphère d'argon. Cette température de chauffage est fixée par la nature du solvant (température d'ébullition du 2-butoxyéthanol). Le reflux permet ainsi de maintenir la solution à la température d'ébullition du solvant, sans en diminuer le volume. Après ce traitement thermique, la solution est de couleur blanche homogène.

Le mélange des deux solutions initiales, l'une contenant le sélénium, l'autre le cadmium, constitue la dernière phase de l'élaboration. Ce mélange est réalisé en injectant la solution contenant le sélénium dans le ballon en pyrex. Le montage de verrerie utilisé est décrit sur la figure 5.7.

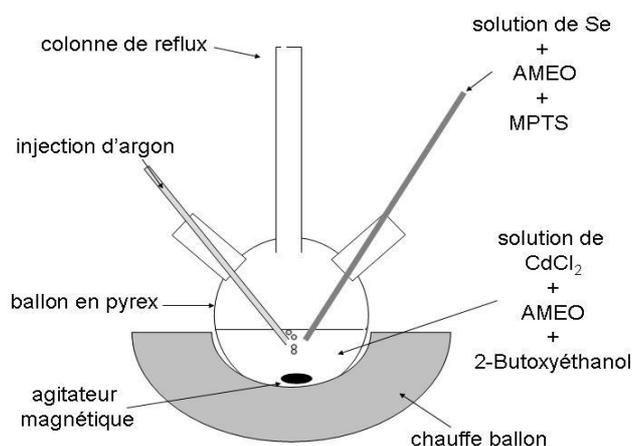


Fig.5.7 : montage de verrerie utilisé pour l'élaboration des nanocristaux de CdSe

La température de la solution contenant les ions Cd^{2+} est alors primordiale pour définir la taille des nanocristaux. Si le mélange est effectué à une température proche de 170°C , la solution colloïdale finale est de couleur rouge foncé. Si la température est de 50°C , la solution finale est jaune orangée. La position spectrale de l'absorption peut ainsi être imposée, dans une gamme de longueur d'onde comprise entre 450 nm et 600 nm, en appliquant simplement la température appropriée. Cette dernière est ajustable entre la température ambiante et la température d'ébullition du solvant alcoolique, soit 170°C .

Il est actuellement difficile de décrire plus précisément cette synthèse, en effet les mécanismes réactionnels conduisant à la formation des nanocristaux ne sont pas encore totalement compris. Il semblerait toutefois que la structure nanométrique soit déjà présente dans la première solution constituée par la dilution de la poudre de sélénium dans l'AMEO et

le MPTS ; le cadmium viendrait alors « se fixer » sur un colloïde de sélénium, ce qui induirait une cristallisation de l'ensemble. Des études sont en cours pour vérifier cette hypothèse.

2.2) élaboration et études des couches minces dopées

Cette seconde partie présente l'étude des couches minces dopées par des colloïdes de CdSe. Dans un premier temps, un exposé sur le choix de la matrice contenant les nanocristaux, nous permettra de sélectionner les matériaux adéquats ; puis une étude structurale de films dopés par microscopie électronique à transmission, sera présentée. La distribution de taille des nanoparticules élaborées en sera déduite. La caractérisation optique des nanocristaux et l'étude portant sur les effets des traitements thermiques inhérents au procédé, concluront ce paragraphe

2.2.1) choix de la matrice

Les nanocristaux étant en solution, il est relativement aisé de les introduire dans un sol, pour obtenir un matériau dopé par ces nanocristaux. Le dopage du sol est conditionné premièrement par le fait que la solution de nanocristaux et le sol en question doivent être compatibles chimiquement, deuxièmement, le gap de la matrice doit être supérieur à celui des nanocristaux. Des tests préliminaires de photoluminescence ont mis en évidence l'émission d'un rayonnement par des nanocristaux dans des matrices de SiO₂ et de ZrO₂, par contre, les échantillons constitués par des nanocristaux insérés dans une matrice de TiO₂ ne montre pas de photo émission.

Le SiO₂, utilisé pour les microcavités dopées par des ions Eu³⁺, permet d'obtenir une émission des nanocristaux intense, néanmoins, différents essais ont montré qu'il est impossible d'obtenir des couches de SiO₂ très fortement dopées par des nanocristaux de CdSe avec la méthode que nous utilisons : en effet, lorsque la quantité de solution colloïdale introduite dans la solution de SiO₂ est trop importante, le mélange gélifie très rapidement. L'explication de ce phénomène n'est pas encore complète, mais elle est certainement à rapprocher du fait que la solution colloïdale de CdSe est élaborée à partir d'aminopropyltriéthoxysilane (AMEO), ce qui a pour conséquence d'augmenter le nombre d'atomes de Silicium dans le mélange final. Ce dopage accélère alors considérablement le processus de gélification de la solution de SiO₂. Le dopage maximal atteint, sans nuire à la

qualité de la solution dopée, est tel que le rapport $\frac{n_{CdSe}}{n_{SiO_2}} = 1\%$ [16].

Par contre, les différents tests de dopage effectués avec la solution de ZrO_2 , se concluent par l'obtention de dopages beaucoup plus élevés. Suivant le dopage souhaité pour la formation de couches minces sol-gel, le SiO_2 et le ZrO_2 peuvent être choisis comme matrice, le ZrO_2 étant l'unique matériau sur ceux testés au laboratoire, permettant des dopages importants.

Des couches minces de ZrO_2 et de SiO_2 dopées par des nanocristaux de CdSe, ont ainsi été élaborés et étudiés par microscopie électronique à transmission.

2.2.2) caractérisation structurale des couches minces dopées, détermination de la distribution de taille

Afin de caractériser les couches minces dopées par ces nanocristaux et déterminer la distribution de taille, des images de microscopie électronique en transmission ont été réalisées. La figure 5.8 représente la micrographie d'une couche de SiO_2 , dopée par des nanocristaux de CdSe issus d'une solution élaborée à 170 °C. La couche mince à étudier est alors déposée sur un substrat de carbone HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) ; après le traitement thermique, une fine lamelle du substrat recouvert par la couche est décollée de l'échantillon. Cette lamelle est ensuite déposée sur une grille de cuivre. L'ensemble est placé sous le faisceau électronique du microscope. La couche mince étudiée est une couche de SiO_2 d'épaisseur 20 nm, dopée à hauteur de 1% molaire.

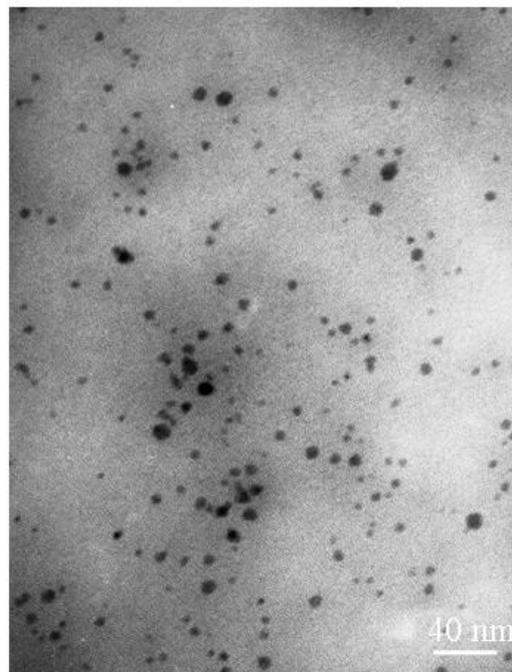


Fig.5.8 : répartition des nanocristaux de CdSe dans une matrice de SiO_2 amorphe

Les nanocristaux apparaissent très contrastés, leur forme étant plutôt sphérique. Le fond gris clair correspond à la matrice de silice amorphe. On peut remarquer que les zones agrégées sont très peu nombreuses. A partir de ce type d'image, une distribution de taille a été mesurée, elle est représentée sur la figure 5.9.

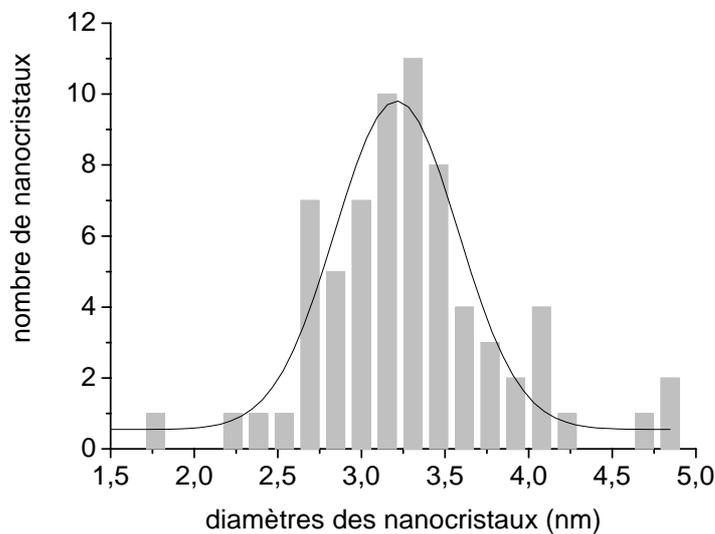


Fig.5.9 : distribution de taille des nanocristaux de CdSe (solution colloïdale élaborée à 170°C) en matrice de SiO₂ et la dispersion gaussienne associée (courbe noire)

Pour déterminer la distribution de taille, les rares amas ont été ignorés. Cette distribution suit l'allure d'une gaussienne centrée sur 3.2 nm et dont la largeur à mi-hauteur est de 0.8 nm. Ces valeurs donnent une distribution de taille de 25%. Cette distribution est relativement large, cependant, une amélioration des conditions d'élaboration pourrait être susceptible de la diminuer, en effet, pour élaborer la solution de nanocristaux correspondant à la figure 5.8, la température doit être égale à 170°C, or pour éviter une oxydation des réactifs présents dans le ballon en pyrex, de l'argon est injecté dans la solution; cette injection doit être continue, même lors du mélange avec la seconde solution. Si la première solution est chauffée à 170°C, le gaz injecté est lui à température ambiante ; cette injection induit alors un petit gradient de température dans la solution finale. Ce phénomène est sans doute partiellement responsable de cette distribution de taille relativement large. Il est par contre important de souligner que cette différence de température est beaucoup plus faible lorsque le mélange est réalisé à une température de l'ordre de 50°C. Une étude portant sur la distribution de taille des nanocristaux issus de cette dernière solution serait très utile. Du fait de leurs petites tailles, seule une étude à haute résolution a été possible pour les mettre en évidence. Les deux micrographies présentées figures 5.10 et 5.11, démontrent la difficulté à observer cette

dernière catégorie de nanocristaux. La première (cf. fig. 5.10) présente une image à haute résolution d'une couche de SiO_2 , dopée par des nanocristaux synthétisés à 170°C (diamètre moyen égale à 3.2 nm).

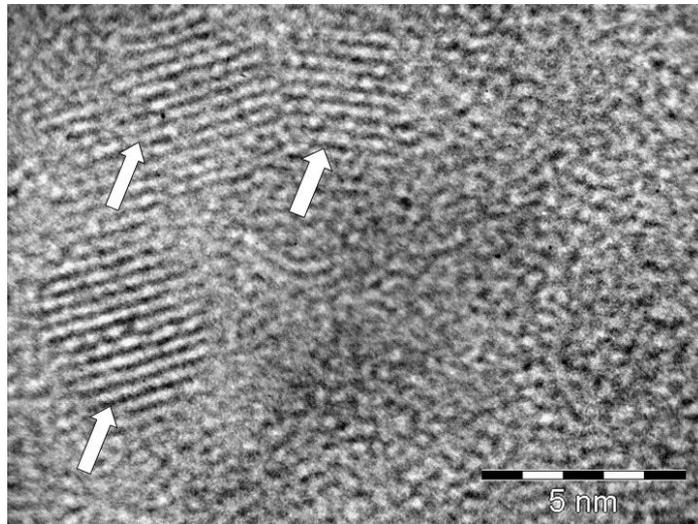


Fig.5.10 : image de microscopie à haute résolution d'une couche mince de SiO_2 amorphe dopée avec des nanocristaux de CdSe, extraits d'une solution colloïdale synthétisée à une température de 170°C

On observe alors des sphères cristallisées et leurs diamètres sont compris entre 2.5 et 4 nm, ce qui est bien en accord avec la distribution de taille. Par contre, la figure 5.11 est une micrographie d'un nanocristal issu d'une solution synthétisée à 50°C , dans une matrice amorphe de ZrO_2 . Le contraste étant relativement faible, il est extrêmement délicat de déterminer la taille exacte du nanocristal.

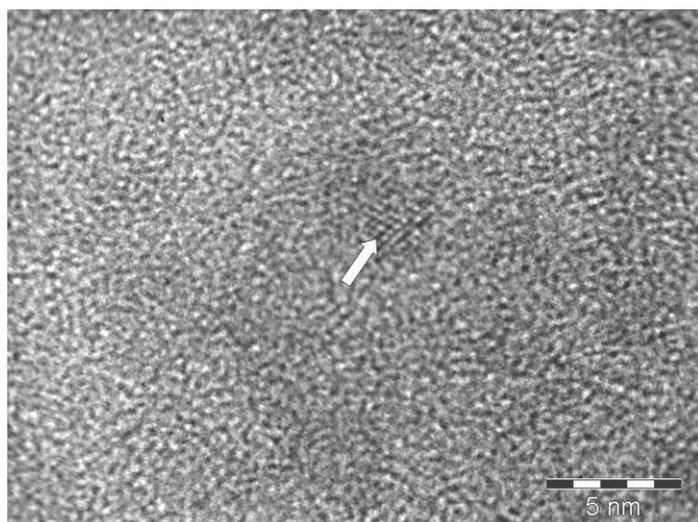


Fig.5.11 : image de microscopie à très haute résolution d'une couche mince de ZrO_2 amorphe dopée avec des nanocristaux de CdSe, extrait d'une solution colloïdale élaborée à une température de 50°C

Cette étude permet néanmoins d'affirmer que les couches dopées avec des nanocristaux de CdSe sont suffisamment homogènes pour considérer les nanocristaux isolés.

Pour vérifier la valeur de la taille moyenne des nanocristaux il est possible de l'évaluer optiquement grâce à l'équation 5.1, puisque cette relation relie l'énergie de la première bande d'absorption à la taille du nanocristal.

2.2.3) caractérisation optique des nanocristaux de CdSe

L'énergie associée aux transitions optiques étant directement dépendante de la taille des nanocristaux, la détermination de leur taille moyenne est obtenue par l'étude en absorption optique de nanocristaux en solution. Le spectre d'absorption à température ambiante de la solution utilisée pour l'étude en microscopie de la distribution de taille (cf. figure 5.8) est donnée figure 5.12.

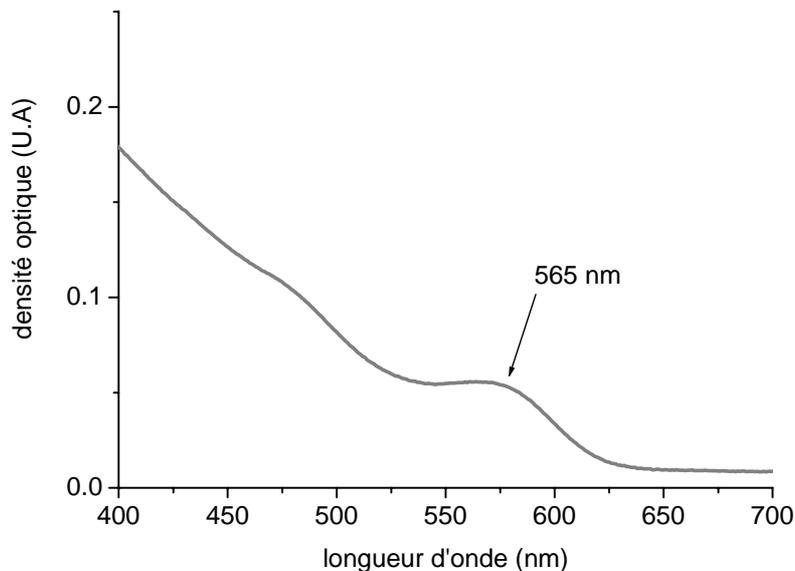


Fig. 5.12 : spectre d'absorption de la solution élaborée à 170°C

Le spectre présenté à la figure 5.12 montre la première bande d'absorption située à 565 nm, soit une énergie de 2.20 eV ; l'énergie de Rydberg du CdSe étant de 0.014 eV^[17], le diamètre moyen calculé à partir de l'énergie de la première transition située à 565 nm, est de 3.3 nm, valeur qui est en très bon accord avec celle déterminée par microscopie électronique.

L'équation 5.1 confirmant les résultats de l'étude par microscopie de la figure 5.9, elle permet de calculer la taille moyenne des nanocristaux contenus dans la solution synthétisée à

la température de 50°C. Le spectre d'absorption à température ambiante est présenté sur la figure 5.13 ; pour comparaison, le spectre d'absorption de la figure 5.12 est également présenté.

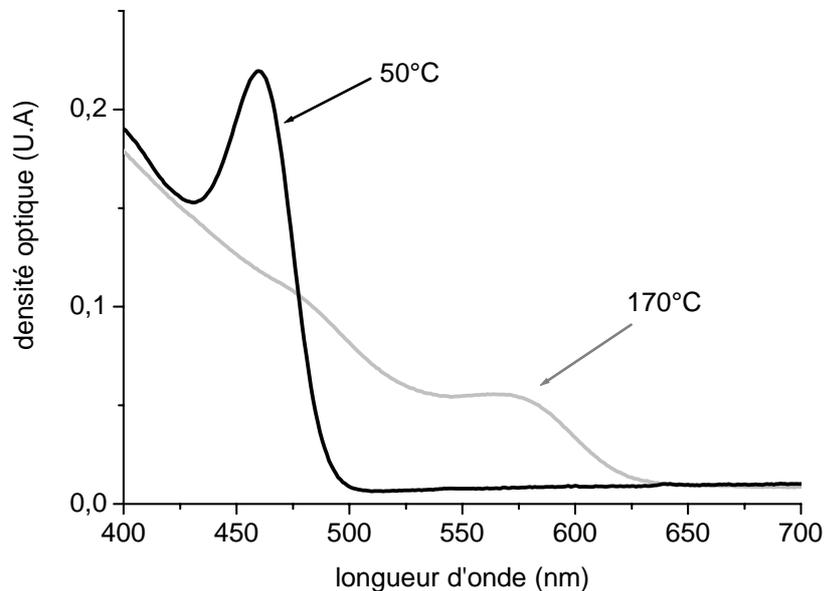


Fig.5.13 : comparaison des spectres d'absorption de deux solutions colloïdales, l'une élaborée à 170 °C (spectre gris), l'autre à 50°C (spectre noir)

La première bande d'absorption associée à la solution élaborée à 50°C, est située à 460 nm, soit une énergie de 2.70 eV. Le diamètre moyen des colloïdes de cette solution, déterminé par l'équation 5.1, est alors de 1.4 nm. La distribution de taille caractéristique de cette solution, déterminée à partir du spectre d'absorption, est de 20%, cette valeur étant calculée à partir de la largeur à mi-hauteur de la première bande d'absorption.

2.2.4) influence des traitements thermiques sur les nanocristaux

Le deuxième chapitre de ce mémoire a présenté le rôle indispensable des traitements thermiques, à la formation des couches minces sol-gel. De plus l'élaboration par ce procédé, de microcavités Fabry-Perot à miroir de Bragg caractérisées par un facteur de qualité important, requière des recuits à très hautes températures. Pour évaluer l'influence des recuits sur les nanocristaux, des études de photoluminescence à température ambiante sur des couches de SiO₂, dopées à 1% avec nanocristaux de CdSe et recuites à 300°C, ont été réalisées. Ces échantillons ont été recuits pendant des durées différentes, par paliers de 5 minutes. Les couches ont été dopées avec des nanocristaux issus d'une solution élaborée à

170 °C. Leur émission initiale est centrée sur 570 nm. Le montage de photoluminescence utilisé pour cette analyse est le même que celui présenté au chapitre 4, l'excitation étant toujours réalisée par un laser argon à 488 nm.

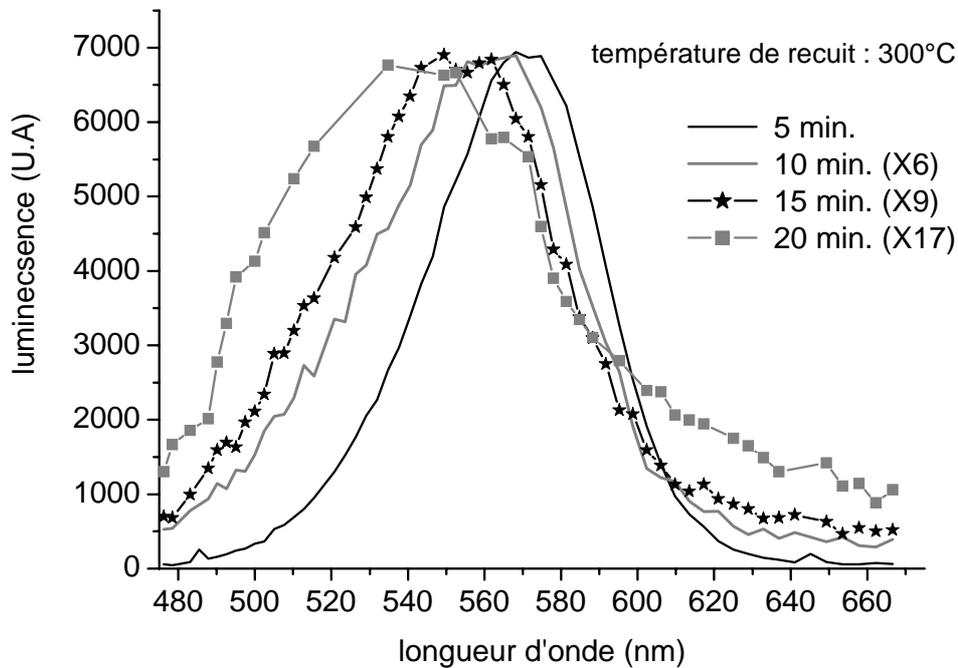


Fig.5.14 : spectres de photoluminescence de nanocristaux de CdSe (diamètre : 3.2 nm), dans des couches minces de SiO₂ recuites à 300°C, pour quatre durées différentes

L'observation des spectres de luminescence de la figure 5.14 met en avant deux changements importants : l'intensité d'émission diminue lorsque la durée du recuit augmente : les intensités émises par des couches recuites 10 minutes, 15 minutes et 20 minutes, sont respectivement 6 fois, 9 fois et 17 fois relativement plus faibles, que celles collectées à partir d'une couche recuite 5 minutes.

Cette étude montre également un déplacement vers les faibles longueurs d'onde du maximum d'émission, lorsque la durée des recuits croît. Comme le montre le graphique de la figure 5.15, pour les quatre durées citées précédemment, ce maximum se déplace de 570 nm à 540 nm.

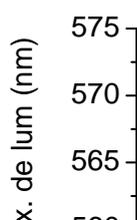


Fig.5.15 : déplacement du maximum de luminescence, pour 4 durées du recuits à 300°C

Ce déplacement vers les hautes énergies, traduit une diminution du diamètre moyen des nanocristaux. Il est également intéressant de remarquer que les raies de luminescence, s'élargissent avec l'augmentation de la durée des recuits à 300°C : pour un recuit de 5 minutes, la largeur à mi-hauteur est de 55 nm, alors que pour un recuit de 20 minutes, elle est de 90 nm.

La diminution importante de l'intensité d'émission, associée à un déplacement de la première bande d'absorption vers les faibles longueurs d'ondes, est attribuée à l'oxydation qui modifie l'état de surface des nanocristaux, créant ainsi des voies de désexcitation non radiatives ^[18]. Les fortes différences d'intensité constatées (cf. figure 5.14) confirment toutefois une destruction partielle mais conséquente des nanocristaux à chaque recuit. Pour un recuit de 1 seconde à 900°C, on n'observe plus aucune émission.

Ces derniers résultats montrent que l'élaboration de microcavités à miroirs de Bragg très réfléchissants, suivant la procédure que nous avons décrites au chapitre 3, est difficile (recuits à 900°C), si la couche active contient des nanocristaux de CdSe. Le paragraphe suivant va alors exposer la procédure de préparation des microcavités dopées par ces colloïdes que nous avons adoptée.

3) microcavités dopées par des nanocristaux semiconducteurs de CdSe

Cette partie débute par la description de l'élaboration de microcavités sol-gel, dont la couche active contient des nanocristaux de CdSe, puis leur étude par réflectométrie conclura ce paragraphe.

3.1) élaboration des microcavités sol-gel

Les deux paramètres à optimiser pour observer un couplage fort entre les dopants et une microcavité, sont le facteur de qualité de la cavité et le coefficient d'absorption des émetteurs. Cette partie est consacrée à l'optimisation de ces deux grandeurs.

3.1.1) les miroirs

Pour des microcavités contenant des nanocristaux semiconducteurs de CdSe, la formation d'un miroir de Bragg supérieur très réfléchissant, élaboré à l'aide de recuits de 1 seconde à 900°C, est donc exclue. Une microcavité, contenant ces émetteurs, sera donc élaborée de la façon suivante : un miroir de Bragg, constitué par 7 paires de couches minces alternées de TiO₂ et de SiO₂, forme le premier miroir ; puis une couche active contenant les nanocristaux est déposée sur ce premier miroir, suivant le dopage désiré, le ZrO₂ ou le SiO₂ constituera la matrice de la couche centrale, le ZrO₂ étant indispensable à l'élaboration de couches très fortement dopée. Dès lors, deux types de microcavités ont été élaborées.

Si la couche active est faiblement dopée, le miroir supérieur doit être le plus réfléchissant possible, c'est pourquoi il sera constitué de deux paires de couches minces de TiO₂ et de SiO₂ recouvertes d'un film d'argent d'épaisseur 40 nm, préparé par évaporation thermique sous vide. Les recuits ne pouvant excéder 300°C, il est impossible de superposer un nombre de couches plus élevé, au-delà des craquelures destructrices apparaissent.

Lorsque la couche est fortement dopée, ce second miroir est uniquement constitué d'une couche d'argent, toujours d'épaisseur 40 nm. Cette épaisseur est suffisante, puisque contrairement aux miroirs de Bragg, un rayonnement visible ne pénètre pratiquement pas dans un miroir métallique et se réfléchit à sa surface ^[19] (On verra dans le paragraphe suivant, que comparativement au coefficient d'absorption, la réflexion de ce miroir d'argent est suffisante (cf. équation 1.24 du chapitre 1) pour espérer observer un couplage fort entre les nanocristaux de CdSe et la microcavité). Les deux types de cavités son schématisées sur la figure 5.16 avec leur spectre de réflexion correspondant.

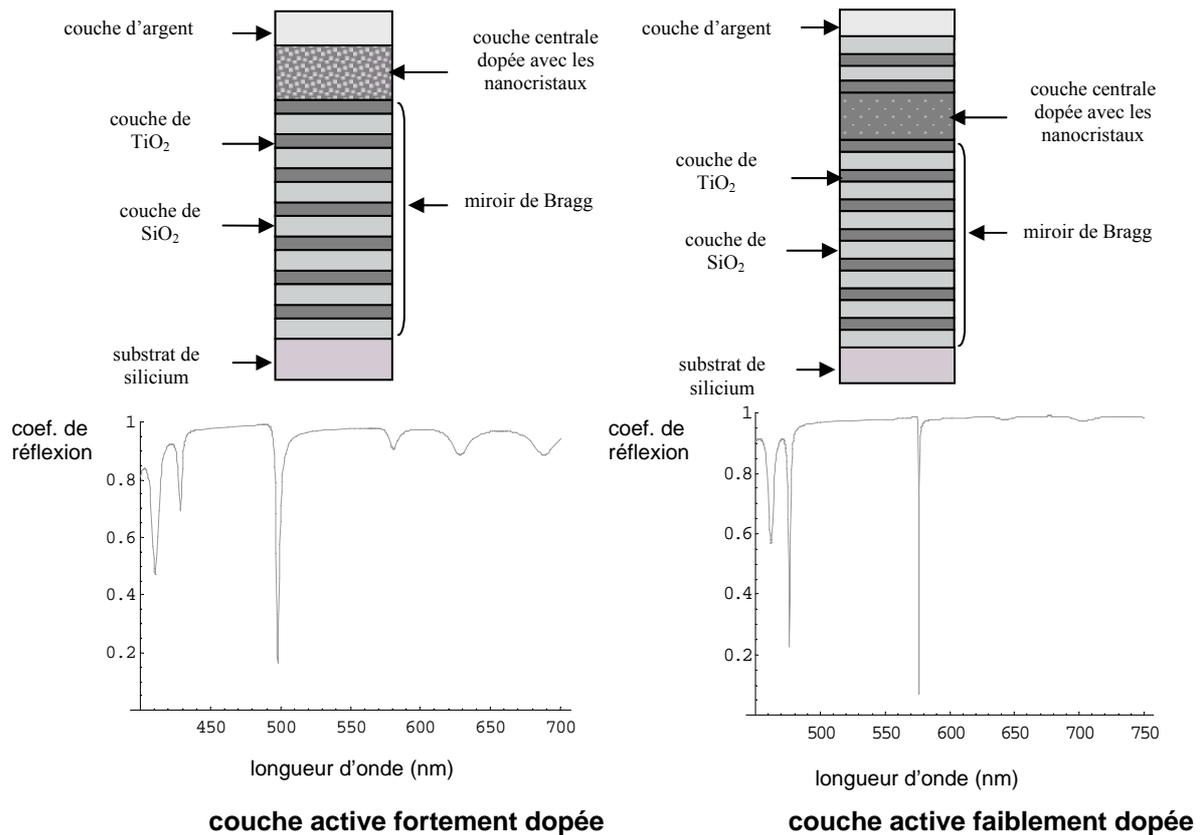


Fig. 5.16 : schéma des microcavité dopées par des nanocristaux semiconducteurs de CdSe et leur spectre respectif de réflectométrie

Dans le domaine spectral visible, un miroir d'argent possède un coefficient de réflexion plus faible qu'un miroir de Bragg de haute qualité. Cette propriété est vérifiée dans notre étude, puisque nous avons montré qu'un empilement de 7 doublets conduit à un maximum de réflexion égal à 99,7 %, alors qu'un miroir d'argent réfléchit au mieux un faisceau lumineux dans le domaine du visible à hauteur de 95 %. Cette différence étant relativement importante, une augmentation du coefficient du miroir de Bragg par l'ajout de doublets supplémentaire, n'apporterait pas d'amélioration notable du facteur de qualité de la microcavité; c'est pourquoi, nous nous limitons à 7 doublets pour le premier miroir de ce type de microcavité. Le miroir supérieur hybride (multicouche + argent), superposé à la couche active peu dopée, possédant un coefficient de réflexion de 97 % à la longueur d'onde de 600 nm, cette remarque s'y applique également.

3.1.2) la couche active fortement dopée

Contrairement aux ions terre rare d'Eu³⁺, les nanocristaux semiconducteurs de CdSe possèdent des propriétés d'absorption non négligeable. Le procédé sol-gel permettant des dopages élevés, l'élaboration de couches minces fortement absorbante est donc possible. Les spectres d'absorption des solutions colloïdales élaborées à 170°C (diamètre moyen de 3,2 nm) et 50°C (diamètre moyen de 1,4 nm) et présentés à la figure 5.13, montrent que la première bande d'absorption centrée sur 460 nm est beaucoup plus prononcée que celle située à 565 nm ; c'est pourquoi, les nanocristaux dont le diamètre moyen est de 1.4 nm, ont été choisis comme émetteur pour étudier les microcavités fortement dopées. La quantité de dopants dans la couche active d'une microcavité, est un paramètre capital de l'étude. En effet, cette quantité va directement imposer le coefficient d'absorption associé aux nanocristaux. La détermination du dopage maximal a été réalisée par la comparaison des spectres d'absorption des nanocristaux en solution et en matrice de ZrO₂, pour différents taux de dopage. Une détérioration sensible de la première bande d'absorption délimite le dopage maximal. Au-delà, les nanocristaux introduits dans la couche active, sont trop près les uns des autres, le confinement quantique est altéré, ce qui entraîne un effacement de la première bande d'absorption.

Le dopage des couches minces de ZrO₂ par les nanocristaux, est déterminé à partir d'une étude témoin, réalisée par spectrométrie RBS (Rutherford Back-Scattering Spectroscopy), en mesurant la stœchiométrie des éléments présents dans un échantillon test. Celui-ci est une couche mince constituée à partir d'une solution élaborée par le mélange d'un volume de solution de nanocristaux de CdSe, trois fois plus élevé que celui de la solution de ZrO₂ de concentration molaire égale à 0.3 mol.l⁻¹ ; le nombre de nanocristaux de CdSe est alors deux fois plus faible que celui correspondant au Zirconium. La concentration de la solution de CdSe, déduit de cette mesure, est alors de 0.05 mol.l⁻¹. Connaissant la concentration de la solution colloïdale, il est possible de calculer le taux de dopage, pour un volume de solution donné.

Des différentes concentrations étudiées, il ressort que le dopage maximal, sans dégradation sensible de la largeur de la première bande d'absorption des nanocristaux, est tel que $\frac{n_{CdSe}}{n_{ZrO_2}} = 0.13$, ceci pour un recuit à 200°C d'une durée de 15 minutes. Pour déterminer

l'absorption de ce type de couche, un film mince de ZrO₂ dopé par des nanocristaux de CdSe, tel que le dopage soit toujours égal à 13 % molaire, a été étudié. Ce film a été déposé sur une

lame de verre. Pour obtenir une épaisseur proche de la longueur d'onde d'absorption des nanocristaux, ce film a été obtenu par 5 trempages-tirages, à une vitesse de 9 cm.min^{-1} , chacune suivie d'un recuit à 200°C d'une durée de trois minutes, afin de conserver les propriétés originales des nanocristaux de CdSe. L'épaisseur de cette couche est alors de 560 nm. Son spectre en densité optique, mesuré à température ambiante, est présenté à la figure 5.17.

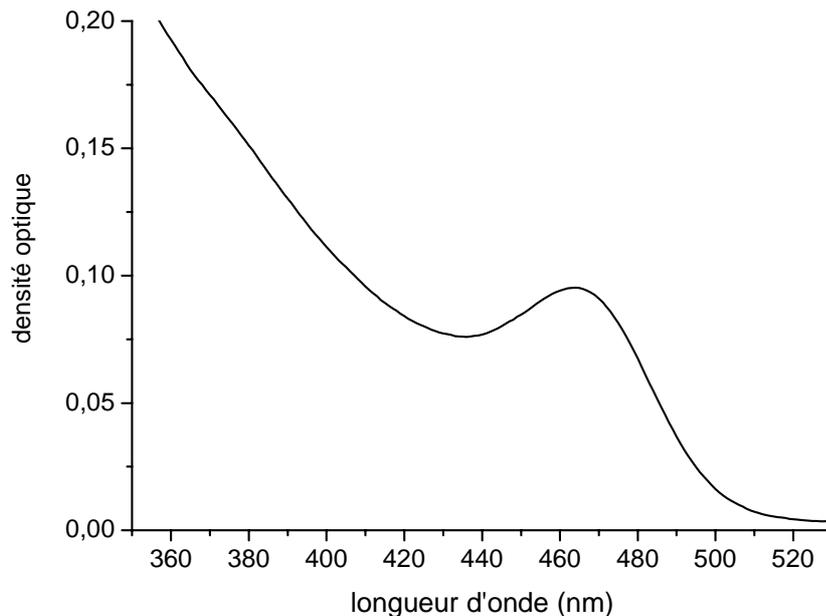


Fig. 5.17: absorption en fonction de la longueur d'onde d'une couche mince de ZrO_2 dopée à 13 % avec des nanocristaux

La première bande d'absorption est située à 467 nm.

3.2) étude optiques de microcavités sol-gel dopées par des nanocristaux de CdSe

Ce paragraphe est composé de deux parties, dans un premier temps on étudiera une microcavité faiblement dopée, puis on présentera les résultats de réflectométrie caractérisant une microcavité, dont le dopage de la couche active est fortement dopée (13 % molaire).

3.2.1) microcavité faiblement dopée

Afin de vérifier le comportement des nanocristaux en microcavité, une étude optique a été réalisée, sur une microcavité dont la couche active est très peu dopée par des nanocristaux élaborés à une température de 170°C (diamètre moyen de 3,2 nm). La couche active a une

épaisseur optique égale à la longueur d'onde d'émission de ces nanocristaux, soit 580 nm. La matrice de la couche active est constituée de SiO_2 , le dopage est alors de 1 %. Son spectre de réflexion en fonction de la longueur d'onde, est présenté figure 5.18 (l'angle de résonance est de 10°).

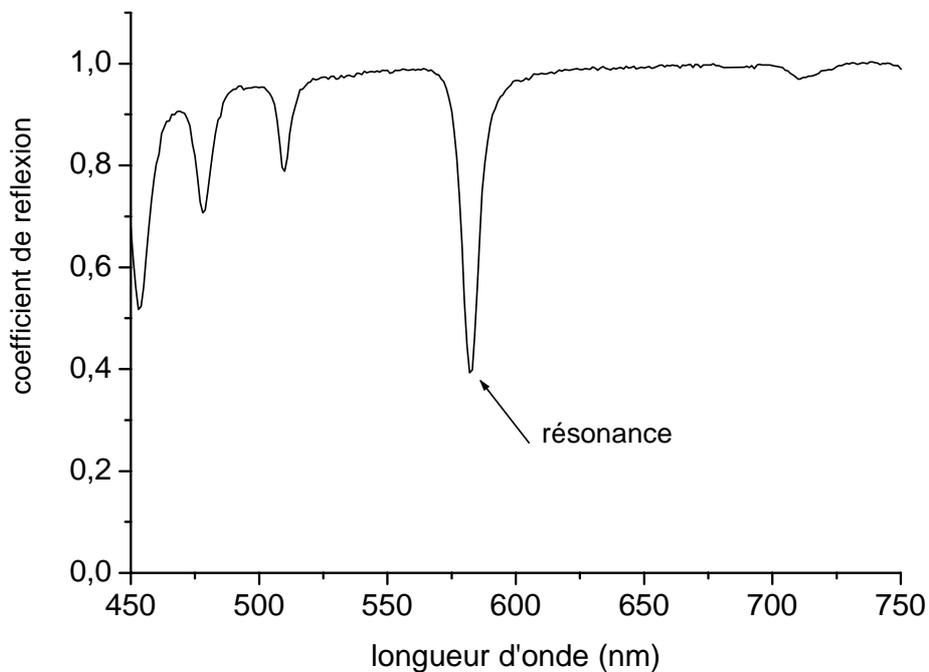


Fig.5.18: spectre de réflexion d'une microcavité dopée à hauteur de 1% molaire

Ce spectre fait apparaître un pic de résonance situé à 580 nm ; les autres minima sont dus aux variations du coefficient de réflexion du miroir de Bragg inférieur. Ces minima apparaissent beaucoup plus distinctement aux faibles longueurs d'onde, puisque dans ce domaine spectral, l'argent perd progressivement ses propriétés réfléchissantes. Pour compléter cette étude, l'émission des nanocristaux a été observée. Pour comparaison, le graphique 5.19 présente les raies de luminescence de ces nanocristaux d'une part en matrice de SiO_2 déposée uniquement sur un substrat de silicium et d'autre part, dans une microcavité. Leurs intensités sont étudiées en fonction de la longueur d'onde. La position de résonance de la microcavité correspond toujours à un angle de 10° . La bande d'émission de la couche unique y est représentée par un spectre pointillé, alors que l'émission en cavité l'est par un spectre continu.

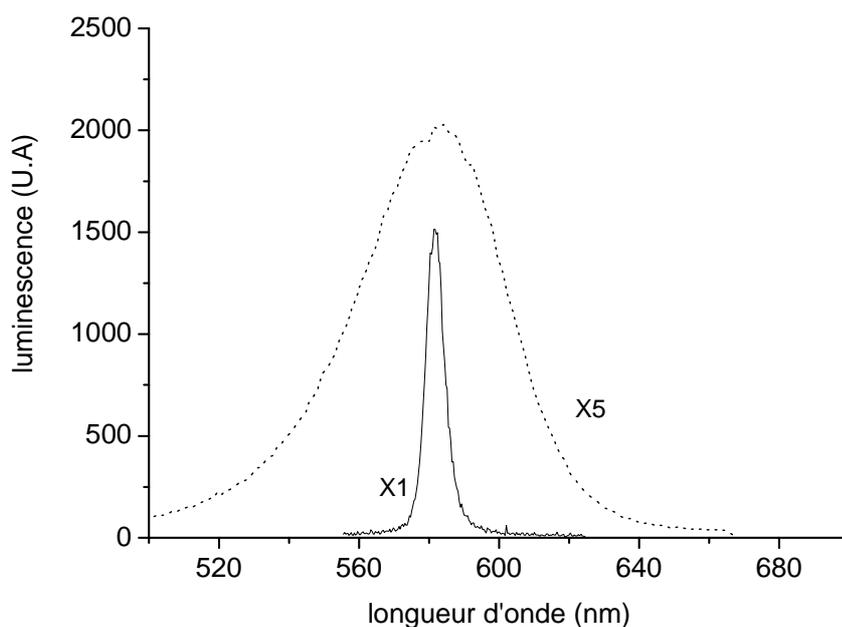


Fig.5.19 : luminescence des nanocristaux élaborés à 170°C, en couche unique (courbe pointillée) et en microcavité (courbe continue)

La raie de luminescence en microcavité est alors caractéristique du couplage faible entre la microcavité et les nanocristaux : un amincissement de la raie et une augmentation de l'intensité à la résonance (par un facteur de l'ordre de 5) ; le facteur de qualité calculé suivant la méthode présentée au chapitre 4 à partir de ce spectre est alors égale à 200.

Cette étude montre ainsi que l'élaboration du miroir supérieur ne semble pas altérer les propriétés optiques des nanocristaux. Les microcavités Fabry-Perot que nous venons de décrire, sont prometteuses pour l'étude et l'exploitation d'émetteurs uniques. En effet, le procédé sol-gel permet de réaliser des dopages très faibles ; l'insertion de telles couches en microcavité permettrait d'observer l'émission amplifiée d'un nanocristal isolé caractérisé par un rendement de luminescence élevé.

3.2.2) microcavité fortement dopée

L'étude optique de microcavités fortement dopées est réalisée en étudiant les propriétés de réflexion d'une microcavité schématisée à la figure 5.16. La couche centrale est constituée de façon similaire à celle dont l'étude en transmission est présentée à la figure 5.17. Pour étudier les propriétés des nanocristaux en cavité, une microcavité, dont la longueur d'onde de

résonance est située à 505 nm sous une incidence de 10° , a été élaborée. Cette position correspond alors à une absorption des nanocristaux encore négligeable. Ainsi, en augmentant l'angle de résonance, le mode de cavité résonant va être superposé à la bande d'absorption.

Le spectre de réflexion de cette microcavité, est présenté à la figure 5.20. Ce spectre est caractérisé par le pic de résonance situé à 505 nm, qui est situé au centre du stop-band du premier miroir. Sa largeur à mi-hauteur est de 5 nm. Si on retire à cette valeur, les 2 nm induit par la résolution du montage expérimental de réflectométrie, le facteur de qualité de cette microcavité est de 170.

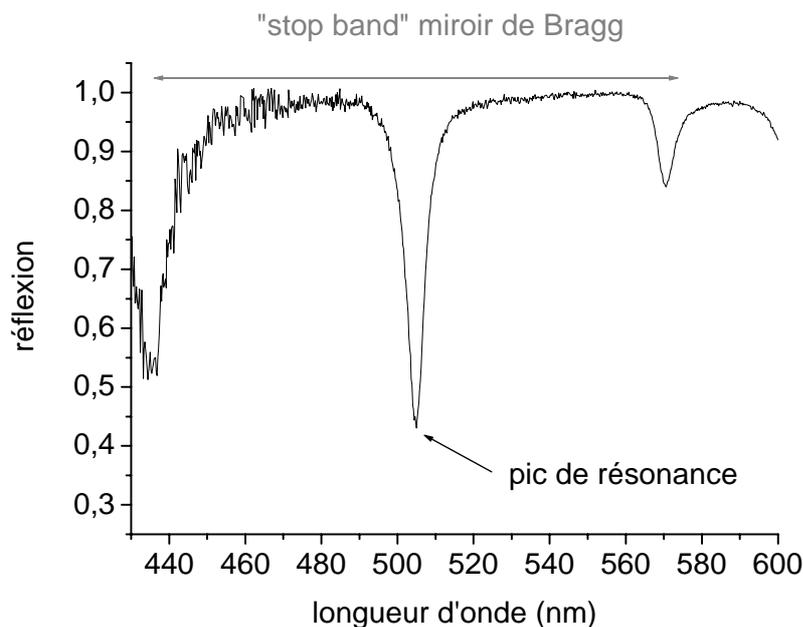


Fig. 5.20 : spectre de réflexion en fonction de la longueur d'onde d'une microcavité fortement dopée avec des nanocristaux des CdSe

Pour poursuivre cette étude, des spectres de réflectométrie suivant plusieurs autres modes résonant de cavité ont été réalisés. Ces modes étant fixés par la condition de résonance (cf. Eq.(1.7) du premier chapitre), l'augmentation de l'angle d'incidence du faisceau d'analyse sur la microcavité, permet de fixer des modes résonants à des longueurs d'onde inférieures à 505 nm. Ces différentes résonances sont alors situées dans le domaine d'absorption des nanocristaux de CdSe. Pour mesurer son rôle sur l'évolution du pic de résonance, tous les spectres sont centrés sur ce pic. La figure 5.21 montre quatre spectres, correspondant à des longueurs d'onde de résonance de 505 nm, 473 nm, 465 nm et 450 nm respectivement.

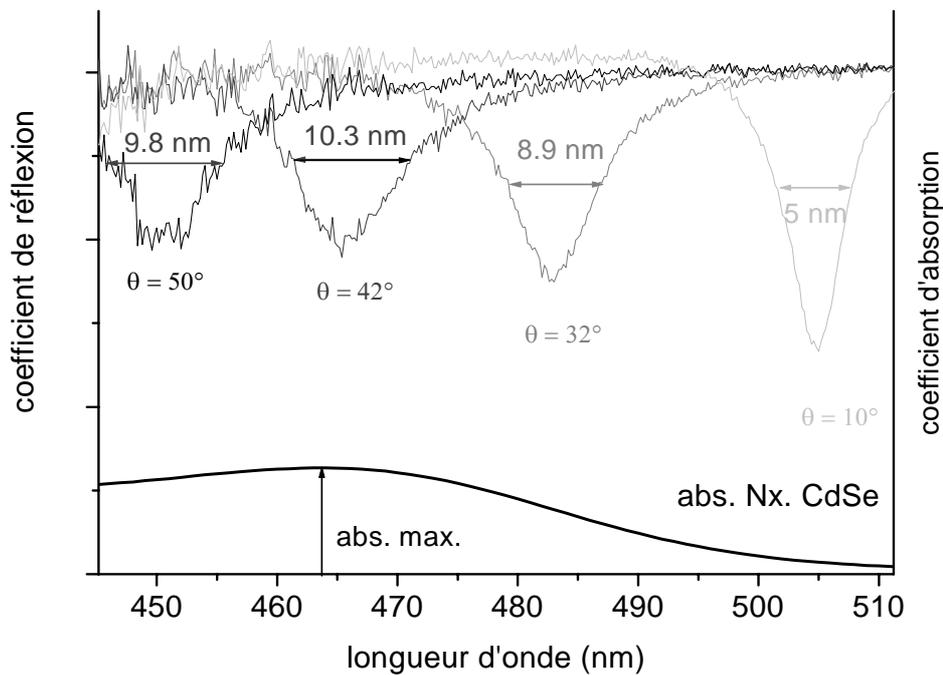


Fig. 5.21 : étude par réflectométrie d'une microcavité dopée à 13 % molaire par des nanocristaux de CdSe pour 4 modes de cavité résonants. La première bande d'absorption des nanocristaux est également représentée sur ce graphique.

Cette étude montre clairement un élargissement du pic de résonance avec un accroissement du coefficient d'absorption des nanocristaux : si pour une absorption très faible, la largeur à mi-hauteur du pic n'est que de 5 nm, elle est évaluée à 8.9 nm et 10.3 nm pour des absorptions respectives de 10 % ($\theta = 32^\circ$, $\lambda_{\text{res}} = 473$ nm) et 18 % ($\theta = 42^\circ$, $\lambda_{\text{res}} = 465$ nm) ; d'autre part, le pic de résonance situé à 450 nm ($\theta = 50^\circ$) est caractérisé par une largeur à mi-hauteur de 9.8 nm, pour une absorption de 15.5 %. D'après ces résultats préalables, il apparaît que la largeur à mi-hauteur des pics de résonance, a un comportement identique au profil de la première bande d'absorption des nanocristaux de CdSe. Pour confirmer cette évolution, une collection de spectres plus complète est résumée sur la figure 5.22. Les courbes y représentent l'évolution de la largeur à mi-hauteur et l'absorption des nanocristaux en fonction de la longueur d'onde. Les largeurs à mi-hauteur sont déterminées pour des angles de résonance compris entre 10° et 50° , par paliers de 4° .

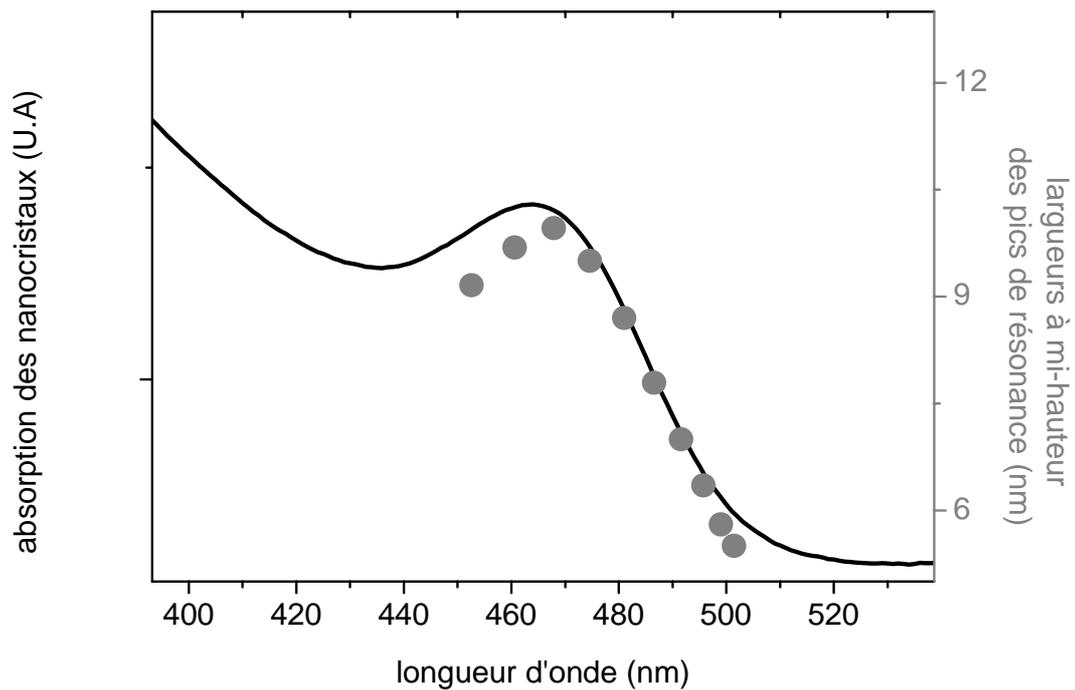


Fig.5.22 : absorption des nanocristaux (courbe noire continue) et largeurs à mi-hauteur du pic de résonance pour différents modes résonants (point gris)

Ce graphique met en évidence l'existence d'un couplage entre les nanocristaux de CdSe et la microcavité, puisque la largeur à mi-hauteur des pics de résonance et leur première bande d'absorption ont des évolutions parallèles.

Afin de confirmer ces résultats et déterminer la nature exacte de ce couplage, ces élargissements du pic de résonance sont comparés avec leurs modélisations dans le paragraphe suivant.

3.3) modélisation des microcavités dopées par des nanocristaux de CdSe

Pour déterminer les propriétés optiques d'une microcavité, une méthode semi classique a été utilisée ^{[20][21]}. La première partie de ce paragraphe est consacrée à une présentation de cette méthode ; puis nous présenterons dans la seconde partie, les calculs permettant de quantifier les paramètres mis en jeu. Enfin, ce paragraphe se conclura par une discussion portant sur les résultats obtenus.

3.3.1) indice complexe

Le champ électromagnétique total à l'intérieur d'un matériau est donnée par la superposition de l'onde source et celles émises ou absorbées par les charges. La somme de toutes ces contributions microscopiques est prise en compte par la constante optique du matériau [22] :

$$n^2(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{4\pi^2 f e^2 \hbar}{m v \epsilon_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad \text{Eq.(5.3)}$$

où ϵ_∞ est la constante diélectrique optique, e et m la charge et la masse de l'électron, f la force d'oscillateur associée à la transition considérée, v le volume du milieu étudié, ϵ_0 la constante diélectrique du vide, ω_0 la pulsation propre de l'oscillateur, et γ la largeur à mi-hauteur de la bande d'émission du dopant. L'indice optique du milieu peut se mettre sous la forme simple :

$$n(\omega) = n'(\omega) + ik(\omega) \quad \text{Eq.(5.4)}$$

où la partie réelle représente la dispersion du rayonnement (indice de réfraction), alors que la partie imaginaire est associée à l'absorption (indice d'extinction). Pour les matériaux diélectriques, le modèle de Lorentz est souvent utilisé ; on obtient alors les parties réelle (n') et imaginaires (k) de l'indice n , les évolutions de ces parties sont présentées figure 5.23.

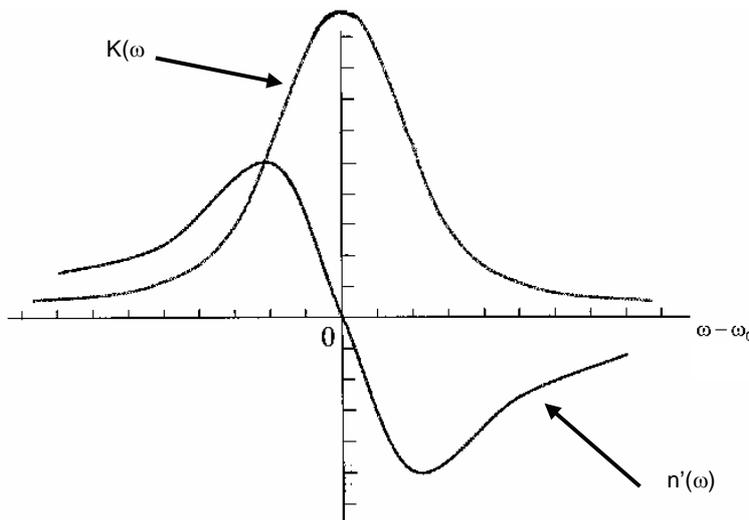


Fig.5.23 : évolution de l'indice réel $n'(\omega)$ et de l'indice imaginaire $k(\omega)$ dans le modèle de Lorentz

Pour les nanocristaux semiconducteurs, le modèle de Lorentz ne permet pas de rendre compte parfaitement de l'absorption des nanocristaux puisque ces derniers sont caractérisés par une

distribution de taille; c'est la raison pour laquelle nous avons utilisé le fait que les grandeurs n' et k sont dépendantes l'une de l'autre et s'expriment par les relations de causalité de Kramers-Kronig :

$$n'(\omega) = 1 + \frac{1}{\pi} VP \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad \text{Eq.(5.5)}$$

$$k(\omega) = -\frac{1}{\pi} VP \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{n(\omega') - 1}{\omega' - \omega} d\omega' \quad \text{Eq.(5.6)}$$

où VP désigne la Valeur Principale des deux intégrales.

Connaissant les deux parties de l'indice optique, il est possible d'en déduire l'évolution de l'absorption par la relation ^[19]:

$$A = \frac{4\pi}{\lambda} k \quad \text{Eq.(5.7)}$$

3.3.2) *détermination des parties réelle et imaginaire de l'indice de la couche active*

Pour vérifier par le calcul, la nature du couplage entre les nanocristaux de CdSe et la microcavité, un calcul des spectres de réflexion, pour les mêmes positions de résonance, doit être comparé aux résultats expérimentaux obtenus. Si dans la présentation du modèle, la connaissance des indices de réfraction et d'extinction permet de déterminer le coefficient d'absorption, notre étude nécessite le cheminement inverse : le coefficient d'absorption associé à la couche active étant connu (cf. figure 5.17), l'application de la relation Eq.(5.7) permet de déterminer les deux parties réelle et imaginaire de l'indice de la couche active.

L'absorption optique de la couche active de ZrO₂ dopée par des nanocristaux à hauteur de 13 % recuite à 200°C et d'épaisseur égale à 560 nm, est calculée par la somme (g_1) de deux fonctions gaussiennes (g_2 et g_3) associées aux deux premières bandes d'absorption, et d'une fonction polynôme (g_4) représentant quantitativement la contribution des bandes d'absorption d'ordres supérieurs:

$$g_1 = g_2 + g_3 + g_4 \quad \text{Eq.(5.8)}$$

avec :
$$g_2 = 0,185 \exp \frac{-1}{900}(\lambda-467)^2 \quad \text{Eq.(5.9)}$$

$$g_3 = 0.492 \exp \frac{-1}{1521}(\lambda-340)^2 \quad \text{Eq.(5.10)}$$

$$g_4 = 43,46 - 0,3.\lambda + 7,75.10^{-4}.\lambda^2 - 8,8.10^{-7}.\lambda^3 + 3,7.10^{-10}.\lambda^4 \quad \text{Eq.(5.11)}$$

Les quatre courbes associées aux fonctions g_1 , g_2 , g_3 et g_4 , sont tracées sur le graphique 5.24.

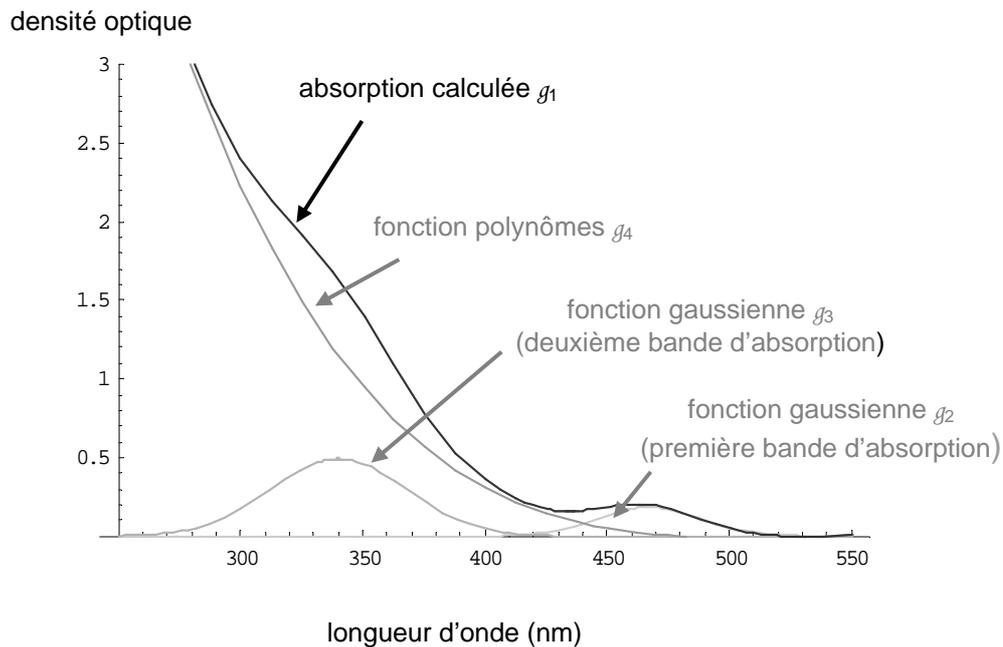


Fig. 5.24 : calcul de l'absorption des nanocristaux de CdSe de diamètre moyen égal à 1,4 nm, par la somme de deux fonctions gaussiennes et d'une fonction polynôme d'ordre 4, pour une couche d'épaisseur optique égale à 560 nm

Cette absorption calculée approxime relativement bien l'absorption mesurée des nanocristaux de CdSe en matrice amorphe de ZrO_2 , comme le montre la figure 5.25.

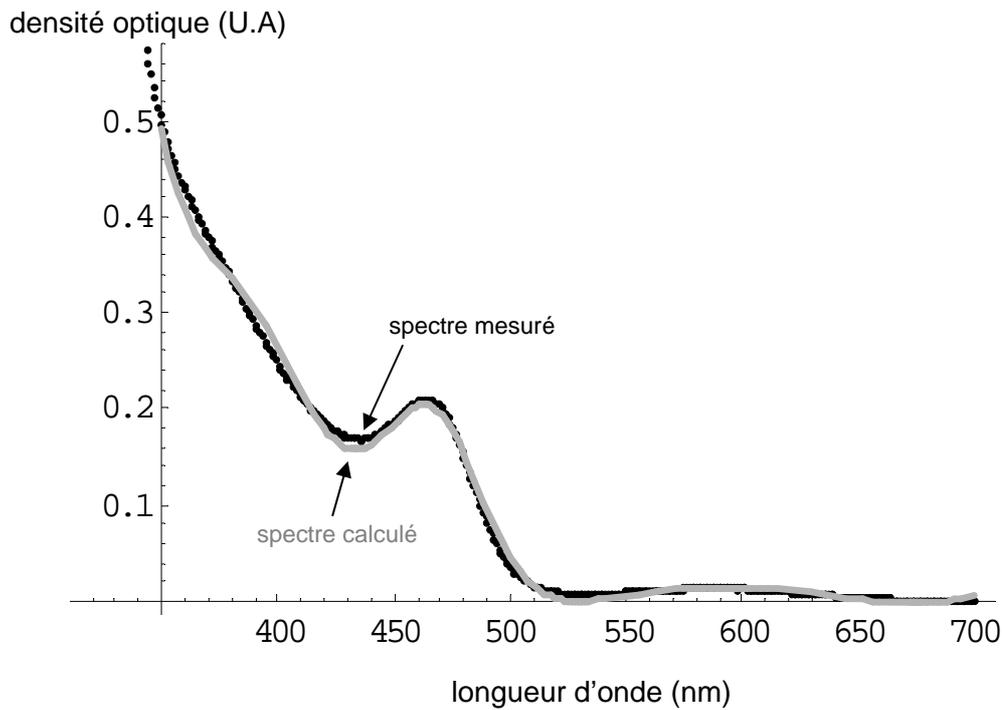


Fig.5.25 : comparaison entre le spectre d'absorption mesuré (noire) et le spectre calculé (gris) à l'aide des équations Eq.(5.8), Eq.(5.9), Eq.(5.10), Eq.(5.11)

Les parties réelles et imaginaires de l'indice associées à la couche active déduits de cette fonction (g_1), sont représentés sur les deux graphiques 5.26.et 5.27 en fonction de la longueur d'onde ; le domaine spectral étudié est identique à celui choisi pour les spectres expérimentaux de la figure 5.22:

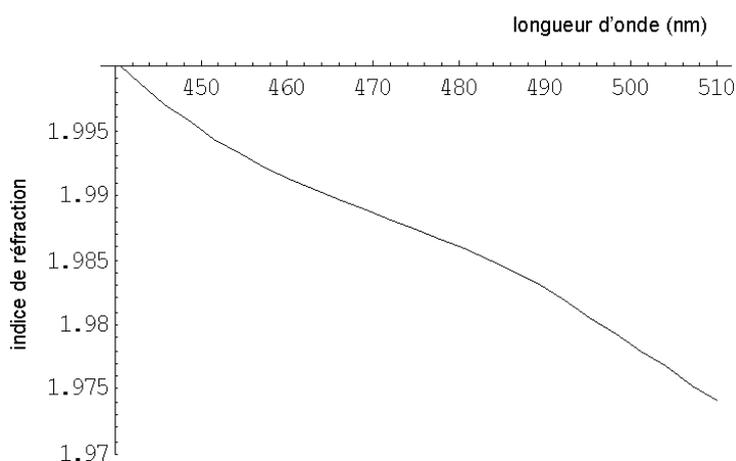


Fig. 5.26 : indice de réfraction de la couche active, déterminé à partir du coefficient d'absorption calculé

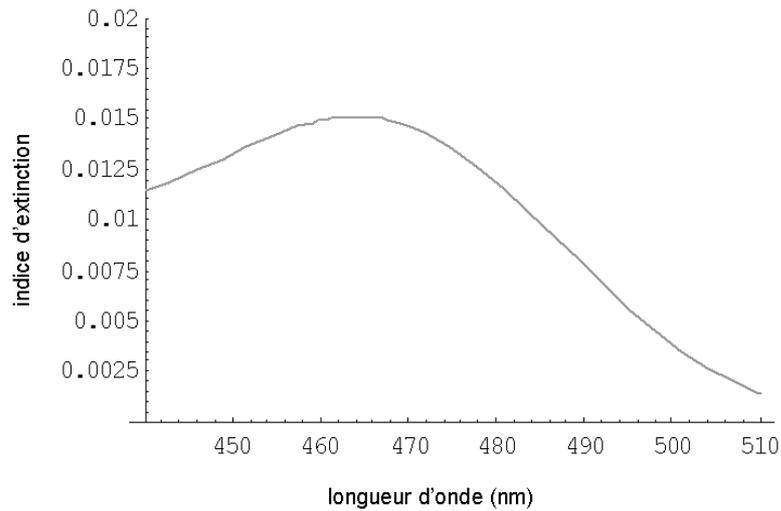


Fig. 5.27 : indice d'extinction de la couche active, déterminé à partir du coefficient d'absorption calculé

Les deux fonctions correspondant aux parties réelles et imaginaires de l'indice sont ensuite additionnées pour déterminer l'indice optique total de la couche active. Cette somme est alors intégrée dans le calcul matriciel permettant le calcul du coefficient de réflexion d'un empilement multicouches (cf. chapitre 4), comme indice de la couche active.

3.3.3) calcul des coefficients de réflexion des microcavités dopées par des nanocristaux de CdSe

Les parties réelle et imaginaire de l'indice de la couche active étant déterminées, la prise en compte du processus d'absorption est achevée. Afin de vérifier l'interaction entre les nanocristaux et la microcavité, les spectres de réflexion calculés sont centrés sur le pic de résonance. Pour des positions de résonance identiques aux spectres expérimentaux présentés à la figure 5.21, ces spectres de réflexion calculés donnent respectivement des largeurs à mi-hauteurs de 3 nm ($\lambda_{\text{res}} = 505$ nm), 6.5 nm ($\lambda_{\text{res}} = 483$ nm), 8.5 nm ($\lambda_{\text{res}} = 465$ nm) et 7.5 nm ($\lambda_{\text{res}} = 450$ nm) ; ils sont présentés sur la figure 5.28.

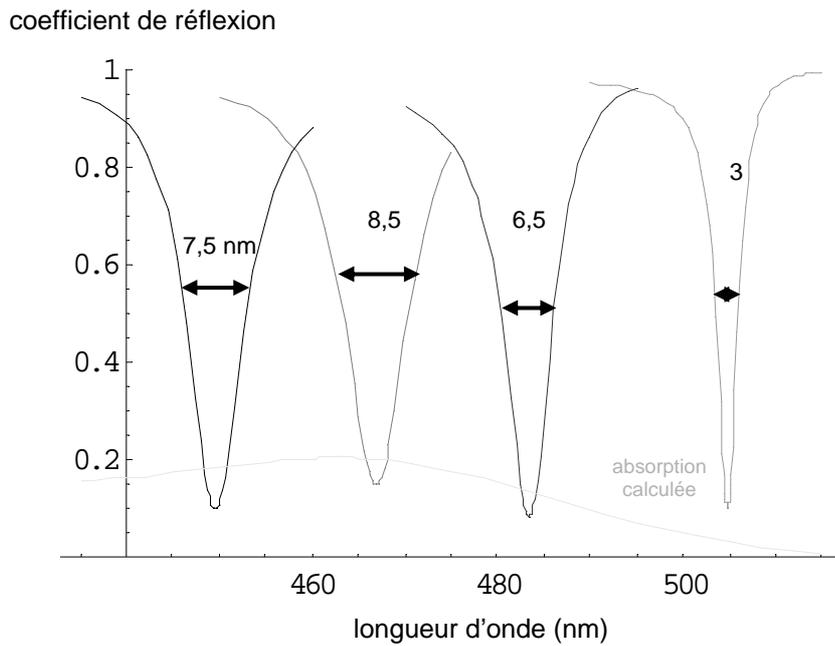


Fig. 5.28 : modification calculée du pic de résonance pour 4 angles différents, suivant l'évolution de la bande d'absorption des nanocristaux de CdSe

On peut alors remarquer que l'évolution calculée de la largeur à mi-hauteur des pics de résonance, est identique à celle déterminée expérimentalement : la largeur à mi-hauteur du pic de résonance, a un comportement similaire à celui de l'absorption des nanocristaux. Des mesures de largeurs, à des positions de résonance équivalentes à celle du spectre de la figure 5.22, ont été effectuées ; pour comparaison les valeurs expérimentales apparaissent également sur la figure 5.29 ; la courbe en traits pointillés représente la largeur calculée de la résonance de la microcavité, les cercles gris, les largeurs calculées et les étoiles noires les valeurs mesurées.

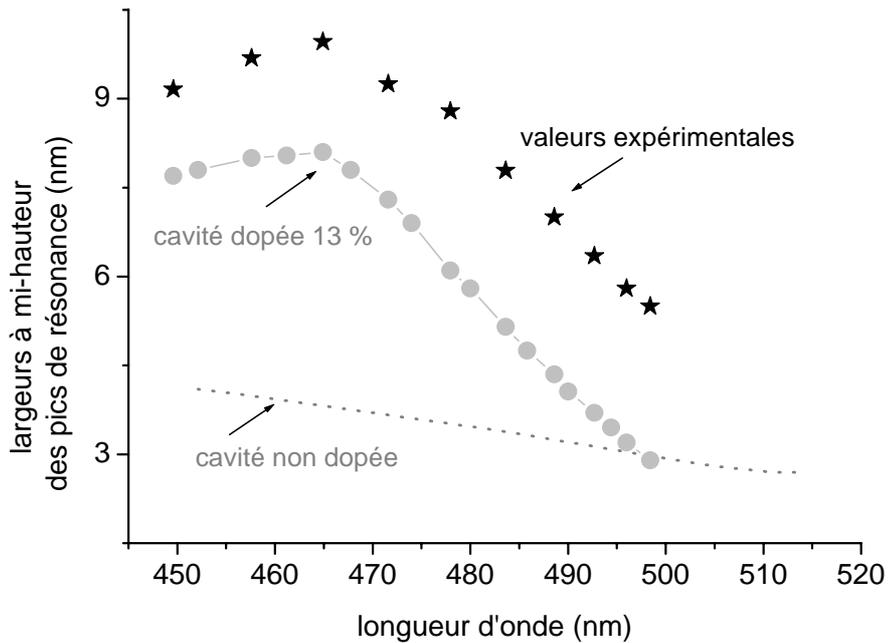


Fig. 5.29 : comparaison des largeurs à mi-hauteur des pics de résonance de microcavités dopées à 13 % molaire, calculées (ronds gris), expérimentales (étoiles noires) et d'une microcavité non dopée (droite pointillée), en fonction de la longueur d'onde

3.3.4) exploitation des résultats

Cette étude comparative entre les largeurs expérimentales et théoriques, confirme le couplage entre les nanocristaux de CdSe et la microcavité. L'écart entre les valeurs expérimentales et théoriques évolue entre 2,5 nm pour les faibles angles de résonance, et 1,6 nm pour les incidences les plus élevées. Ces valeurs sont en accord avec la limitation de la résolution expérimentale du montage de réflectométrie utilisé (cf. chapitre 4, partie 4.2.3).

Ce résultat diffère du couplage faible, puisque dans cette interaction, le pic de résonance ne subit d'autre modification qu'un léger accroissement linéaire de sa largeur, lors d'une augmentation de l'angle de résonance, comme représenté sur la figure 5.29. Cependant, cette interaction ne peut être présentée comme un couplage fort, tel qu'il a été présenté dans le premier chapitre de ce manuscrit. En effet, de façon générale, ce couplage se définit par l'apparition de deux pics dans le spectre de réflexion et une énergie dite « de Rabi » séparant ces deux états propres du système^[23]; or dans notre étude, le couplage entre la microcavité et les nanocristaux, se traduit par un accroissement de la largeur du pic. Cet élargissement, schématisé sur la figure 5.30, est donc la manifestation d'un couplage intermédiaire.

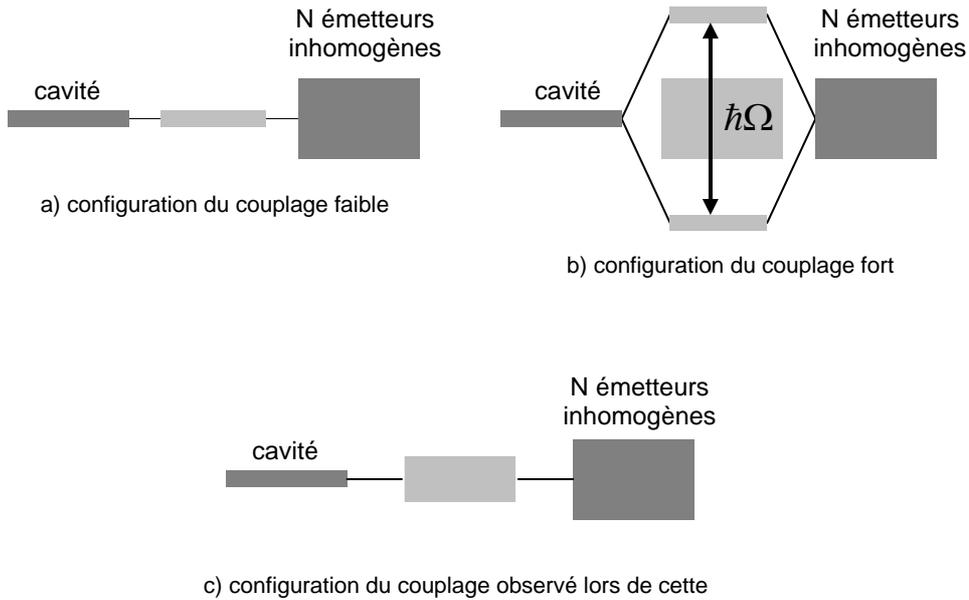


Fig.5.30 : schémas énergétiques des différents couplages entre une microcavité et un ensemble inhomogène d'émetteurs

L'élargissement du pic de résonance, traduit donc un couplage intermédiaire entre les nanocristaux de CdSe et la microcavité. Pour déterminer la nature de ce couplage, regardons la condition d'établissement du couplage fort qui est donnée par la relation Eq.(1.24) du premier chapitre. Le spectre de transmission de la figure 5.17, montre que le coefficient d'absorption de la couche centrale est de 18%. Comme, le miroir inférieur de la microcavité, est un miroir de Bragg caractérisé par un coefficient de réflexion très proche de l'unité ($R = 99.8\%$), l'absorption doit être comparé à la réflectivité du miroir d'argent. Le coefficient de réflexion de ce miroir étant de 91% (cf. premier chapitre, fig.1.7), on peut donc considérer cette condition d'établissement réalisée, puisque que l'on a bien $\alpha d \gg 1-R$. Cependant, elle doit être précisée puisqu'elle ne tient absolument pas compte de l'élargissement de la raie d'absorption. Dans notre étude, la première bande d'absorption des nanocristaux de CdSe, centrée sur 460 nm, a une largeur de 34 nm, ce qui correspond à une énergie de 180 meV. Afin de considérer cette largeur, exploitons la condition énergétique d'observation du couplage fort ; elle est donnée par ^[24]:

$$2 \hbar \Omega > \Delta E_{em} + \Delta E_{cav} \quad \text{Eq.(5.12)}$$

où ΔE_{em} est la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption et ΔE_{cav} la largeur à mi-hauteur du pic de résonance, qui est de 15 meV. Cette valeur est alors négligeable devant celle caractérisant l'absorption des nanocristaux. Cette relation (Eq.(5.12)) montre qu'un véritable

couplage fort ne pourrait être observé, uniquement si l'énergie de Rabi associée était supérieure à 80 meV (soit un écart proche de 15 nm entre les deux pics caractéristiques du couplage fort, dans le domaine du visible). Nous observons donc un couplage intermédiaire ou l'anticroisement caractéristique du couplage fort en cavité n'est pas observé, mais ou l'interaction cavité-nanocristaux est suffisante pour modifier les résonances de la microcavité.

3.3.5) conditions d'obtention du couplage fort

Pour pouvoir observer le couplage fort tel qu'il a été décrit dans le premier chapitre, deux paramètres sont susceptibles d'être modifiés : le coefficient de réflexion du miroir supérieur métallique, et la première bande d'absorption des nanocristaux.

- Le coefficient de réflexion des miroirs

Concentrons nous sur le coefficient du miroir supérieur; celui-ci est formé par l'évaporation d'une couche d'argent de 40 nm d'épaisseur, puisqu'il est impossible de recuire les nanocristaux à 900°C, même sur une durée très courte. Il est toutefois possible d'élaborer ce second miroir par la superposition d'un miroir de Bragg de deux doublets et d'une couche mince d'argent, puisque qu'en recuisant les couches de TiO₂ et de SiO₂ à 200°C, il est possible de superposer à la couche active, 2 paires de couches alternées, sans apparition de craquelures destructives pour les épaisseurs appropriées. Le coefficient de réflexion maximal de ce miroir mixte est de 94% à 500 nm. Associée au miroir de Bragg inférieur, cette valeur impose alors une largeur à mi-hauteur du pic de résonance de 2 nm. Comme la relation Eq.1.8 est déjà vérifiée avec le miroir d'argent unique, elle l'est d'autant plus avec ce miroir hybride. La modification imposée par ce type de miroir concerne donc uniquement la largeur du pic ; cette dernière étant encore plus faible que celle obtenue avec le seul miroir d'argent, elle reste négligeable devant la largeur de la bande d'absorption des nanocristaux de CdSe. On peut donc conclure qu'une augmentation du coefficient de réflexion du miroir supérieur, ne favorise aucunement l'apparition du couplage fort.

- L'absorption

Le second paramètre susceptible d'être modifié, est l'absorption des nanocristaux ; la première donnée à même de faire apparaître un couplage fort, est la largeur à mi-hauteur de la première bande d'absorption des nanocristaux (cf. Eq.5.12). En utilisant le calcul matriciel,

présenté au chapitre 4, il est possible de déterminer la largeur à mi-hauteur maximale donnant lieu un couplage fort, avec un facteur de qualité de 170 et une absorption de 18%. Cette largeur est déterminée en ajustant le dénominateur, dans le terme exponentiel de la fonction g_2 (Eq.(5.9)), fonction qui est associée à cette première bande d'absorption. Si un dénominateur égal à 900 aboutit à une largeur de 34 nm, des valeurs comprises entre 2 et 8 mènent à des raies d'absorption dont les largeurs à mi-hauteur sont comprises entre 3 et 5 nm. Six valeurs comprises entre ces deux bornes, on été introduites dans le calcul matriciel ; la position spectrale de la résonance est alors fixée à la longueur d'onde correspondant au centre de la bande d'absorption. Les spectres de réflexion, centrés sur l'extrémité du pic de résonance, pour ces six largeurs à mi-hauteur de la bande d'absorption, sont présentés sur la figure 5.31.

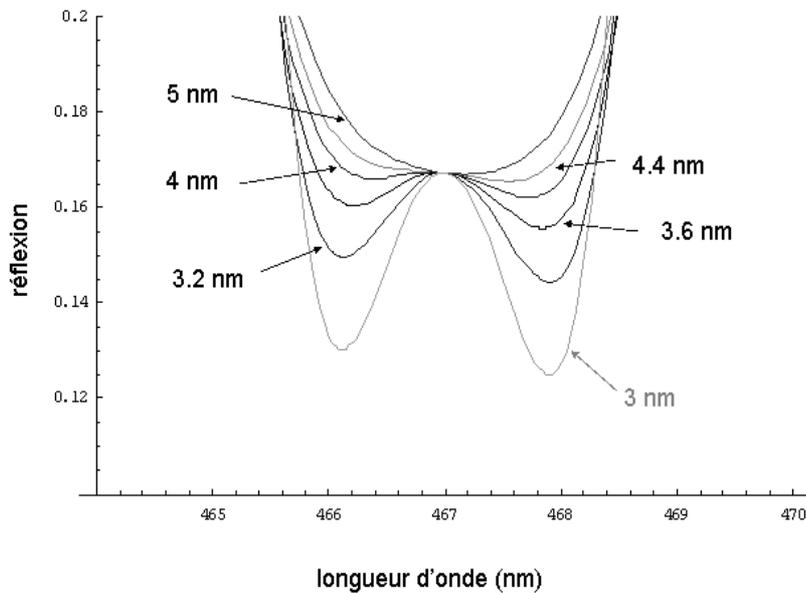


Fig. 5.31 : spectres calculés de réflectométrie d'une microcavité dopée par des nanocristaux de CdSe (cf. Fig.5.14), en fonction de la longueur d'onde, pour 6 largeurs à mi-hauteur de la bande d'absorption

Dans le but d'observer des oscillations de Rabi, ces six spectres calculés montrent alors clairement que les nanocristaux insérés dans une microcavité définie par un facteur de qualité de 170, doivent être caractérisés par une bande d'absorption de largeur à mi-hauteur inférieure à 5 nm. Cette valeur est très faible, puisque actuellement, les meilleurs procédés d'élaborations de nanocristaux de CdSe, conduisent à des bandes d'absorption de largeurs à

mi-hauteur égale à 20 nm, et ceci pour des distributions de taille très petite, puisque estimée à 5% ^{[26][27][28]}.

La seconde grandeur pouvant être modifiée est le coefficient d'absorption. Le dopage optimal étant présenté dans cette étude, une couche active plus épaisse est l'unique opération envisageable. Cependant, un accroissement du coefficient d'absorption, nécessite une augmentation de l'épaisseur de la couche centrale, dans les mêmes proportions que celles souhaitées pour ce coefficient. Un accroissement appréciable, demande donc une couche active beaucoup plus épaisse que celle présentée dans ce travail, qui est caractérisée par une épaisseur réelle de 560 nm. Outre les nombreux problèmes d'élaboration posés, tel l'accumulation de contraintes, l'influence de la durée cumulée des recuits à 200°C, une telle épaisseur nous conduirait à sortir des limites dimensionnelles des microcavités. Une augmentation importante du coefficient d'absorption est donc exclue.

Il reste à prendre en compte la nature inhomogène de la raie d'absorption des nanocristaux. En effet, deux situations de couplage peuvent être à première vue envisagées : l'ensemble des émetteurs peut être assimilé à un émetteur unique, caractérisé par une largeur homogène égale à la largeur inhomogène de l'ensemble, ou bien chaque émetteur se couple indépendamment des autres avec la microcavité. Si le modèle utilisé dans cette étude pour quantifier l'absorption des nanocristaux, prend en compte la largeur de la première bande, il ne considère aucunement la nature inhomogène de ces dopants introduits dans la microcavité. Cependant l'évolution de la largeur du pic de résonance calculée est exactement identique à celle observée expérimentalement. Il est donc possible d'ajuster les élargissements des pics de résonance avec un modèle phénoménologique qui ne prend pas en compte la nature inhomogène de la première raie d'absorption des nanocristaux. Il a été montré dans de nombreuses études, que ce modèle aboutissait toujours à un très bon accord avec les résultats expérimentaux, où la couche active des cavités contient des émetteurs dont la bande d'absorption est caractérisée par une largeur homogène ^{[20][29]}. On peut donc en conclure que l'on observerait le même élargissement pour une bande d'absorption de même profil. Il est donc possible d'affirmer que l'absorption inhomogène génère un couplage identique à celui induit par une absorption homogène de même profil. Dans notre étude, les nanocristaux peuvent donc être assimilés à un émetteur caractérisé par une bande d'absorption homogène.

conclusion

Ce chapitre est consacré à l'étude de microcavités dopées par des nanocristaux semiconducteurs de CdSe. La description de l'élaboration de ces structures, a démontré la possibilité d'obtenir des couches minces sol-gel très fortement dopées par ces émetteurs. L'inclusion de ces couches dans des microcavités planaires, permet alors d'observer un couplage intermédiaire entre les nanocristaux et le mode résonant de la structure, lorsque ce dernier est superposé sur la bande d'absorption des colloïdes. Une modélisation montre que la nature inhomogène de l'absorption associée aux nanocristaux, ne perturbe aucunement le couplage. Cette étude démontre également, dans le champ des connaissances actuelles, que l'absorption relativement large des nanocristaux de CdSe, compromet la mise en évidence du couplage fort entre ces dopants et une microcavité. L'observation d'oscillations de Rabi avec ce type d'émetteur, exige alors une optimisation des procédés d'élaboration des nanocristaux de CdSe, afin d'obtenir une distribution de taille encore plus fine.

bibliographie :

- [1] T. Tawara, I. Suemune, H. Kumano, *Physica E* 13, 403 (2002)
- [2] M. V. Artemyer, U. Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, W. Langbein, *Nano letters*. 1, 6, 309 (2001)
- [3] « Semiconductors Quantum Dots », L. Banyai, S.W. Koch, World Scientific Publishing, Singapore (1993)
- [4] V. Ptatschek, T. Schmidt, M. Lerch, G. Müller, L. Spanhel, A. Emmerling, J. Fricke, A. Foitzik, E. Lang, B. Bunsenges. *Phys. Chem*, 102, 85 (1998)
- [5] M.P. Piléni, *Adv. Funct. Mater.* 11, 323 (2001)
- [6] M.A. Chamaro, V. Voliotis, R. Grousson, P. Lavallard, T. Cacoïn, G. Gounio, J.P. Boilot, R. Cases, *Journal of Crystal Growth* 159, 853 (1996)
- [7] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 8706 (1995)
- [8] « Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals », S.V. Gaponenko, Cambridge University Press, Cambridge (1998)
- [9] F. Paille, thèse de doctorat, Lyon (1997)
- [10] W. Hipp, H. Karl, I. Großhans and B. Stritzker, *Mat. Sc. and Ing.* B 101, 318 (2003)
- [11] Y. Kagaruma, *Phys. Rev. B* 38, 14, 9797 (1988)
- [12] P.A.M. Rodrigues, G. Tamulaitis, P.Y. Yu, S. Risbud, *Solid State Com.* 94, 583 (1995)
- [13] L. Xu, K. Chen, J. Zhu, H. Chen, H. Huang, J. Xu, X. Huang, *Superlattices and Microstructures*, 29, 67 (2001)

- [14] O. Wind, F. Gingele, U. Woggon, J. of Lum. 72-74, 300 (1997)
- [15] « Fundamentals of semiconductors physics and material properties », P. Yu, M. Cardona, 3rd rev. and enlarged Ed. Berlin, New, York, Springer (2001)
- [16] N. Rey, stage TERE, Lyon (2001)
- [17] V. Albe, Thèse de doctorat, Montpellier (1997)
- [18] A.P. Alivisatos, J. of Chem. Phys. 100, 13226 (1996)
- [19] «Electromagnétisme», J.P. Perez, R. Carles, R. Flekinger, 2nd Ed, Masson, paris (1996)
- [20] Y. Zhu, D. J. Gauthier, S.E. Morin, Q. Wu, H. J. Carmichael, T. W. Morsberg, Phys. Rev. Lett. 64, 21, 2499 (1990)
- [21] A. Kavokin, Phys. Rev. B 57, 7, 3757 (1998)
- [22] « Principles of Optics », B. Wolf, M. Born, 6th Ed, Pergamon Press, Oxford. (1980)
- [23] R. Houdré, R. P. Stanley, M. Ilegems, Phys. Rev. A 53, 4, 2711 (1996)
- [24] J.M. Gérard, B. Gayral, Physica E 9, 131, (2001)
- [25] P. Kelkar, V. Kozlov, H. Jean, A. V. Nurmikho, C.C. Chu, D.C. Grillo, J. Han, C.G. Hua, R. L. Gunsher, Phys. Rev. B 52, 8, R5491 (1995)
- [26] C.R. Kagon, C.B. Murray, M. Nirmal, M.G. Bawendi, Phys. Rev. Lett. 76, 9, 1517 (1996)
- [27] M. Kuno, J.K. Lee, B.O. Dabbousi, F.V. Mikulac, M.G. Bawendi, J. of Chem. Phys. 106, 23, 9869 (1997)

[28] J.A. Gupta, D.D. Awschalom, A.L. Efros, A.V. Rodina, Phys. Rev B 66, 125, 307 (2002)

[29] A.R. Pratt, T. Takamori, T. Kamijoh, Phys. Rev. B 58, 9656 (1998)

conclusion générale

Après avoir présenté les microcavités et décrit la formation de couches minces par la méthode sol-gel, l'élaboration par ce procédé, de microcavités Fabry-Perot à miroirs de Bragg a été exposée. Suite à la description des contraintes mécaniques et à leurs mesures par la méthode H-line, dans les couches minces de TiO_2 et de SiO_2 déposées sur un substrat de silicium, il apparaît que si les contraintes en tension dans une couche de TiO_2 , augmentent avec la température de recuit, le comportement mécanique d'une couche de SiO_2 est radicalement différent : si pour des températures de recuit relativement modérées, la contraction du matériau conduit à un accroissement des contraintes en tension, des températures beaucoup plus élevées font apparaître une déformation viscoélastique du matériau, et ainsi, les contraintes changent de nature pour être compressives. Il s'avère alors que dans un dépôt alterné, les contraintes en tension dans un film de TiO_2 , sont fortement annihilées par les contraintes en compression d'un film de silice, pour des températures de recuit proches de 900°C . Ces recuits étant responsables d'une forte croissance cristalline dans les couches minces de TiO_2 , ceux-ci sont réalisés sur une durée très faible de 1 seconde après chaque dépôt d'un film de SiO_2 . Une étude structurale par microscopie électronique à transmission, a montré alors que la formation d'une microcavité à miroirs de Bragg, constituée par le dépôt alterné de 60 couches minces, est caractérisée par une excellente reproductibilité et des interfaces très planes, et ceci en appliquant ces recuits très brefs.

Pour compléter l'étude structurale des miroirs de Bragg et des microcavités Fabry-Perot sol-gel, leur analyse optique a été réalisée par réflectométrie. Cette étude nous a permis alors de dire que les miroirs de Bragg élaborés lors de cette étude et constitués par un empilement conséquent de couches minces alternées de TiO_2 et de SiO_2 , montrent des coefficients de réflexion bien supérieurs à 99%. L'émission d'ions Eu^{3+} insérés dans une microcavité à miroirs de Bragg, miroirs constitués par le dépôt de 7 paires de couches minces de TiO_2 et de SiO_2 a ensuite été étudiée. L'émission en cavité est alors caractérisée par une forte augmentation de l'intensité à la résonance et par un amincissement très important de la raie d'émission. Le facteur de qualité de la microcavité, déduit de cette étude est évalué à 1200, ce qui permet de déduire un coefficient de réflexion des miroirs de Bragg de 99.7 %, valeur très proche de celle calculée par une méthode matricielle, qui est de 99.8 %.

L'étude de microcavités dopées par des nanocristaux semiconducteurs constitue le dernier thème de ce mémoire. Nous avons utilisé une méthode de synthèse de nanocristaux de

CdSe par voie colloïdale. Cette méthode quelque peu innovante, relativement simple à mettre en œuvre, permet ainsi d'élaborer ces nanoparticules en grande quantité et d'imposer leurs propriétés spectroscopiques en fixant la température de la solution, lors de sa synthèse. Cette étude s'est poursuivie par la détermination des effets des recuits sur ces nanocristaux insérés en couches minces. Il est alors apparu que ces émetteurs ne peuvent subir des recuits supérieurs à 300°C, même pendant des durées relativement courtes. Cependant, le procédé sol-gel permet la formation de couches minces très fortement dopées par ces colloïdes, puisque nous avons obtenu des films minces dopés à hauteur de 13 % molaires. L'étude par réflectométrie de microcavités fortement dopées par des nanocristaux de CdSe a donc été réalisée. Elle se conclut par un élargissement du pic de résonance de la microcavité, lorsque les longueurs d'ondes de résonance correspondent à la première bande d'absorption des nanocristaux. Ce comportement ne peut s'interpréter ni en termes de couplage faible ni en termes de couplage fort (splitting de Rabi), on peut donc le qualifier de couplage intermédiaire. Une modélisation, basée sur la méthode de dispersion linéaire, confirme l'élargissement expérimental du pic observé par réflectométrie. Toutefois, si les calculs effectués montrent que la largeur de la raie d'absorption est prépondérante, sa nature fortement inhomogène ne modifie aucunement le couplage. En effet, si le calcul de l'indice complexe permet de prendre en compte cette largeur, il a par contre été impossible d'en déterminer la nature.

Ce mémoire a démontré la possibilité d'élaborer des miroirs de Bragg et des microcavités de haute qualité par la méthode sol-gel. L'application de ces structures pour différentes études est alors à envisager. Dans un premier temps, l'insertion de nanocristaux caractérisés par un élargissement beaucoup plus fin, pourrait conduire à l'apparition d'un couplage fort conventionnel ; les nanocristaux de CuCl semblent ainsi être bien appropriés à cette perspective ^[1]. Dopées très faiblement, les microcavités permettraient l'étude du couplage entre une cavité et un nanocristal unique. En régime de couplage faible, l'émission d'un rayonnement amplifié suivant une direction préférentielle s'avérerait ainsi utile pour l'étude d'un ou plusieurs nanocristaux en microscopie optique.

Appliquées aux ions émetteurs, les microcavités sol-gel sont prometteuses pour la fabrication de nouveaux dispositifs optiques. Dopées par des ions terre rare, ces structures pourraient conduire à la formation de sources à photon unique ; pour cela, un confinement tridimensionnel de l'émission est nécessaire ; c'est pourquoi, les méthodes de gravures utilisées en microélectronique, pourraient être appliquée aux microcavités pour former des

structures confinant le rayonnement sur les trois dimensions. L'insertion d'ions Cr^{3+} dans une couche active en alumine (Al_2O_3) comprise entre deux miroirs de Bragg de très haute réflectivité, est également envisageable, afin d'observer des effets non linéaires ^[2]; ceci dans la perspective de mettre au point des lasers bidimensionnels.

Enfin, la mise au point au laboratoire d'une machine de dépôt multicouche automatisée, sera certainement un grand apport à l'optimisation des structures présentées dans cette étude ou celles envisagées.

bibliographie :

[1] M. Haselhof, K. Reimann, H.J. Weber, J. of Crystal Growth 196, 135 (1999)

[2] « Solid State Laser Engineering »W. Koechner, Springer Berlin (1992)

Résumé

Des microcavités optiques à miroirs de Bragg ont été élaborées par procédé sol-gel. Des recuits à haute température et de courte durée se révèlent indispensables à la formation d'empilement de couches minces épais. Une étude structurale montre une bonne reproductibilité du procédé et des interfaces très planes. L'étude en régime de couplage faible de l'émission d'ions Eu^{3+} en microcavité, montre un fort amincissement de la raie d'émission et une importante augmentation de l'intensité émise à la résonance. Leur application aux nanocristaux de séléniure de cadmium (CdSe) conduit à un comportement différent, si la couche active est fortement dopée par ces émetteurs. Une étude par réflectométrie, montre un élargissement du pic de résonance lorsque celle-ci est située dans la bande d'absorption des nanocristaux. Cet élargissement est alors la cause d'une forte interaction entre les nanocristaux caractérisés par une première raie d'absorption large et un mode de cavité plus fin.

Abstract

Optical microcavities with Bragg reflectors have been fabricated by sol-gel process. Very short and high temperature annealing treatments are needed to form large stack of alternative layers without cracks. Structural studies show the well defined interfaces and the good reproducibility of this method. Their application to study the light emission of Eu^{3+} ions in the weak coupling, gives rise to a very narrow line of emission and a strong enhancement of the emitted intensity at the resonance. When these cavities are strongly doped with cadmium selenide (CdSe) nanocrystals, the resonant peak is enlarged when his spectral position corresponds to their first absorption line. This means a strong interaction between the narrow peak of the cavity mode and the large first absorption line of the nanocrystals.

Discipline: physique

Spécialité: optique du solide

Mots clefs : microcavités, procédé sol-gel, ions Europium, Nanocristaux de CdSe