HAL
open science

Effets structuraux, électroniques et optiques dans des nano-objets

Bruno Masenelli

To cite this version:

Bruno Masenelli. Effets structuraux, électroniques et optiques dans des nano-objets. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2006. tel-00012016

HAL Id: tel-00012016

https://theses.hal.science/tel-00012016

Submitted on 23 Mar 2006

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.

Habilitation à Diriger des Recherches

Effets structuraux, électroniques et optiques dans des nano-objets

Bruno Masenelli

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures

À mes collaborateurs passés, présents et futurs

Sommaire

Chapitre I : **8**
Simulation de diodes électroluminescentes à base de matériaux organiques conjugués ... **8**
I. Introduction **8**
II. Matériaux organiques à liaisons conjuguées **9**
III. Modèle **10**
III.1. Interactions Coulombiennes 11
III.2. Équations de transport 11
IV. Résultats **12**
V. Conclusions **15**
Chapitre II : **16**
Émission spontanée de molécules organiques en cavité **16**
I. Introduction et contexte **16**
II. Résultats **17**
II.1 Microcavités planaires 17
II.1.1 Influence du champ 17
II.1.2 Influence de la densité de modes 21
II.2 Microcavités cylindriques à section rectangulaire 22
III. Conclusions **27**
Chapitre III : **29**
Nano-agrégats covalents **29**
I. Introduction **29**
II. Dopage de C_{60} par des atomes de Silicium **30**
II.1. Méthode de synthèse des agrégats 31
II.2. Spectrométrie de masse des agrégats $(C_{60})_nSi_m$ 32
II.3. Analyse des films nanostructurés d'agrégats $(C_{60})_nSi_m$ 33
II.4. Simulation ab initio d'agrégats $(C_{60})_2Si$ 36
III. Dopage dans les clathrates de Silicium **38**
III.1. Définition des clathrates 38
III.2. Dimérisation de Na dans Na_xSi_{136} 40
III.2.1. Analyse EXAFS 40
III.2.2. Simulations ab initio 43
III.2.3. Discussion 44
IV. Conclusions **46**
Chapitre IV : **47**
Nano-agrégats d'oxydes iono-covalents **47**
I. Introduction **47**
II. Étude structurale **48**
II .1. Analyse TEM 48
II.2. Analyse XPS 51
II.3. Analyse de luminescence 52
III. Effet quantique de taille **55**
IV. Conclusion **57**
Chapitre V : Perspectives **58**
I. Introduction **58**
II. Transition de phase aux petites tailles **60**
II.1. Agrégats de Ge 60

II.2. Agrégats de Gd_2O_3 61
II.3. Photoluminescence sous haute pression 62
III. Effets de taille sur le dopage 64
III.1. Modification de la luminescence de Y_2O_3 dopé Ce^{3+} 64
III.2. Modification des modes de phonons 65
III.3. Agrégats mixtes 66
II.3.1. Agrégats de SiGe 66
III.3.2. Agrégats de BN 66
III.4. Supraconductivité des fullerène de carbone de petites tailles dopés 67
IV. Dispositifs à exaltation de signal 67
IV.1. Exaltation par couplage avec plasmon 67
IV.2. Systèmes à confinement lumineux 68
Références 3

Introduction

Un domaine de la matière condensée en fort développement depuis plusieurs années est celui des nanomatériaux. L'intérêt d'étudier les matériaux à l'échelle nanométrique réside dans le fait que de nombreux phénomènes physico-chimiques ont une grandeur caractéristique de l'ordre du nanomètre (ou de dizaines de nanomètres). Ainsi en est-il, entre autres, de la longueur d'onde de la lumière visible (~400-800 nm), de l'extension des fonctions d'onde d'états électroniques délocalisés. Par conséquent, réduire la taille de matériaux jusqu'à quelques nanomètres ou quelques centaines de nanomètres permet de modifier et de contrôler de nombreuses propriétés. Les phases nanostructurées peuvent se comporter alors différemment à la fois de la phase massive et de la phase moléculaire.

Le terme nanomatériaux recouvre une grande diversité de phénomènes, et de matériaux. Il est impossible de citer exhaustivement tous les domaines concernés, depuis les particules à propriétés catalytiques jusqu'aux nanotubes de carbones, en passant par les particules luminescentes, l'électronique de spin ou encore les nanocomposites.

L'engouement pour les nanomatériaux s'explique aussi comme conséquence naturelle de la miniaturisation continue des dispositifs de certaines industries (microélectronique notamment). De manière complémentaire, l'élaboration de molécules toujours plus grosses et complexes aboutit à des particules nanométriques, de sorte que la matière à l'échelle du nanomètre peut être abordée aussi bien comme une réduction d'échelle de systèmes micrométriques ou comme une augmentation d'échelle de systèmes moléculaires[1]. La première approche est plus immédiatement exploitable. Cependant, la seconde approche, fidèle au rêve du scientifique démiurge, créant de nouveaux matériaux par une organisation contrôlée des briques élémentaires nanométriques parfaitement définies, semble à long terme, plus prometteuse.

Au cours de mon parcours en recherche, depuis le début de ma thèse en novembre 1996, j'ai eu l'opportunité de m'investir dans plusieurs domaines des nanomatériaux, selon l'une ou l'autre de ces deux approches. De formation ingénieur généraliste (École Centrale de Lyon), j'ai choisi de m'initier au métier de chercheur en effectuant une thèse de doctorat dans le domaine du confinement optique à l'échelle nanométrique. Plus particulièrement, ce travail concernait la réalisation et la caractérisation de microcavités optiques à base de semi-conducteurs organiques. Ce travail s'est déroulé sous la direction du professeur J. Joseph, dans le Laboratoire d'Électronique, d'Optique et de Microsystèmes, de l'École Centrale de Lyon, dans le cadre d'une bourse DRET-CNRS.

[1] La première approche est qualifiée de « top-down », la seconde de « bottom-up ».

À la fin de ma thèse, j'ai souhaité développer ma connaissance des semi-conducteurs organiques. En particulier, je voulais aborder d'autres aspects, notamment électronique, tout en mettant à profit les compétences acquises au cours de ma thèse dans le domaine de l'optique. Du 01/08/1999 au 30/08/2000, par contrat du Ministère de la Recherche de la Confédération Helvétique, j'ai occupé un poste de chercheur-enseignant à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne, dans l'équipe du professeur L. Zuppiroli. Il s'agit d'une équipe pluridisciplinaire, mêlant physiciens, chimistes et industriels, dont la compétence est reconnue dans le domaine des matériaux organiques semi-conducteurs. L'étude à laquelle je me suis consacré a visé à développer la compréhension et la modélisation des phénomènes d'injection et de transport des charges, et l'émission de lumière qui en résulte dans ces matériaux. La particularité de cette étude était qu'elle repose sur une description à l'échelle nanométrique, caractéristique des molécules constituant les dispositifs, pour rendre compte des propriétés macroscopiques de ces derniers.

Depuis mon intégration au LPMCN en qualité de Maître de Conférence (septembre 2000), mon activité de recherche au sein du groupe « agrégats et nanostructures» porte sur la physique des agrégats, d'une part de matériaux covalents et d'autre part de matériaux ioniques. La méthode originale de synthèse d'agrégats et de films nanostructurés (LECBD, Low Energy Cluster Beam Deposition Technique), développée par notre laboratoire en collaboration avec le Laboratoire de Spectroscopie Ionique et Moléculaire (LASIM) et l'Institut de Recherche sur la Catalyse (IRC) depuis plus de dix ans, offre de grandes potentialités pour l'étude des agrégats nanométriques covalents et ioniques. Elle permet d'atteindre des tailles suffisamment petites (quelques nanomètres de diamètre) pour produire des réarrangements de structures et ainsi, par exemple, synthétiser des matériaux cages covalents (type fullerènes). Les conditions de condensation du plasma d'agrégats, fortement hors équilibre thermodynamique (taux de trempe de l'ordre de 10^{10} K/s) nous permettent de sonder des phases exotiques de la matière. Enfin, cette méthode nous donne accès à la fabrication de composés de stoechiométrie contrôlée pour la plupart des classes de matériaux. En particulier, pour les systèmes d'oxydes ioniques, contrairement aux synthèses par chimie douce, nous pouvons contrôler le taux de dopage et choisir à volonté la nature du dopant luminescent à introduire en substitution dans la matrice oxyde. Il s'agit donc d'une technique d'une grande souplesse et qui permet, pour ma part, d'envisager l'étude des systèmes covalents et ioniques de manière originale. Les agrégats covalents sont essentiellement composés d'éléments semiconducteurs en phase massive (Si, C, Ge, alliages…). Ces matériaux, en raison de leur intérêt évident pour les applications électroniques et dans le mouvement général de la technologie visant à réduire systématiquement les dimensions des composants, sont étudiés à l'échelle nanométrique. À cette taille, ils offrent des modifications spectaculaires de leur propriétés électroniques (transition semi-conducteur/isolant), optiques (apparition de lumière dans Si et Ge qui ne luminescent pas à l'état massif) et structurelles (formation de structures cages). Il y a donc un intérêt tant fondamental qu'appliqué à s'intéresser à de tels matériaux à l'échelle nanométrique. L'étude des oxydes ioniques, que j'ai initiée plus récemment, est aussi stimulée par des intérêts fondamentaux et appliqués. Du point de vue des applications, les oxydes à grand gap font l'objet de recherches intenses en vue d'utilisation comme barrière isolante ultrafine dans les dispositifs électroniques. Ce sont aussi des matériaux généralement chimiquement réactifs et qui dans certains cas peuvent être des luminophores. D'un point de vue fondamental, le comportement de la liaison ionique à l'échelle nanométrique n'a été que peu étudié, principalement en raison de la grande réactivité chimique des matériaux ioniques. Le fait de disposer d'un environnement ultravide pour nos bancs d'expériences nous offre un grand avantage pour la compréhension de ces systèmes. De manière générale, notre approche vise en premier lieu à réaliser et étudier des nanoparticules de référence, parfaitement contrôlées et protégées. En second lieu, elle vise à organiser ces particules sur des substrats choisis pour former des matériaux et dispositifs nanostructurés à vocation optique ou électronique.

Les thématiques évoquées ci-dessus sont reprises dans ce mémoire de la manière suivante. Le chapitre I introduit brièvement les matériaux organiques semiconducteurs et les dispositifs électroluminescents qui les exploitent. Il présente aussi mes travaux de modélisation en vue de l'optimisation électronique de tels dispositifs. Nous y insistons sur la nécessité d'une description nanométrique, caractéristique des matériaux décrits, en vue d'une compréhension macroscopique.

Le chapitre II se concentre sur l'optimisation optique de ces dispositifs. Cet aspect est généralement complémentaire de l'optimisation électronique. Nous y traitons, de manière plus générale, de la modification de l'émission spontanée d'émetteurs à spectre large par des systèmes confinant la lumière selon une ou deux directions (microcavités) sur des dimensions nanométriques.

Le chapitre III synthétise mes activités dans le domaine des agrégats cages covalents. Deux classes complémentaires de matériaux cages sont évoquées au travers de la thématique du dopage. Plus particulièrement, nous illustrons l'intérêt du dopage pour des films issus du dépôt d'agrégats et pour des films de cristaux cages covalents (les clathrates). Ce chapitre marque un changement d'approche par rapport aux chapitres précédents. Contrairement aux études sur les matériaux organiques conjugués qui s'inscrivent dans une approche « top-down », les travaux des chapitres III et IV suivent une approche « bottom-up », partant d'agrégats nanométriques préformés comme briques de constructions de matériaux nanostructurés.

Le chapitre IV présente une nouvelle thématique que je développe au sein de notre groupe et qui porte sur les agrégats nanométriques d'oxydes iono-covalents. Nous présentons les premiers résultats concernant le comportement de la liaison ionique dans ces matériaux à très faible taille ainsi que ses effets sur la structure, les propriétés électroniques et optiques de ces nano-objets.

Le principal fil rouge que l'on trouvera dans ces pages est mon intérêt pour les effets fondamentaux de l'échelle nanométrique sur les propriétés structurales et optiques. C'est la raison pour laquelle mes travaux de post-doctorat (chapitre I) peuvent apparaître moins développés que mes travaux de thèse (chapitre II) ou que mes travaux récents (chapitres III et IV). Cette répartition est intentionnelle.

En me basant sur l'expérience acquise, tant durant ma thèse qu'au sein du LPMCN, ainsi que sur l'environnement local actif dans le domaine des nanosciences, j'envisage de développer mes activités de recherches à court et moyen terme vers les systèmes et applications pour la nanooptique, avec en particulier, l'élaboration de nano-sources lumineuses originales selon les deux axes précédemment mentionnés, à savoir les nano-agrégats covalents d'une part et d'oxydes iono-covalents d'autre part. Ceci fait l'objet du chapitre V.

Pour faciliter la lecture et préciser les travaux évoqués dans ce manuscrit, les articles les plus significatifs sont joints au mémoire.

Chapitre I :

Simulation de diodes électroluminescentes à base de matériaux organiques conjugués

I. Introduction

Depuis le milieu des années 1990, l'optoélectronique à base de matériaux organiques conjugués est en expansion rapide. Cette phase se poursuit encore aujourd'hui[2] selon trois axes majeurs : premièrement la synthèse de nouveaux matériaux, puis l'optimisation de l'injection, du transport et de la recombinaison des charges dans les dispositifs électroniques et finalement le contrôle et l'optimisation de l'émission de lumière. Plus particulièrement, dans le deuxième axe évoqué, un grand effort vise à améliorer l'architecture des systèmes électroluminescents, les OLEDs (organic light emitting devices). Les OLEDs les plus simples comportent une couche organique enserrée entre deux électrodes, l'une métallique, l'autre transparente (ITO, oxyde d'étain et indium). Cependant, pour améliorer l'injection et la recombinaison des charges dans la couche organique, il est devenu nécessaire de rajouter des couches intermédiaires, généralement organiques.

Devant la complexité croissante des dispositifs électroluminescents (structures multicouches, variétés de matériaux), le besoin de simuler les propriétés de telles structures est vite devenu impératif [1,2,3,4,5]. En effet, une étude expérimentale et exhaustive visant l'optimisation des propriétés n'est plus réaliste. Il s'agit alors de prédire numériquement les propriétés d'injection, de transport et de recombinaison des électrons et des trous afin de concevoir la meilleure architecture possible. Cela nécessite parallèlement une compréhension des propriétés fondamentales (mécanismes de transport électronique, de recombinaison, de franchissement d'interface) et une hiérarchisation des paramètres majeurs les gouvernant. Pour ces deux raisons, l'une fondamentale, l'autre appliquée, lors de mon séjour au laboratoire d'optoélectronique des matériaux moléculaires (École Polytechnique Fédérale de Lausanne), j'ai participé au développement d'un modèle numérique capable de simuler l'ensemble des propriétés d'un dispositif électroluminescent à partir des seules caractéristiques physiques des matériaux qui le composent, à savoir les niveaux d'énergie de l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) et de celle inoccupée de plus basse énergie (LUMO), la mobilité des porteurs et les niveaux de Fermi des électrodes. Cette méthode est particulièrement intéressante car elle vise à ne pas utiliser de paramètre ajustable puisqu'elle repose sur les grandeurs intrinsèques des matériaux. Contrairement à la plupart des modèles précédents, ce modèle ne repose pas sur les concepts des

[2] Le développement de cette discipline a été mis à l'honneur par l'attribution du prix Nobel de chimie 2000 à A.J. Heeger, A.G. McDiarmid, H. Shirakawa pour leur découverte des premiers matériaux organiques conjugués semiconducteurs ainsi que par la sortie des premiers dispositifs commerciaux utilisant cette technologie (écrans luminescents d'autoradio).

semiconducteurs inorganiques. Puisqu'il s'agit de films moléculaires nanostructurés, il faut tenir compte de la nature discrète des molécules qui constituent les films.

Ci-dessous, nous exposons la structure de notre modèle, en détaillant les schémas conceptuels retenus pour chaque type de phénomène. Puis, nous présentons quelques résultats à titre d'illustration des capacités et limites de cette approche. La description suivante reprend de manière succincte celle de l'article [6] joint à ce dossier. Au préalable, nous présentons de manière synthétique les classes de matériaux utilisés, à savoir les matériaux organiques conjugués.

II. Matériaux organiques à liaisons conjuguées

Le terme de liaisons conjuguées sous-entend la conjugaison de liaisons faibles π. Cette conjugaison apparaît dans des matériaux présentant des doubles liaisons carbonées réparties en alternance avec des simples liaisons carbonées. L'alternance de doubles et simples liaisons engendre une forte délocalisation des électrons engagés dans les liaisons π. Cette conjugaison abolit les barrières énergétiques entre sites et permet le transport des porteurs de charges. On explique ainsi le comportement semiconducteur de tels matériaux. Ce sont aussi les électrons des liaisons π qui sont responsables de la luminescence de ces matériaux. La luminescence de ces matériaux est le résultat de la recombinaison d'excitons de Frenkel singulets. La durée de vie de ces excitons étant courte, le spectre de luminescence est généralement large (plusieurs dizaines de nanomètres). La conjugaison des liaisons π se rencontre dans des molécules naturelles, généralement des pigments telles que la chlorophylle, les caroténoïdes ou encore le rétinal. Cependant, la recherche technologique s'est appuyée sur deux grandes classes de matériaux de synthèse, les polymères conducteurs d'une part, les matériaux moléculaires d'autre part. Le chef de file de la vaste classe des polymères conducteurs [7] est le poly(p-phénylène vinylène) (PPV) représenté sur la Figure 1. La synthèse de tels polymères est souvent délicate et leur dépôt se fait le plus souvent par voie humide (spin coating).

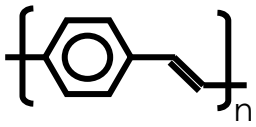


Figure 1 : motif de base du PPV

La seconde classe de matériaux conjugués est celle des petites molécules. Cette classe est complémentaire de celle des polymères car elle permet d'étudier les propriétés physiques fondamentales sur des entités bien définies. En outre, les petites molécules sont facile à mettre en œuvre : leur synthèse est souvent plus directe que celle des polymères et l'on peut en former des films minces par évaporation thermique. Parmi les matériaux moléculaires existants, nous nous sommes intéressés au tri (8-hydroxyquinolate) d'aluminium Alq_3 dont la structure est représentée sur la Figure 2. Ce choix répond aux impératifs posés par une étude de photoluminescence (PL) telle que celle développée dans le chapitre II. Il s'agit d'un matériau au rendement de luminescence élevé pour garantir la détection de signaux avec de petites quantités de matière. En second lieu, il ne se dégrade pas rapidement lorsqu'il est soumis à une excitation lumineuse intense. Les films minces obtenus par évaporation thermique de poudre d'Alq_3 sont amorphes, les molécules étant liées les unes aux autres par des forces de type Van der Waals [8,9]. L'écart entre le niveaux moléculaire occupé de plus haute énergie (HOMO) et celui inoccupé de plus basse énergie (LUMO) est de 2,7 eV, la valeur du niveau piège excitonique responsable de la luminescence étant évaluée à 2,3 eV [10,11].

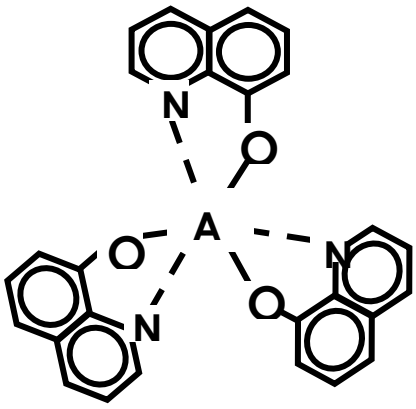


Figure 2 : structure d'Alq_3

La durée de vie de l'exciton dans ces matériaux est courte, ce qui conduit à un spectre généralement large). La Figure 3 montre le spectre de photoluminescence d'Alq_3. Le spectre est large, asymétrique et centré à 530 nm environ (2,34 eV).

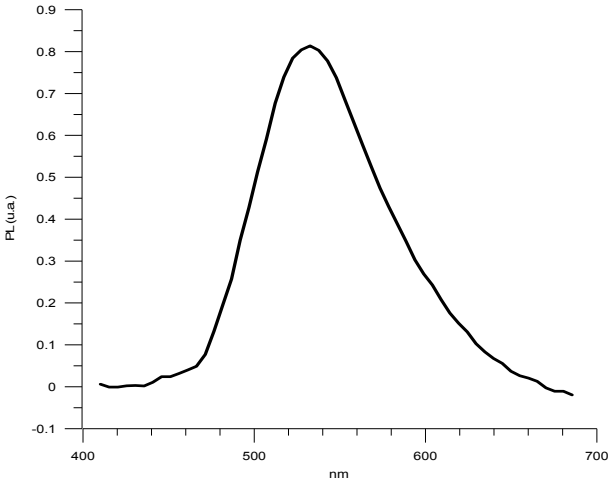


Figure 3 : spectre d'Alq_3 excité à 400 nm recueilli selon la normale

Comme nous l'avons mentionnée plus haut, ces matériaux sont déposés entre deux électrodes, l'une métallique, l'autre transparente, comme cela est schématisé sur la Figure 4. Des couches organiques peuvent être ajoutées pour faciliter l'injection des charges depuis les électrodes, ou augmenter la densité de charges localement dans le dispositif afin d'accroître l'efficacité de la recombinaison.

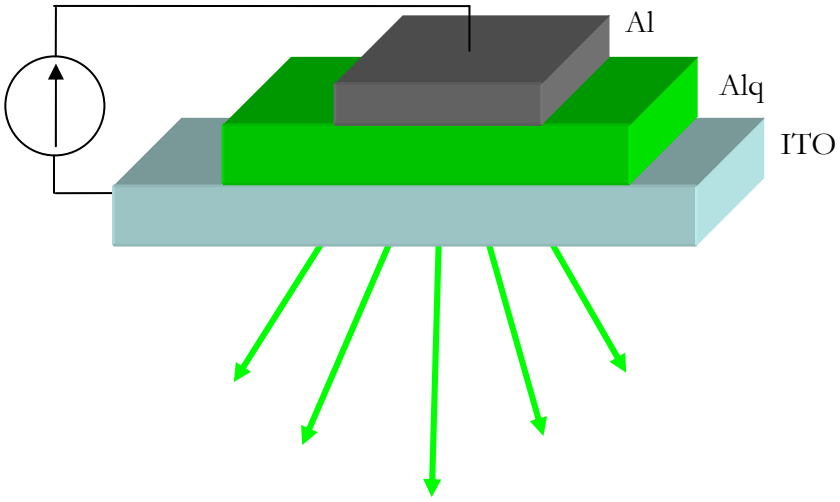


Figure 4 : schéma de principe d'une OLED

III. Modèle

Ce sont donc sur ces matériaux et de tels dispositifs qu'opère notre modèle. Afin de ne pas alourdir la description, l'homogénéité des matériaux est supposée parallèlement à la surface des électrodes d'injection. Cela conduit à un modèle unidimensionnel. Ce modèle est naturellement discrétisé dans l'espace, d'une part pour une raison évidente de calcul numérique, mais plus fondamentalement parce que l'hypothèse d'un continuum des niveaux énergétique au sein d'une couche n'est plus valide. En effet, comme nous l'avons mentionné, les films organiques sont des films moléculaires de type van der Waals. Les concepts des semiconducteurs inorganiques tels que le libre parcours moyen deviennent caducs. Il faut en contrepartie tenir compte du fait que les électrons restent piégés un certain temps sur les molécules organiques avant de sauter par saut thermiquement assisté vers leurs voisines (transport de type polaronique). Ainsi, chaque nœud du modèle représente physiquement une couche de molécule.

III.1. Interactions Coulombiennes

Les niveaux énergétiques à connaître sont les HOMO et LUMO des molécules au sein des films. Par suite de la discrétisation de nos films, chaque plan moléculaire peut contenir une quantité significative de charges et ainsi conduire à des interactions coulombiennes importantes vis-à-vis des autres plans moléculaires. Cela est particulièrement vrai pour les plans moléculaires les plus proches des électrodes ou ceux formant une interface entre deux films de niveaux énergétiques intrinsèques très différents (barrière d'énergie) [12]. En outre, il faut aussi tenir compte de la force image ressentie par chaque plan de charge ainsi créé de la part des électrodes métalliques.

III.2. Équations de transport

Les changements de la charge d'électrons et de trous sur chaque site moléculaire résulte de trois facteurs : l'injection depuis les électrodes, les sauts vers les sites voisins et enfin la recombinaison (radiative ou non). Dans notre modèle, l'injection se fait par effet tunnel. Cela correspond au cas des températures usuelles de fonctionnement (pas d'injection thermiquement assistée en raison de la grande différence d'énergie entre le niveau de Fermi des électrodes et les niveaux HOMO et LUMO des films). L'effet de la force image sur les niveaux moléculaires les plus proches de l'électrode métallique est pris en compte comme cela est représenté sur la Figure 5. Les niveaux proches de la surface métallique voient leur énergie baisser, ce qui en retour amène une quantité de charge importante et augmente le niveau énergétique.

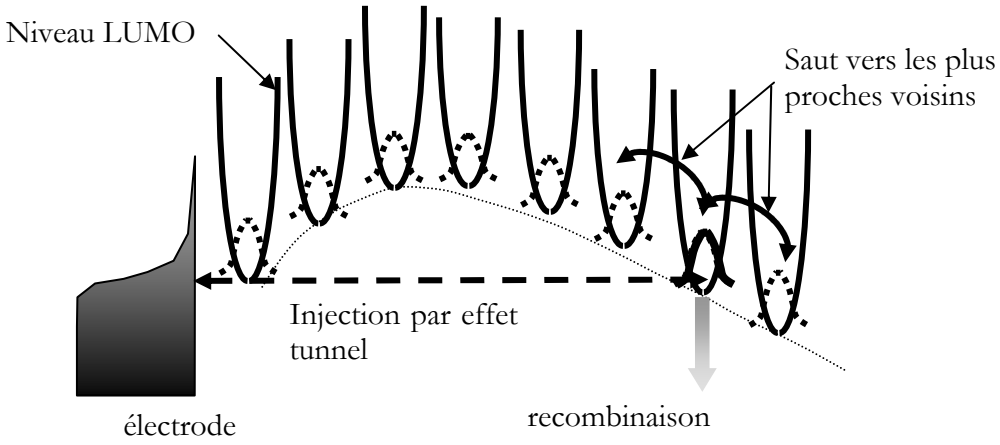


Figure 5 : schéma descriptif des phénomènes de transport des charges dans un matériau moléculaire

L'extension du saut des électrons et des trous est restreinte aux premiers voisins. S'agissant d'un transport assisté par phonons, cette hypothèse est parfaitement valide. La probabilité de saut est proportionnelle d'une part à l'exponentielle de la différence d'énergie entre deux sites voisins rapportée à l'énergie d'activation thermique, d'autre part à une fréquence de saut caractéristique du matériau considéré.

De manière générale, la recombinaison ne se produit que lorsque l'attraction entre électrons et trous est suffisante pour s'opposer au champ électrique de dérive ressenti par les charges et responsable du courant. Cela est pris en compte via la section efficace de capture électron-trou. En outre, la variation de charge à chaque site due à la recombinaison est proportionnelle au produit du courant d'un type de porteur et de la densité de charges opposées au même site. Cependant, seule la recombinaison radiative est intéressante pour ce type de dispositif et est accessible à la mesure. Une estimation précise du taux de recombinaison radiative n'est pas aisée.

Cependant, on peut raisonnablement compter que 25% des excitons donnent lieu à une recombinaison radiative (puisqu'en moyenne, un exciton singulet émetteur de lumière se forme pour trois excitons triplets non radiatifs).

Enfin, la plupart des dispositifs tirent bénéfice de l'empilement de plusieurs couches organiques [13]. Par conséquent, notre modèle doit être capable de rendre compte des interfaces entre deux matériaux organiques différents. Une telle interface, au même titre qu'une électrode, notamment par la large accumulation de charges à laquelle elle peut conduire et au fort gradient de champ associé, influence fortement l'ensemble de la structure. De manière analogue au cas des électrodes, le transport par effet tunnel au travers de l'interface devrait être considéré. Cependant, en raison d'une trop grande complexité d'implémentation dans notre code de calcul, nous avons écarté cette technique au profit du modèle plus simple du saut thermiquement assisté. Cela revient à traiter l'interface comme les autres sites au cœur des matériaux organiques à la différence majeure près qu'ici, les niveaux énergétiques peuvent présenter de fortes discontinuités (barrières énergétiques). La fréquence de saut associée ne peut être facilement connue. Dans ce cas, une moyenne entre les fréquences de saut des matériaux formant l'interface est un bon compromis. Le code numérique basé sur cette description vise à calculer, de manière auto-cohérente, la distribution de charges sur les molécules des matériaux et la position des niveaux d'énergie sur ces sites en supposant connus les niveaux énergétiques (HOMO et LUMO) et la loi de fréquences de saut (conductivité) pour chaque matériaux pur et isolé.

IV. Résultats

Pour démontrer l'efficacité du modèle, nous avons procédé par difficulté croissante. Nous avons d'abord considéré des dispositifs monocouches, n'émettant pas de lumière et ne possédant qu'un seul type de porteurs (électrons) [6]. En nous appuyant sur les données de la littérature [14] ou sur nos propres dispositifs, et en faisant varier systématiquement un paramètre (épaisseur de la couche, nature de l'électrode, nature du matériau organique), nous avons démontré la validité du modèle. À titre d'exemple, la Figure 6 montre les résultats de simulation de caractéristiques courant-tension de dispositifs élaborés par Campbell et Smith [14]. Il s'agit d'une couche d'Alq_3, d'épaisseur variable, entre deux électrodes de calcium. Cet exemple confirme que nous avons une bonne connaissance des paramètres intrinsèques de chaque matériau constituant le dispositif.

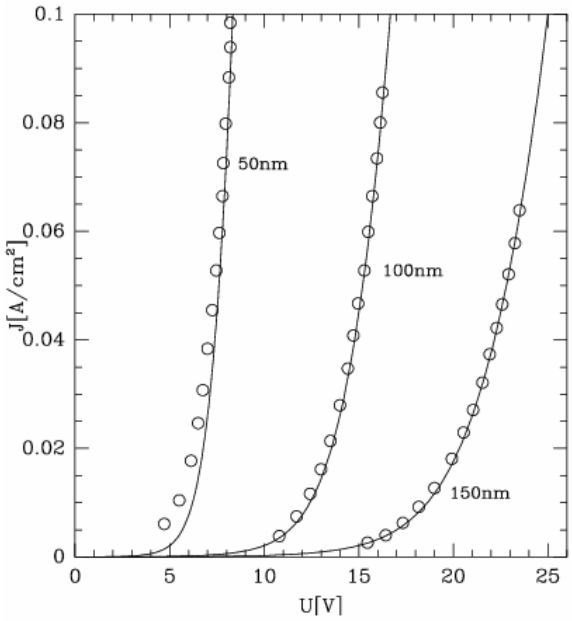


Figure 6 : simulation (o) de caractéristiques densité de courant en fonction de la tension de dispositifs $Ca/Alq_3/Ca$ élaborés par Smith et Campbell [14] (trait continu). L'épaisseur de la couche organique est inscrite sur la figure.

On peut alors se tourner vers des systèmes plus complexes. En premier lieu, nous nous sommes intéressés à expliquer l'accroissement de l'injection provoqué par l'intercalation de fines couches isolantes entre une électrode métallique et un matériau organique. La Figure 7 reproduit les mesures de densité de courant en fonction de la tension pour des diodes que nous avons

réalisées, dont les électrodes sont en aluminium, le matériau conducteur d'électron est Alq_3 (200 nm d'épaisseur) et la couche isolante intercalée LiF dont l'épaisseur est variable [15]. L'effet d'accroissement de l'injection est très net. Plusieurs ordres de grandeur de la densité de courant sont gagnés par la simple adjonction d'une couche de quelques nanomètres de fluorure de lithium (LiF). Pour simuler ces résultats, seuls deux paramètres sont laissés libres : la position de la première couche organique sur l'électrode (ce qui contrôle l'amplitude de la barrière tunnel) et la hauteur de la barrière énergétique d'injection entre l'aluminium et Alq_3. Les autres paramètres, tels que le niveau de Fermi de l'aluminium ou la mobilité des électrons ont été mesurés et ont pour valeur respectivement -3,7 eV et 5.10^{-6} $cm^2/V.s$.

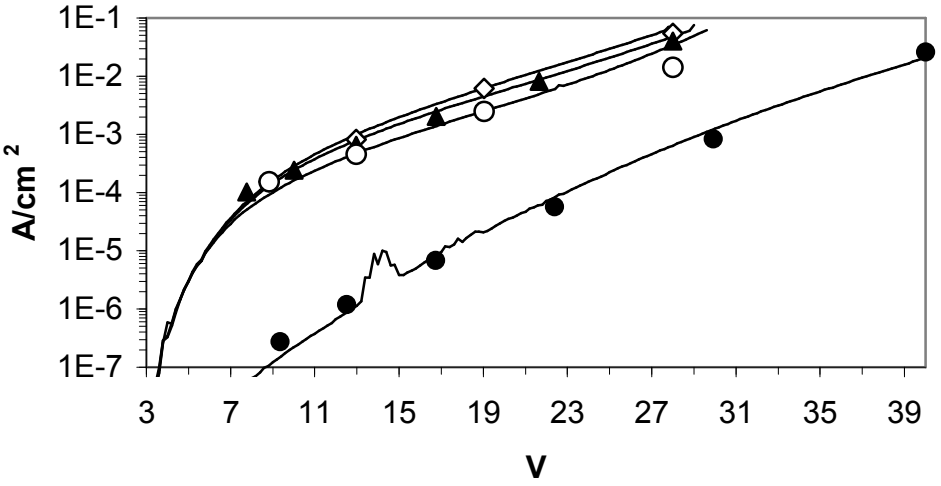


Figure 7 : simulation de caractéristiques densité de courant en fonction de la tension de dispositifs Al/LiF/Alq_3 (200nm)/Al pour des épaisseurs variables de LiF [15]. De bas en haut : dispositif sans LiF, avec 2 nm, avec 1,2 nm, avec 0,6 nm de LiF . Les résultats de simulation correspondants sont respectivement marqués par (●), (○), (▲) et (◇).

La simulation a montré que parmi les différents mécanismes possibles invoqués pour expliquer un tel effet d'injection (charge image diminuée par effet d'espaceur, effet dipolaire, réaction chimique d'alliage…), le mécanisme prépondérant est la réduction de la barrière d'injection (par effet dipolaire) de 0,7 à 0,32 eV lorsque l'épaisseur de la couche de LiF passe de 0 à 2 nm. En contrepartie, lorsque cette épaisseur grandit, la nature isolante de LiF devient non négligeable. Cela conduit à un optimum d'épaisseur autour de 0,5 à 1 nm d'épaisseur pour lequel l'effet isolant n'est pas trop fort et l'effet de réduction de barrière déjà important. Cet exemple illustre la capacité d'un tel modèle à étudier et expliquer de manière fondamentale des mécanismes d'importance pratique.

Nous avons poussé l'évaluation du modèle sur des structures plus complexes à bicouches organiques. La structure type des dispositifs que nous avons élaborés est exposée sur la Figure 8. Le dispositif est constitué d'une couche conductrice d'électrons, le $Zn(q\text{-}2\text{-}COOEt)_2$ [16], d'une couche conductrice de trous, le dérivé CN de bicarbazyl décrit dans la référence [17], et de deux électrodes d'aluminium et d'oxyde d'étain et d'indium (ITO). L'épaisseur de la couche conductrice d'électrons était variable. Les caractéristiques densité de courant/tension et efficacité quantique externe de luminescence ont été simulées. Les données concernant les matériaux individuels ainsi que les caractéristiques expérimentales du dispositif complet ont fourni des contraintes suffisamment fortes sur les quelques paramètres libres de la simulation (mobilité des porteurs minoritaires dans chaque couche, distance entre électrodes et premiers sites moléculaires, pré-facteurs des courants tunnel depuis les électrodes et fréquence de saut à l'interface organique).

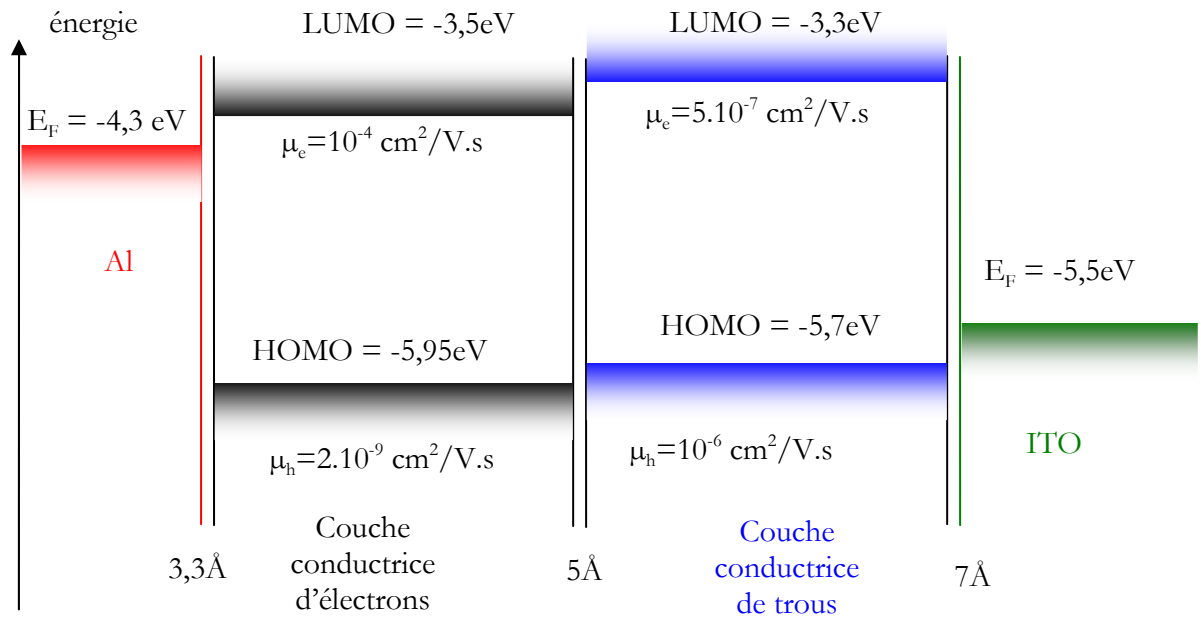


Figure 8 : structure du dispositif test bicouche. Les valeurs des paramètres utilisés sont inscrites sur le schéma. Seuls les paramètres afférant aux diverses interfaces (épaisseur, fréquence de saut et fréquence tunnel) ont été laissés libres dans la simulation.

Les résultats de la simulation des courbes densité de courant/tension sont donnés sur la Figure 9. Le bon accord entre expérience et simulation justifie la validité de l'analyse microscopique. La Figure 10 montre, quant à elle, la distribution des charges au sein de la structure ainsi que celle de la recombinaison. Une telle analyse est précieuse car elle illustre l'importance de la charge d'espace formée par les barrières d'énergie à l'interface entre les deux couches organiques. Dans l'exemple présent, cette interface contrôle l'essentiel du comportement du dispositif. La densité de charge d'électrons et de trous est surtout forte à cette interface. Par conséquent, le transport du courant ainsi que la recombinaison et donc l'émission lumineuse dépendent de la facilité pour les charges à franchir cette interface. D'un point de vue tant fondamental qu'appliqué, l'effort de contrôle doit donc porter sur la maîtrise des paramètres d'interface.

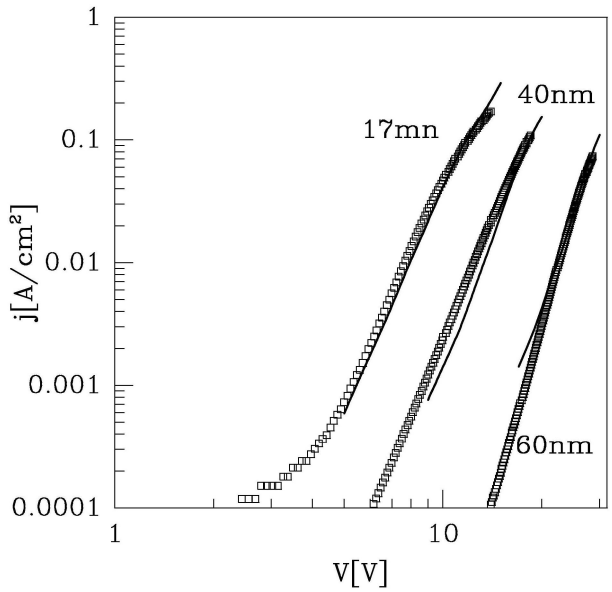


Figure 9 : simulation des courbes J-V pour le dispositif bicouche test. Le bon accord entre simulation et expérience permet de fonder l'analyse microscope théorique du système. L' épaisseur de la couche conductrice d'électrons est indiquée pour chaque courbe.

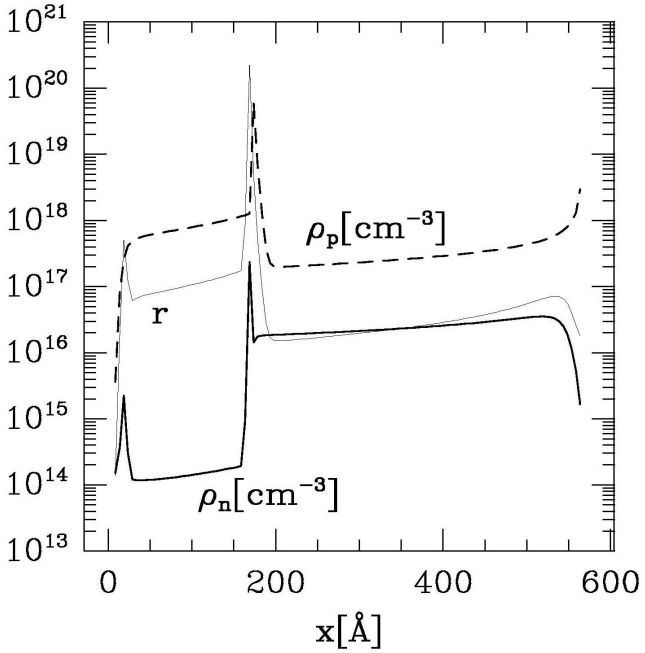


Figure 10 : distribution des électrons et des trous dans le dispositif. La courbe repérée par r illustre la dépendance du taux de recombinaison en fonction de la position. La densité de trous est figurée par un trait en pointillé, celle des électrons par un trait continu gras. Le taux de recombinaison est lui figuré par un trait continu fin.

V. Conclusions

Ce modèle, dont l'ambition était de simuler des composants à base de matériaux organiques conjugués réels, donc complexes, à partir des seules grandeurs intrinsèques des matériaux utilisés a été l'un des premiers du genre. Simuler des architectures complexes avec un minimum de paramètres libres est un défi de taille. Il ressort de cette étude que cela est néanmoins possible et présente un double avantage : d'un point de vue fondamental, notre connaissance des films moléculaires, pour lesquels les concepts les plus usuels (libre parcours moyen, bande d'énergie…) deviennent caducs, progresse. Le phénomène majeur qui bouleverse notre représentation est que la taille caractéristique des molécules constitutives des films est de l'ordre du nanomètre. Il s'agit donc de films nanostructurés. La discrétisation qui en découle impose des bouleversements majeurs ; ainsi en est-il des mécanismes d'injection, d'accumulation et de recombinaison de charges, comme nous l'avons montré. À son tour, cette compréhension permet l'optimisation et la conception de dispositifs plus performants. Néanmoins, ce type de modèle présente des limitations. Principalement, il est très dépendant des paramètres utilisés pour caractériser les matériaux présents. Ainsi, d'un laboratoire à l'autre, les valeurs de HOMO et LUMO par exemple, mais plus encore celles des mobilités, peuvent varier en raison d'impuretés dans les films et par suite fausser toute prédiction. Deux solutions sont alors envisageables. La première consiste à utiliser des valeurs ou des lois moyennes (distribution gaussienne de mobilité) [18]. La seconde, plus récente, consiste à affiner la description des matériaux en ne se limitant plus à une approche unidimensionnelle mais en passant à une approche tridimensionnelle (algorithme type Monte Carlo). On gagne alors en précision ce que l'on perd en simplicité et souplesse de calcul.

De manière plus générale, cette étude, bien que n'étant plus dans mes axes directs de recherche, est illustrative à plus d'un titre. Tout d'abord, elle montre le potentiel d'une démarche partant des briques élémentaires vers les propriétés de l'ensemble. Ensuite, elle illustre une démarche qui me semble importante et que l'on retrouve dans mes travaux ultérieurs, à savoir reposer autant que possible toute expérience concrète sur des « expériences numériques ». La réciproque est tout aussi importante pour construire un modèle avec des paramètres réalistes. Cette démarche conforte généralement les analyses et devient indispensable pour gagner en compréhension intime des phénomènes à l'échelle nanométrique (cf. chapitre III).

Chapitre II :

Émission spontanée de molécules organiques en cavité

I. Introduction et contexte

Malgré l'amélioration des dispositifs OLED d'un point de vue purement électronique, l'amélioration de l'émission lumineuse reste limitée, en particulier pour répondre aux exigences drastiques d'applications commerciales (brillance élevée pendant un grand nombre d'heures). Une solution consiste à ajouter une structure agissant directement sur le champ électromagnétique dans l'OLED. Cet axe a été celui de mes travaux de thèse [19]. La modification de l'émission spontanée de lumière est obtenue par l'utilisation de structures à miroirs, dites microcavités, confinant le rayonnement lumineux selon une ou plusieurs dimensions. Leur utilisation a été envisagée notamment pour la réalisation de pixels d'écrans plats [20,21]. Les microcavités servent alors de filtre en longueur d'onde, sélectionnant les trois couleurs, bleu, vert et rouge dans le large spectre d'émetteurs organiques. Elles peuvent aussi servir à augmenter l'intensité lumineuse selon certaines directions [19,22], ce qui peut être un atout pour l'étude de films très minces avec peu de matière émettrice. Enfin les cavités sont essentielles pour la réalisation de lasers [23,24,25]. Il s'agit dans ce dernier cas de confiner les photons près de la couche émettrice pour augmenter l'amplification laser.

L'émission d'un rayonnement résulte du couplage d'un émetteur avec le champ électromagnétique (photonique) existant à son emplacement [26]. Pour les structures qui ne confinent pas la lumière, ou qui la confinent dans un volume de grandes dimensions devant la longueur d'onde, la théorie classique de l'émission spontanée dans le vide est parfaitement adaptée. En revanche, pour les systèmes confinant la lumière dans un volume dont les dimensions sont de l'ordre de la longueur d'onde, des modifications de champ, et donc du rayonnement, deviennent perceptibles. Purcell, en 1946, a démontré que le taux d'émission spontanée d'un émetteur pouvait être modifié par un résonateur [27]. Casimir et Polder, dans les mêmes années [28], ont montré que la présence de miroirs modifiait les fluctuations du champ du vide. Depuis, l'étude de systèmes à confinement lumineux s'est abondamment développée vers des structures confinant la lumière d'un émetteur quasi-monochromatique selon une direction (microcavités [29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38]) ou plusieurs directions (microdisques [39, 40, 41] et cristaux photoniques [42, 43, 44, 45]).

Dans ce contexte, le but de cette étude était d'étudier et de quantifier de manière fondamentale les effets du confinement optique sur un émetteur à spectre large tel que les matériaux organiques conjugués. C'est ce que nous nous proposons d'exposer dans ce chapitre. Nous rapportons, dans un premier temps, nos résultats concernant la modification de l'émission spontanée de ces matériaux par une microcavité planaire (confinant le rayonnement selon une direction) puis, dans un second temps, par une microcavité cylindrique à section rectangulaire (confinant le rayonnement selon deux dimensions). Les études suivantes ont été réalisées par photoluminescence, et non électroluminescence. Ce choix présente l'avantage de se concentrer sur les modifications purement optiques tout en s'affranchissant de difficultés supplémentaires posées par la réalisation de dispositifs à excitation électrique. Les résultats évoqués ci-dessous se retrouvent en partie dans l'article [22] joint à ce dossier.

II. Résultats

Dans le cas d'un dipôle émetteur dans une cavité, on distingue deux régimes selon que l'émetteur est en couplage fort ou en couplage faible avec le champ. Cette distinction est fondée sur la comparaison du temps de vie de l'émetteur dans son état excité dans le vide, τ_d, et le temps de vie du photon dans la cavité, τ_c. Ce dernier est fonction de la largeur de la cavité et de la réflectivité des miroirs. S'ils sont parfaitement réfléchissants, le photon ne quitte jamais la cavité. On justifie ainsi l'utilité d'une cavité pour contrôler via ce paramètre la luminescence d'un dipôle.

- Si $\tau_d < \tau_c$, le couplage est dit fort. Dans ce cas, la cavité retient le photon créé par l'émetteur suffisamment longtemps pour qu'il soit réabsorbé par le dipôle. Il se forme alors une quasi particule constituée par l'émetteur couplé au photon, appelé polariton [46, 47]. Ce cas de figure nécessite un formalisme particulier.
- Si $\tau_d > \tau_c$, le couplage est dit faible. L'émetteur et le photon peuvent être considérés indépendamment l'un de l'autre et leur interaction peut être décrite par la théorie des perturbations limitée au premier ordre. L'émission d'un photon est ici un phénomène irréversible.

Dans la suite, nous allons nous intéresser au taux d'émission spontanée d'un dipôle (atomique, moléculaire…) à deux états, dans une cavité, en régime de couplage faible avec le champ photonique. Dans le cas le plus simple où le spectre d'un émetteur à deux niveaux est plus fin que celui de la cavité, la probabilité de transition entre l'état initial $|E_i,0\rangle$ (sans photon dans la cavité) et l'état final $|E_0,1\rangle$ (après émission d'un photon), i.e. le taux d'émission spontanée, est donnée par la « règle d'or de Fermi » :

$$\boxed{\gamma = \frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar^2}\left|\langle E_0,1|\vec{d}.\vec{E}(x)|E_i,0\rangle\right|^2 \rho(\omega)}$$

Où $\vec{\mathbf{d}}$ est l'opérateur moment dipolaire de l'émetteur et E(x) le champ à l'emplacement du dipôle. Dans le cas d'un émetteur à spectre plus large que celui de la cavité, on généralise cette relation en l'intégrant sur l'ensemble du spectre de l'émetteur. Cette équation montre que deux grandeurs jouent un rôle sur le taux d'émission spontanée : le champ E et sa densité de modes $\rho(\omega)$. C'est l'influence de ces deux paramètres que nous avons évaluée et que nous présentons ci-dessous.

II.1 Microcavités planaires

Il s'est agi dans un premier temps de caractériser optiquement le matériau retenu Alq_3. Plus particulièrement, puisque ce matériau devait être inséré dans des cavités, il était important de déterminer ses indices optiques réels et imaginaires afin de contrôler l'épaisseur optique des films minces insérés. Pour cela, nous avons eu recours à l'ellipsométrie spectroscopique. Nous avons obtenu pour la première fois les indices optiques d'Alq_3 et nous avons montré qu'ils sont modélisables selon un formalisme d'oscillateur à deux niveaux (modèle de Forouhi et Bloomer [48]). Forts de ces résultats, nous nous sommes attelés à la fabrication de microcavités planaires confinant la lumière selon une dimension.

II.1.1 Influence du champ

Quatre microcavités planaires ont été réalisées (cf. Figure 11). Toutes sont formées de deux miroirs de Bragg diélectriques. Ceux-ci sont constitués de couches quart-d'onde TiO_2/SiO_2 alternées (quatre couches de TiO_2 et cinq de SiO_2). Les miroirs ont été déposés sur un substrat de silicium par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Cette technique, avec

ses espèces réactives peu énergétiques, permet le dépôt de couches minces diélectriques sans dégradation de la couche organique (évaporée thermiquement sur le premier miroir) lors du dépôt du second miroir de Bragg. Les gaz précurseurs de SiO_2 et TiO_2 étaient respectivement le tetraethoxysilane ($Si\text{-}(OC_2H_5)_4$) et l'isopropoxyde de titane ($Ti(O\text{-}i\text{-}C_3H_7)_4$). L'épaisseur des couches déposées, paramètre critique pour la qualité du miroir, était contrôlée in situ par une mesure d'ellipsométrie spectroscopique. Chaque microcavité contenait une couche émettrice de 20 nm d'Alq_3 de position variable entre les miroirs de Bragg. L'épaisseur des cavités était maintenue identique par une couche de remplissage de silice. Ces structures ont été dans un premier temps caractérisées optiquement par spectroréflectométrie.

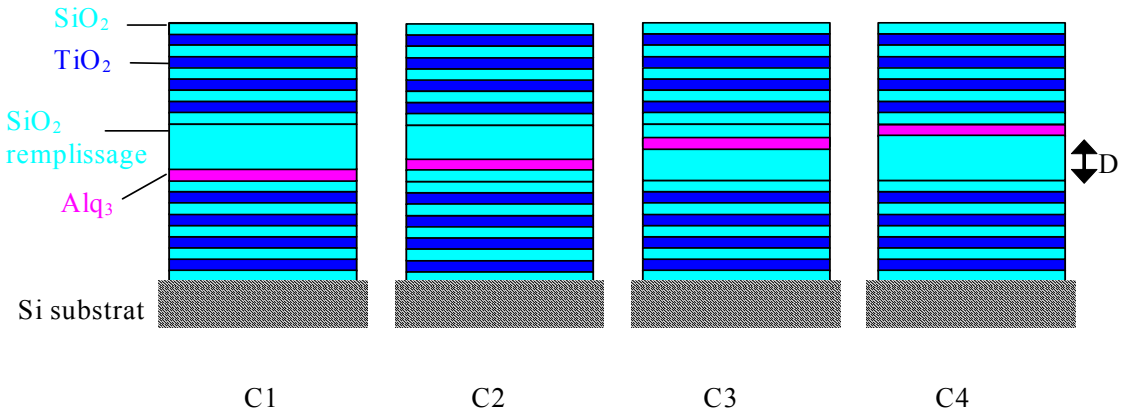


Figure 11 : Structure des quatre microcavités à miroirs de Bragg TiO_2/SiO_2.

La Figure 12 montre le spectre de réflexion d'un miroir de Bragg (à gauche) ainsi que le spectre de réflexion d'une cavité complète (à droite).

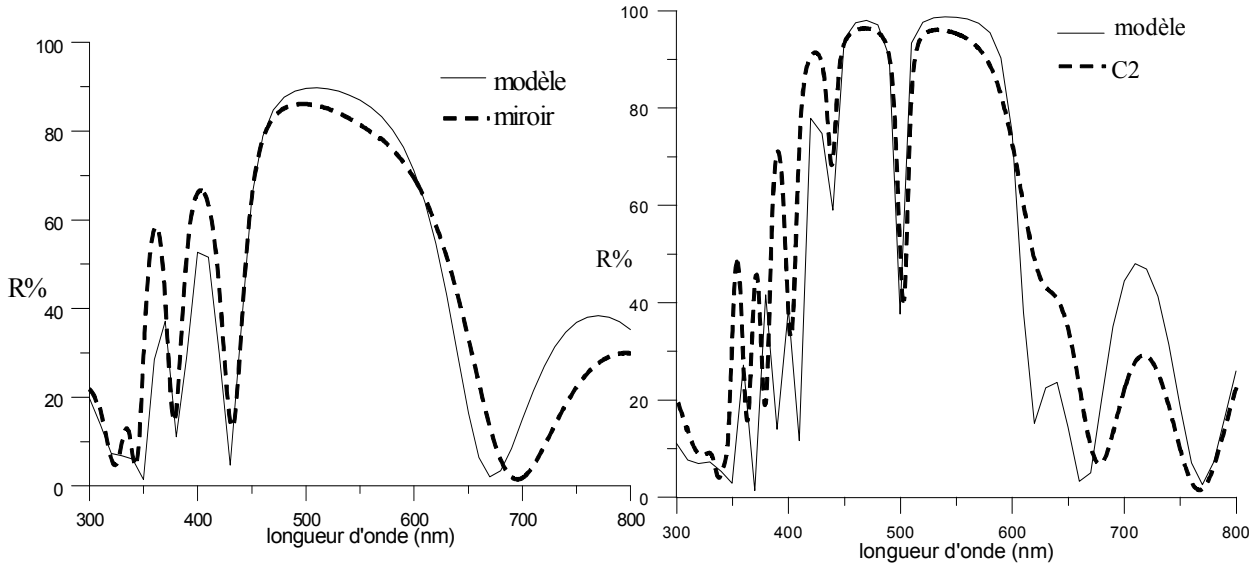


Figure 12 : à gauche : spectre de réflexion du miroir arrière de la cavité notée C2, mesuré (trait pointillé) et calculé (trait plein) ; à droite : spectre de réflexion de la cavité à miroirs de Bragg C2, mesuré (trait pointillé) et calculé (trait plein)

Les courbes pointillées sont le résultat d'une simulation basée sur la théorie des milieux stratifiés [49,50]. Les miroirs formants les cavités présentent des coefficients de réflexion de 85% à leur longueur d'onde de centrage (525 nm, proche de la longueur d'onde d'émission maximale d'Alq_3) avec une largeur à mi-hauteur de 200 nm. Le spectre de la cavité présente, quant à lui, un minimum de réflexion à 515 nm avec une largeur à mi-hauteur de 13 nm. L'accord entre les

résultats expérimentaux et la simulation est satisfaisant, confirmant le bon contrôle de l'épaisseur de chaque couche déposée. Chaque cavité peut être modélisée par une cavité idéale équivalente qui serait formée de miroirs de même coefficient de réflexion mais à la surface desquels le champ électrique s'annule. En tenant compte de l'épaisseur optique de la couche émettrice d'Alq_3, de la couche de silice de remplissage et de la pénétration de l'onde électrique dans les miroirs, l'épaisseur de la cavité idéale équivalente est $4\lambda/2$ où λ est la longueur d'onde du minimum de réflexion. Il est alors possible de représenter, comme cela est fait sur la Figure 13, les diverses positions de la couche émettrice en fonction du champ électrique de longueur d'onde λ dans la cavité idéale associée.

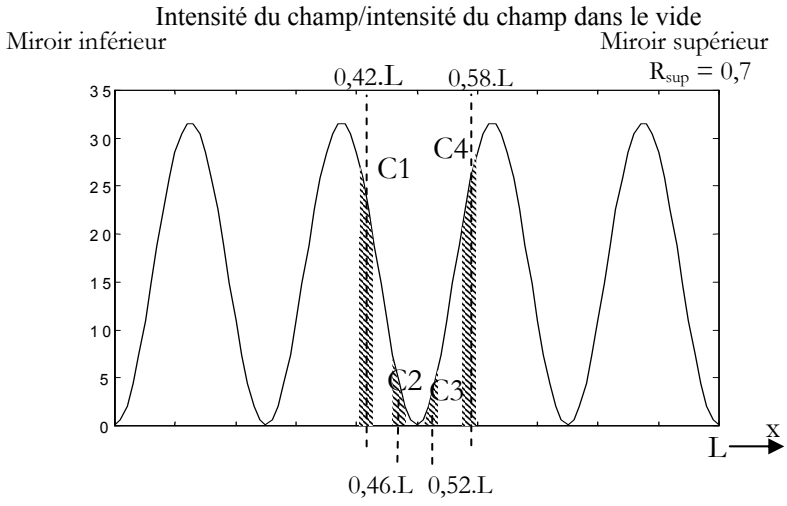


Figure 13 : position des quatre couches d'Alq_3 dans le champ électrique de la cavité idéale équivalente.

On prévoit d'après ce schéma une modification importante de l'émission selon que la couche émettrice est proche d'un ventre de champ ou proche d'un nœud de champ électrique. Cela a été confirmé par les mesures de photoluminescence. La Figure 14, à gauche, montre les spectres de photoluminescence selon la direction normale aux cavités. Le spectre d'une couche de référence d'Alq_3 de même épaisseur a été ajouté pour comparaison et agrandi dix fois.

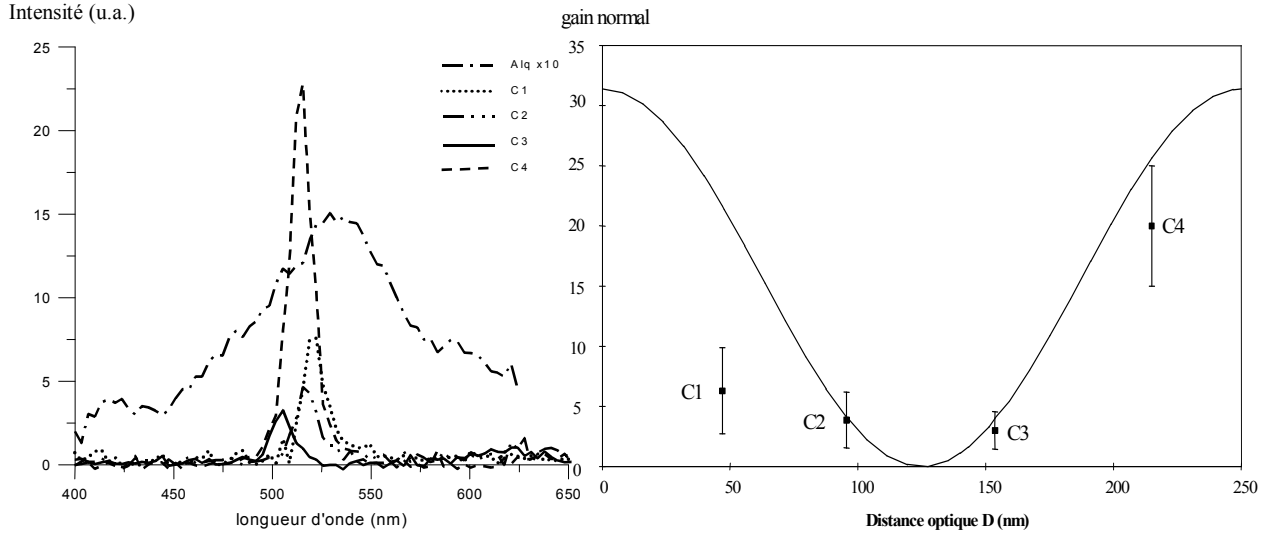


Figure 14 à gauche : spectres des cavités et de la couche de référence (x 10), selon la normale ; à droite : gain d'émission spontanée à 515 nm selon la normale en fonction de la position D de la couche organique, repérée depuis la surface du miroir inférieur

Sur la Figure 14 à droite, nous avons représenté le gain d'émission spontanée mesuré à 515 nm selon la direction normale aux cavités en fonction de la position de la couche émettrice. Il apparaît nettement que la position de la couche émettrice influe fortement sur l'émission [22]. On peut ainsi inhiber complètement le rayonnement si la couche est sur un nœud de champ ou au contraire l'exalter si la couche est sur un ventre de champ, comme ici pour la cavité C4 pour laquelle le rayonnement est plus de vingt fois plus intense. Cela est explicable par le modèle simple de la cavité idéale équivalente. Considérons une cavité idéale formée de miroirs plans, infinis, parallèles, séparés de la distance L, sans pertes et de coefficients de réflexion R_1 et R_2 dans laquelle se propage un champ électrique de vecteur d'onde k. Un calcul interférométrique classique conduit à la valeur de l'intensité du champ électrique polarisé s ou p, dans le plan des miroirs (x) ou perpendiculaire aux miroirs (p) en fonction de l'angle θ de propagation de l'onde par rapport au plan des miroirs et à la position z_0 :

$$\left|\vec{E}^s(z_0,\theta)\right|^2 = |E_0|^2 \mathcal{A}\left[1+R_1-2\sqrt{R_1}\cos(2kz_0\cos\theta)\right]$$

$$\left|\vec{E}_x^p(z_0,\theta)\right|^2 = |E_0|^2 \mathcal{A}\left[1+R_1-2\sqrt{R_1}\cos(2kz_0\cos\theta)\right]\cos^2\theta$$

$$\left|\vec{E}_z^p(z_0,\theta)\right|^2 = |E_0|^2 \mathcal{A}\left[1+R_1+2\sqrt{R_1}\cos(2kz_0\cos\theta)\right]\sin^2\theta$$

Où : $\mathcal{A} = \dfrac{1-R_2}{\left(1-\sqrt{R_1R_2}\right)^2 + 4\sqrt{R_1R_2}\sin^2(kL\cos\theta)}$ est la fonction d'Airy.

Le calcul basé sur ce modèle interférométrique est représenté sur la Figure 14. En bon accord avec les mesures, il confirme que le rayonnement monochromatique directionnel d'une couche mince émettrice peut être contrôlé de manière précise. Ce contrôle sera d'autant plus efficace que la couche émettrice sera mince (ici épaisseur ≅ $\lambda_{résonance}/15$). Une fois la couche placée sur un ventre de champ, le facteur de gain maximum ne dépend que du coefficient de réflexion des miroirs. À position de couche émettrice donnée, le calcul interférométrique donne aussi la variation angulaire d'un rayon monochromatique. La Figure 15 illustre cette dépendance pour des rayonnements à 515 nm et 500 nm.

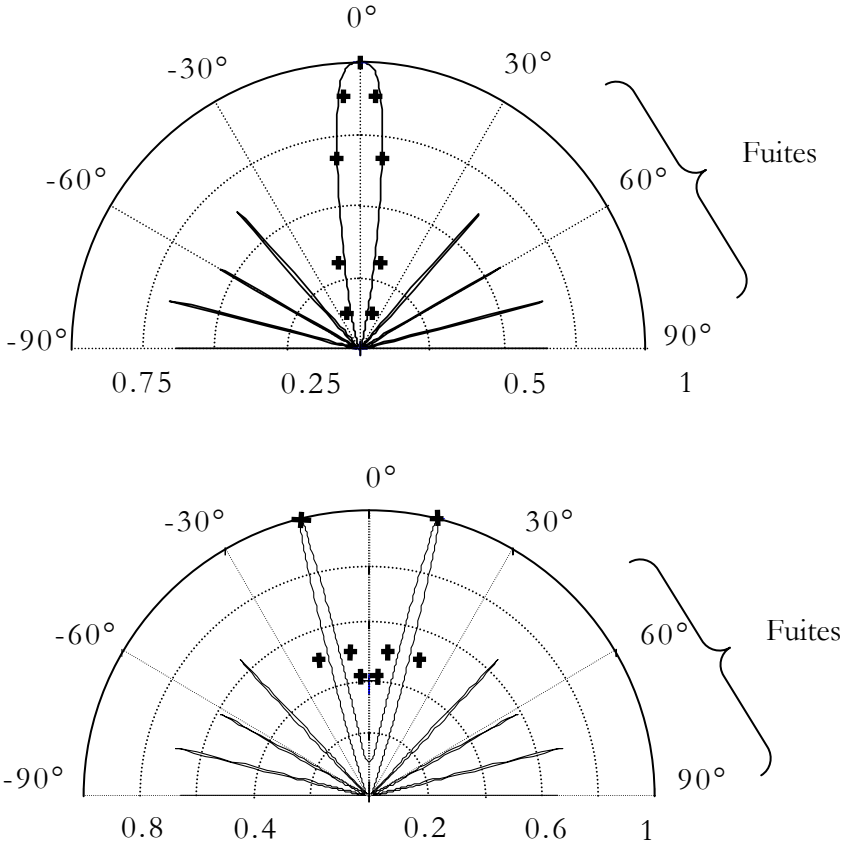


Figure 15 : diagramme angulaire pour les émissions à 515 nm (haut) et 500 nm (bas). Les mesures sont représentées par les symboles +, les valeurs calculées sont en trait plein

On vérifie que les émissions monochromatiques sont concentrées dans des lobes. L'angle d'ouverture de ces lobes de révolution est lié à la longueur d'onde résonnante par une loi cosinusoïdale. Ici aussi, les mesures et les valeurs du calcul sont en très bon accord. En particulier, le modèle de la cavité idéale rend bien compte de l'évasement des lobes. Ceux-ci sont d'autant plus étroits que les miroirs sont réfléchissants. Cependant, nos mesures ne sondent que le lobe principal, rayonnant au travers des miroirs. Au-delà de 40° (dans la cavité), le coefficient de réflexion des miroirs de Bragg chute à une valeur inférieure à 50%. Une grande partie des ondes peut les traverser. Le modèle de la cavité idéale ne s'applique donc plus. Les modes représentés à des angles supérieurs à 40° sur la Figure 15 n'existent pas. Pour autant, les ondes se propageant à des angles supérieurs à 40° ne sont pas rayonnées dans l'espace supérieur. Elles sont, en effet, totalement réfléchies à l'interface miroir supérieur/air. Elles aboutissent ensuite à l'interface miroir inférieur/silicium, où elles ne sont pas totalement réfléchies. Elles ne sont donc pas guidées dans la structure, mais finissent par être absorbées par le substrat. Elles représentent des pertes par fuite dans le substrat.

II.1.2 Influence de la densité de modes

Pour compléter ce raisonnement unidirectionnel, il faut revenir à l'émission spontanée totale (dans tout l'espace et pour toutes les longueurs d'onde du spectre). Cela peut se faire expérimentalement par l'utilisation d'une sphère intégratrice, ou numériquement, par le calcul. Ne disposant pas de sphère intégratrice, nous avons calculé la modification de la densité de modes pour nos structures. Le comptage de modes consiste à compter, dans l'espace réciproque, le nombre d'états du champ résultant de l'intersection d'une calotte sphérique comprise entre les sphères de rayon k et k+dk avec les états (volume, surface ou ligne) permis par la quantification. Une telle intersection est représentée sur la Figure 16 pour une cavité planaire contenant un dipôle orienté perpendiculairement aux miroirs.

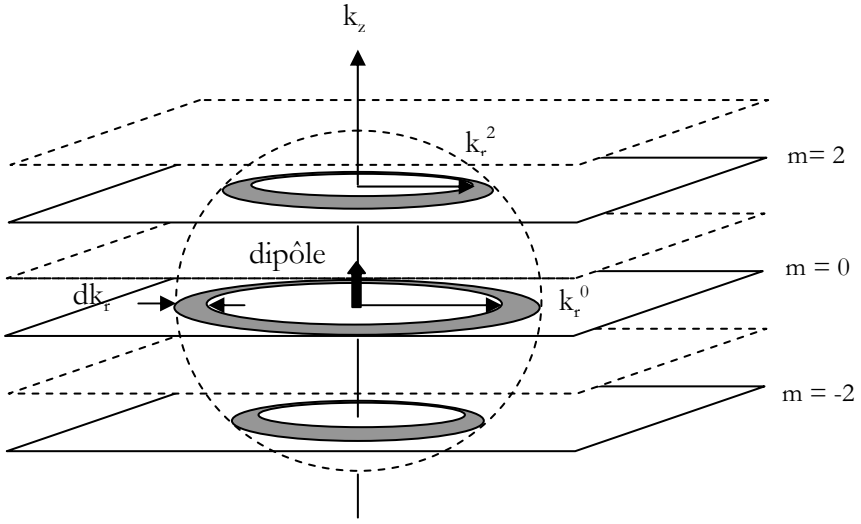


Figure 16 : espace des k pour un dipôle orienté selon z, placé au milieu d'une cavité de largeur L ; le dipôle ne se couple qu'avec des modes pairs

En considérant une distribution angulaire isotrope des dipôles dans la cavité et en tenant compte des coefficients de réflexion des miroirs de nos cavités (~ 0,8), on obtient le facteur de modification de la densité d'état. Ce facteur est le rapport de la densité de modes du champ dans la cavité par rapport à la densité de modes dans le vide. Son évolution en fonction de la longueur d'onde est représentée sur la Figure 17 sur la gamme du spectre d'Alq_3. Pour ce calcul, les dipôles sont placés au centre de la cavité. La densité de mode pour une cavité de même largeur, mais de miroirs parfaitement réfléchissants est aussi dessinée à titre de comparaison en trait plein.

On vérifie, qu'à longueur d'onde fixée, la modification de la densité de modes reste faible dans l'absolu. Si, de surcroît, l'on considère l'ensemble du spectre, les variations de la densité de modes ne sont pas plus importantes. Il faut en effet comparer les aires sous la courbe du facteur de modification de la densité d'état par rapport à la courbe constante égale à un en comptant positivement l'aire lorsque qu'elle est supérieure à cette courbe constante (aire hachurée bleue) et négativement dans le cas contraire (aire hachurée rouge). Ces deux aires se compensant approximativement, il n'y a pas d'effet d'exaltation globale du taux d'émission spontanée à attendre.

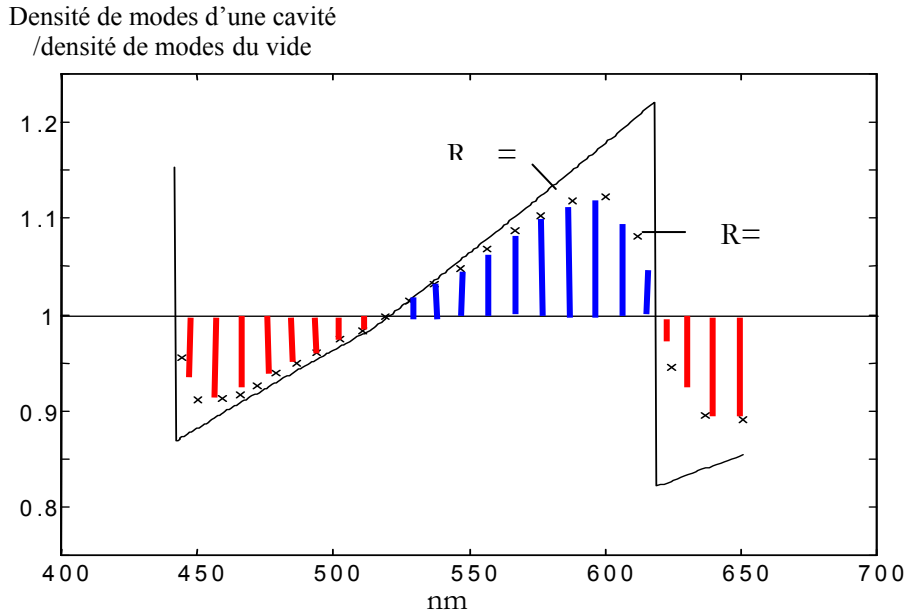


Figure 17 : densité de modes pour les cavités réalisées et pour la gamme de longueurs d'onde correspondant au spectre d'Alq_3. Les dipôles de la couche organique sont supposés orientés de manière isotrope et sont placés au milieu de la cavité dont les miroirs sont de réflectivité moyenne R = 0,8 (x), ou R = 1 (trait plein)

Hunt et al. [51] ont mesuré l'intensité rayonnée par une couche d'erbium située dans des cavités diélectriques Si/SiO_2, de forts coefficients de réflexion (≅ 0,99), résonantes à 1550 nm ± 100. La largeur des cavités était égale à la longueur d'onde de résonance. Les spectres des cavités étaient plus étroits que celui de l'erbium. Dans ce cas de figure, des variations de l'intensité totale rayonnée de l'ordre de 10% au maximum ont été rapportées. Leurs mesures corroborent donc le fait que les modifications de la densité de modes par une microcavité planaire sont minimes et n'engendrent pas d'effet visible sur le taux d'émission spontanée total d'une couche émettrice à spectre large. C'est le cas pour nos structures, pour lesquelles les augmentations d'intensité observées selon la normale se font sans modifier l'intensité totale. Cet accroissement d'intensité résulte donc principalement de la concentration des émissions monochromatiques sur des directions privilégiées. Cela est mis en évidence par l'analyse angulaire du diagramme d'émission.

II.2 Microcavités cylindriques à section rectangulaire

Les microcavités planaires sont des systèmes efficaces pour modifier et optimiser le rayonnement de composants luminescents à base de matériaux organiques conjugués. Initialement, leur utilisation s'est faite avec des diodes organiques usuelles, i.e. à empilement de couches. Plus récemment, d'autres systèmes, confinant la lumière selon plusieurs directions, sont apparus. S'inspirant de travaux réalisés avec des matériaux inorganiques [52,53,54,55], Berggren et al. ont fabriqué des réseaux de micro-piliers d'Alq_3 dopé avec un colorant laser, formant des cristaux photoniques [56, 57]. Exploitant les propriétés propres des matériaux organiques (facilité

de dépôt, plasticité…), cette équipe a réalisé des lasers avec réseaux de diffraction confinant la lumière latéralement[3] [58].

Parallèlement au développement des systèmes photoluminescents confinés selon plusieurs dimensions, des composants électroluminescents ne reposant plus sur l'architecture verticale usuelle ont été fabriqués [59]. Parmi ceux-ci, Nunzi et al. [60,61] ont réalisé des canaux à base de matériaux organiques conjugués dopés avec des colorants laser, enserrés entre deux électrodes d'aluminium séparées d'un micron environ. C'est sur la base de ces composants que nous avons développé nos systèmes à confinement optique selon deux dimensions. Il s'agit des premières cavités organiques à section rectangulaires réalisées, à notre connaissance. L'intérêt de telles structures est double :

- D'un pont de vue pratique, il s'agit de limiter les pertes par guidage dans la tranche de la cavité
- D'un point de vue fondamental, il s'agit d'étudier les conditions d'observation d'effets du confinement optique latéral

Le système de référence le plus simple est le suivant. Il s'agit d'une cavité de section rectangulaire dans le plan (xy), de côtés L_x et L_y selon x et y et de dimension infinie selon la troisième direction, z. Les parois formant la cavité sont des miroirs métalliques parfaits, infiniment conducteurs, de coefficient de réflexion indépendant de la longueur d'onde et de l'angle d'incidence. Les dipôles forment un fil placé au centre de la section de la cavité, et infini selon l'axe z (cf. Figure 18)

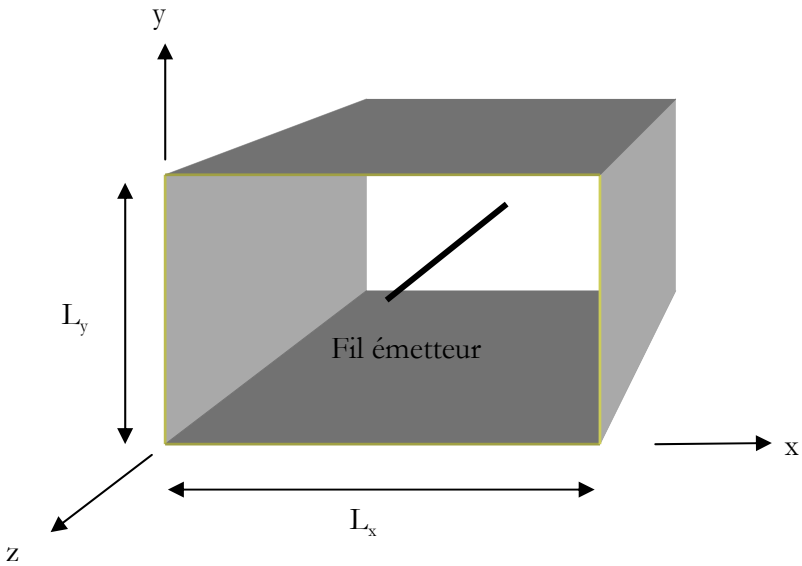


Figure 18 : géométrie de la cavité à section rectangulaire de référence. Les émetteurs forment un fil situé au centre de la section

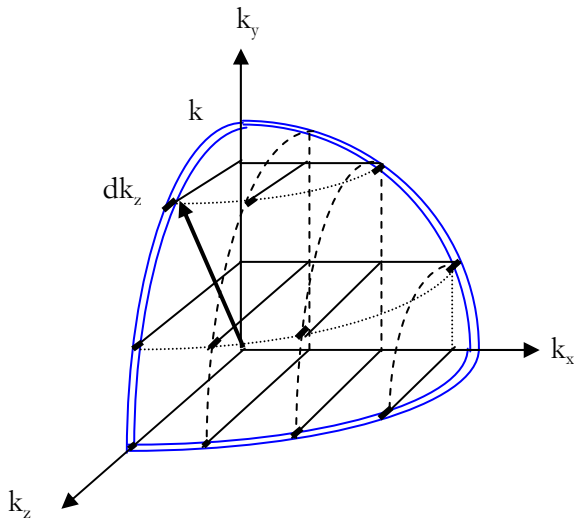


Figure 19 : espace des k pour une cavité à section rectangulaire. Les directions des modes résonants sont définies par les intersections de la sphère de module k et des droites D_{mn} parallèles à k_z et passant par les points de coordonnées ($m\pi/L_x$, $n\pi/L_y$, 0)

[3] Les réseaux latéraux sont des miroirs de Bragg obtenus par impression d'un moule dans le matériau organique

Pour une telle structure, la quantification des ondes stationnaires se traduit dans l'espace réciproque par le fait que les modes permis sont portés par les intersections de la sphère de module k avec les droites D_{mn} parallèles à k_z et passant par les points de coordonnées ($m\pi/L_x$, $n\pi/L_y$, 0) (cf. Figure 19). Le diagramme angulaire n'est plus de symétrie de révolution comme pour les cavités planaires. Les modes concentrent leur émission sur des directions données par la relation de résonance. Sur chaque direction, l'intensité est, bien évidemment, supérieure à ce qu'elle serait dans le vide. Mais elle est aussi supérieure à ce qu'elle serait dans une cavité planaire puisque les directions permises pour le rayonnement sont moins nombreuses. Cet effet doit être néanmoins partiellement compensé par la diffraction de l'émission dès lors que les dimensions latérales de la cavité sont de l'ordre de la longueur d'onde considérée.

D'autre part, le confinement selon deux directions entraîne des modifications de la densité de modes (i.e. du taux d'émission spontanée total) plus importantes que pour le cas des cavités planaires, ce qui accroît d'autant plus l'émission sur les directions de résonance. Cet effet est illustré sur la Figure 20. Elle présente le facteur de modification de la densité de modes calculée pour une cavité à section carrée, pour plusieurs valeurs de coefficients de réflexion. Les dipôles, orientés selon z, forment un fil au centre de la section. On constate que la densité de modes est modifiée de manière plus nette que pour le cas de la cavité planaire. Aux résonances, elle devient infinie, lorsque les miroirs sont parfaitement réfléchissants. De plus, si l'on considère que les dipôles ne sont plus sur un fil au centre de la section mais en couche épaisse dans une grande partie de la cavité, et orientés de manière isotrope, le nombre de résonance augmente. En revanche, ici également, une baisse des coefficients de réflexion entraîne une baisse de la densité de modes. Les effets du confinement optique ne restent visibles que pour des cavités de petites dimensions ($k \approx \pi/L_y$) et de coefficient de réflexion suffisamment élevé.

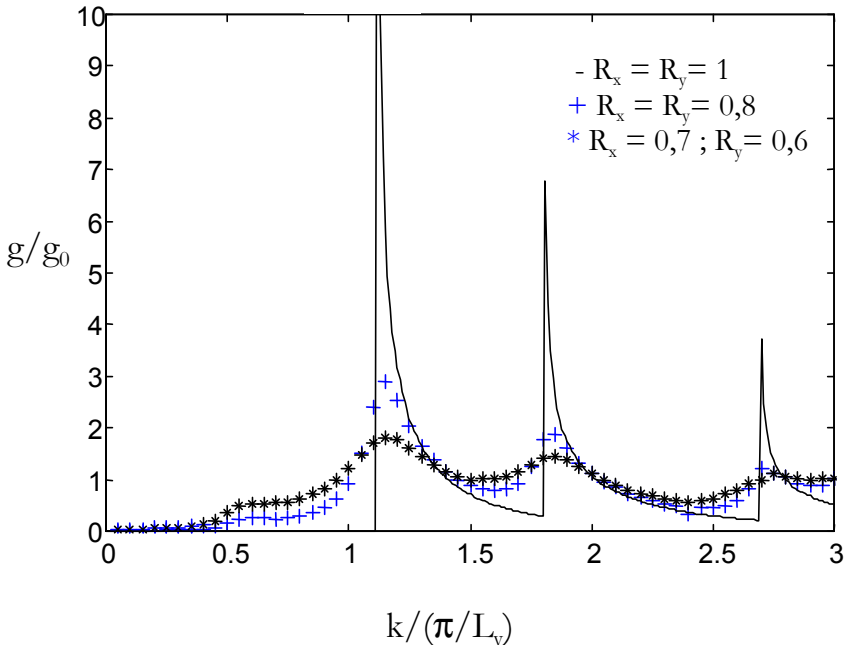


Figure 20 : densité de modes d'une cavité à section carré (divisée par la densité de modes du vide). Les dipôles sont orientés perpendiculairement à la section de la cavité et sont placés en son centre. On constate que les modifications sont importantes, rigoureusement infinies aux résonances, lorsque $R_x = R_y = 1$. Cependant, cette variation est atténuée par l'absorption et la transmission des miroirs.

En collaboration avec le groupe de J.M. Nunzi (alors au CEA de Saclay), nous avons conçu et réalisé des cavités selon le schéma représenté sur la Figure 21. Elle est composée d'un miroir de

Bragg à 9 couches TiO_2/SiO_2 sur un substrat de verre. Sur ce miroir est déposé, par photolithographie, un réseau de 500 rubans parallèles d'aluminium. Chaque ruban est long de 5 mm, large de 8 µm et séparé de ses voisins par des canaux de 2 microns environ. Les canaux sont remplis par des films d'Alq_3 et de SiO_2 de 70 nm et 100 nm d'épaisseur, respectivement. Le tout est recouvert d'une couche d'aluminium épaisse (≅ 500 nm). Le dépôt des couches diélectriques a été réalisé par PECVD, celui des couches métalliques et organiques par évaporation thermique.

La Figure 22 montre la densité de modes d'une cavité à section rectangulaire équivalente à celles réalisées, de dimensions $L_x = 5L_y = 2800$ nm, de coefficients de réflexion $R_x = 0{,}7$ et $R_y = 0{,}75$, pour la gamme de longueurs d'onde du spectre d'Alq_3. Les dipôles sont supposés situés au centre de la section, orientés de manière isotrope. La densité de modes d'une cavité parfaitement réfléchissante de même dimension est aussi tracée.

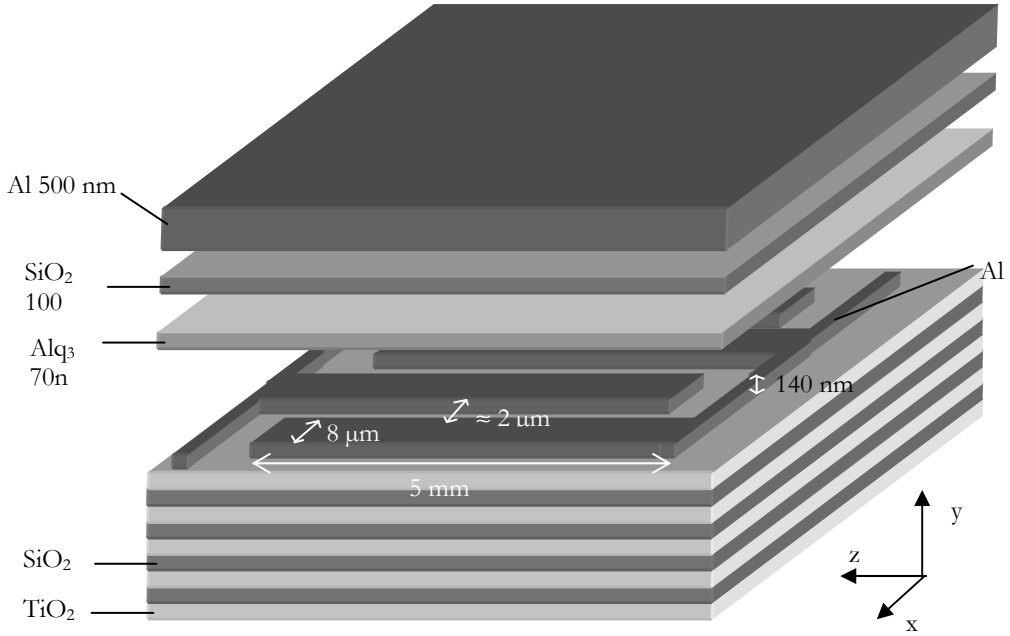
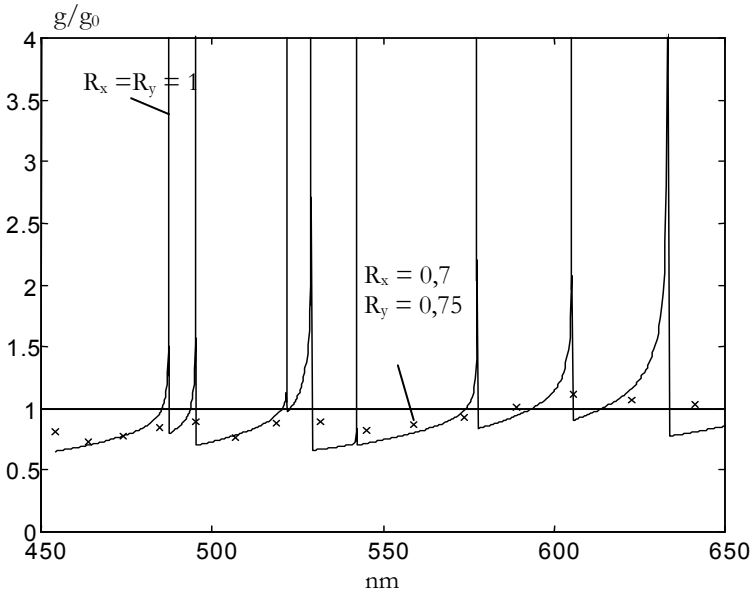


Figure 21 : structure des microcavités à confinement latéral ; le confinement vertical est obtenu par un miroir de Bragg TiO_2/SiO_2 et un miroir d'aluminium ; le confinement latéral est réalisé par deux miroirs d'aluminium. Un échantillon comporte au total 500 cavités de ce type.

Figure 22 : densité de modes (rapportée à la densité de modes du vide g_0) d'une cavité à section rectangulaire, de dimensions $L_x = 5L_y = 2800$ nm, de coefficients de réflexion $R_x = 0{,}7$ et $R_y = 0{,}75$ (x) et $R_x = R_y = 1$ (trait plein). Les dipôles sont placés au centre de la section et orientés de manière isotrope. La densité de modes de la cavité non parfaitement réfléchissante reste proche de celle du vide.



Quelle que soit la longueur d'onde, on constate que la densité de modes reste proche de celle du vide. En intégrant sur toute la gamme de longueurs d'onde, ce résultat est encore vrai. Comme nous l'avons dit précédemment, la modélisation conduit à des valeurs limites maximales. Pour nos cavités, on peut donc, a fortiori, estimer que l'émission spontanée n'est pas modifiée de manière significative ; ceci, en raison de dimensions trop grandes et de coefficients de réflexion trop faibles.

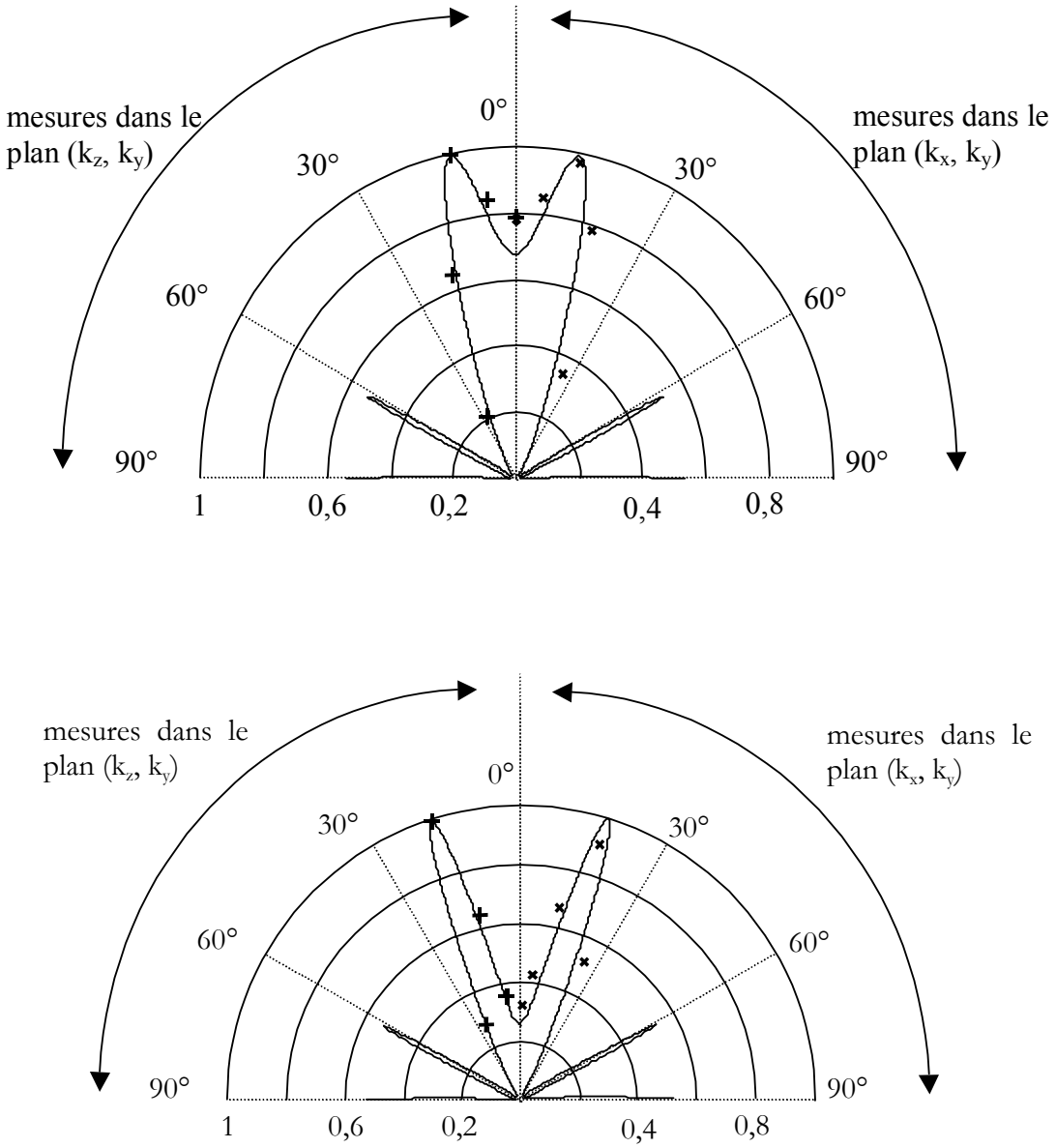


Figure 23: diagrammes angulaires des émissions à 540 nm (haut) et 525 nm (bas). Les parties gauche (+) et droite (x) des diagrammes correspondent aux mesures faites dans les plans (k_z, k_y) et (k_x, k_y), respectivement. Les courbes en trait plein sont les diagrammes angulaires d'une cavité planaire de coefficient de réflexion R = 0,7. Le bon accord entre modèle et mesures confirme que les modes sont peu sensibles au confinement latéral.

D'autre part, comme cela est visible sur la Figure 23, le diagramme angulaire d'émission n'est pas non plus affecté par le confinement latéral. Il ne présente pas de différence selon le plan de mesure alors que la théorie nous indique le contraire. De surcroît, le diagramme n'est pas

différent de celui donné par une simulation basée sur le modèle d'une cavité planaire. Cela n'est pas dû à la diffraction mentionnée précédemment mais plutôt au fait que les dimensions latérales selon x sont trop grandes pour que le confinement selon cette direction ait un effet marqué. Un paramètre bien adapté à la description du confinement est le rayon du mode dans la cavité. Il représente l'extension (la distance parcourue) du photon associé avant que celui-ci ne s'échappe hors de la cavité et est défini par :

$$r_m = \sqrt{\frac{\lambda L}{\pi} \frac{(R_1 R_2)^{1/4}}{\left[1-(R_1 R_2)^{1/2}\right]}}$$

Où L est la longueur de confinement selon la direction considérée, λ la longueur d'onde du photon R_1 et R_2 les coefficients de réflexion des miroirs. L'effet du confinement n'est significatif que si $2r_m \approx L_x$. Dans notre cas, on a : $2.r_m \approx 4\lambda_{résonance} < L_x \approx 5\lambda_{résonance}$.
L'extension latérale du mode est donc insuffisante pour qu'il subisse les effets du confinement latéral. En outre, ces cavités présentent d'autres écarts à l'idéalité. Parmi ceux-ci, mentionnons le fait que les dipôles ne sont pas uniquement répartis le long d'un fil central à la cavité mais remplissent celle-ci.

III. Conclusions

Les conditions drastiques imposées aux matériaux organiques conjugués en terme d'application (plusieurs milliers d'heures de fonctionnement à haute brillance, contrôle de la longueur d'onde et de la direction de la lumière émise) ont rendu nécessaire l'étude du contrôle de leur luminescence par des structures à confinement lumineux. D'un point de vue fondamental, ce problème est un cas représentatif de la modification de l'émission spontanée d'un émetteur à spectre large couplé à une microcavité (cas peu traité au détriment du couplage d'un émetteur à spectre étroit). Cette étude avait trois objectifs principaux :

- Choisir et caractériser optiquement un matériau
- Étudier et modéliser entièrement les effets du confinement optique selon une dimension sur le rayonnement (microcavités planaires)
- Étendre les connaissances acquises sur les cavités à une dimension à des structures plus complexes, confinant le champ électromagnétique selon deux dimensions.

Lors de la première partie, la caractérisation du matériau retenu, Alq_3, a permis, pour la première fois, de modéliser ses indices optiques n et k par les modèles d'oscillateurs deux niveaux (de Forouhi-Bloomer et de Tauc-Lorentz). Ceci prouve l'efficacité de tels modèles pour décrire les indices des matériaux organiques conjugués et permet d'envisager la réalisation de tables d'indices de référence pour ces matériaux.

Dans un deuxième temps, la caractérisation de photoluminescence a mis en évidence les effets du confinement sur un émetteur à spectre large. En premier lieu, nous avons montré que chaque rayonnement monochromatique est concentré sur des lobes de symétrie axiale. La direction du lobe est donnée par la condition de résonance du champ. Conformément aux mesures, celle-ci indique que la longueur d'onde de résonance diminue lorsque l'angle augmente. L'intensité rayonnée le long de cette direction est supérieure à celle d'une couche sans cavité. Nous avons obtenu des gains d'intensité selon la normale supérieurs à 20, ce qui est une des valeurs les plus importantes annoncées pour des microcavités organiques. En second lieu, nous avons montré l'influence de la position de la couche émettrice. Des rapports d'intensité normale supérieurs à 6 ont été observés entre des couches positionnées près d'un ventre du champ et des couches placées près d'un nœud. Ce résultat intéresse non seulement les structures à cavités, mais aussi, dans une moindre mesure, les diodes électroluminescentes sans cavité. En effet, dans ces dernières, la recombinaison des charges, et donc l'émission de lumière, se produit dans une zone

peu épaisse. Le champ à cet emplacement est aussi stationnaire, en raison de l'électrode métallique, non loin, qui agit comme un miroir. Positionner la zone émettrice sur un ventre du champ doit permettre d'optimiser le couplage entre les excitons et le champ et augmenter l'intensité rayonnée. Enfin, les cavités ont été modélisées selon deux modèles, selon les grandeurs étudiées. Un calcul ondulatoire interférométrique a permis de montrer que les propriétés des microcavités, i.e. l'augmentation directionnelle d'intensité, l'ouverture des lobes et le volume des modes, sont contrôlées par la réflectivité des miroirs et par la largeur des cavités. La technique du comptage de modes a mis en évidence que les microcavités ne sont pas des systèmes efficaces pour modifier le taux d'émission spontanée, en particulier pour des matériaux à spectre large, comme les matériaux organiques. Les modifications de densité de modes ne sont sensibles que pour des cavités très réfléchissantes et de petites dimensions.

La troisième partie de notre étude a été consacrée à la réalisation et à la caractérisation optique de microcavités à confinement selon deux dimensions. Elles sont formées de canaux d'Alq_3 enserrés par des miroirs diélectriques et métalliques. Ce sont les premières microcavités organiques à section rectangulaire fabriquées, à notre connaissance. Notre objectif était d'évaluer les effets du confinement latéral sur le rayonnement. Les mesures ont montré qu'en première approximation, nos structures ont un comportement analogue à des cavités planaires. Ces structures ont montré l'importance d'un paramètre particulier : le rapport du volume du mode par le volume de la cavité. Seulement lorsque ce rapport est de l'ordre de l'unité (ou plus grand), le confinement tridimensionnel induit une modification significative de l'émission spontanée en taux et en répartition spatiale.

La possibilité de confiner le champ électromagnétique dans un plan a depuis été démontrée à plusieurs reprises. Cependant, les structures utilisées ne sont pas généralement faites avec des miroirs métalliques latéraux, comme dans notre étude, mais avec des structures diélectriques périodiques. Ces structures, appelées cristaux photoniques ou matériaux à bande interdite photonique (BIP), sont analogues à un miroir de Bragg à deux dimensions. La possibilité est donc donnée actuellement de poursuivre cette étude plus avant en combinant une structure BIP et une microcavité planaire pour confiner le champ selon 3 dimensions. Ce projet, s'appuyant sur mes travaux plus récents sur les nanosources d'agrégats lumineux, est détaillé au chapitre V.

Chapitre III :
Nano-agrégats covalents

I. Introduction

Mon insertion au sein de l'équipe « agrégats et nanostructures » du LPMCN a été facilitée par le fait que l'approche qui y est développée est analogue à celle de mon post-doctorat. Celle-ci repose sur l'élaboration et la description de couches nanostructurées à partir de la connaissance de briques élémentaires. Dans le cas présent, les briques élémentaires sont des agrégats préformés en phase vapeur. Mon activité au sein du groupe a débuté par l'étude de films nanostructurés d'agrégats covalents.

Les agrégats covalents (carbone, silicium, germanium) sont parmi les plus étudiés pour des raisons évidentes. En premier lieu, la physico-chimie du carbone est un sujet inépuisable en raison du polymorphisme de cet élément, capable de former aussi bien du diamant que des nanotubes ou des fullerènes [62]. Les agrégats de silicium et germanium sont quant à eux essentiellement étudiés pour les modifications spectaculaires de leur structure électronique à petite échelle [63,64]. Ces modifications conduisent ainsi à l'émission de lumière à partir de ces matériaux qui, à l'état massif, ne luminescent pas en raison d'un diagramme de bande indirect. En second lieu, les matériaux covalents sont les matériaux de prédilection de l'industrie électronique et optoélectronique. Il est donc naturel que ces matériaux, bien connus dans des dispositifs micrométriques, soient aujourd'hui un centre d'intérêt renouvelé pour les nanotechnologies. Cependant, aux très petites tailles (2 à 3 nm de diamètre), les modifications structurales l'emportent sur les seules modifications de niveaux énergétiques [65]. L'un des intérêts majeurs des matériaux covalents (C, Si...) est, qu'en raison de la directivité de la liaison covalente, ils peuvent adopter à basse dimension une géométrie de molécule cage [66,67,68]. L'empilement compact, isotrope, observé dans les nanoparticules métalliques n'est ici plus possible. Les fullerènes de carbone sont l'exemple le plus célèbre de ce phénomène.

Depuis plusieurs années, au sein d'une collaboration avec l'équipe du professeur M. Broyer (LASIM), l'équipe « agrégats et nanostructures » du LPMCN s'intéresse à la synthèse et à la caractérisation d'agrégats « cages » covalents, du type fullerènes de carbone, de silicium et hétérofullerènes (fullerènes mixtes de carbone et de silicium) [66,68,69]. L'intérêt, tant fondamental que pratique, de tels systèmes est que leurs propriétés structurales, électroniques, optiques…sont contrôlées par leur structure cage, leur composition et leur taille nanométrique. Mon arrivée au LPMCN a coïncidé avec le début de la thèse de Florent Tournus dans ce domaine. La thématique alors lancée a porté sur l'étude du dopage de structures cages covalentes et a comporté deux aspects complémentaires : l'étude de films nanostructurés moléculaires d'une part, et d'autre part l'étude de cristaux covalents cages appelés clathrates. L'intérêt du dopage est multiple. Il s'agit tantôt de modifier la liaison chimique au sein des films nanostructurés, tantôt de modifier et contrôler les propriétés électroniques ou encore optiques.

II. Dopage de C_{60} par des atomes de Silicium

Le premier axe de cette thématique, développé ci-dessous, porte sur l'étude de films minces nanostructurés obtenus par dépôts d'agrégats cages dopés en phase gazeuse. Grossièrement, lorsque l'on réalise un film mince à partir d'agrégats covalents préformés en phase gazeuse, celui-ci présente un comportement assez similaire à une couche amorphe. Cependant, par une analyse plus fine, on constate des différences notables. Ainsi par EXAFS (extended X rays absorption fine structure) il a été montré que la coordination moyenne (nombre moyen de premiers voisins) est intermédiaire pour un film d'agrégats de silicium à celle du silicium diamant massif et du silicium amorphe. Cela ne s'explique que par la présence d'isomères denses parmi les agrégats. Le modèle de tels isomères repose sur l'existence de cage de Si remplies de tétraèdre de Si [66,68]. Le problème majeur est, dans ce cas, que le film est un mélange de plusieurs types d'agrégats X_n, X étant l'élément covalent (C, Si, Ge, ou un mélange) et n le nombre d'atomes formant l'agrégat. Les propriétés d'un film nanostructuré sont donc le résultat d'une moyenne entre les propriétés individuelles d'une collection d'agrégats de taille et de structure (isomérie) différentes. Pour nous affranchir de cet effet et étudier le dopage de cages de carbones (fullerènes), nous avons choisi de partir de deux matériaux : le C_{60} et le silicium atomique. Ce système présente l'avantage de travailler avec des agrégats mono disperses parfaitement contrôlés (C_{60}). Il s'agit donc d'un système de référence pour étudier et modéliser la liaison chimique entre des atomes covalents et des cages carbonées. L'interaction de fullerènes de carbone avec des atomes alcalins ou alcalino-terreux est très étudiée et bien connue en raison de la supraconductivité démontrée dans certaines phases de ces composés (M_3C_{60}) [70,71]. En dehors de cette interaction, peu de travaux ont été entrepris. On relève dans la littérature des études de pontage par voie chimique de C_{60} par des groupements carbonés [72] ainsi que des études de polymérisation de C_{60}, par laser ou sous haute pression [73,74]. Ces dernières, si elles ne concernent pas à proprement parler le dopage des fullerènes, aboutissent à un résultat similaire, à savoir la modification de la liaison chimique au sein du film. L'interaction entre C_{60} et des atomes de silicium a initialement été entreprise sur des films de C_{60} déposés sur des surfaces reconstruites de Si. De tels arrangements ont un intérêt pratique car ils sont pressentis dans des dispositifs de capteurs solaires ou des dispositifs d'ordinateur quantique [75]. Dans ces études, il a été montré que C_{60} se fixe de manière privilégiée sur des sites proéminents de la surface de silicium reconstruite [75,76]. La liaison chimique obtenue est de nature covalente (grande énergie) et les atomes de silicium ont tendance à se greffer sur une arête commune à deux hexagones du fullerène par suite de la rupture d'une liaison π. Ce résultat est similaire à celui obtenu pour le pontage de C_{60} par des groupes carbonés. En outre, dans le cas précis de l'interaction entre Si et C_{60}, il a été prédit que la cage de carbone pouvait servir de squelette pour la nucléation du fullerène Si_{60}. De nombreux groupes ont cherché à reproduire les résultats propres au carbone avec du silicium, en particulier la synthèse de Si_{60}. Cependant, cela est malaisé car l'hybridation moyenne des atomes d'un fullerène à 60 atomes est $sp^{2,3}$. Or, les atomes de silicium ne peuvent facilement adopter une hybridation autre que purement sp^3. C'est la raison pour laquelle il a été proposé que C_{60} pourrait servir de squelette pour la réalisation de Si_{60} [77]. Comme nous le verrons plus loin, ceci n'est pas possible[4] [78]. Dans la suite, après une rapide description de notre méthode originale de synthèse, nous exposons les principaux résultats concernant la liaison d'atomes de silicium à des C_{60}. Ces résultats sont détaillés dans la thèse de Florent Tournus [79]. Une publication significative correspondante est jointe à ce mémoire [80].

[4] À la suite de notre étude, les théoriciens qui proposaient cette méthode ont convenu qu'elle entraîne une trop forte distorsion des liaisons Si-Si pour que Si_{60} soit stable

II.1. Méthode de synthèse des agrégats

Comme nous l'avons brièvement évoqué plus haut, les films nanostructurés sont réalisés par dépôt d'agrégats préformés en phase gazeuse. La Figure 24 reproduit le schéma de notre générateur. Il comporte une première enceinte (en haut sur la figure) où est placée la cible de l'élément dont on veut synthétiser des agrégats. Cette cible est vaporisée par un laser YAG : Nd (532 nm) pulsé à 10 Hz, de quelques dizaines à quelques centaines de mJoule d'énergie. Le plasma créé suite au tir laser est thermalisé par injection synchronisée d'un jet de gaz neutre (hélium) à plusieurs bars. La nucléation des agrégats (dimère, trimère) commence alors par accrétion (« collage » des atomes un à un aux agrégats). La synthèse des agrégats se termine ensuite lors la détente supersonique du mélange au travers d'une buse séparant la chambre haute pression du reste du dispositif en haut vide ou ultra haut vide. Cette étape est déterminante dans la synthèse. En effet, le taux de trempe est de l'ordre de 10^8 à 10^{10} $K.s^{-1}$. La synthèse des agrégats est donc fortement hors équilibre thermodynamique et essentiellement contrôlée par la cinétique de trempe. La géométrie de la buse est cruciale pour le contrôle de la taille des agrégats. Le volume de la chambre de nucléation, la puissance du laser ainsi que le délai entre le tir laser et l'injection de gaz sont aussi des paramètres importants pour la synthèse.

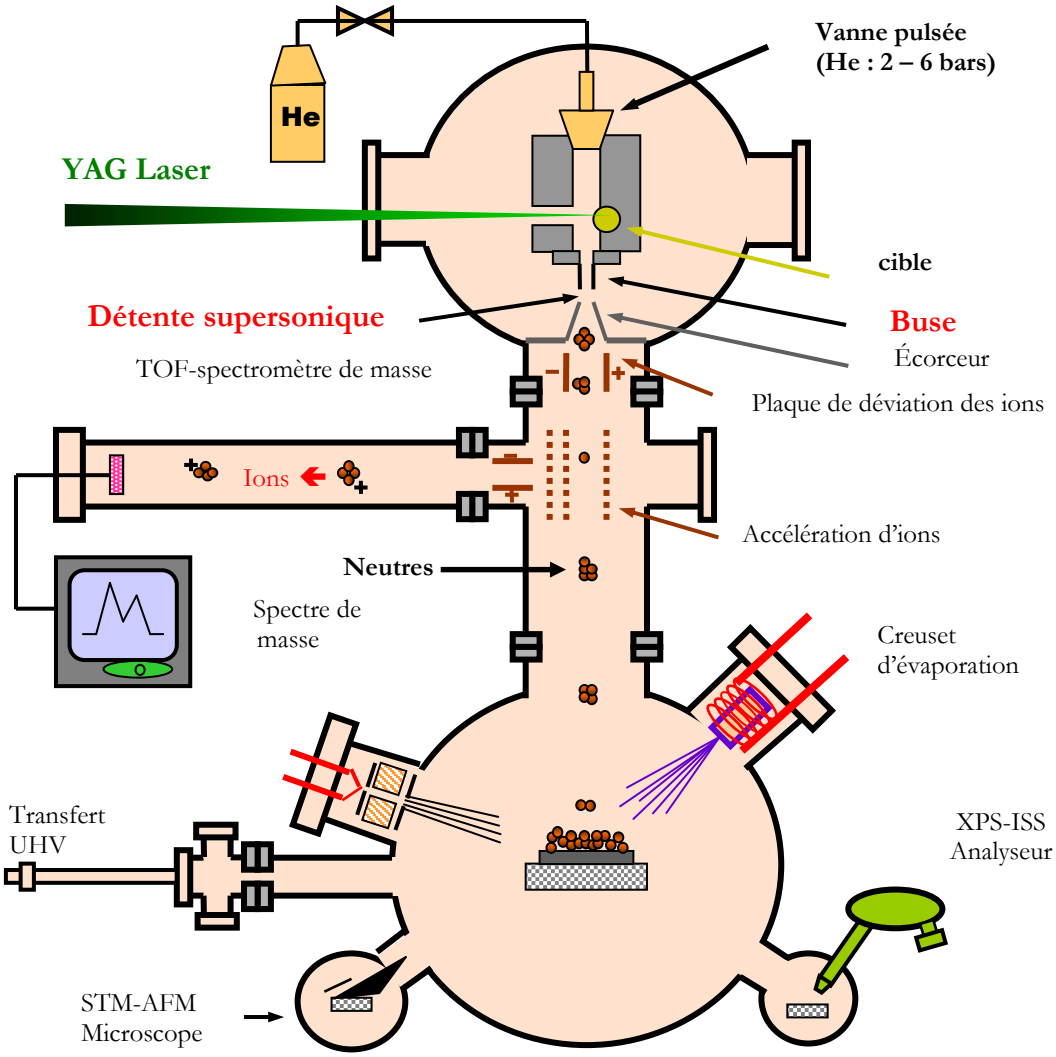


Figure 24 : schéma de la source à agrégats LECBD, par vaporisation laser suivie d'une détente supersonique

Après passage au travers d'un écorceur, destiné à rendre le faisceau d'agrégats directionnel et non divergent, les ions naturellement présent dans le jet sont déviés vers un spectromètre de masse à temps de vol (TOF). Nous accédons ainsi à la distribution en taille des particules. Enfin, le faisceau d'agrégats neutres non déviés est déposé, en haut vide (10^{-6} mbar) ou en ultra-haut vide (UHV, 10^{-10} mbar) sur tout substrat de notre choix. La vitesse du faisceau au moment du dépôt est de l'ordre de 600 $m.s^{-1}$, ce qui correspond à une énergie de l'ordre de quelques dixièmes d'eV par atome. Cette énergie étant nettement inférieure à l'énergie des liaisons métallique, ionique ou covalente, les agrégats sont préservés après impact sur le substrat[5]. Il en résulte donc un film dont les briques élémentaires sont les agrégats, ceux-ci conservant leurs propriétés liées à leur dimension nanométrique. On parle alors d'effet mémoire des propriétés des agrégats. La préservation des agrégats a donné le nom de LECBD (Low Energy Cluster Beam Deposition) à cette technique. L'enceinte de dépôt est équipée d'une cellule d'évaporation thermique (par effet Joule ou canon à électrons) permettant d'encapsuler les agrégats pendant (co-dépôt) ou après dépôt.

II.2. Spectrométrie de masse des agrégats $(C_{60})_nSi_m$

Préliminairement aux dépôts, une étude en phase libre (en vol) a été réalisée par M. Pellarin du LASIM [81] sur les cations naturellement produits par la source. La Figure 25 reproduit deux spectres de masses obtenus pour des conditions de synthèse différentes (délais entre le tir de vaporisation de C_{60} et de Si différents).

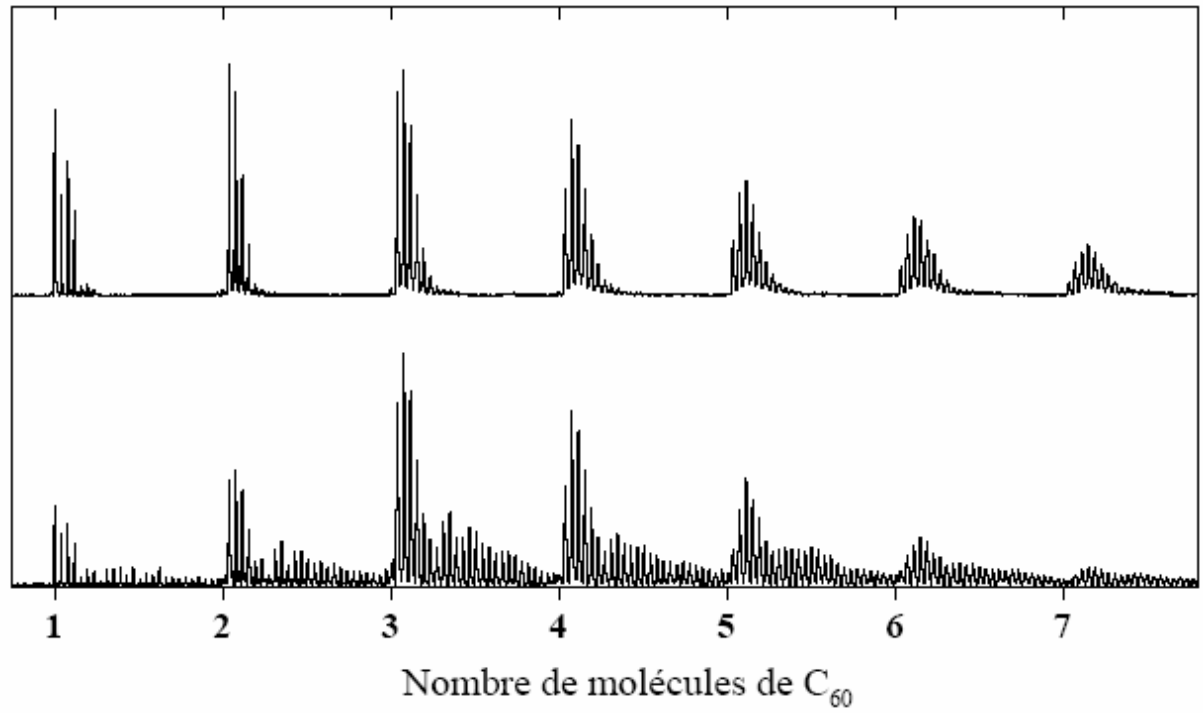


Figure 25 : spectres de masses des cations $(C_{60})_nSi_m^+$ pour différentes conditions de synthèse, d'après [81]. Chaque pic correspond à un nombre différent d'atomes de silicium

[5] Le seul cas échappant à cela est celui des agrégats de gaz rares, dont les atomes sont liés par la force faible de van der Waals. C'est aussi le cas d'agrégats purs de fullerènes C_{60}, qui sont liés les uns aux autres par le même type de force.

Brièvement, deux conclusions majeures se dégagent de cette étude. En premier lieu, dans le cas où un petit nombre d'atomes de silicium est attaché au fullerène (spectre du haut), les agrégats les plus stables sont obtenus pour $(C_{60})_nSi_m^+$ lorsque m = n, n-1 ou n-2. Au-delà, l'édifice n'est plus stable. En second lieu, lorsque plus d'atomes de silicium sont attachés (spectre du bas), on retrouve le résultat précédent mais suivi par une queue de distribution. Lors d'expérience de photodétachement, il a été observé que la plupart des atomes de silicium formant cette queue de distribution partaient en un ensemble. Cela tend à montrer que les atomes de silicium, en excès, ne mouillent pas le fullerène et ne forment donc pas, comme prédit, une coque de Si_{60}.

Dans le premier cas (peu d'atomes de Si attachés), les mêmes expériences ont montré que les atomes de silicium sont fortement attachés à C_{60}. Cela peut être interprété en considérant que les atomes de silicium se trouvent entre les C_{60}, et se comportent comme un pont de forte énergie entre les fullerènes à la manière d'un polymère $C_{60}Si$. La géométrie de ces agrégats n'est, à ce point, pas connue. On peut imaginer des structures annulaires, triangulaires, ou linéaires. Afin de connaître le type de liaison ainsi formée, nous avons déposé ces agrégats et sondé la liaison par spectroscopie vibrationnelle Raman et l'environnement local autour des atomes de silicium par EXAFS (Extended X ray Absorption Fine Structure) au seuil K du silicium.

II.3. Analyse des films nanostructurés d'agrégats $(C_{60})_nSi_m$

L'étude par spectroscopie Raman, qui s'est révélée extrêmement délicate, a surtout mis en évidence, d'une part, que le film était homogène, sans ségrégation, et d'autre part, que les C_{60} n'étaient pas détruits lors du dépôt [82]. Les pics caractéristiques des modes de vibration $A_g(2)$, $A_g(1)$ et $H_g(1)$ sont présents dans les spectres. En outre, nous n'avons pas observé de manière non ambiguë la signature éventuelle de la liaison entre Si et C_{60}. Nous nous sommes donc tournés vers l'étude de l'environnement local des atomes de silicium [83]. La technique EXAFS est particulièrement bien adaptée pour ce genre d'information. En détectant et analysant les oscillations dans la queue de l'absorption des électrons de la couche K du silicium, il est possible de remonter à l'arrangement des atomes de carbone autour de chaque atome de silicium. Les mesures EXAFS ont été réalisées sous UHV (sans jamais remettre l'échantillon à l'air) au synchrotron LURE en collaboration avec A.M. Flank et P. Lagarde. La Figure 26 montre les oscillations EXAFS pour différents matériaux contenant du silicium : le silicium diamant, le SiC hexagonal (2H SiC), des agrégats purs de silicium et notre film de $C_{60}Si$. Il apparaît tout d'abord que les oscillations dans le cas du film de $C_{60}Si$ sont nettes. Ceci indique un environnement bien défini (et non amorphe) autour des atomes Si. À droite est représentée pour chaque cas la transformée de Fourier du signal EXAFS. Cette transformée de Fourier est liée, au moins pour les premières structures de son spectre au nombre et à la position des premiers voisins des atomes de Si (pseudo-distribution radiale de paires). À la comparaison des transformées de Fourier, il apparaît que l'environnement autour de Si dans nos films est très différent de ce qui est connu par ailleurs. Les atomes de silicium sont donc manifestement engagés dans un type de liaison non usuel.

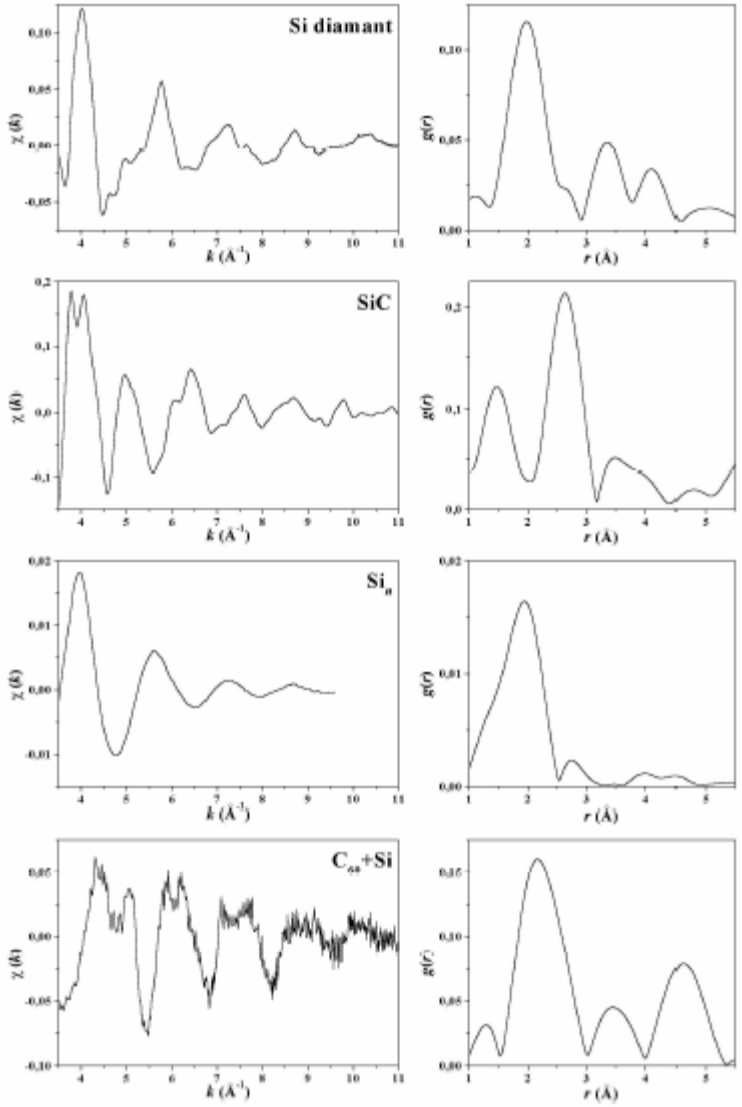
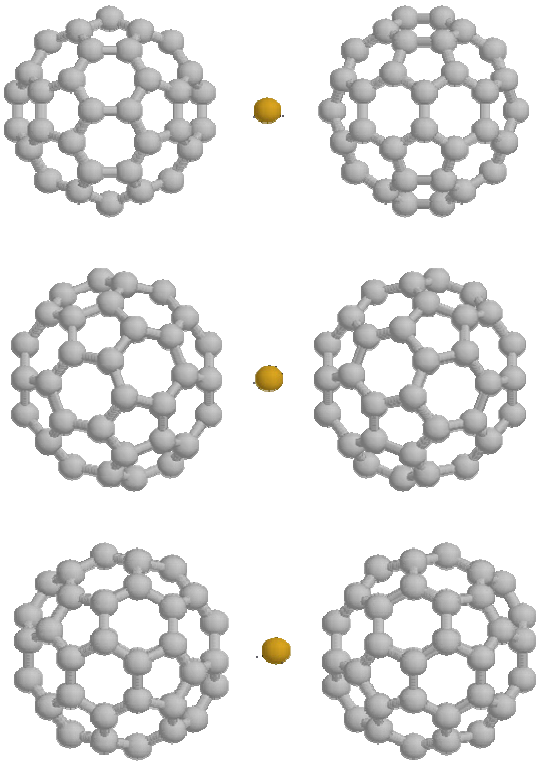


Figure 26 : spectres EXAFS pour différents matériaux à base de Si. À droite : transformée de Fourier du signal EXAFS de gauche. On note pour le film de C_{60}Si que le spectre est bien défini, en particulier la pseudo-distribution radiale de paire est définie aux grandes distances, contrairement au films d'agrégats de Si, par exemple, pour lesquels le spectre ressemble plus à un spectre d'amorphe.

Pour reproduire ces spectres par simulation (code FEFF 8 [84]) et ainsi déterminer l'environnement de liaison Si-C_{60}, nous avons considéré plusieurs environnements proches possibles : un atome de silicium lié à deux C_{60} via deux arêtes 6-6[6], via deux pentagones, ou deux hexagones (voir Figure 27). La configuration la plus à même de reproduire la forte contribution autour de 2,5Å de la pseudo-distribution radiale de paires est celle ou le silicium est lié à deux hexagones ou deux pentagones donc à 10 ou 12 atomes de carbone avec une distance d_{Si-C} égale à 2,53Å (voir Figure 28). En outre, le pic visible autour 5 Å n'est reproductible que par une contribution de nombreux atomes de carbone (25 ou 30 atomes) situés à d'_{Si-C} = 4,86 Å.

[6] Une arête 6-6 est une arête commune à deux hexagones d'un C_{60}



Si lié à deux arêtes 6-6

Si lié deux hexagones

Si lié à deux pentagones

Figure 27 : configurations envisagées pour la liaison de Si avec C_{60}

En répartissant ces derniers atomes de carbone de la manière la plus symétrique possible, sur 5 cycles pentagonaux ou hexagonaux, on forme un pentagone de C_{60} dans un plan perpendiculaire à la liaison C_{60}-Si-C_{60} précédemment évoquée. La structure ainsi obtenue est un décaèdre de C_{60} dont le centre est occupé par un atome de Si (voir Figure 29). Cette structure a par ailleurs été observée pour des agrégats de C_{60} purs [85]. Il faut insister sur le fait que, si l'arrangement de 5 C_{60} lointains en un pentagone reste hypothétique, la liaison de Si à deux C_{60} proches via des hexagones ou pentagones ne laisse quant à elle, aucun doute ; cela d'autant plus que nous n'avons utilisé qu'un paramètre ajustable pour reproduire les spectres EXAFS : la distance entre atome de silicium et atomes de carbone d_{Si-C}.

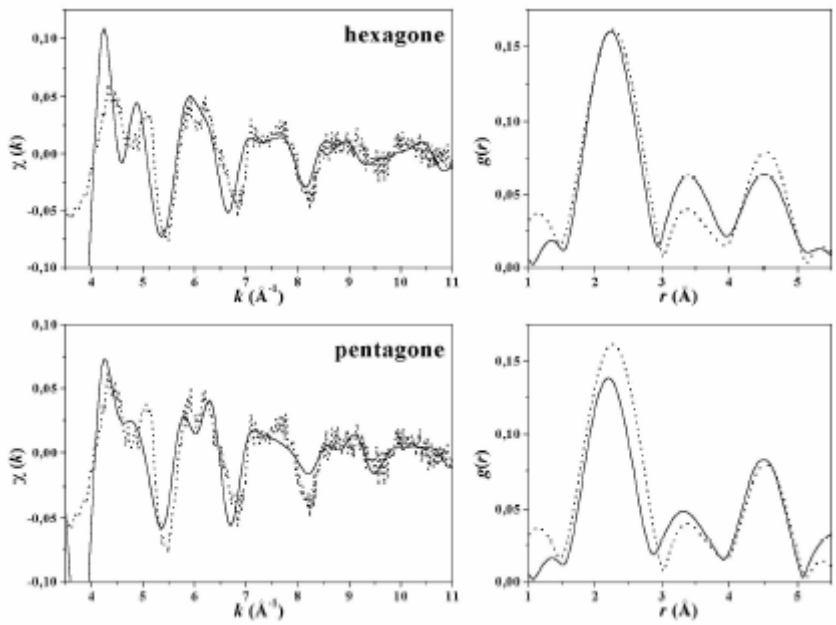


Figure 28 : simulation des spectres EXAFS pour les configurations où le silicium est liés via deux hexagones ou deux pentagones aux C_{60}

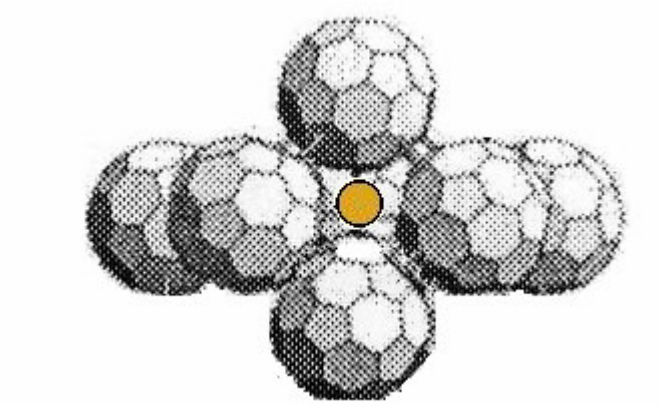


Figure 29 : décaèdre de C_{60} enserrant un atome de Si. Les deux C_{60} verticaux sont liés au silicium via des pentagones. Un pentagone de C_{60} lointain entoure ce motif perpendiculairement

II.4. Simulation ab initio d'agrégats $(C_{60})_2Si$

Afin de certifier la géométrie des agrégats $C_{60}Si$ déduite des expériences et de préciser la nature de la liaison non usuelle entre Si et C_{60}, nous avons entrepris de simuler ces structures. En collaboration avec X. Blase du groupe « théorie et simulation » du LPMCN, nous avons cherché, par simulation ab initio dans le cadre de l'approximation de la densité locale de la fonctionnelle de la densité [86,87] (DFT-LDA, code SIESTA[7] [88]), les structures stables et métastables possibles [89]. Dans un premier temps, nous avons étudié l'interaction entre un fullerène C_{60} et un atome de silicium. La structure la plus stable est obtenue lorsque l'atome Si est lié à une arête 6-6 après ouverture de la liaison π. L'énergie de cohésion correspondante est de 2,82 eV et la liaison entre Si et deux atomes de carbone est de nature covalente (fort recouvrement d'orbitales atomiques) avec toutefois une ionicité. Cette ionicité est en accord avec le fait que le silicium est moins électronégatif que le carbone puisque l'on observe un déplacement du nuage électronique du silicium vers le fullerène. Cela induit un moment dipolaire de 4 Debyes. Nos calculs ont aussi établi deux structures métastables : lorsque Si est lié à une arête 5-6, séparant un pentagone d'un hexagone, et lorsque Si est en face d'un cycle pentagonal, à une distance de 2,31Å des atomes de carbone. Les énergies de cohésions respectives sont de 1,97 eV et 1,44 eV. Ces énergies sont fortes. La cartographie de la densité électronique révèle, ici aussi, des liaisons de nature iono-covalentes (cf. Figure 30 à gauche). En revanche, la position en face d'un cycle hexagonal n'est pas stable, ni métastable pour le silicium. Il n'existe pas de puits de potentiel autour de cette position. Le puits de potentiel autour de la position faisant face à un pentagone a été estimée à 0,03 eV. Cette première étape de calcul nous indique donc que parmi les deux structures plausibles déduites des mesures EXAFS, l'une n'est pas stable, l'autre est métastable. Dans ce dernier cas, la distance Si-C est en bon accord avec celle mesurée. L'énergie de cohésion est suffisamment forte pour expliquer sa survie après dépôt des agrégats.

Pour expliquer quels sont les facteurs aptes à conduire dans notre générateur à une structure métastable particulière plutôt qu'à la structure stable, nous avons, dans une seconde étape, simulé les produits de l'agrégation du système $C_{60}Si$ avec un autre atome de Si, ou avec un autre C_{60} ou enfin avec un autre groupe $C_{60}Si$ tels qu'ils peuvent se produire par accrétion dans notre processus de synthèse[8].

[7] Il s'agit d'un code ab initio basé sur le formalisme DFT, sur l'utilisation de pseudo potentiels atomiques et d'une base de pseudo orbitales atomiques pour décomposer les fonctions d'ondes électroniques.

[8] L'intégralité des situations envisagées est exposée dans la thèse de F. Tournus [79]

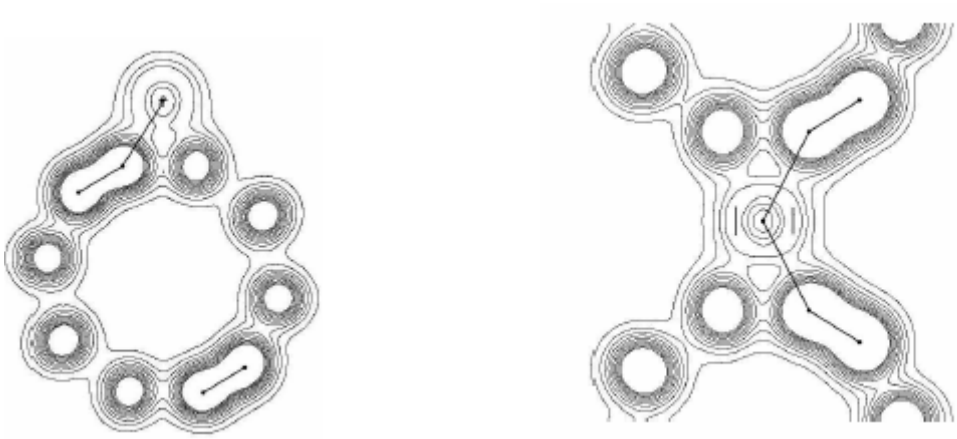


Figure 30 : à gauche, contour d'isodensité électronique pour $C_{60}Si$ lorsque Si (point en haut de la figure) est lié à un pentagone. La densité électronique varie de 0 à 0,15 e-/Å³ par pas de 0,015 e-/Å³. On note clairement le recouvrement d'états entre le silicium et le fullerène correspondant à une liaison covalente. Ce recouvrement s'accompagne d'un transfert partiel de 0,5 e- du silicium vers C_{60}.

à droite, contour d'isodensité électronique pour $(C_{60})_2Si$ lorsque Si (point au centre de la figure) est lié à deux pentagones. La densité électronique varie de 0 à 0,75 e-/Å³ par pas de 0,075 e-/Å³. Ici aussi, on note distinctement le recouvrement d'états entre le silicium et le fullerène correspondant à une liaison covalente. Ce recouvrement s'accompagne d'un transfert partiel de 0,5 e- du silicium vers chaque C_{60}.

Parmi toutes les combinaisons possibles dans le cas de l'agrégation de deux C_{60} et d'un atome Si, il a été obtenu que la structure la plus stable est une fois encore celle où le silicium est lié à deux arêtes 6-6 de manière iono-covalente (énergie de cohésion de 3,66 eV). Cependant les autres combinaisons impliquant une liaison de Si avec une arête 6-6, 5-6 ou un pentagone sont métastables, en particulier celle où le silicium est lié à deux pentagones (énergie de cohésion de 1,94 eV, carte d'isodensité énergétique donnée sur la Figure 30 à droite). Dans ce dernier cas, la géométrie obtenue, avec une distance Si-C de 2,53 Å est en bon accord avec les observations EXAFS. Les structures où le silicium est lié à au moins une arête 5-6 peuvent d'ores et déjà être écartées bien que métastables. En effet, elles nécessitent la destruction de la liaison C-C formant l'arête 5-6 (la distance en les deux atomes de carbone est de 2,39 Å). On comprend qu'elles exigent un apport d'énergie conséquent qui n'est pas fourni par notre méthode de synthèse. En outre, toute configuration impliquant une liaison de Si avec un ou deux hexagones est ici aussi instable. Les autres cas étudiés et susceptibles de se produire lors d'un processus d'accrétion tel que celui qui se produit dans notre générateur (ajout d'un atome Si ou d'un autre groupe $C_{60}Si$) conduisent à des conclusions similaires et ne permettent pas d'expliquer sans ambiguïté l'obtention de la géométrie métastable observée par EXAFS plutôt que la géométrie stable prédite par le calcul. À ce point, l'explication la plus pertinente repose sur le fait que contrairement aux calculs, où la stabilité d'un édifice donné est uniquement gouvernée par la thermodynamique, notre processus d'agrégation par trempe est amplement gouverné par la cinétique de trempe. Cette dernière est peut-être la raison d'obtention de structures métastables. Cela est en outre cohérent avec des observations Raman que nous avons conduites longtemps après les dépôts et qui ont montré une évolution (amorphisation) de nos films.

Enfin, concernant l'environnement lointain décaédrique proposé d'après l'analyse EXAFS, deux cas sont à envisager : la formation en vol de décaèdres (ou de bouts de décaèdres) de C_{60} autour d'un Si et avec d'autres atomes de Si en surface ou bien leur formation lors du réarrangement des blocs sur la surface lors du dépôt. À ce stade, il ne nous est pas possible de trancher parmi ces deux hypothèses. La formation de décaèdres de C_{60} pur en vol a été

mentionnée [85] mais rien ne permet d'assurer qu'elle se reproduit lors de l'ajout d'un plasma de silicium. Toutefois, si la formation de tels décaèdres est confirmée, leur symétrie d'ordre 5 ne permettant pas de paver l'espace, on doit s'attendre à une organisation du type quasi cristal, avec des défauts locaux de fermeture. Il s'agirait alors des premiers quasi cristaux covalents.

Néanmoins, si l'environnement décaédrique lointain reste hypothétique, la formation d'entité $(C_{60})_2Si$ avec une liaison inusuelle où le silicium se lie à deux pentagones de carbone a été mise en évidence sans ambiguïté par EXAFS. Les calculs ab initio ont montré qu'il s'agit d'une liaison iono-covalente, forte, donc apte à survivre lors du dépôt. De surcroît, cette liaison ouvre la voie de la polymérisation de C_{60} via des « ponts » silicium. De manière plus générale, nos calculs ont confirmé l'intérêt du dopage exoèdre par le silicium en montrant que l'ajout de silicium à des C_{60} favorisait la création de liaisons fortes entre les fullerènes et conduisait à une polymérisation via le silicium. Il serait donc intéressant de reproduire ces expériences de dopage mais avec d'autres techniques d'élaboration (voies chimiques par exemple) pour prouver la généralité du phénomène.

III. Dopage dans les clathrates de Silicium

Nous venons de voir que l'un des enjeux premiers et majeurs du dopage dans les films de matériaux cages nanostructurés est la réalisation de liaisons covalentes entre les briques élémentaires constituant le film afin de s'affranchir de la liaison moléculaire inhérente aux films de fullerènes. Une alternative dans ce type d'étude est de s'intéresser à des cristaux covalents de référence présentant une structure cage sur des dimensions nanométriques. De tels systèmes existent, pour le silicium et le germanium tout du moins, mais pas encore pour le carbone[9] [90] . Il s'agit des clathrates.

III.1. Définition des clathrates

Tout comme dans la phase diamant, les atomes de silicium dans la phase clathrate sont en configuration sp^3. La différence majeure est que les tétraèdres de silicium sont en conformation éclipsée au lieu d'être en conformation décalée (voir Figure 31). Cet empilement particulier induit la formation de cages de type fullerène caractérisées par la présence de cycles pentagonaux. La présence de ces cages est à l'origine du nom même de ces matériaux (du grec κλετρα, cage ou prison).

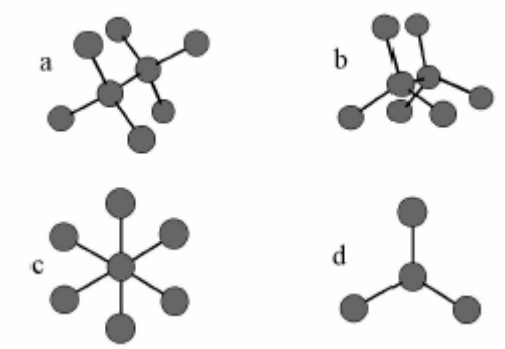


Figure 31 : conformations décalée et éclipsée vues en perspective (a et b) et selon l'axe de la liaison Si-Si (c et d)

L'assemblage qui s'en suit conduit à une structure poreuse dans laquelle les cages de silicium partagent des faces communes. Il existe ainsi plusieurs types de structures clathrates. Néanmoins, les plus établies et les plus étudiées sont les phases dites I et II, découvertes dès 1965 dans le cas du silicium [91,92]. Dans la suite, nous nous intéresserons essentiellement à ces phases. Les phases I et II sont constituées par l'empilement périodique de cages Si_{20} et Si_{24} (type I) ou Si_{20} et Si_{28} (type II), représentées sur la Figure 32, selon une structure cubique. Le réseau du clathrate de type I est cubique simple avec 46 atomes de

[9] Bien que prédite métastable par calcul, cette phase n'a pas encore été observée

silicium par cellule élémentaire alors que celui du type II est cubique à faces centrées et possède 136 atomes par cellule élémentaire (réductibles à 34 atomes par le mode de symétrie F). Le Tableau 1 présente les paramètres cristallographiques de ces structures et la Figure III-33 reproduit les réseaux cristallins correspondants.

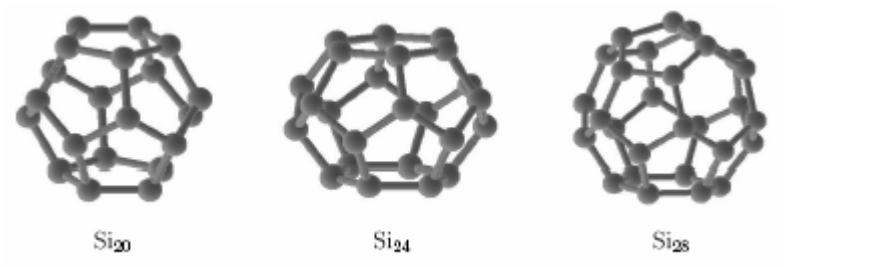


Figure 32 : différentes cages constitutives des clathrates de type I ou II.

Nom Groupe d'espace Paramètre de maille	Clathrate type I Si_{46} Pm3m (n°223) a = 10,19 Å				Clathrate type II Si_{136} Fd3m (n°227) a = 14,62 Å			
Positions x, y, z	x	y	z		x	y	z	
Nombre de positions, notation de Wyckoff	¼	0	½	6 c	1/8	1/8	1/8	8 a
	0,183	0,183	0,183	16 i	0,781	0,781	0,781	32 e
	0	0,310	0,116	24 k	0,817	0,817	0,629	96 g

Tableau 1 : données cristallographiques des clathrates de silicium de type I et II

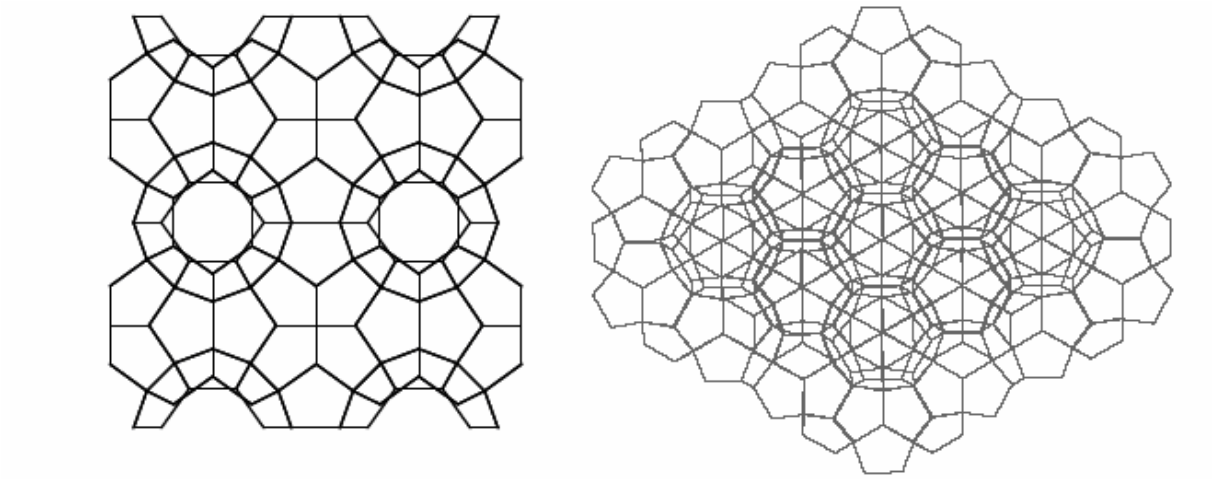


Figure III-33 : réseau des clathrates de type I Si_{46} (gauche) et II Si_{136} (droite)

Les clathrates suscitent un intérêt tant du point de vue fondamental qu'en vue d'applications, spécialement lorsqu'ils sont dopés. Le dopage[10] dans ces matériaux est essentiel à plus d'un titre. Avant tout, il est nécessaire pour produire les clathrates même. En effet, que ce soit par processus de pyrolyse isotherme de siliciures d'alcalins ou par synthèse à haute pression et haute

[10] Nous utilisons ici le terme de dopage alors que les taux de dopants peuvent atteindre des valeurs de 1 pour 6 ou 7. Certains préfèreront réserver le terme de dopage aux cas où la proportion de dopant est bien plus faible et parler dans les cas évoqués ici de composés. Cela serait parfaitement justifié. Néanmoins, par soucis de concision, et en raison de l'étude entreprise en fonction du taux de dopant, nous avons choisi d'utiliser le terme de dopage, bien qu'inexact ici.

température, les atomes de dopants servent de centre de nucléation pour les cages. Les dopants en intercalation recensés sont variés, allant des alcalins (K, Na…) aux alcalino-terreux (Ba, Cs, Rb) ou encore aux halogènes (I) pour finir par les terres rares (Eu) [92,93,94,95,96]. En second lieu, par leur interaction avec le réseau silicium, ils confèrent des propriétés remarquables aux clathrates. Il a ainsi été montré que, bien qu'étant nettement moins dense qu'un réseau de silicium diamant, les clathrates de silicium ont un module d'incompressibilité équivalent [97]. De surcroît, certains composés présentent un comportement thermoélectrique suffisamment intéressant pour qu'il soit envisagé d'utiliser les clathrates en remplacement de gaz dans les systèmes de réfrigération [98,99]. Ce comportement résulte du fait que la conduction électrique est facilitée par le réseau de silicium alors que la conductivité thermique est dégradée par les modes de vibration localisés des atomes dopants dans les cages. Enfin, le comportement électrique est fortement contrôlé par la nature et la stoechiométrie du dopant. On peut citer que le clathrate de type I Ba_8Si_{46} est supraconducteur en dessous de 8K [94,100,101]. Bien que sa température critique ne soit pas spécialement élevée, ce composé est remarquable car il s'agit du premier supraconducteur sp^3. Le composé Na_xSi_{136}, quant à lui, ne démontre pas de comportement supraconducteur mais démontre une transition isolant-conducteur, étant isolant lorsque $x < 8$, conducteur au-delà [102,103]. Une différence majeure existe entre les deux types de clathrates mentionnés ici, à savoir que la stoechiométrie du clathrate de type I n'est pas contrôlable alors que celle du type II l'est. Le clathrate de type I a toutes ces cages remplies alors que l'on peut remplir progressivement celles du composé de type II. Dans ce dernier cas, le remplissage commence par les cages les plus larges, Si_{28}, et se poursuit avec les cages les plus petites Si_{20}. La stoechiométrie $x = 8$ correspond au cas limite où toutes les cages Si_{28} sont pleines et toutes les cages Si_{20} vides.

III.2. Dimérisation de Na dans Na_xSi_{136}

C'est le cas du clathrate de type II Na_xSi_{136} qui a retenu principalement notre attention. Bien que souvent évoquée, la transition électrique avec la stoechiométrie est encore sujette à débat. Celle-ci a été décelée la première fois en 1971 par Cros, Pouchard et Hagenmuller [104] et modélisée dans le cadre de la transition de Mott peu de temps après [102]. L'étude de ce phénomène a connu un renouveau à partir de 1992 à la suite d'études par résonance paramagnétique électronique (EPR) tendant à établir l'existence d'une bande électronique dans la bande interdite (gap) de Si_{136} due aux impuretés Na [105]. Deux études numériques [103,106] ont rapidement infirmé l'apparition d'une telle bande en avançant l'existence d'une distorsion de Jahn-Teller du sous réseau composé par les atomes de sodium lorsque la stoechiométrie vaut $x = 8$. Cette distorsion aurait pour effet d'ouvrir un gap dans le diagramme énergétique qui, sans cela, serait celui d'un conducteur. Brunet *et al.* [107] ont montré qu'une telle distorsion existe bien dans le composé Na_8Si_{136}. Nous avons voulu comprendre l'origine de cette distorsion en étudiant sa disparition ou son maintien dans le clathrate $Na_{24}Si_{136}$, où toutes les cages sont pleines et dont le comportement électrique est clairement métallique.

III.2.1. Analyse EXAFS

Brunet *et al.* [107] ont sondé l'environnement local autour des atomes de sodium par EXAFS dans Na_8Si_{136}. Il a été observé un déplacement de $1 \pm 0{,}2$ Å des atomes de Na à partir du centre des cages Si_{28}. La Figure 34 reproduit les résultats des simulations (code FEFF8) dont le seul paramètre ajustable était la position des atomes de sodium dans la cage Si_{28}. On constate clairement que l'accord entre expérience et simulation n'est obtenu que pour un déplacement de 1 Å en direction d'une face hexagonale de la cage.

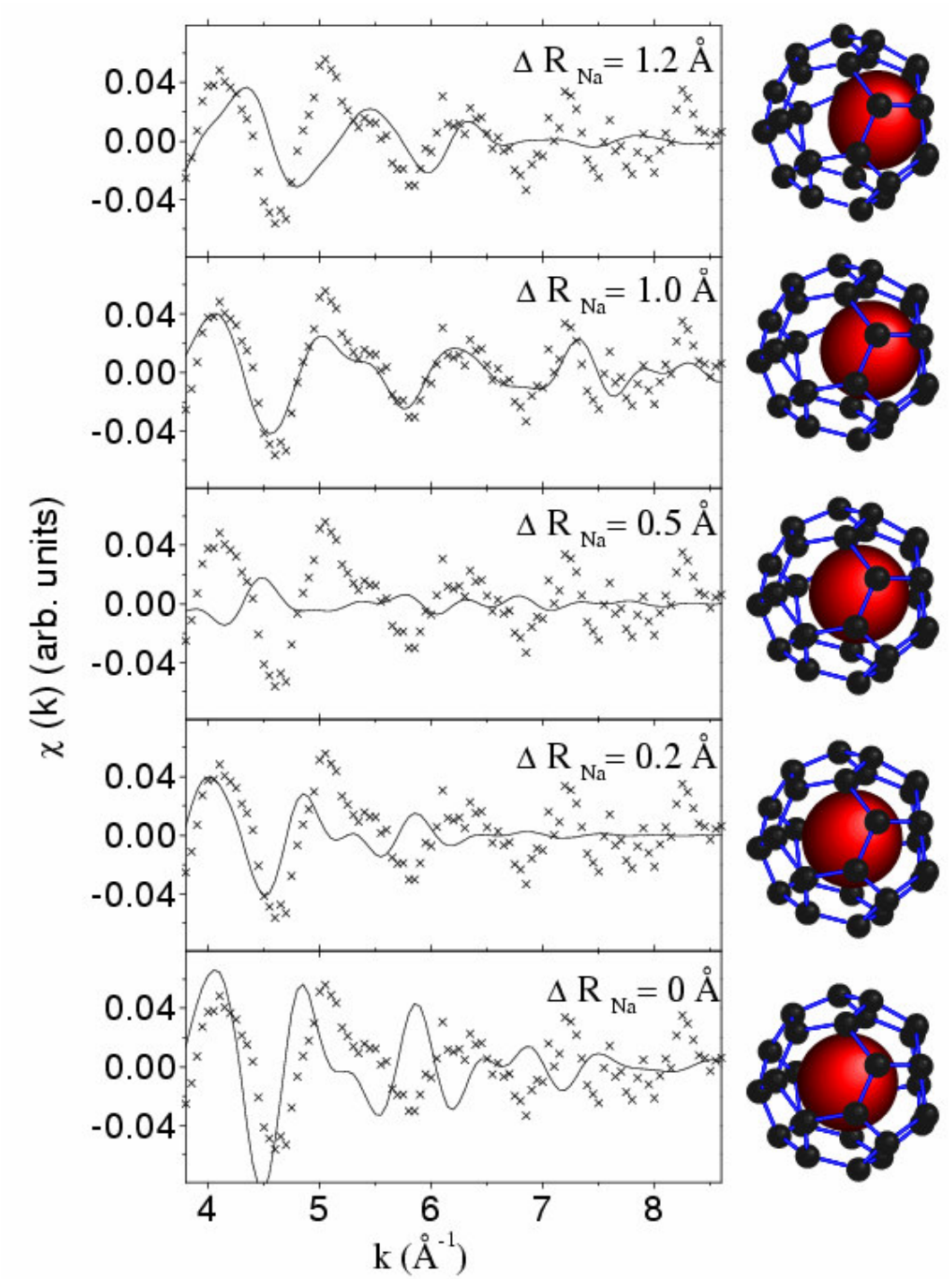


Figure 34 : reproduction du signal EXAFS des atomes de sodium dans les cages Si_{28} du clathrate Na_8Si_{136} en fonction de la position des atomes dans les cages. (x) signal expérimental, trait plein, simulation ab initio (code FEFF8), d'après [107].

À ce stade, l'origine de ce déplacement n'est pas établie. Nous avons d'abord cherché à savoir si cet effet perdure lorsque la concentration en dopant augmente et dans un second temps nous avons cherché à simuler numériquement ce comportement afin d'élucider son origine.

Nous avons donc réalisé une analyse EXAFS au seuil K du sodium en utilisant le rayonnement synchrotron de LURE en collaboration avec A-M. Flank et P. Lagarde[11] [108]. La Figure 35 reproduit le signal expérimental ainsi que sa transformée de Fourier (pseudo distribution radiale de paire). Apparaissent aussi sur la figure les résultats de simulation avec les atomes de Na au centre des cages Si_{28} ou déplacés de 2Å (les atomes Na dans les cages Si_{20} sont maintenus au centre des cages).

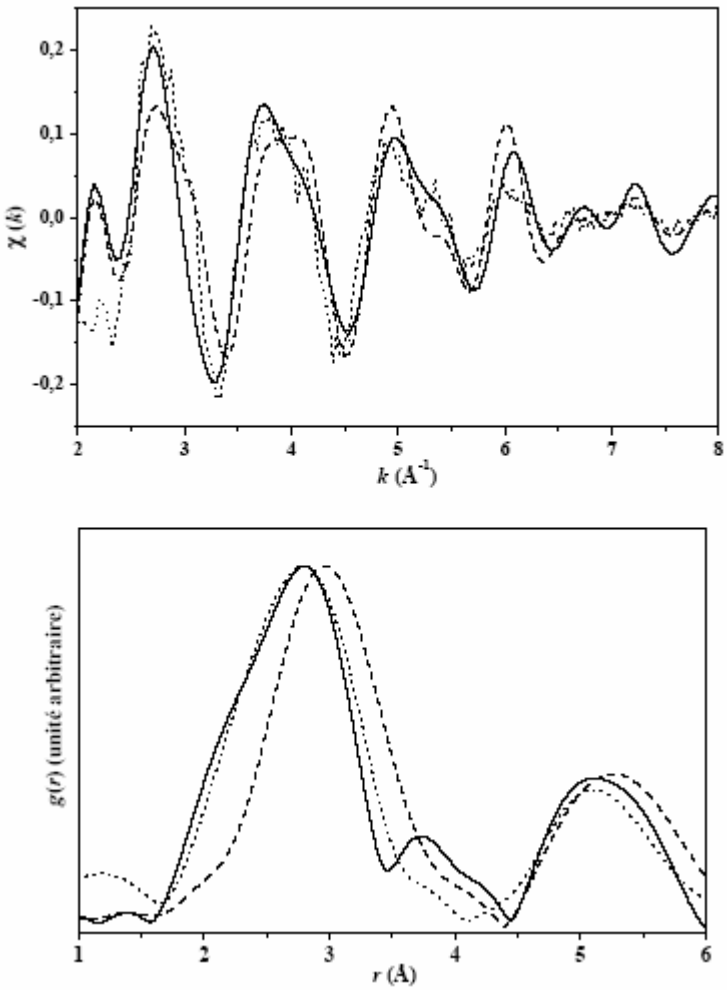


Figure 35 : signal EXAFS au seuil K de Si (haut) de $Na_{24}Si_{136}$ et transformée de Fourier (bas) en pointillés. Simulations avec les atomes de sodium au centre des cages Si_{28} (tirets) et déplacés de 2 Å vers un hexagone (trait plein).

Il est clairement visible qu'il est impossible de simuler les résultats expérimentaux en maintenant les atomes de sodium au centre des cages Si_{28}. En revanche, un déplacement de 2 ± 0,5 Å reproduit de manière satisfaisante les mesures. L'existence d'un déplacement des atomes de sodium est donc confirmée même dans le cas où toutes les cages du clathrate sont remplies. Il ne s'agit donc pas d'un phénomène lié à une stoechiométrie particulière mais plutôt à un phénomène général. Cependant, la valeur du déplacement déduite est trop importante. Elle conduit à positionner les atomes de sodium trop près des cages de silicium. Cette valeur est peu fiable car le signal EXAFS est ici essentiellement dû aux atomes de sodium dans les cages Si_{20}, contribuant au pic à 2,8 Å dans la transformée de Fourier. Ceux-ci sont deux fois plus nombreux que ceux dans les cages Si_{28} qui sont responsables de l'épaulement à 2,3 Å observé dans la transformée de Fourier. La valeur la plus fiable de ce déplacement est donc celle obtenue dans le cas de Na_8Si_{136} où seules les cages Si_{28} sont remplies.

[11] Les détails pratiques de l'analyse sont dans la thèse de F. Tournus [79]

III.2.2. Simulations ab initio

La question est alors de savoir ce qui cause ce déplacement. Pour le savoir, nous avons cherché à calculer l'énergie totale des clathrates Na_8Si_{136} et $Na_{24}Si_{136}$ par le code SIESTA [88]. Cependant, les résultats sont apparus peu fiables, dépendants notamment de l'échantillonnage de l'espace réciproque utilisé, et extrêmement demandant en temps de calcul. D. Connétable, lors de sa thèse[12], a calculé l'énergie totale de ces clathrates ainsi que leur densité d'états de phonons en utilisant le code PWSCF[13] [109]. En particulier, les modes de phonons associés aux atomes de sodium dans les cages Si_{28} du clathrate Na_8Si_{136} sont « imaginaires », ce qui signifie que la position au centre de la cage est instable. Dans le cas de $Na_{24}Si_{136}$, l'énergie de vibration est trouvée réelle, mais extrêmement faible (25 cm^{-1}) signifiant que le puits de potentiel est plat et que l'atome de sodium est libre de se déplacer loin du centre de la cage. Nous avons, de notre côté, décidé de restreindre notre étude à un « morceau » de clathrate, en utilisant une ou deux cages Si_{20} et Si_{28}. Ce faisant, nous avons reproduit la procédure utilisée par Dong *et al.* [98] pour étudier le déplacement d'atomes dopants dans des cages de clathrates de germanium. Les liaisons pendantes des cages ont été passivées par ajout d'hydrogène, ce qui nous a permis de simuler le cristal dans son ensemble. La Figure 36 reproduit la variation d'énergie d'une cage Si_{28} passivée par 28 atomes d'hydrogène lorsque l'atome de sodium se déplace depuis le centre vers une face hexagonale. Nous notons ce système $Na@Si_{28}H_{28}$. On constate que, en accord avec les calculs sur le clathrate entier, le puit de potentiel est très plat. L'atome de sodium est autorisé à se déplacer facilement depuis le centre. Cependant, nous ne reproduisons pas le déplacement stable observé par EXAFS, que ce soit pour Na_8Si_{136} ou $Na_{24}Si_{136}$.

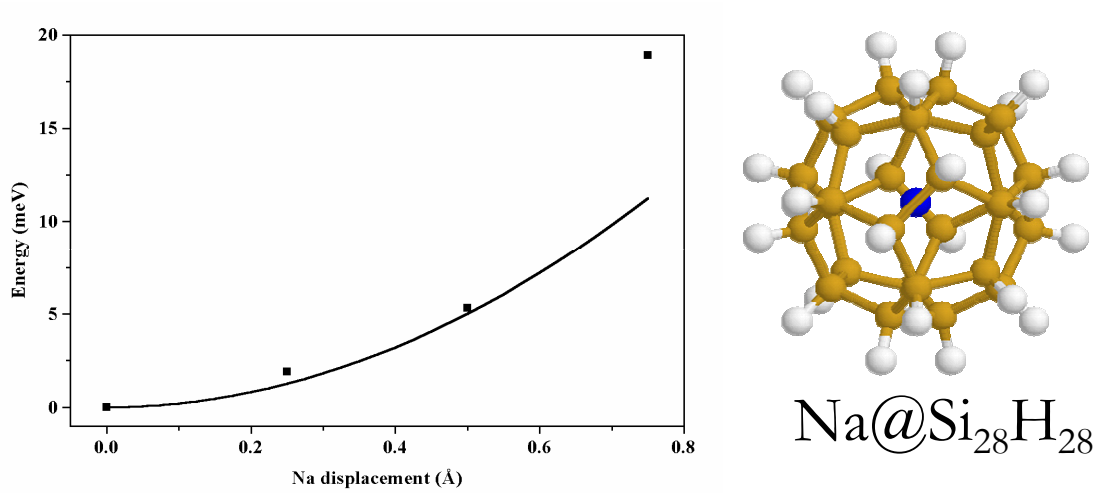


Figure 36 : modification de l'énergie d'une cage Si_{28} passivée par 28 atomes d'hydrogène lorsque l'on déplace l'atome de sodium depuis le centre de la cage vers une face hexagonale. À droite, schéma de la cage utilisée pour le calcul. Les points représentent les valeurs calculées. Le trait plein est un fit harmonique des valeurs calculées. Le désaccord entre le fit harmonique et la dernière valeur, à un déplacement de 0,75Å, montre que l'approximation harmonique n'est plus applicable lorsque l'atome de sodium est très proche des bords de la cage.

Aussi, nous sommes nous tournés vers l'étude de deux cages Si_{28} adjacentes, ayant en commun une face hexagonale, toutes deux passivée par de l'hydrogène et remplies par un atome de sodium

[12] Sous la direction de X. Blase, du groupe « théorie et modélisation » du LPMCN

[13] Code basé sur une approche de pseudo potentiels et l'utilisation d'ondes planes. Les phonons sont calculés dans l'approximation de la réponse linéaire.

(système $Na_2@Si_{50}H_{44}$) en vue d'effets coopératifs entre les atomes de sodium. La Figure 37 reproduit l'évolution de l'énergie du système lorsque l'on rapproche les atomes de sodium l'un vers l'autre. Il apparaît alors un minimum d'énergie lorsque les atomes de Na se sont déplacés de 0,65Å depuis le centre de chaque cage. Cette valeur est en relativement bon accord avec la valeur fiable de 1 Å déduite de l'EXAFS sur Na_8Si_{136}.

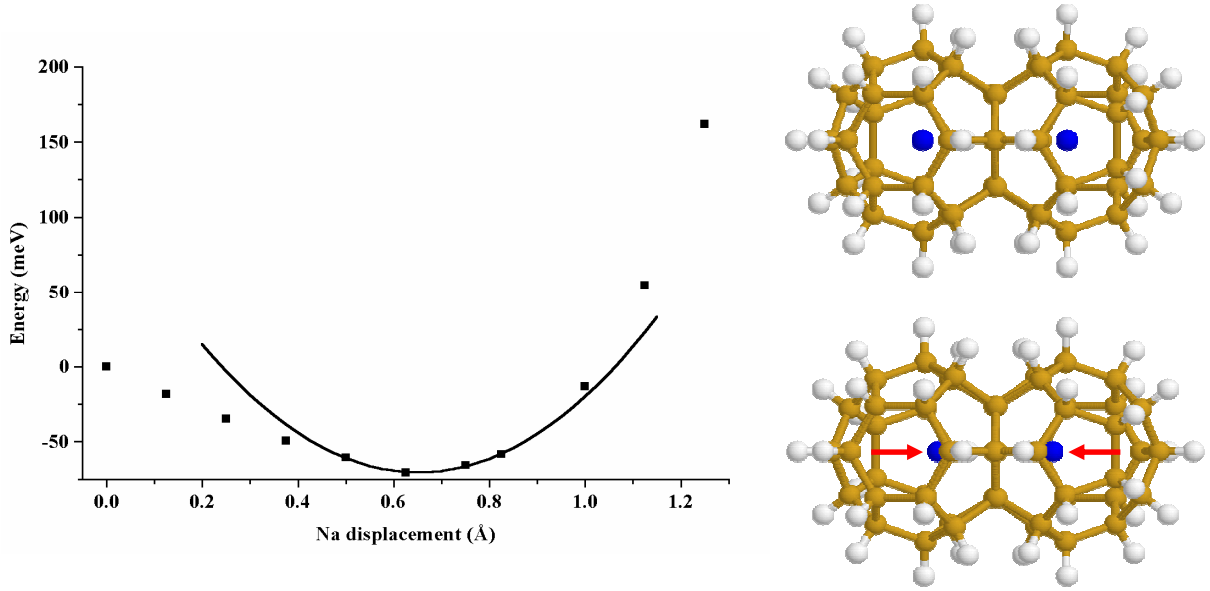


Figure 37 : modification de l'énergie du système $Na_2@Si_{50}H_{44}$ lorsque l'on déplace les atomes de sodium l'un vers l'autre. À droite, schéma représentatif du rapprochement. Les points représentent les valeurs calculées. Le trait plein est un fit harmonique des valeurs calculées.

Cependant, l'EXAFS ne permet pas de distinguer un déplacement corrélé d'un déplacement non corrélé. Ces calculs, quant à eux, montrent que le déplacement observé des atomes de sodium hors du centre des cages Si_{28} est le résultat d'un effet corrélé entre deux atomes de sodium situés dans des cages adjacentes. De ce point de vue, ce comportement se rapprocherait plutôt d'une dimérisation de sodium que d'une distorsion de Jahn-Teller [108].

III.2.3. Discussion

Nous avons, par la suite, cherché la signature de cette dimérisation sur d'autres expériences que celle d'EXAFS, en commençant par la diffraction des rayons X (XRD). Est-il normal que toutes les études, y compris celles utilisant un traitement sophistiqué de Rietveld [110], considèrent toujours les atomes de sodium au centre des cages Si_{28}? Nous avons simulé le signal XRD de Na_8Si_{136} et $Na_{24}Si_{136}$ avec les atomes de sodium au centre des cages ou déplacés de 0,65 Å. Aucune différence significative (supérieure à la précision usuelle des mesures publiées) n'est notable. L'EXAFS est ici sans rivalepour mettre en évidence un tel effet[14].

La question la plus importante est de savoir quel est l'effet de ce déplacement sur le comportement électronique du clathrate, et plus précisément, si cette dimérisation modifie suffisamment le diagramme de bandes au point de faire apparaître une faible bande d'énergie interdite. La Figure 38 présente le diagramme de bande calculé par le code SIESTA de Na_8Si_{136} sans et avec dimérisation. On constate une modification du diagramme mais pas d'ouverture de

[14] La résonance magnétique devrait être sensible à ce déplacement pour des raisons de sensibilité vis-à-vis de la symétrie du système.

gap au niveau de Fermi (situé sur l'axe des ordonnées à -4,7 eV). Cependant, comme nous l'avons signalé plus haut, ce type de calcul est très sensible aux paramètres utilisés, en particulier, l'échantillonnage de l'espace réciproque, si bien que nous ne pouvons nous y fier complètement. Ainsi, si le déplacement des atomes de sodium dans les grandes cages Si_{28} est confirmé, pour plusieurs stoechiométries, et sa cause établie comme effet de dimérisation des atomes de sodium, son influence sur la transition isolant-métal nous échappe toujours.

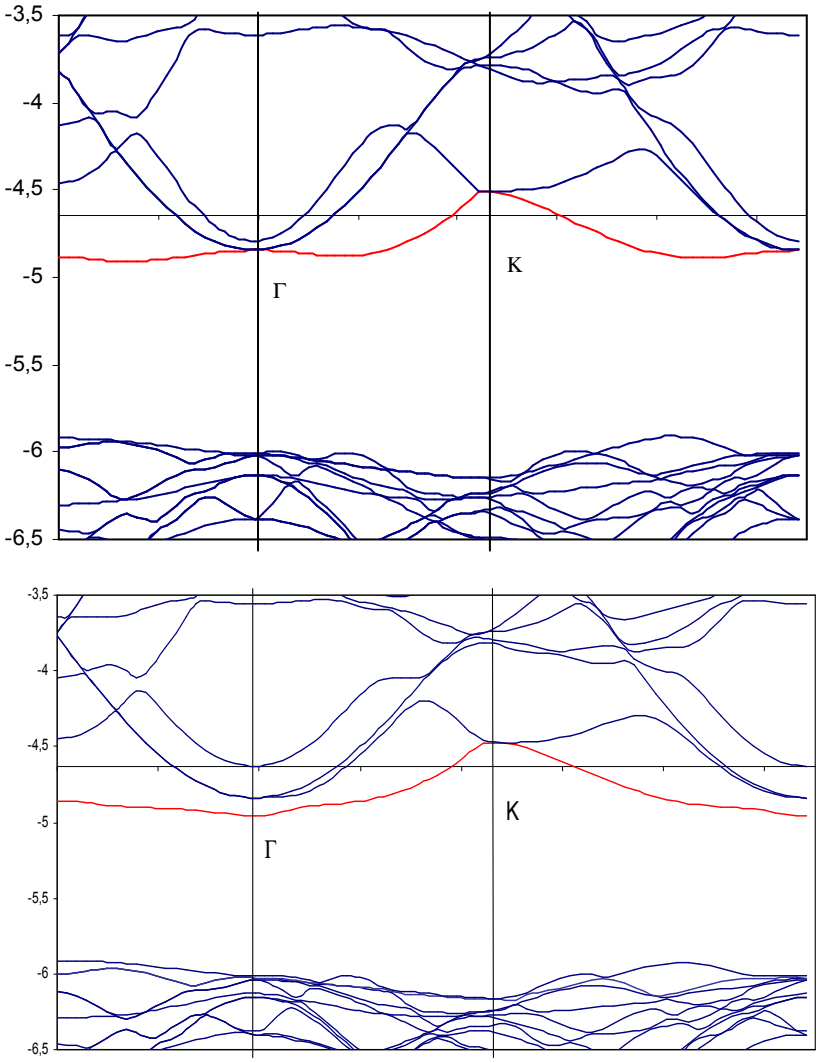


Figure 38 : diagramme de bande énergétique de Na_8Si_{136} avec les atome de sodium au centre des cages (haut) et déplacé de 0,65Å (bas). On note un changement en Γ mais pas d'ouverture de gap au niveau de Fermi, autour de -4,7 eV.

La dimérisation des atomes de sodium reste, plus que jamais, une piste pour mieux comprendre les propriétés électroniques de ce type de clathrates. Cependant, le rôle des corrélations électroniques (origine possible de la dimérisation) entre les atomes Na reste à préciser et ces systèmes constituent de bons tests pour les simulations numériques.

De manière plus générale, le déplacement d'atomes dopants dans des cages de clathrates est un enjeu important pour préciser la nature complexe du couplage entre le dopant et la cage l'entourant. Il peut alors être intéressant de dégager une grossière loi d'échelle prédisant un déplacement. Pour cela, considérons le rapport ρ entre le rayon ionique ou atomique du dopant

et le rayon de la cage qui l'abrite. Le Tableau 2 donne quelques exemples de ce rapport pour des clathrates et des fullerènes tout en précisant l'existence calculée ou observée de déplacement.

Tableau 2 : rapport ρ entre le rayon ionique ou atomique du dopant et le rayon de la cage qui l'abrite. Ce rapport permet de prédire, de manière qualitative, la possibilité de déplacement spontané au sein des cages.

Atome dopant	Cage hôte	ρ (avec le rayon ionique/ rayon atomique)	Déplacement spontané	référence
Li	Ge_{24}	0,22 / 0,58	oui	98
Ca	Ge_{24}	0,37 / 0,74	non	98
Na	Ge_{24}	0,36 / 0,72	non	98
Na	Si_{28}	0,3 / 0,6	oui	107,108
Na	Si_{24}	0,37 / 0,73	non	111
Na	Si_{20}	0,36 / 0,72	non	111
La	C_{60}	0,32 / 0,52	oui	112
La	C_{82}	0,28 / 0,45	oui	113
Li	C_{60}	0,17 / 0,43	oui	114

On note que tant que le rapport ρ est inférieur à 0,35 (rayon ionique) ou 0,7 (rayon atomique), le déplacement est possible. Au-delà, il ne se produit pas spontanément. Si cet argument permet de fixer une frontière quant à la possibilité de déplacement, il faut garder à l'esprit qu'il est purement géométrique. Le fait qu'il ne traduise que de manière indirecte la nature du couplage entre le dopant et la cage incite à l'appliquer avec une grande attention, en prenant notamment soin de ne traiter que des cas pour lesquels l'hybridation entre les orbitales du dopant et celles de la cages n'est pas trop forte, comme c'est la cas pour les exemples ci-dessus.

Cependant, bien que simple, cet argument reste intéressant. Comprendre et prédire ces déplacements n'est pas qu'un défi intellectuel mais a des implications formelles plus générales sur le comportement d'autres types de clathrates tel que celui à haute pression des clathrates de type I [115] ainsi que sur les mécanismes responsables de la supraconductivité de ces mêmes clathrates de type I.

IV. Conclusions

La présentation succincte de deux cas de dopage de matériaux covalents nanostructurés illustre les intérêts variés de cette méthode. L'étude des clathrates est pour nous une stratégie complémentaire à celle des films résultant de dépôts d'agrégats. Dans chacune de ces études, le taux de dopage confine à la formation d'alliages. C'est particulièrement vrai pour les agrégats $C_{60}Si$ où l'interaction est forte. De fait, les enjeux majeurs et les terrains à défricher concernant les nano-objets covalents résident dans l'étude des composés mixtes. Les mélanges, binaires ou ternaires, introduisent des difficultés supplémentaires (dont la stoechiométrie n'est pas la moindre). Cependant, la versatilité qui en résulte est grande et procure une richesse de produits. C'est pourquoi, comme cela est mentionné au chapitre V, mes prochaines études concernant les agrégats covalents porteront en partie sur les systèmes mixtes.

Chapitre IV :
Nano-agrégats d'oxydes iono-covalents

I. Introduction

Comme nous l'avons mentionné en introduction du précédent chapitre, les agrégats covalents sont largement étudiés. Il en est de même pour les agrégats métalliques d'éléments alcalins, nobles, ou de transition. Ces deux classes de matériaux ont historiquement été les premières à être étudiées. En revanche, peu de travaux ont été consacrés aux matériaux ioniques. Plusieurs raisons expliquent cela. En premier lieu, ce sont par définition des matériaux mixtes, contrairement aux matériaux covalents et métalliques dont l'étude a commencé par les systèmes simples monoatomiques (purs). En second lieu, les matériaux ioniques type, à savoir les halogénures d'alcalins, sont difficilement synthétisables, et étant très réactifs, vis-à-vis de l'eau notamment, nécessitent des environnements d'étude extrêmement contrôlés. Ainsi l'on ne rapporte dans la littérature que quelques études d'agrégats de type NaCl et CsCl en vol [116,117] (même en ultra haut vide UHV, la couche s'oxyde très vite). Si l'on cherche à s'affranchir des halogénures d'alcalins, on peut alors se concentrer sur la grande famille des oxydes métalliques. Cependant, là aussi, la synthèse est mal aisée, les combinaisons infinies et la stoechiométrie difficilement contrôlable. Néanmoins, il s'agit d'un vaste domaine d'étude où beaucoup reste à défricher, en particulier en ce qui concerne les propriétés structurales et électroniques fondamentales.

Outre leur caractère iono-covalent, les nano-agrégats d'oxyde sont intéressants en raison de leur fort potentiel d'application dans des domaines aussi variés que la catalyse chimique, les nanocomposites, les matériaux à fort indice pour les barrières fines de nanoélectroniques, les sources de lumière, etc [118]. De surcroît, la famille des oxydes est très vaste et l'on y trouve des composés dont l'ionicité varie continûment depuis des valeurs très fortes jusqu'à des valeurs faibles.

Si ces matériaux sous forme de nanoparticules font déjà l'objet d'études, il s'agit généralement de particules issues de procédés de synthèse chimique [119,120,121]. L'avantage principal de tels procédés est leur grand rendement de production. En revanche, il est assez délicat d'étudier les propriétés fondamentales des particules résultantes en raison de leur inévitable contamination par les résidus de solution (surtout par voie colloïdale). Contrairement à ces méthodes chimiques, une méthode de synthèse physique telle que la nôtre ne peut produire de grandes quantités de matière, mais le peu de particules produites l'est généralement dans un environnement parfaitement contrôlé (UHV). On peut donc envisager d'étudier des matériaux d'oxydes ioniques, à la juste stoechiométrie et le plus possible exempts de contamination.

Dans ce but, j'ai récemment initié, en collaboration avec l'équipe de Christophe Dujardin du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML), une nouvelle thématique concernant l'étude de tels matériaux. La classe de matériaux retenue est celle des sesquioxydes de terres rares M_2O_3 où M est un élément de terre rare. Le choix de ces matériaux s'est fait pour

plusieurs raisons. Premièrement, ce sont des matériaux de forte ionicité (jusqu'à 0,9 pour Gd_2O_3 sur l'échelle de Phillips). Deuxièmement, ce sont des matériaux bien connus à l'état massif. Troisièmement, il est possible de les doper par substitution par des ions terres rares luminescents[15]. La luminescence de tels ions étant très sensible au champ cristallin environnant, elle se révèle être une très bonne sonde structurale. La compétence reconnue en matière de spectroscopie des ions terre rare en matrice sesquioxyde du LPCML est ici un atout précieux. En outre, la propriété de luminescence est intrinsèquement intéressante en vue de réalisation de nanosources lumineuses. Cette propriété est déjà largement exploitée pour la phase massive. Citons en exemple la luminescence des ions Eu^{3+} et Tb^{3+} pour le rouge et le vert des tubes cathodiques respectivement, ou encore celle de Er^{3+} dans l'infrarouge pour les télécommunications optiques.

L'étude de nanosources lumineuses est un vaste champ d'étude des nanotechnologies à elle seule. Comme nous y avons fait brièvement allusion en introduction du chapitre III, les matériaux covalents III-V et II-VI, tels que CdS, CdSe, ZnS, etc. sont déjà bien établis. En dépit d'avantages certains (luminescence dans le visible contrôlable par la taille des particules), ces matériaux ont aussi des défauts. En particulier, ils résistent mal à de fortes puissances d'excitation (photoblanchiment) et ont besoin d'une surface parfaitement passivée pour ne pas éteindre la luminescence sur les états de surface non radiatifs [122,123]. D'autres classes de matériaux sont étudiées, telles celle des colorants organiques. Ceux-ci, contrairement aux matériaux covalents, ont un rendement de luminescence élevé mais sont aussi facilement dégradables par de trop fortes puissances d'excitation. À ce stade, les oxydes de terre rare dopés terre rare représentent une alternative intéressante. Leur spectre est étroit, leur rendement de luminescence élevé et résistant à de fortes excitations. On peut, de surcroît, les exciter par photons UV ou X (photoluminescence) ou bien par faisceau électronique (cathodoluminescence). Enfin, contrairement aux autres classes de matériaux précédemment citées, on peut découpler les propriétés d'absorption de la matrice d'oxyde de celles d'émission de l'ion dopant. Il devient alors possible de créer à partir d'une seule matrice des sources de plusieurs couleurs en modifiant la nature de l'ion dopant.

Le matériau de référence sur lequel nous nous sommes concentrés est Gd_2O_3. Dans ce matériau, il est facile de substituer quelques pourcents de gadolinium par de l'europium ou du terbium, ses voisins dans la table de Mendeleïev. En raison des rayons ioniques assez similaires entre ces trois ions, la substitution n'engendre par de modification notable de l'édifice structural. Dans le cadre de la thèse de David Nicolas, initiée en septembre 2004, nous nous attachons à décrire les propriétés structurales de ce matériau lorsque ses dimensions sont réduites à quelques nanomètres. Dans un second temps, nous analysons les propriétés électroniques et chimiques (réactivité vis-à-vis de contaminants) en relation avec les propriétés de luminescence. Ces travaux, actuellement en cours [124], sont présentés ci-dessous.

II. Étude structurale

II .1. Analyse TEM

L'étude par spectrométrie de masse à temps de vol des agrégats de Gd_2O_3 produits par LECBD n'a pas mis en évidence de nombre magique, correspondant à des édifices particuliers. Une fois déposés sur une grille carbonée, les agrégats ont été analysés par microscopie électronique à transmission (TEM). La Figure 39 reproduit une distribution de taille typique de ces agrégats (dopés à 5% à l'europium). Cette distribution est centrée à 3,2 nm et contient 80% des particules entre 2,5 et 3,6 nm. Comparativement aux distributions de taille des particules produites par voie chimique, cette distribution est relativement étroite. Elle se caractérise par une forme asymétrique de distribution en loi normale propre au processus d'agrégation par accrétion.

[15] On peut ainsi par exemple, substituer Eu^{3+} ou Tb^{3+} à Gd^{3+}

Les agrégats de Gd_2O_3 produits par notre générateur ont un diamètre moyen compris entre 2,2 nm et 3,2 nm selon les conditions d'élaboration.

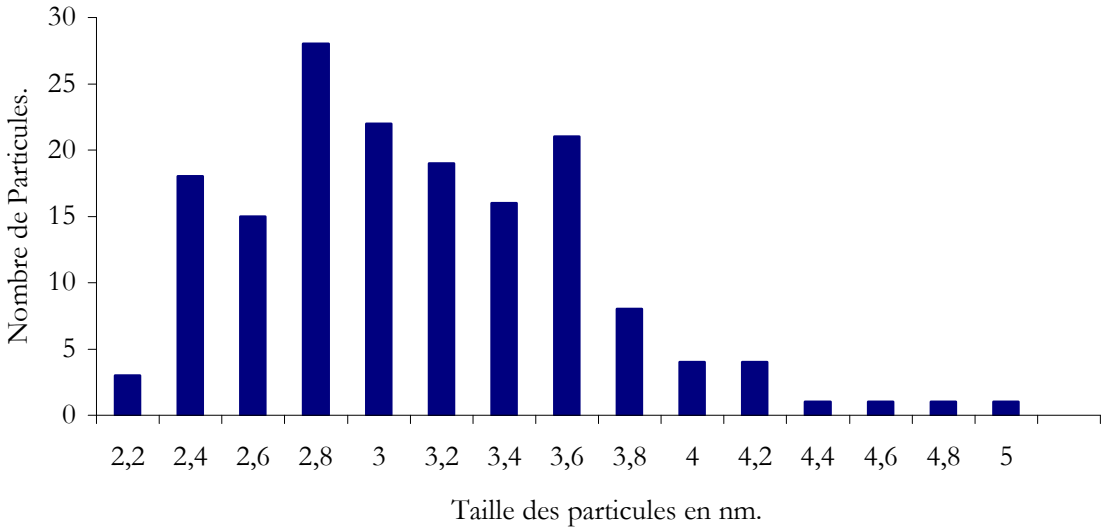


Figure 39 : distribution de taille typique d'agrégats de Gd_2O_3 dopés Eu (5%) produits par LECBD.

La première question qui se pose est de connaître la structure cristallographique de nos agrégats. La phase stable à température et pression ambiante pour les sesquioxydes de terres rares est la structure cubique centrée Ia3 (n° 206). La maille élémentaire est généralement de grande dimension (a = 10,81 Å pour Gd_2O_3 par exemple) et comporte 80 atomes. Cependant, la plupart des matériaux de cette famille change de structure à haute température ou haute pression et adopte une structure monoclinique C2/m (n° 12). La température de transition à l'état massif est de l'ordre de 1250°C. Or, lorsque la taille des particules est réduite, la tension de surface croît avec l'importance relative de la surface par rapport au volume, et peut induire un changement de structure vers les phases stables à haute température et haute pression [125]. Il s'agit donc dans notre cas de savoir, avant tout, si ce changement de phase se produit pour des diamètres typiques de 3 nm. Pour cela, nous avons eu recours à la microscopie électronique à transmission à haute résolution. La Figure 40 reproduit un cliché de haute résolution obtenu par diffraction sur un agrégat de 2,7 nm de diamètre, ainsi que la transformée de Fourier de cette image. Les nombreux points de diffraction (jusqu'à 6) permettent de caractériser sans ambiguïté cette structure comme étant la structure cubique. Le paramètre de maille mesuré est 10,6 Å, ce qui dans la limite de notre résolution est comparable au paramètre nominal du massif et ne permet pas de conclure sur un éventuel effet de contraction dû à la réduction de taille. On peut donc conclure que, pour des tailles aussi petites que 3 nm, la structure stable reste la structure cubique et qu'aucun changement de structure ne se produit.

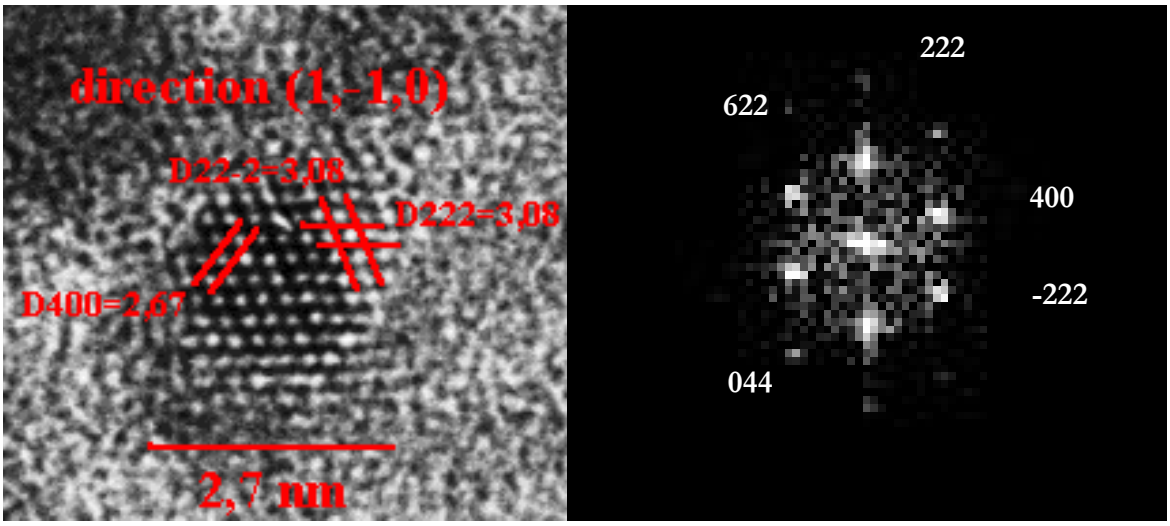


Figure 40 : à gauche : cliché de diffraction à haute résolution d'une particule de Gd_2O_3 dopé Eu (5%) de 2,7 nm de diamètre ; à droite : transformée de Fourier de l'image de gauche

Un fait remarquable concernant nos agrégats est que leur surface est facettée. La Figure 41 représente la même particule que celle de la Figure 40 mais en faisant apparaître ses contours. Il faut noter que, bien que tous les agrégats n'aient pas une forme aussi régulière que celle de la particule présentée ici, tous présentent des facettes. Ceci est un résultat remarquable, qui n'a été obtenu qu'avec notre méthode de synthèse. En effet, les particules produites par voie chimique humide ne présentent pas de telles facettes, probablement en raison des ligands présents dans la solution. De surcroît, toutes les particules diffractantes pointent leur direction <1,1,0> vers l'observateur. Cela s'explique certes par le fait que les familles de plans {222} et {400} ont des intensités de diffraction supérieures aux autres familles de plans. Par conséquent, les particules diffractantes ont une propension à orienter leur axe <1,1,0> vers l'observateur. Cependant, les agrégats étant de structure cubique, l'on pouvait s'attendre à voir aussi apparaître des familles {100}, donnant lieu au maillage propre au cubique. Or, cela ne s'est produit que pour un agrégat parmi plusieurs centaines. Il faut donc en déduire que les particules, facettées, sont posées sur un plan (110).

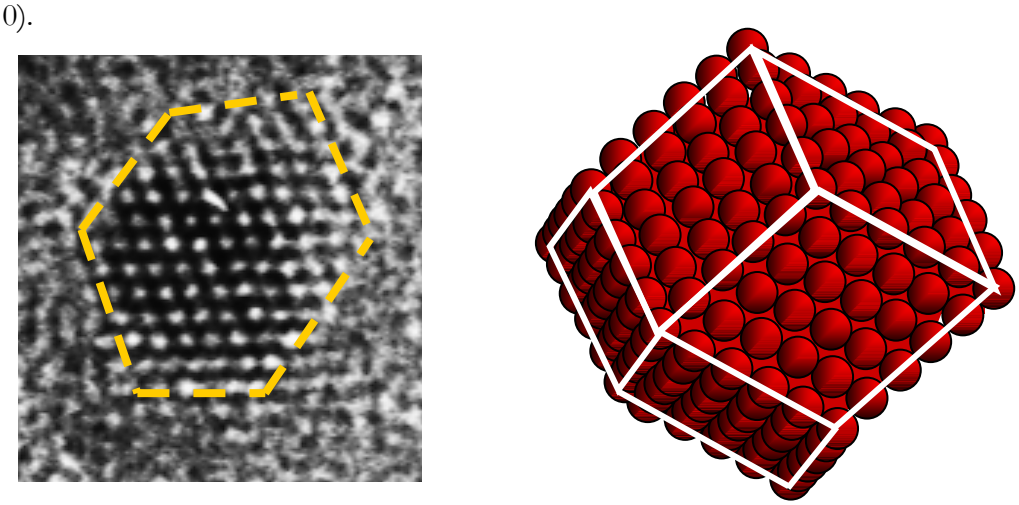


Figure 41 : à gauche, mise en évidence sur l'agrégat de la Figure 40 des facettes ; à droite, structure du dodécaèdre rhombique

Si l'on construit, par la pensée, un polyèdre symétrique à partir des seuls plans (110), on obtient un dodécaèdre rhombique, représenté sur la Figure 41, à droite. Ce polyèdre est la zone de Brillouin associée à la structure cubique centrée de nos agrégats. Une telle structure n'est obtenue que si les tensions de surface des faces (100), (110) et (111) respectent les critères suivants [126] :

$$E_{110}/E_{100} < 0,7 \qquad \text{et} \qquad E_{111}/E_{100} > 0,9$$

Ceci nous donne une évaluation, grossière, de l'énergie relative des diverses familles de plans de la structure cubique de Gd_2O_3. Cette énergie est essentiellement d'origine coulombienne (énergie de Madelung). Malheureusement, nous ne pouvons comparer notre résultat à aucun autre puisque les énergies des familles de plans ne sont pas connues pour l'état massif. D'autre part, comme nous l'avons dit, toutes les particules ne sont pas aussi symétriques que celle de la Figure 40. Notre modèle de dodécaèdre rhombique est donc à prendre comme un cas idéal. Néanmoins, le fait que tous les agrégats soient facettés, et que les faces (110) soient abondantes nous rapproche de ce modèle. En outre, le fait que les particules ne subissent pas de transformation de structure cristalline vers la structure monoclinique, ou vers une structure amorphe, montre l'importance de l'ionicité dans la stabilité de l'édifice cristallin. Une bonne définition de l'ionicité est justement la propension d'un matériau à résister à l'amorphisation. Selon ce critère, les sesquioxydes de terres rares sont manifestement très ioniques.

II.2. Analyse XPS

L'analyse par spectroscopie des rayons X (XPS) nous renseigne sur l'état chimique des éléments constituant les agrégats d'une part, sur la stoechiométrie des agrégats d'autre part. On peut, en particulier, remonter à la présence d'une éventuelle contamination. En premier lieu, nous avons confirmé que la stoechiométrie est bien celle de Gd_2O_3. Il faut insister sur ce résultat apparemment anodin. Il est, en effet, généralement difficile de synthétiser des oxydes de stoechiométrie bien définie dans des enceintes sous vide. Le respect de la stoechiométrie s'explique, dans notre cas, par la rapidité de la détente supersonique qui gèle la formation des agrégats et ne laisse pas le temps à l'oxygène, léger, d'être pompé de manière privilégiée. Nous avons aussi confirmé que les taux de dopage en Eu ou Tb sont de l'ordre de 5%, ou 10% (selon la cible initiale utilisée). Nous avons confirmé que les ions europium sont bien dans l'état de valence 3+ (luminescent) et non 2+. De manière plus intéressante, nous avons mis en évidence la présence de contamination sur nos agrégats. La Figure 42 expose le spectre XPS du niveau 1s de l'oxygène de nos agrégats à l'air. On y distingue clairement deux contributions, l'une à 530,5 eV, l'autre autour de 532,5 eV. Le premier pic est la contribution de l'oxygène de Gd_2O_3 massif [127,128]. Le second pic est issu d'oxygène dans des groupes hydroxydes OH. Pour comparaison, nous avons reproduit le spectre correspondant à l'hydroxyde de gadolinium $Gd_2(OH)_3$. Bien que légèrement décalé, ce pic est proche de celui observé pour les agrégats mis à l'air. Un traitement de 30 mn à 300°C permet de réduire la contribution de l'hydroxyde. Cela nous incite à penser qu'il s'agit bien d'une contamination de surface, faiblement liée. Cette contamination est d'autant plus importante qu'aux très petites tailles qui sont celles de nos agrégats, le rapport des atomes de surface avec ceux de volume avoisine les 50%. Nous avons, en outre, constaté, en déposant les mêmes agrégats en UHV, qu'il reste une quantité minimale de contamination à la surface des agrégats (voir Figure 43).

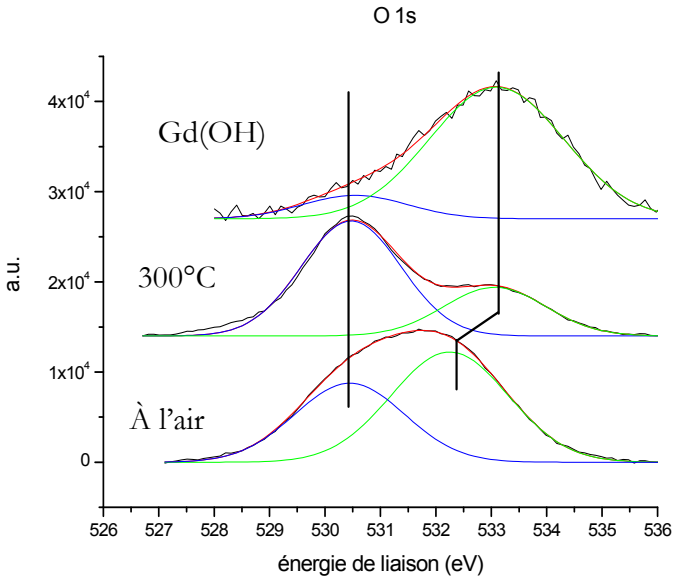


Figure 42 : spectre du niveau 1s de l'oxygène dans les agrégats de Gd_2O_3 mis à l'air (bas), chauffés à 300°C pendant 30 mn (centre) et de $Gd_2(OH)_3$ (haut)

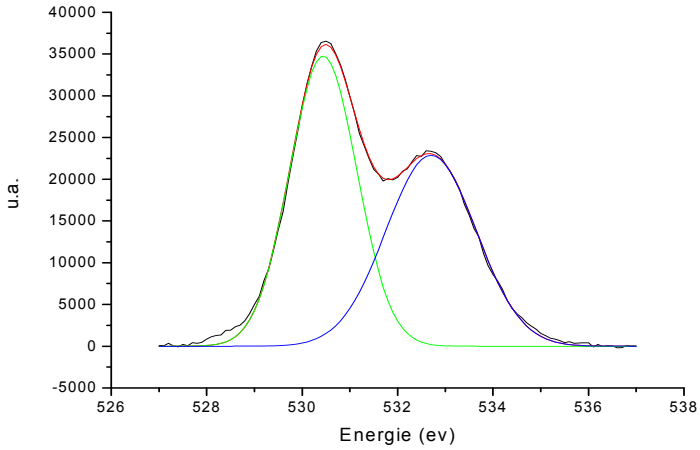


Figure 43 : spectre du niveau 1s de l'oxygène dans les agrégats de Gd_2O_3 déposée en UHV.

II.3. Analyse de luminescence

Comme nous l'avons dit, la luminescence d'ions terres rares introduits en substitution du gadolinium est une sonde efficace des modifications de structure. Dans le cas du rayonnement de l'ion Eu^{3+}, l'émission de lumière se fait par transition entre des niveaux énergétiques des électrons 4f. Ces transitions sont normalement interdites. Cependant, le couplage par effet Stark des électrons de la couche 4f avec le champ cristallin environnant les ions europium lève la dégénérescence de ces niveaux et permet les transitions radiatives (dipolaires électriques ou magnétiques) [129]. On comprend dès lors que la luminescence soit très sensible à l'arrangement local autour des ions émetteurs. À titre d'exemple, la Figure 44 présente le spectre de luminescence de l'ion Eu^{3+} dans une matrice massive de Gd_2O_3 ainsi que dans des agrégats du même matériau mais de diamètre moyen égal à 2,8 nm et 3,2 nm. Dans le cas du matériau massif, on constate des raies d'émission fines, caractéristiques d'un environnement cristallin parfaitement défini, et égal pour tous les ions europium. Lorsque les dimensions du matériau sont réduites, on constate une modification nette du spectre : tous les pics s'élargissent, leur intensité relative change et certains pics se déplacent légèrement. Cet effet apparaît de manière sensible dès que le diamètre des particules est inférieur à 6 nm [130] et est d'autant plus marqué que la taille des particules est petite, comme on peut le constater sur la Figure 44.

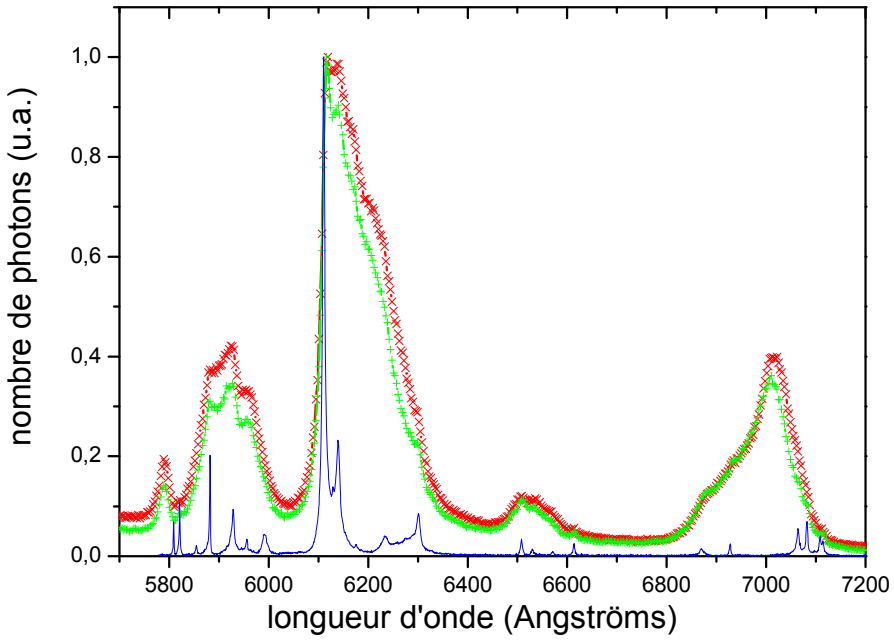


Figure 44 : spectre de luminescence de Eu^{3+} dans Gd_2O_3 massif (trait plein), dans des agrégats de 3,2 nm (+) et 2,8 nm (x) de diamètre moyen

Cela met en évidence la modification structurelle progressive des agrégats en fonction de leur taille. Cependant, comme l'a montré l'analyse TEM, la structure reste cubique. La modification de la luminescence ne peut donc s'expliquer que par les ions présents ou proches de la surface. La nature de cette surface n'est pas rigoureusement connue. Néanmoins, nous savons qu'elle se compose majoritairement de plans (220), et qu'elle est le siège d'une contamination en groupes OH. Ces deux phénomènes, le premier géométrique, le second chimique, sont susceptibles de modifier le champ cristallin local. À titre d'exemple, la Figure 45 représente une particule de Gd_2O_3 de 0,7 nm de diamètre (donc 4 fois plus petite que nos agrégats). En ne s'intéressant qu'à la disposition des premiers voisins autour des ions Gd^{3+}, on distingue déjà, du fait de la surface, 6 sites non équivalents. Chaque site est susceptible d'avoir son propre rayonnement. Si, de surcroît, on ajoute des particules de tailles différentes, comme c'est le cas dans nos films, on comprend aisément la dispersion spectrale qui peut résulter du seul fait de l'importance croissante de la surface au fur et à mesure que les particules diminuent en taille. L'ampleur de la dispersion spectrale est difficile à évaluer. D'une part, il est difficile de simuler par des calculs numériques des changements énergétiques aussi fins (sur quelques 0,001 eV). D'autre part, il serait intéressant expérimentalement de n'étudier que des particules identiques (de même taille). Cependant, cela n'est envisageable que si l'on est capable de trier les particules selon leur taille.

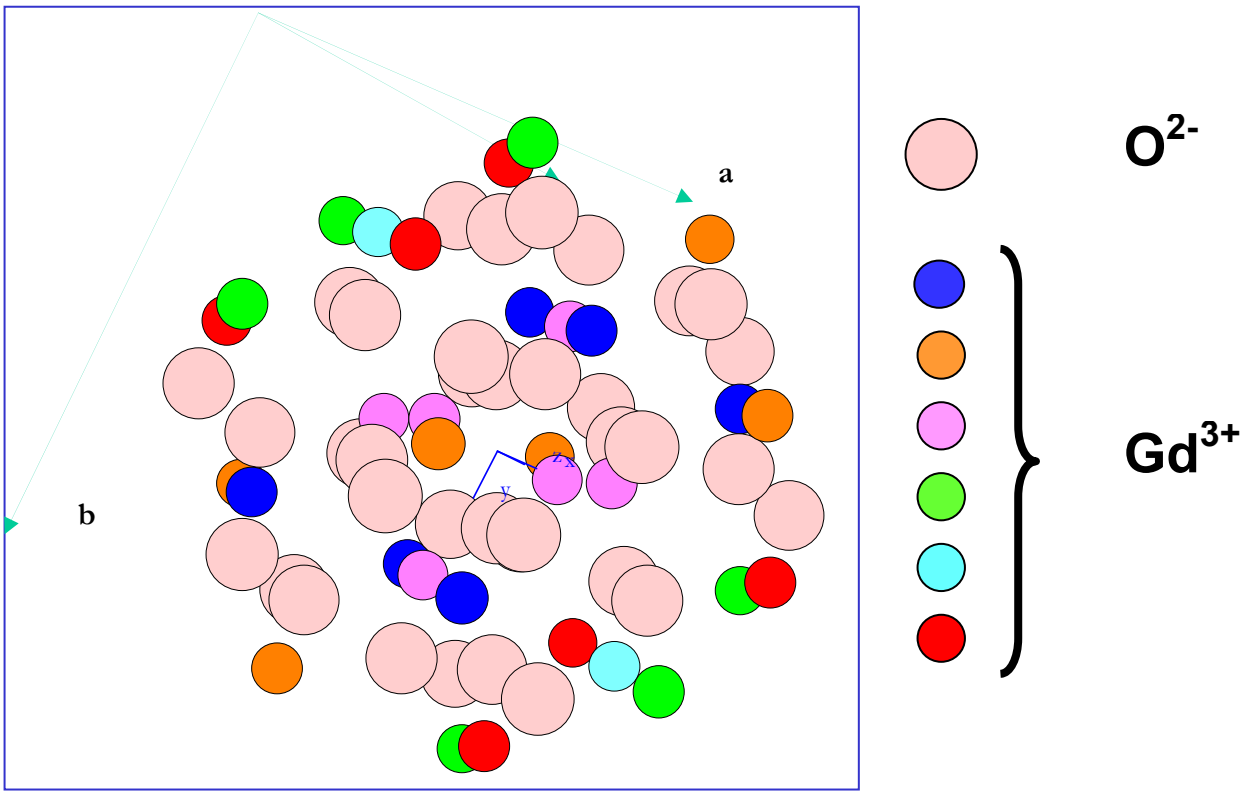


Figure 45 : agrégat de Gd_2O_3 de 0,7 nm de diamètre. Chaque couleur représente un type de site. Chaque type de site est défini par le nombre, la nature et la position des plus proches voisins.

En outre, l'influence de la contamination de la surface par les groupes OH est aussi observable, comme le montre la Figure 46. Il s'agit de la partie du spectre de Eu^{3+} comprise entre 610 nm et 630 nm. On constate qu'un chauffage à 300°C pendant 30 minutes augmente l'intensité lumineuse globale et fait, en particulier, apparaître un pic autour de 630 nm. Ce pic n'a jamais été observé auparavant. En relation avec les mesures XPS qui ont montré une décontamination partielle de la surface en OH, il semble que ce pic soit dû aux ions de surface.

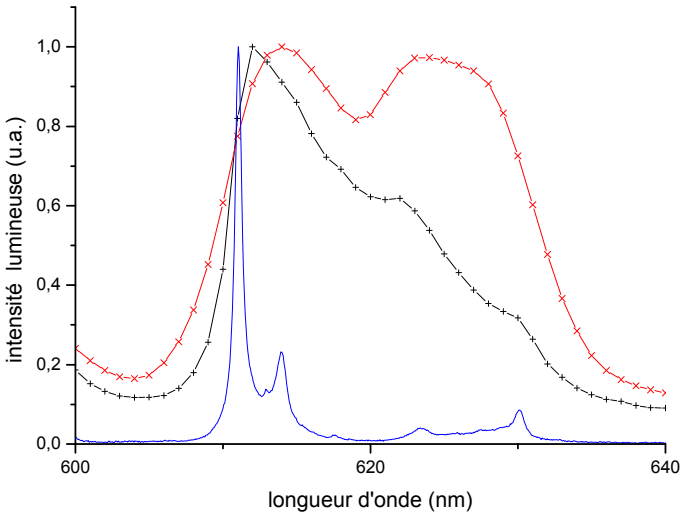


Figure 46 : spectre de luminescence de Eu^{3+} dans Gd_2O_3 massif (trait plein), dans des agrégats de 3,2 nm de diamètre (+), dans les mêmes agrégats recuits à 300°C pendant 30 mn (x).

Ainsi, la luminescence est une sonde complémentaire aux autres techniques pour analyser les modifications de structure. L'effet Stark étant sensible à de faibles perturbations du champ cristallin, la luminescence induite est donc sensible à des modifications difficilement observables par ailleurs.

III. Effet quantique de taille

La structure cristalline des agrégats étant connue, nous nous sommes tournés vers l'étude des propriétés électroniques. Nous avons étudié plus particulièrement l'évolution du seuil d'absorption correspondant à la transition entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Ce seuil étant situé dans l'ultraviolet (UV), il est assez malaisé à sonder par absorption directe. En collaboration avec l'équipe de C. Dujardin (LPCML), nous avons utilisé le rayonnement VUV (UV dans le vide) de la ligne SUPERLUMI du synchrotron de DESY (Allemagne) pour des mesures de spectres d'excitation à 15K. Pour la mesure des spectres d'excitation, la lumière émise par les ions Eu^{3+} est collectée intégralement en fonction de la longueur d'onde d'excitation de la matrice Gd_2O_3 formant les agrégats. L'émission subit un saut d'intensité lorsque le seuil d'absorption est atteint. La valeur du seuil d'absorption est prise au point d'inflexion de ce saut. Il s'agit donc d'une mesure indirecte.

Pour pouvoir contrôler la taille des agrégats, nous avons recuit les films pendant 30 mn à diverses températures, supérieures à 450°C. Les films ont été analysés par diffraction des rayons X rasants. La taille des particules a été déduite de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (222) et (400) via la formule de Scherrer. Le Tableau 3 donne la correspondance entre taille moyenne des agrégats et température de recuit.

Tableau 3 : correspondance des tailles des agrégats et des recuits

Température (°C)	Taille des agrégats (nm)
Température ambiante	3
475	5,3
500	9,1
525	10,6
600	28,7

La Figure 47 montre la variation du seuil d'absorption ΔE_g en fonction de la taille des agrégats.

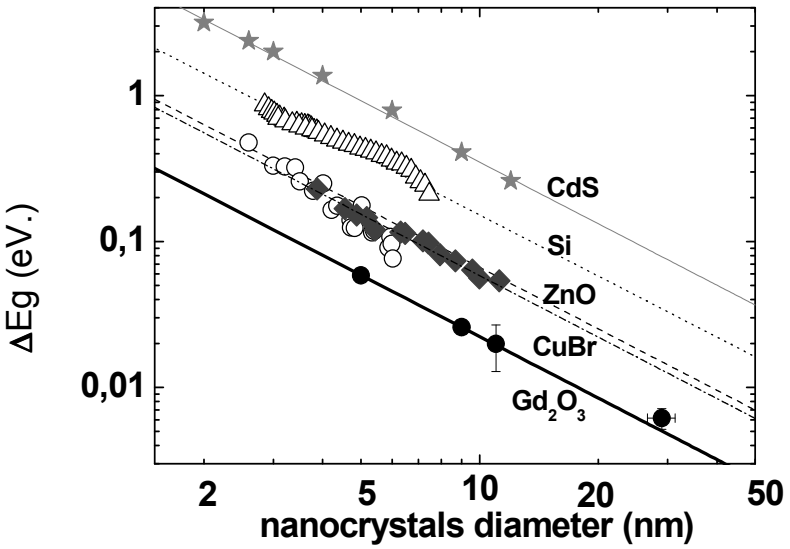


Figure 47 : variation du seuil d'absorption en fonction de la taille pour divers matériaux

On constate une variation en $\alpha/d^{1,4}$, d étant le diamètre des agrégats, et α une constante propre au matériau, intégrant les effets de la constante diélectrique, du rayon de Bohr de l'exciton créé par l'absorption, notamment. De manière surprenante, on constate sur la Figure 47 que cette loi se retrouve pour des matériaux très différents, certains purement covalents tel Si, d'autres légèrement ioniques (CdS, ZnO) voire très ioniques (CuBr, Gd_2O_3). Dans le cas des matériaux semiconducteurs, cette loi a été reproduite et expliquée par calcul ab initio [131]. Phénoménologiquement, dans le cadre de la théorie du confinement de l'exciton étendu de Wannier-Mott, lorsque la taille de l'exciton est comparable à celle de la particule confinante, une loi en $1/d^2$ est attendue. L'écart d'exposant observé dans la pratique est expliqué par une modification de la constante diélectrique des matériaux avec la réduction de taille des particules [132]. Les évolutions tracées sur la Figure 47 nous conduisent à appliquer ce raisonnement de manière relativement générale, même pour des matériaux très ioniques. On peut alors objecter que le concept d'exciton étendu devient probablement caduc dans les matériaux ioniques. En effet, il est communément admis que dans les matériaux ioniques, la délocalisation de l'électron par rapport à son trou est de l'ordre d'une distance inter atomique en raison de la forte interaction coulombienne. Le rayon de l'exciton R_B ainsi que la constante diélectrique statique ε_0 sont connus pour les matériaux de la Figure 47. On peut ainsi tracer, comme cela est fait sur la Figure 48, la constante α en fonction de R_B/ε_0. Ces deux quantités sont reliées, dans la gamme de tailles étudiée, par une loi linéaire. Utilisant cette loi, il est possible de déduire la valeur du rayon de l'exciton dans Gd_2O_3, qui est 3,12 nm [133]. Cette valeur est bien plus élevée que celle attendue pour un exciton localisé de Frenkel [134]. Cela montre que, en dépit de la forte ionicité du matériau, la covalence est suffisamment importante pour entraîner une délocalisation significative de l'électron par rapport à son trou. En revanche, le principal effet de la forte ionicité est de réduire la valeur absolue de la variation ΔE_g, passant de plus d'un eV pour Si à quelques dixièmes d'eV pour Gd_2O_3. De manière simplificatrice, on peut dire que la variation de ΔE_g avec la taille des agrégats est un effet général, uniquement due à la délocalisation des électrons. Cette dernière est toujours présente, même dans les matériaux ioniques, dès lors que le concept de bande d'énergie dispersive est valable.

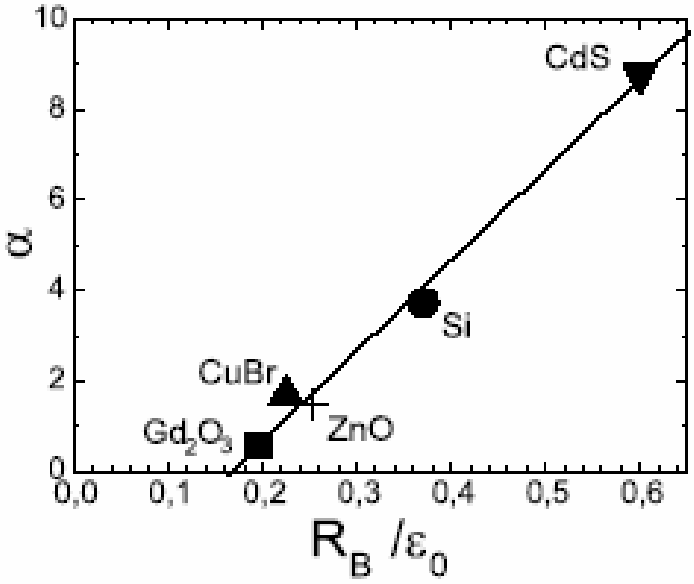


Figure 48 : variation de la constante α en fonction du rapport du rayon de l'exciton avec la constante diélectrique statique du matériau massif.

IV. Conclusion

Les agrégats d'oxydes iono-covalents se révèlent, d'un point de vue fondamental, intéressant en raison même de leur dualité de comportement. Leur forte ionicité confère à la structure massive cubique centrée une stabilité jusqu'aux petites tailles (3 nm). Elle est aussi responsable de la faible variation de l'énergie de bande interdite. En revanche, la covalence est, quant à elle, responsable de l'analogie formelle avec les matériaux semiconducteurs de cette variation en fonction de la taille.

Bien que faible en valeur absolue, cette variation peut être mise à profit, comme nous le montrons dans le chapitre suivant, pour créer de nouveaux matériaux luminescents. L'idée repose sur la particularité de nos matériaux où l'on découple les propriétés d'absorption de la matrice des propriétés d'émission de l'ion dopant. Il est envisageable ainsi de contrôler la bande interdite de manière à la rendre plus large que la séparation entre certains niveaux du dopant pour provoquer un piégeage puis une recombinaison radiative entre ces niveaux. Cela n'est possible que dans le cas de ces matériaux.

Enfin, de manière plus classique, nous avons montré que la surface, dont l'importance croit avec la réduction de taille, n'est pas exempte de contamination. Cette contamination se traduit par une modification des spectres de luminescence. De manière à travailler avec des échantillons propres de référence, il est alors nécessaire d'opérer en environnement UHV.

Chapitre V : Perspectives

I. Introduction

Comme cela a été détaillé dans les chapitres précédents, mes travaux présents concernent la synthèse et la caractérisation d'agrégats nanométriques covalents et iono-covalents. L'étude de la première classe citée est déjà bien établie au LPMCN alors que j'ai initié la seconde plus récemment. Ceci constitue un axe majeur de mes travaux présents et à venir car la liaison ionique dans les objets nanométriques n'a été que peu étudiée expérimentalement. Plusieurs travaux théoriques lui ont été consacrés [135] et quelques études en phase gazeuse sont venues appuyer ces premiers [136]. Toutes ces études ont essentiellement porté sur les halogénures d'alcalins. Il reste donc beaucoup à défricher dans ce domaine. Un matériau n'est jamais purement ionique, au sens du solide de Wigner à électrons fortement corrélés. Il y a toujours une part de covalence dans les liaisons chimiques. C'est cette dualité qui fait la richesse du comportement de ces matériaux. Du point de vue expérimental, étudier les oxydes ioniques offre le confort de disposer de matériaux peu réactifs, contrairement aux halogénures d'alcalins.

Les perspectives de mes travaux futurs portent donc naturellement sur ces deux classes d'agrégats (covalents et iono-covalents). Un point commun majeur unissant ces matériaux est leur potentiel en vue d'applications optiques, puisque qu'aussi bien les nanoparticules covalentes qu'iono-covalentes exposées dans ce manuscrit sont susceptibles d'émettre de la lumière. Dans le contexte actuel de la recherche en nanomatériaux et nanotechnologie, il s'agit d'une propriété recherchée et qui suscite encore de nombreuses questions. D'une part, toutes les questions fondamentales concernant les mécanismes de stabilité et d'émission lumineuse ne sont pas élucidées. Quelles sont les phases responsables de la luminescence ? Quel est le rôle de la surface dans l'émission de lumière et la modification des niveaux énergétiques ? D'autres part, les applications potentielles ou concrétisées sont vastes et concernent aussi bien les particules traceuses, que les « switchs» optiques ultra-rapides, en passant par des nanosources miniaturisées, organisées, pour émission de photon unique. Enfin, mon parcours est marqué par mon intérêt et mon implication dans l'étude d'objets et de dispositifs à vocation optique. Toutes ces raisons font que j'entends continuer de me consacrer à l'étude des effets de tailles dans les agrégats nanométriques covalents et iono-covalents à vocation optique.

Ce choix est servi par un environnement local riche, tant en matière d'étude structurale, à travers les collaborations du centre lyonnais d'étude des agrégats, qu'en matière de caractérisation optique, avec la présence du centre lyonnais de nanooptique NANOPTEC. Enfin, le contexte dans lequel les développements de mes travaux vont se faire est marqué par une évolution significative de notre équipement de génération d'agrégats. Nous disposons en effet depuis peu, au sein du centre lyonnais d'étude des agrégats, d'un générateur avec dispositif de sélection en masse des agrégats. Ce dispositif agit sur les ions (positifs et négatifs) qui sont dispersés spatialement par un quadripôle électrique. Il est alors possible d'abaisser la distribution en taille des agrégats déposés de 50% à 10% environ. Ce résultat est obtenu au détriment de la quantité

d'agrégats déposés, puisque les ions sont peu nombreux dans le jet. L'utilisation de notre dispositif est donc à envisager pour des études fondamentales ou de couches diluées organisées en priorité. Ce dispositif est applicable à tous les types de particules, et nous comptons l'utiliser en particulier pour l'étude des agrégats covalents et iono-covalents.

Mes axes de recherches futures se regroupent selon trois thématiques, qui, de la plus fondamentale à la plus appliquée, sont :

- l'étude des transitions de phases aux tailles nanométriques
- l'étude des effets de taille sur le dopage
- la réalisation de dispositifs à exaltation de signal lumineux.

La première thématique concerne l'observation d'éventuels changements de structure cristallographique aux tailles nanométriques. Un exemple de tels changements, déjà évoqué dans ce manuscrit, concerne la formation de cages pour le carbone et le silicium. Le germanium, appartenant à la quatrième colonne du tableau de Mendeleïev, est aussi sujet à ce phénomène. La formation de cage est susceptible de se produire pour des agrégats de quelques dizaines d'atomes. Cependant, l'ambiguïté structurale la plus intéressante et la plus controversée pour ce matériau concerne des agrégats des quelques centaines d'atomes ou milliers d'atomes (2 à 3 nm de diamètre). Certaines études prédisent, à cette échelle, l'existence d'une phase tétragonale, normalement observée sous haute pression pour des échantillons massifs. Nous cherchons donc à mettre en évidence l'existence d'une telle phase dans nos films. D'autre part, nous nous intéressons aussi aux changements structuraux dans les agrégats ioniques d'oxyde de terres rares. Après avoir étudié le domaine de taille allant de 20 nm à 3 nm de diamètre, nous poursuivons notre étude vers des tailles de 2 nm et moins. Il s'agit du régime ultime pour lequel on peut encore parler d'agrégats et l'on y attend des changements spectaculaires de comportement. En deçà, la taille des agrégats est plus petite que le paramètre de maille de la structure cubique massive. On passe donc dans le régime moléculaire. Nous verrons que l'étude in situ par cathodoluminescence est un outil parfaitement adapté à cette étude. De manière complémentaire, la photoluminescence sous haute pression peut nous renseigner sur les changements structuraux.

La seconde thématique est dans le prolongement des études de dopage de matériaux cages, présentées dans ce manuscrit. Dans le cas des oxydes de terres rares dopés, nous illustrons l'avantage de pouvoir découpler les propriétés d'absorption de la matrice formant les agrégats des propriétés d'émission des ions dopants. Nous chercherons à tirer profit du contrôle quasi indépendant de la matrice et du dopant lors de la réduction de taille. Dans le cas des agrégats covalents, la tendance est à l'étude de systèmes complexes, à fort dopage, voire d'alliage. Deux systèmes me semblent intéressants en raison de leur grand potentiel d'application : SiGe et BN.

Enfin, la troisième thématique est imposée par les deux précédentes. Puisque l'on cherche à étudier les propriétés luminescence de matériaux faiblement émissifs à cause de quantités de matière toujours plus faibles, il convient de disposer d'outils et de protocoles de mesures capables de mesurer de très faibles signaux. C'est en particulier nécessaire pour la détection de l'émission optique. C'est la raison pour laquelle il est nécessaire de concevoir des dispositifs optiques capables d'exalter l'émission lumineuse. L'expérience acquise au cours de ma thèse dans ce domaine sera mise à profit pour cet axe. Nous présentons, en fin de ce chapitre, de tels systèmes ainsi que les perspectives qu'ils offrent, notamment pour la réalisation de nanosources lumineuses contrôlées.

Au sein de chaque thématique, les études envisagées sont présentées ci-dessous par terme de réalisation, en commençant par celles réalisables à court terme, pour finir par celles planifiées à plus long terme.

II. Transition de phase aux petites tailles

II.1. Agrégats de Ge

Tout comme le silicium et le carbone, le germanium est largement étudié à l'échelle nanométrique. Les effets de tailles y sont recherchés, notamment pour la production de lumière dans l'infrarouge. L'avantage du le germanium sur le silicium est que les effets de confinement quantique se produisent à des tailles plus grandes. Cependant, comme dans le cas des agrégats de silicium, les mécanismes responsables de la luminescence ne sont pas clairement établis. Il existe toujours une ambiguïté sur les rôles respectifs du confinement de l'exciton et des états de surface passivés (généralement par de l'oxyde). Dans le cas du germanium, cette ambiguïté est accrue par la possibilité de changer de phase aux très petites tailles.

Le germanium, tout comme le silicium, adopte à haute température ou haute pression, des phases denses, de coordination supérieure à 4 (coordination de la phase diamant). Dans le cas du germanium, la première de ces phases atteinte est une phase tétragonale (ST 12 à partir de 2,5 GPa). En réduisant la taille des particules, la pression de Gibbs (due à la tension superficielle) peut induire un changement de phase vers les phases hautes pressions. La réduction de taille permet ainsi de sonder les domaines de haute pression du diagramme de phase. Il a donc été prédit [137] et observé [138,139] que les particules de germanium de très petites tailles peuvent adopter la structure tétragonale. Cependant, le débat est entier puisque la gamme de taille où cette structure est censée prévaloir est sujette à discussion et certains auteurs vont jusqu'à remettre en cause l'observation de cette structure [140].

Lors de la venue de Paola Russo, doctorante de l'équipe du professeur Faracci, de février à juillet 2004, nous avons initié une étude sur la structure des agrégats de germanium. Cette étude, menée dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du professeur Faracci de l'université de Catane et qui se poursuit actuellement, nous a déjà livré des résultats intéressants. Aux tailles moléculaires, nous retrouvons, par spectroscopie à temps de vol, les résultats connus et expliqués quant à la stabilité de certaines masses, telles que Ge_{10} [141,142]. Pour le domaine de taille autour de 3 nm, nous avons réalisé des films minces qui ont été caractérisés par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS), par microscopie à effet tunnel, ainsi que par spectroscopie Raman. La microscopie à effet tunnel a révélé une distribution de taille centrée à 3 nm de diamètre (± 1 nm). La spectroscopie Raman a montré un décalage du pic principal, initialement placé à 300 cm^{-1} pour la phase massive. La valeur du déplacement pour nos agrégats est forte (26 cm^{-1}), de même que la largeur à mi-hauteur qui est de 54 cm^{-1} (elle est de 6 cm^{-1} pour le massif). Ces valeurs se rapprochent de celles de couches amorphes sans toutefois les égaler. Cependant, elles sont difficilement explicables si l'on s'en tient à l'hypothèse d'une structure diamant [143]. De même, la valeur du plasmon de volume pour nos agrégats (17,7 eV) est intermédiaire entre celles du massif (15 eV) et de l'amorphe. Cette valeur ne suit pas les prédictions théoriques basées sur l'hypothèse d'une structure diamant pour une taille de 3 nm [140]. En revanche, notre valeur se rapproche de valeurs rapportées pour des nanoparticules dans la phase tétragonale [144]. À ce stade de l'étude, nous ne pouvons encore conclure définitivement à l'existence d'une structure tétragonale pour nos agrégats en dépit de plusieurs observations allant dans ce sens. La preuve ultime repose sur l'observation de la structure directement par microscopie électronique en transmission. Cette étude, engagée, devrait aboutir à court terme. Il faut pour cela d'une part éviter que les agrégats de germanium ne s'oxydent ou ne forment des carbonates, et d'autre part trouver un support mieux adapté que les films de carbone mince habituellement utilisés. Des essais sont en cours pour contourner ces obstacles. D'autres mesures, indirectes, telles que la mesure du seuil d'absorption optique, ou encore le spectre de luminescence, peuvent nous renseigner sur la taille et la structure des agrégats. On voit ainsi que, bien que le germanium soit un matériau amplement étudié, il reste encore des questions ouvertes de première importance quant à son comportement à l'échelle du nanomètre.

II.2. Agrégats de Gd_2O_3

Plusieurs axes sont actuellement suivis dans le cadre de la thèse de David Nicolas (débutée en septembre 2004). Parmi ceux-ci, celui actuellement en cours concerne la recherche de la transition de phase aux très petites tailles. Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, la diminution de taille jusqu'à des diamètres de 3 nm ne conduit pas à une transformation structurale. Récemment, nous avons synthétisé des agrégats de 2,3 nm de taille moyenne. Ces agrégats ont été étudiés in situ UHV, par cathodoluminescence. On constate sur leur spectre (voir Figure 49) que, ressortant d'un fond continu important, la contribution des sites de symétrie cubique est très faible et devient négligeable devant d'autres contributions (voir flèches sur la Figure 49). Ces dernières se retrouvent dans la phase monoclinique (avec des ratios différents). Ce sont des contributions de sites de basse symétrie.

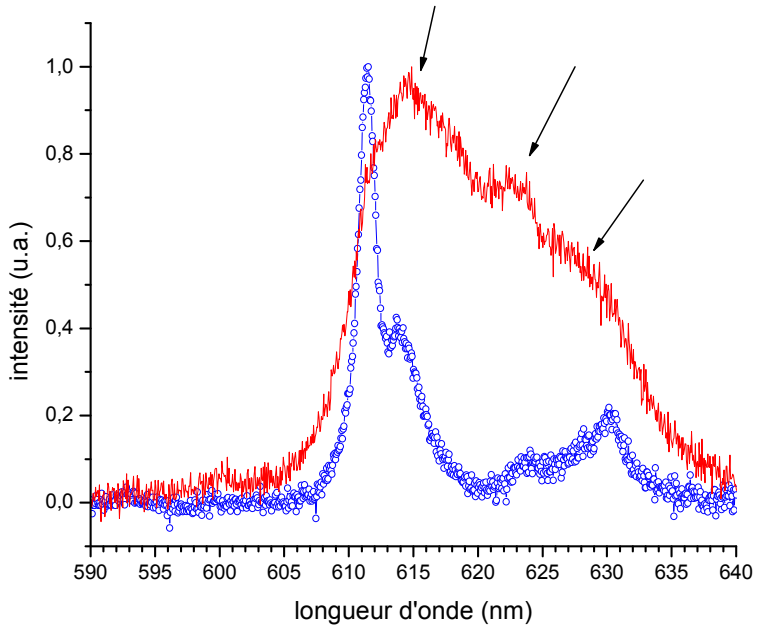


Figure 49 : spectre de luminescence des agrégats de Gd_2O_3 de 2,3 nm de taille moyenne déposés sur LiF (trait continu), puis chauffés à 600°C pendant 30 minutes (o). Le spectre après chauffage est caractéristique de la phase massive. Les flèches indiquent les contributions de sites non cubiques.

L'analyse structurale préliminaire par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) s'est révélée délicate, en raison de la petite taille des agrégats. Néanmoins, quelques très petites particules ont été imagées avec leurs colonnes atomiques, comme celle présentée sur la Figure 50. On observe que la particule n'est pas amorphe, ce qui confirme ce que nous avons écrit dans le chapitre précédent, à savoir que l'édifice structural est gouverné par la forte ionicité. En revanche, à une si petite taille, il devient ambigu de définir une structure. Néanmoins, après une analyse précise, la structure observée est plus proche de la structure cubique que la structure monoclinique. Cependant, il faut avoir à l'esprit que le paramètre de maille de la structure cubique est de 10,8 Å ; si bien qu'une particule comme celle de la Figure 50 représente à peine plus d'une maille. Peut-on alors encore parler de la structure de la phase massive ? De surcroît, une distorsion des plans cristallins est nettement visible. La symétrie du champ cristallin est donc forcément basse, conformément au spectre de cathodoluminescence. En résumé, dans l'état actuel de l'étude, il est établi que, même aux très petites tailles, aucune amorphisation ne se produit. En revanche, la définition d'une structure cristalline au sein d'un agrégat devient délicate. L'apparition de déformations nous renseigne aussi sur la stabilité des

faces composant les agrégats. À ce stade, il reste à confirmer statistiquement par TEM que la structure des agrégats n'est jamais monoclinique. Si cela se vérifie, nous aurions une phase cubique présentant un spectre proche de la phase monoclinique, uniquement par prédominance des états de surface. Si, en revanche, nous observons une majorité d'agrégats à structure monoclinique, nous pourrons conclure avoir atteint la taille de transition structurale. Quelle que soit l'hypothèse qui s'avèrera, il s'agira d'un résultat de première importance pour la connaissance des systèmes d'oxydes ioniques nanométriques.

Ce résultat clora l'étude en fonction de la taille pour ce système puisque nous avons étudié son comportement depuis les grandes tailles jusqu'à la taille d'une maille, et qu'en deçà, le système est plus proche d'un système moléculaire qui a fait l'objet de quelques rares études en vol [145]. Nous poursuivrons alors cette étude en nous intéressant à l'interaction entre les agrégats et le substrat. Nous avons, en effet, constaté lors de cette étude qu'un substrat de silicium (100) semble privilégier l'obtention du spectre cubique. Il est rapporté dans la littérature qu'un substrat de silicium (100) reconstruit 2x1 conduit à l'épitaxie de Gd_2O_3 [146]. Nous chercherons à savoir si ce mécanisme peut se reproduire, même partiellement dans nos films.

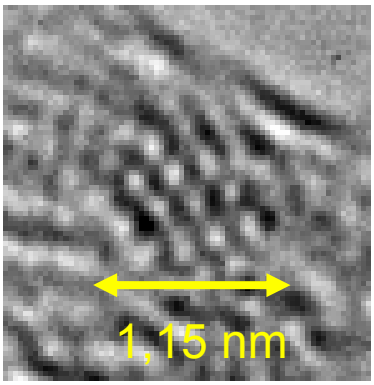


Figure 50 : image HRTEM d'une particule de Gd_2O_3 de 1,15 nm de diamètre.

II.3. Photoluminescence sous haute pression

Au cours de l'année 2005, dans le cadre d'un stage de master 1ère année, nous avons entrepris une étude complémentaire préliminaire : l'étude de la photoluminescence d'agrégats sous haute pression. Cette étude a été menée en collaboration avec A. San Miguel du groupe « matériaux sous conditions extrêmes » du LPMCN et G. Montagnac du laboratoire de sciences de la terre de l'École Normale Supérieure de Lyon. L'intérêt de cette étude réside dans le fait que le spectre de luminescence d'un ion terre rare est sensible à la structure de la particule qui le contient. Or, comme cette structure est modifiable à haute pression, la luminescence de l'ion est une sonde idéale des éventuels changements de phase. On peut ainsi envisager de mesurer la pression nécessaire pour atteindre la structure monoclinique dans des agrégats de 3 nm de diamètre et la comparer à celle de la phase massive. On s'attend à ce qu'elle soit plus faible. L'ampleur de la différence nous renseigne sur la tension superficielle, et donc l'énergie des faces formant les agrégats. De telles études ont été menées il y a plusieurs décennies sur les oxydes massifs de terre rare mais aussi sur d'autres matériaux [147]. L'exemple le plus connu et le plus exploité est celui de la luminescence du chrome dans l'alumine, c'est-à-dire le rubis. La variation de la longueur d'onde d'émission est si forte et linéaire qu'elle sert de marqueur de pression dans les presses [148]. Dans notre cas, on ne s'attend pas à une variation aussi spectaculaire en raison de la faible délocalisation des électrons f des ions utilisés (Eu ou Tb). Néanmoins, les changements doivent être suffisants pour indiquer les modifications de structure.

Cette étude n'en est qu'à son commencement. À l'heure actuelle, nous avons essentiellement validé sa faisabilité. Le problème principal est de mesurer une très faible quantité de lumière provenant d'un très faible volume d'agrégats. Ces agrégats occupent une partie de volume de la cellule haute pression (volume nécessairement faible pour atteindre de hautes pressions). Pour démontrer la faisabilité, nous avons utilisés des agrégats de Gd_2O_3 dopés au terbium. L'avantage

est que l'on peut exciter facilement le niveau du terbium à 488 nm avec un laser Argon, sans avoir recours à un laser UV pour exciter la matrice Gd_2O_3, et recueillir la lumière émise à 542 nm.

Néanmoins, dans cette phase préliminaire, nous avons obtenu un résultat intéressant pour la compréhension des mécanismes de luminescence des agrégats. Nous avons mesuré, en guise de référence, le spectre de luminescence d'une poudre micrométrique de Gd_2O_3 sans milieu transmetteur de pression, donc dans des conditions non hydrostatiques de pression. La cellule a été portée jusqu'à 10 GPa, y a été maintenue pendant une nuit, puis ramenée à la pression ambiante. La Figure 51 montre les spectres de l'ion Tb^{3+} correspondants. On note en premier lieu une hystérésis, le spectre de luminescence final ne se superposant pas à l'initial. Il s'agit là d'une conséquence de la non-isotropie de la pression. En effet, cela a engendré des contraintes inhomogènes aux points de contacts entre les grains de poudre. Par suite, la structure s'est distordue de manière irréversible et non homothétique. La symétrie cubique a été perdue. Cela reflète le désordre du champ cristallin aux niveaux des divers sites occupés par les ions Tb^{3+}. Cette remarque est à rapprocher des observations du paragraphe précédent, où des spectres fortement perturbés sont obtenus à pression ambiante pour de petits agrégats (2 nm de diamètre) qui apparaissent cubiques en HRTEM. Par analogie, on peut donc penser que c'est bien le désordre topographique de surface qui est responsable de la modification du spectre des agrégats. Cette analogie reste valide entre le premier spectre obtenu à 2,5GPa et celui d'agrégats de 3 nm de diamètre à pression ambiante, caractérisé par un fort élargissement des pics caractéristiques du terbium dans des sites de symétrie cubique (non représenté). Ici aussi, on peut raisonnablement penser que la cause de la modification de spectre est la même dans les deux cas, à savoir l'inhomogénéité du champ cristallin au sein du matériau et plus précisément, la rupture de la symétrie cubique à la surface des particules.

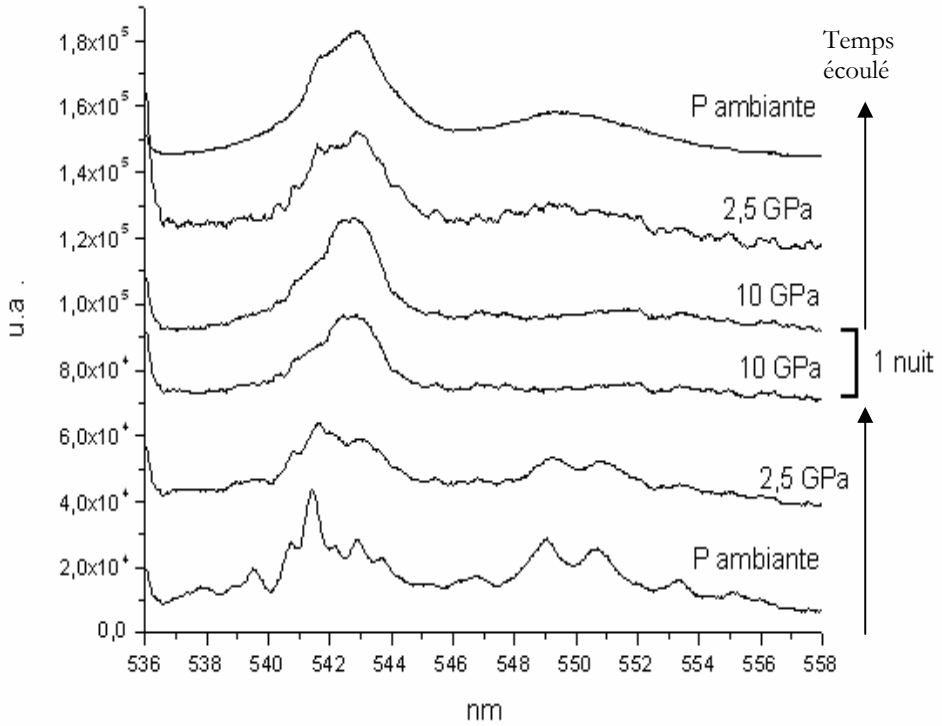


Figure 51 : spectres de photoluminescence de Tb^{3+} dans Gd_2O_3 massif sous condition de pression non hydrostatique. Excitation à 488nm.

Cela illustre la complémentarité de la spectroscopie optique comme sonde structurale par rapport à d'autres techniques, la spectroscopie optique pouvant se révéler plus sensible aux perturbations fines de la structure que la diffraction d'électrons. Ces constatations faites, nous

pouvons à présent mener notre étude et chercher les modifications de structures susceptibles de se produire pour des agrégats sous haute pression isotrope.

L'étude des agrégats ioniques sous hautes pressions a aussi un autre but. En effet, il s'agit d'obtenir des informations de référence pour tester la validité de nos calculs ab initio. Nous développons ces calculs en collaboration avec X. Blase du groupe « théorie et modélisation » du LPMCN, parallèlement à nos expériences. Ce sont des calculs difficiles à plus d'un titre. La maille possède beaucoup d'atomes donc sa simulation est très exigeante en temps de calcul. Modéliser des électrons f est toujours délicat en raison de leur forte localisation. Cependant, les calculs de structures ab initio permettent de prédire des quantités macroscopiques telles que le module d'incompressibilité d'une structure. Or, ce type de grandeur est accessible, pour la phase massive aussi bien que pour la phase nanostructurée, par les mesures de diffraction sous haute pression. C'est ce type d'information que nous envisageons de collecter, en collaboration avec A. San Miguel, du groupe « matériaux sous conditions extrêmes » de notre laboratoire. Cela devra permettre de valider notre approche de simulation et à terme de prédire l'évolution des propriétés électroniques avec la taille.

III. Effets de taille sur le dopage

III.1. Modification de la luminescence de Y_2O_3 dopé Ce^{3+}

Dans le cadre de la thèse de D. Nicolas, en collaboration avec C. Dujardin et G.Ledoux du LPCML, nous avons cherché à tirer profit de la modification de la bande d'énergie interdite en fonction de la taille (cf. chapitre IV). L'idée consiste à synthétiser des agrégats nanométriques d'un matériau non luminescent à l'état massif, dans lequel les niveaux électroniques du dopant ne sont pas isolés dans la bande interdite. La Figure 52 à gauche reproduit ce cas de figure. En réduisant la taille du matériau, le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence se séparent. Si les niveaux énergétiques du dopant sont suffisamment peu hybridés avec les états formant les bandes de la matrice, il est possible de les mener dans le gap de celle-ci, comme cela est schématisé dans la Figure 52 à droite.

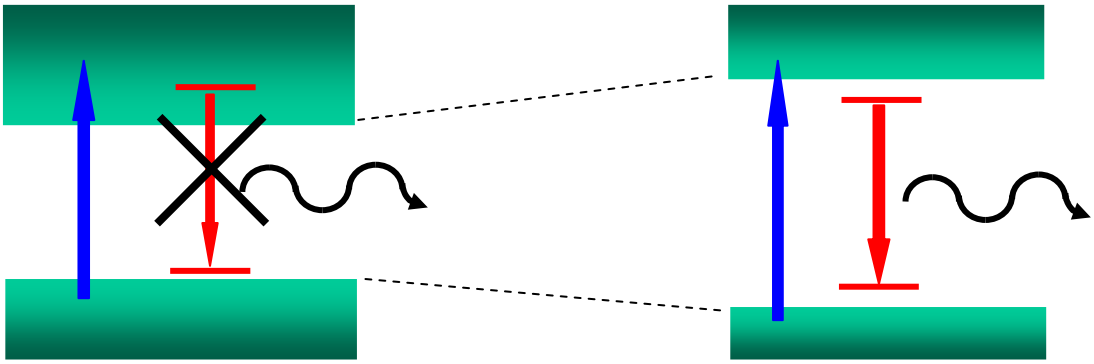


Figure 52 : schéma énergétique conduisant à l'apparition de lumière par réduction de la taille des agrégats. À gauche matériau massif, à droite nanoparticule.

Ce cas de figure se retrouve dans Y_2O_3 dopé au cérium trivalent. Nous avons synthétisé des agrégats de ce matériau (diamètre caractéristique de 3nm). Les mesures de photoluminescence du matériau massif n'ont montré aucun signal, conformément aux attentes. En revanche, les agrégats ont montré une émission de lumière de large spectre centré dans le bleu. Afin d'être sûr que l'origine de cette luminescence est bien les ions Ce^{3+}, nous avons mesuré le temps de vie du niveau émetteur et l'avons comparé avec celui des ions Ce^{3+} dans un matériau où il luminesce, $LaLuO_3$. Le temps de décroissance de 1,3 ns est extrêmement rapide. Cette valeur est plus de dix

fois plus rapide que celle dans $LaLuO_3$. En outre, il a été observé une luminescence dans le bleu dans des nanoparticules d'Y_2O_3 non dopées [149]. Cette luminescence est attribuée à la recombinaison de l'exciton d'Y_2O_3. Par conséquent, avant de pouvoir affirmer que la luminescence que nous observons est bien due au cérium suite à l'ouverture du gap et non à quelque artefact ou effet de surface, il faut être capable d'observer les niveaux du cérium dans la bande interdite de Y_2O_3. Ceci est actuellement en cours, les mesures de spectres d'excitation en VUV étant réalisées au synchrotron DESY de Hambourg. Nous envisageons aussi de reproduire cette expérience avec des agrégats d'Y_2O_3 non dopés.

III.2. Modification des modes de phonons

À plus long terme, l'étude de la variation des modes de phonons avec la taille est envisagée. Des études sur les modes phononiques de nanoparticules de Gd_2O_3 existent dans la littérature [150]. Cependant, dans le cas de matériau tels que Gd_2O_3 dopé à l'europium ou au terbium, les phonons ont peu d'influence sur l'émission de lumière. Celle-ci se faisant par désexcitation des électrons f, elle ne nécessite pas de changement vibrationnel important de la densité électronique. En revanche, l'influence des phonons est plus importante lorsque la luminescence provient de la désexcitation d'électrons p ou d, généralement délocalisés. L'importance peut être telle qu'elle rend dans certains cas impossible une excitation ou une désexcitation autrement permise, comme c'est le cas pour Y_2O_2S dopé Er [151]. Dans ce matériau, à température ambiante, l'excitation de la luminescence n'est possible que depuis le sous-niveau le plus bas de la configuration fondamentale (le seul peuplé à une température de quelques Kelvins) vers un sous-niveau supérieur du premier niveau excité de l'ion Er^{3+} (voir mécanisme 1 dans la Figure 53). La désexcitation se produit par émission non radiative de phonons jusqu'au sous-niveau le plus bas de la configuration excitée (mécanisme 2). Cela est suivi par une désexcitation radiative vers un sous-niveau supérieur de la configuration fondamentale (mécanisme 3). Enfin, ce sous-niveau se dépeuple par émission de phonons de basse énergie au profit du sous-niveau le plus bas de la configuration fondamentale (mécanisme 4).

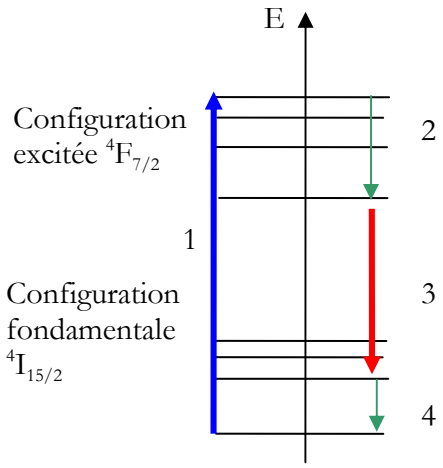


Figure 53 : diagramme de configuration pour l'ion Er^{3+} dans une matrice de Y_2O_2S à température ambiante. 1- excitation par absorption optique ; 2- désexcitation non radiative ; 3- désexcitation radiative ; 4- désexcitation non radiative.

Cependant, lorsque l'on diminue la taille du matériau, la densité de mode vibrationnelle initialement continue se discrétise. Les niveaux de basse énergie disparaissent. Il devient alors impossible, dans le mécanisme précédemment décrit (mécanisme 4), de dépeupler les sous-niveaux supérieurs de la configuration fondamentale au profit du sous-niveau le plus bas de cette même configuration. Ces sous-niveaux supérieurs étant peuplés, on peut alors absorber une

lumière excitatrice par une transition depuis ces sous-niveaux vers des sous-niveaux de la configuration excitée. On modifie ainsi le couplage électron-phonon, et par conséquent les propriétés optiques, via la taille des particules. Ceci n'est qu'un exemple de la modification du couplage électron-phonon. C'est pourquoi il est intéressant de sonder l'évolution des modes de phonons avec la taille. Pour cela, et afin de travailler dans un milieu de grande propreté, nous envisageon d'adapter notre banc de cathodoluminescence pour pouvoir l'utiliser en spectroscopie Raman.

III.3. Agrégats mixtes

II.3.1. Agrégats de SiGe

À moyen terme, nous envisageons de poursuivre la thématique du dopage et alliage de matériaux covalents en nous basant sur les connaissances acquises sur les agrégats de silicium et de germanium. En effet, nous envisageons d'étudier le système SiGe. C'est un système de grand intérêt pour l'optoélectronique et pour lequel peu d'études se sont intéressées à son comportement à des tailles nanométriques. Une étude analogue a été conduite récemment par P. Mélinon sur le système SiC [152]. Cette étude est une référence pour l'étude des systèmes mixtes en ce qu'elle a montré les avantages et les limites de ces systèmes à des tailles nanométriques. En particulier, il est important de respecter la stoechiométrie du matériau. Ceci est atteint dès lors que l'on part d'une cible d'ablation de bonne stoechiométrie. En revanche, la bonne stoechiométrie ne garantit pas le respect de la structure massive. Un désordre chimique, dû à la différence de tension de surface entre les deux composants, peut apparaître. Dans le cas d'agrégats de SiC, il a été observé une ségrégation des éléments, le silicium préférant former le cœur des agrégats, en respectant son hybridation naturelle sp^3, le carbone quant à lui préférant former la surface de l'agrégat en adoptant une hybridation intermédiaire à sp^2 et sp^3. Il serait intéressant de savoir si ce type de comportement se produit aussi pour SiGe et conduit à un nouveau matériau ou si, au contraire, on peut retrouver les propriétés optoélectroniques classiques et contrôlées de SiGe massif. Une collaboration a débuté sur ce sujet avec l'équipe du professeur Puglisi, de l'université de Catane, suite à un transfert de technologie de notre part[16] et à la venue de Salvo Battiato, doctorant de cette équipe de février à juin 2005.

III.3.2. Agrégats de BN

Nous avons souligné, dans le chapitre précédent, la généralité apparente de la variation de la bande d'énergie interdite (gap). Certains matériaux, tels InSb ou PbSe, ne suivent pas cette loi [153]. Il reste donc à comprendre selon quels critères l'on peut classer les matériaux qui suivent ou non la loi en $1/d^{1,4}$. L'un des facteurs que nous avons commencé à étudier est l'ionicité. Nous avons constaté que pour les oxydes de terre rare, très ioniques, la loi est respectée. On peut se demander si cela reste vrai pour d'autres matériaux ioniques, en particulier, pour des matériaux non oxydes. Le matériau nous semblant le plus représentatif à ce sujet est le nitrure de bore, BN. Le nitrure de bore est actuellement très étudié pour sa faculté à former des nanotubes. Matériau ionique, il possède plusieurs structures possibles, parmi lesquelles seule la structure hexagonale conduit à la formation de nanotubes. La synthèse d'agrégats de BN a été précédemment tentée dans notre groupe. Il a été observé qu'en partant d'un barreau de BN, les films d'agrégats produits ne possèdent pas la stoechiométrie 1 :1. L'azote forme des molécules N_2, chimiquement inertes, qui n'interviennent donc pas dans la formation des agrégats. Il en résulte un déficit en azote dans la couche qui est constituée d'agrégats de BN noyés dans une matrice de bore. Il faut donc envisager une synthèse sous excès d'azote (joint au gaz porteur de la synthèse) pour espérer

[16] ce transfert de technologie a permis l'installation au département de chimie de l'université de Catane d'un générateur d'agrégats conçu dans notre laboratoire et qui est maintenant opérationnel.

atteindre la bonne stoechiométrie. Une fois cela réalisé, il conviendra d'étudier la structure stable des agrégats, qui n'est pas nécessairement la structure hexagonale. Enfin, quelque soit la structure, on pourra s'attacher à étudier la variation du gap en fonction de la taille. Il est clair que si les agrégats adoptent la structure hexagonale, nos résultats intéresseront une plus vaste communauté scientifique. Cependant, même sans cela, la modification éventuelle du gap dans un matériau ionique non oxyde est une donnée importante à sonder.

III.4. Supraconductivité des fullerène de carbone de petites tailles dopés

J'ai écrit précédemment que les films nanostructurés d'agrégats covalents purs étaient largement étudiés. Cependant, l'utilisation du dispositif de tri en masse ouvre de nouvelles perspectives sur ces matériaux.

L'un des premiers problèmes sur lequel on peut alors se pencher est l'étude de la supraconductivité des petits fullerènes de carbone dopés par des atomes alcalins. Il a été prédit [154] que la température critique de supraconductivité dépendait de la courbure des fullerènes. Ainsi, plus le rayon est petit, plus la température critique est élevée. Le maximum est prédit pour C_{36}. Par l'utilisation du dispositif de tri en masse, il serait intéressant de voir si cet effet se confirme, et avant cela, s'il est possible d'obtenir en majorité l'isomère cage de C_{36} plutôt que d'autres isomères. D'autre problèmes doivent être surmontés, à savoir le dopage exoèdre des fullerènes par des atomes alcalins (Na par exemple) dans la juste stoechiométrie.

Il a aussi été montré récemment par P. Milani *et al.* [155] que des carbynes (molécules à triple liaison C≡C) étaient présents dans les films issus du dépôt d'agrégats de carbones. Il serait judicieux d'étudier s'il existe une taille privilégiée pour la formation de telles liaisons, et le cas échéant, laquelle.

L'utilisation d'agrégats de carbone triés en masse représente donc une amélioration significative de la précision des résultats concernant des particules.

IV. Dispositifs à exaltation de signal

Comme nous l'avons évoqué dans le cas de la photoluminescence sous haute pression, nous sommes souvent amenés à travailler avec de très faibles quantités de matière et, par conséquent, obligés de détecter de faibles signaux. De même, nous aimerions nous affranchir des effets de moyenne dus à la distribution en taille de nos agrégats. Pour cela, il est envisageable soit de ne sonder qu'une particule unique isolée, soit de sonder une assemblée de particules identiques (triées en masse). Dans ces cas encore, il nous faut être capables de détecter de petits signaux. Aussi cherchons nous à exalter le signal.

IV.1. Exaltation par couplage avec plasmon

Une stratégie qui est mise en place actuellement dans notre équipe, en collaboration avec Irène Wang et Brigitte Prével, consiste à coupler la bande de plasmon de films ou agrégats d'argent avec les niveaux absorbants des dopants de nos agrégats. Cet effet est analogue à l'effet SERS (surface enhanced Raman scattering) déjà largement exploité en spectroscopie Raman pour exalter le signal [156]. Bien que les raisons de l'exaltation ne soient pas parfaitement comprises, il est connu qu'une surface de rugosité adéquate peut conduire à des exaltations significatives (x 10) [157, 158]. L'intérêt de travailler avec le plasmon de l'argent est qu'il a une énergie proche des niveaux absorbants de Eu ou Tb. En outre, pour améliorer la résonance, l'utilisation d'agrégats d'argent est un atout puisqu'il est possible de contrôler l'énergie du plasmon via la taille des particules [159]. Les premiers essais que nous avons menés ont déjà permis d'accroître le signal d'un facteur 2 [17]. Dans l'objectif ultime de détecter le signal d'une particule unique isolée, ce

[17] Dans notre cas, ce facteur d'accroissement est explicable par l'effet miroir que subit le champ électromagnétique près d'une surface métallique.

résultat n'est certes pas suffisant. Cependant, il est encourageant car nous proposons une stratégie alternative. Plutôt que de ne travailler qu'avec une particule, il est plus judicieux de travailler avec une faible collection de particules identiques, déposées par notre générateur équipé du tri en masse. On a alors un signal faible mais qui, augmenté d'un facteur 2 ou 3, peut être détectable. Cette stratégie nous semble plus viable à court et moyen terme que la spectroscopie d'une particule unique isolée.

IV.2. Systèmes à confinement lumineux

En parallèle, et en collaboration avec l'équipe du professeur J. Joseph du Laboratoire d'Électronique, Optique et Microsystèmes de l'École Centrale de Lyon et l'équipe du professeur C. Dujardin du LPCML, nous développons des dispositifs à confinement lumineux aptes à exalter la luminescence. En mettant à profit mes travaux de thèse sur les microcavités, nous envisageons d'utiliser des microcavités planaires et des cristaux photoniques à 2 dimensions (BIP) avec comme émetteurs nos agrégats d'oxyde de terre rare dopés (voir Figure 54). Les premiers tests concernant la réalisation d'une microcavité planaire sont concluants. La difficulté majeure pour la réalisation de cristaux photoniques est celle que nous avons déjà évoquée dans le chapitre II, à savoir que le pas de périodicité de la structure doit être de l'ordre de la demi-longueur d'onde de la lumière à confiner. Comme nous travaillons dans le visible, cela impose des dimensions de lithographie délicates à réaliser (~300 nm). En outre, nous envisageons de réaliser le cristal photonique en utilisant comme couple de matériaux nos agrégats d'une part et l'air d'autre part. Cela revient à réaliser la structure BIP directement dans la couche d'agrégats déposés. Cela permet d'une part d'augmenter le nombre de sources dans le BIP (par rapport au cas où il n'y a qu'un émetteur dans une structure passive) et d'autre part de limiter les étapes de fabrication.

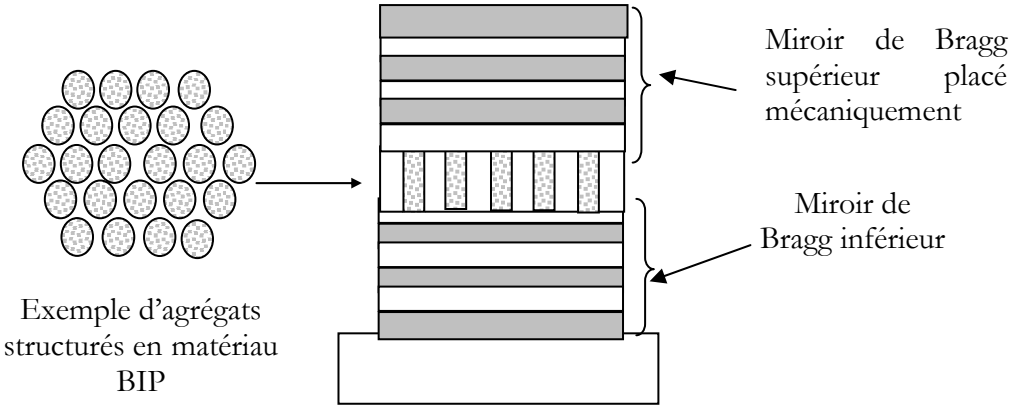


Figure 54 : structure proposée d'une cavité à confinement selon 3 dimensions. Cette structure alliant une cavité verticale Fabry Pérot à un cristal photonique 2D

Si cette étape est validée, nous envisageons de fusionner les deux approches en réalisant un cristal photonique sur une demi cavité, puis de refermer la cavité planaire en plaquant une seconde demi cavité. Nous devrions nous approcher ainsi d'un confinement à trois dimensions.

Le savoir-faire acquis alors peut servir à exalter l'émission spontanée. Cependant, nous envisageons de l'utiliser pour générer l'émission stimulée. Il conviendra alors de trouver le bon matériau émetteur. Gd_2O_3 dopé n'est probablement pas le matériau laser adéquat. En revanche, si l'on monte en complexité et que l'on passe d'un composé binaire à un composé ternaire, tel que le YAG dopé[18], il y a une chance pour que l'effet laser se produise, même avec des agrégats nanométriques. Ceci reste à prouver. L'obtention de l'effet laser dans les nanoparticules est un

[18] Des essais de synthèse d'agrégats YAG ont commencé

enjeu majeur de la recherche des nanoparticules et mobilise beaucoup d'efforts, notamment dans les nanoparticules semiconductrices [160, 161]. Cela n'a pas été entrepris pour d'autres types de matériaux, à notre connaissance. C'est ce que j'envisage d'étudier dans le futur proche.

Références

[1] P.S. Davids, I.H. Campbell, D.L. Smith
J. Appl. Phys. **82**, 6319 (1997).

[2] B.K.Crone, P.S. Davids, I.H. Campbell, D.L. Smith
J. Appl. Phys. **84**, 833 (1998).

[3] G.G Malliaras, J.C. Scott
J. Appl. Phys. **85**, 7426 (1998).

[4] J. Staudigel, M. Stossel, F. Steuber, J. Simmerer
J. Appl. Phys. **86**, 3895 (1999).

[5] B.K.Crone, P.S. Davids, I.H. Campbell, D.L. Smith
J. Appl. Phys. **87**, 1974 (2000).

[6] E. Tutis, M.N. Bussac, B. Masenelli, M. Carrard, L. Zuppiroli
J. Appl. Phys. **89**, 430 (2001).

[7] N.C. Greenham, R.H. Friend
Solid State Physics **49** (1995).

[8] S.R. Forrest, G.Y. Zhang
Phys. Rev. B **49**, 11297 (1994).

[9] S.R. Forrest, P.E. Burrows, E.I. Haskal, F.F. So
Phys. Rev. B **49**, 11309 (1994).

[10] M. Matsumura, T. Akai, M. Saito, T. Kimura
J. Appl. Phys. **79**, 264 (1996).

[11] P.E. Burrows, S.R. Forrest
Appl. Phys. Lett. **64**, 2285 (1994).

[12] M.N. Bussac, D. Michoud, L. Zuppiroli
Phys. Rev. Lett. **75**, 3880 (1999).

[13] C.W. Tang, S.A. van Slyke
Appl. Phys. Lett. **51**, 913 (1987).

[14] I.H. Campbell, D.L. Smith
Appl. Phys. Lett. **74**, 561 (1999).

[15] B. Masenelli, D. Berner, M.N. Bussac, F. Nüesch, L.Zuppiroli
Appl. Phys. Lett. **79** 4438 (2001).

[16] N. Donzé, P. Péchy, M. Grâtzel, M. Schaer, L. Zuppiroli

Chem. Phys. Lett. **315**, 405 (1999).

[17] D. Romero, F. Nüesch, T. Benazzi, D. Adès, A. Siove, L. Zuppiroli
Adv. Mater. **9**, 1158 (1997).

[18] U. Albrecht, H. Bässler
Phys. Status Solidi B **191**, 455 (1995).

[19] B. Masenelli
Thèse de doctorat de l'École Centrale de Lyon, « élaboration et caractérisation de microcavités optiques à base de semiconducteurs organiques », N° d'ordre 99-35

[20] A. Dodabalapur, L.J. Rothberg, R.H. Jordan, T.M. Miller, R.E. Slusher, J.M. Phillips
J. Appl. Phys. **80**, 6954 (1996).

[21] P.E. Burrows, V. Khalfin, G. Gu, S.R. Forrest
Appl. Phys. Lett. **73**, 435 (1998).

[22] B. Masenelli, A. Gagnaire, L. Berthelot, J. Tardy, J. Joseph
J. App. Phys. **85**, 3032 (1999).

[23] N. Tessler, G .J. Denton, R.H. Friend
Nature **382**, 695 (1996).

[24] M.A. Diaz-Garcia, F. Hide, B. J. Schwartz, M.D. McGehee, M.R. Anderson, A.J. Heeger
Appl. Phys. Lett. **70**, 3191 (1997).

[25] A. Schülgen, Ch. Spiegelberg, M.M. Morrell, S.B. Mendes, B. Kippelen, N. Peyghambarian, M.F. Naborn, E.A. Mash, P.M. Allemand
Appl. Phys. Lett. **72**, 269 (1998).

[26] J. Dalibard, J. Dupont-Roc, C. Cohen-Tannoudji
J. Physique **43,** 1617 (1982).

[27] E. M. Purcell
Phys. Rev. **69,** 681 (1946).

[28] H. B. G. Casimir, D. Polder
Phys. Rev. **73,** 360 (1948).

[29] D. Kleppner
Phys. Rev. Lett. **47,** 233 (1981).

[30] S. Haroche
« Cavity quantum electrodynamics »
in Systèmes Fondamentaux en Optique Quantique, Les Houches, Session LIII. 1990, J. Dalibar, J. M. Raimond, J. Zinn-Justin eds., Elsevier Science Publishers B.V., 1992.

[31] H. Yokoyama, Y. Nambu, T. Kawakami
Controlling spontaneous emission and optical microcavities »

In *Confined Electrons and Photons, New Physics and Applications*, C. Weisbuch and E. Burstein editors, NATO ASI series, series B : Physics vol. **340**, 427.

[32] G. Björk, Y. Yamamoto, H. Heitmann
« Spontaneous emission control in semiconductor microcavities »
in *Confined Electrons and Photons, New Physics and Applications*, C. Weisbuch and E. Burstein editors, NATO ASI series, series B : Physics vol. **340**, 467.

[33] G. Björk, S. Machida, Y. Yamamoto, K. Igeta
Phys. Rev. A **44**, 669 (1991).

[34] K. Kakazu, Y. S. Kim
Phys. Rev. A **50**, 1830 (1994).

[35] Q. Deng, D. G. Deppe
Phys. Rev. A **53**, 1036 (1996).

[36] H. Rigneault, S. Monneret ,
J. Euro. Optic. Soc., Quantum and Semiclassical Optics **9**, 1017 (1997).

[37] H. Rigneault, S. Monneret,
Phys. Rev. A, **54**, 2356 (1996).

[38] H. Benisty, H. De Neve, C. Weisbuch
IEEE J. Quantum Elec. **34**, 1612 (1998).

[39] S. L. McCall, A. F. J. Levi, R.E. Slusher, S. J. Pearton, R. A. Logan
Appl. Phys. Lett. **60**, 289 (1992).

[40] J. M. Zavada, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, J. D. Mckenzie, J. R. Mileham, R. G. Wilson, R. N. Schwartz
Solid-State Elec. **41**, 353 (1997).

[41] D. Labilloy, H. Benisty, C. Weisbuch, T. F. Krauss, C. J. M. Smith, R. Houdré, U. Oesterle
Appl. Phys. Lett. **73**, 1314 (1998).

[42] E. Yablonovitch
Phys. Rev. Lett. **58**, 2059 (1987).

[43] E. Yablonovitch, T. J. Gmitter
Phys. Rev. Lett. **67**, 2295 (1991).

[44] E. Yablonovitch
J. Opt. Soc. Am. **B10,** 283 (1993).

[45] J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, J. N. Winn
« Photonic crystals : molding the flow of light »
Princeton University Press 1996

[46] L. C. Andreani
« Optical transitions, excitons, and polaritons in bulk and low-dimensional semiconductor structures »
in *Confined Electrons and Photons, New Physics and Applications*, C. Weisbuch and E. Burstein editors, NATO ASI series, series B : Physics vol. **340**, 57.

[47] T. B. Norris
« Strong coupling in semicondutor microcavities »
in *Confined Electrons and Photons, New Physics and Applications*, C. Weisbuch and E. Burstein editors, NATO ASI series, series B : Physics vol. **340**, 503.

[48] A.R. Forouhi, I. Bloomer
Phys. Rev. B **34**, 7018 (1986).

[49] M. Born et E. Wolf
"principles of optics", Pergamon Press, 1970.

[50] F. Abelès
Ann. Physique **5**, 596 (1950).

[51] N. E. J. Hunt, A. M. Vredenberg, E. F. Schubert, P. C. Becker, D. C. Jacobson, J. M. Poate, G. J. Zydzik
« Spontaneous emission control in planar structures : Er^{3+} in Si/SiO_2 microcavities »
in *Confined Electrons and Photons, New Physics and Applications*, C. Weisbuch and E. Burstein editors, NATO ASI series, series B : Physics vol. **340**, 715.

[52] S. L. McCall, A. F. J. Levi, R. E. Slusher, S.J. Pearton, R. A. Logan
Appl. Phys. Lett. **60**, 289 (1992).

[53] M. Hovinen, J. Ding. A. V. Nurmikko, D. C. Grillo, J. Han, L. He. R. L. Gunshor
Appl. Phys. Lett. **63**, 3128 (1993).

[54] J. O'Brien, O. Painter, R. Lee, C. C. Cheng, A. Yariv, A. Scherer
Electronics Lett. **32**, 2243 (1996).

[55] J. M. Zavada, c. R. Abernathy, S. J. Pearton, J. D. MacKenzie, J. R. Mileham, R. G. Wilson, R. N. Schwartz, M. Haggerott-Crawford, R. J. Shul, S. P. Kilcoyne, D. Zhang, R. M. Kolbas
Sol. Stat. Elec. **41**, 353 (1997).

[56] M. Berggren, A. Dodabalapur, R.E. Slusher, Z. Bao, A. Timko, O. Nalamasu
Electronics lett. **34**, 90 (1998).

[57] M. Berggren, A. Dodabalapur, R.E. Slusher
Appl. Phys. Lett. **71**, 2230 (1997).

[58] M. Berggren, A. Dodabalapur, R.E. Slusher, A. Timko, O. Nalamasu
Appl. Phys. Lett. **72**, 410 (1998).

[59] G. Yu, Q. Pei, A. J. Heeger

Appl. Phys. Lett. **70**, 934 (1997).

[60] E. Gautier-Thianche, J. M. Nunzi, C. Sentein, A. Rosilio, A. Lorin
Proceeding de Photonics West (San-Jose, 8-14 fev. 1997), SPIE.

[61] E. Gauthier-Thianche
« réalisation de diodes électroluminescentes en polymères »
Thèse de doctorat (1998) CEA/Saclay.

[62] M. S. Dresselhaus et P. C. Eklund
Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, academic Press, 1996.

[63] G. Ledoux, O.Guillois, F. Huisken, B. Kohn, V. Paillard, D. Porerat, C. Reynaud,
Phys. Rev. B **86**, 6128 (1999).

[64] C. Bostedt, T. van Buuren, T. M. Wiley, N. Franco, L.J. Terminello, C. Heske, T. Möller
Appl. Phys. Lett. **84**, 4056 (2004).

[65] S. Sato, S. Nozaki, H. Morisaki, M. Iwase
Appl. Phys. Lett. **66**, 3176 (1995).

[66] P. Mélinon, P. Kéghélian, B. Prével, A. Perez, G. Guiraud, J. LeBrusq, J. Lermé, M. Pellarin, M. Broyer
J. Chem. Phys. **107**, 10278 (1997).

[67] E. Kaxiras
Phys. Rev. Lett. **64**, 551 (1990).

[68] P. Mélinon, B. Masenelli, A. Perez, M. Pellarin, M. Broyer
C.R. Physique **3**,1 (2002).

[69] C. Ray, M. Pellarin, J. L. Lermé, J. L. Vialle, M. Broyer, X. Blase, P. Mélinon, P. Kéghélian, A. Perez
Phys. Rev. Lett. **80**, 5365 (1998).

[70] R.C. Haddon *et al.*
Nature **350**, 320 (1991).

[71] R.M. Fleming *et al.*
Nature 352, 787 (1991).

[72] K.E. Geckeler, A. Hirsch
J. Am. Chem.. Soc. **115**, 3850 (1993).

[73] M. Nuñez-Regueiro, L. Marques, J.L. Hodeau, O. Béthoux, M .Perroux
Phys. Rev. Lett. **74**, 278 (1995).

[74] A.V. Talyzin, L.S. Dubrovinsky, M. Oden, T. Le Bihan, U. Jansson
Phys. Rev. B **66**, 165409 (2002).

[75] P.D. Godwin, S.D. Kenny, R. Smith, J. Belbruno
Surf. Science **490**, 409 (2001).

[76] P. Moriarty, Y.R. Ma, M.D. Upward, P.H. Beton
Surf. Science **407**, 27 (1998).

[77] H. Tanaka, S. Osawa, J. Onoe, K. Takeuchi
J. Phys. Chem. B **103**, 5939 (1999).

[78] Q. Sun, Q. Wang, P. Jena, B.K. Rao, Y. Kawazoe
Phys. Rev. Lett. **90**, 135503 (2003).

[79] F. Tournus
Thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard-Lyon 1, « étude du dopage de matériaux covalents cages», N° d'ordre 144-2003.

[80] F. Tournus, B. Masenelli, P. Melinon, X. Blase, A. Perez, M. Pellarin, M. Broyer, A.M. Flank, P. Lagarde
Phys. Rev. B **65**, 165417 (2002).

[81] M. Pellarin *et al.* ,
J. Chem. Phys. **125**, 8443 (2000).

[82] P. Mélinon, F. Tournus, B. Masenelli, A. Perez, M. Pellarin, J. Lermé, M. Broyer, B. Champagnon
Eur. Phys. J. D **16**, 337 (2001).

[83] F. Tournus, B. Masenelli, P. Mélinon, X. Blase, A. Perez, M. Pellarin, M. Broyer, A.M. Flank, P. Lagarde
Phys. Rev. B **65**, 165417 (2002).

[84] A.L. Ankudinov, . Ravel, J.J Rehr, S.D. Conradson
Phys. Rev. B **58**, 7565 (1998).

[85] T. Martin, U. Näher, H. Schaber, U. Zimmermann
Phys. Rev. Lett. **70**, 3079 (1993).

[86] P. Hohenberg, W. Kohn
Phys. Rev. **136**, 864 (1964).

[87] W. Kohn, L.J. Sham
Phys. Rev. **140**, 1133 (1965).

[88] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J.M. Soler
J.Phys. : Condens. Matter **8**, 3859 (1996).

[89] B. Masenelli, F. Tournus, P. Mélinon, A. Perez, X. Blase
J. Chem. Phys. **117**, 10626 (2002)

[90] X. Blase
Phys. Rev. B **67**, 035211 (2003).

[91] J.S. Kasper, P. Hagenmuller, M. Pouchard
Science **150**, 1713 (1965).

[92] C. Cros, M. Pouchard, P. Hagenmuller
Bull. Soc. Chim. Fr. **2**, 379 (1971).

[93] H. Kawaji, H.-o. Horie, S. Yamanaka, M. Ishikawa
Phys. Rev. Lett. **74**, 1427 (1995).

[94] S. Yamanaka, E. Enishi, H. Fukuoka, M. Yasukawa
Inorg. Chem. **39**, 56 (2000).

[95] S. Latturner, B.B. Iversen, J. Sepa, V. Srdanov, G. Stucky
Phys. Rev. B **63**, 125403 (2001).

[96] Y. Mudryk, P. Rogl, C. Paul, S. Berger, E. Bauer, G. Hilscher, C. Godart, H. Noël
J. Phys.: Condens. Matter **14**, 7991 (2002).

[97] A. San-Miguel, P. Kéghélian, X. Blase, P. Mélinon, A. Perez, J.P. Itié, A. Polian, E. Reny, C. Cros, M.Pouchard
Phys. Rev. Lett **83**, 5290 (1999).

[98] J. Dong, O.F. Sankey, G.K. Ramachandran, P.F. McMillan
J. Appl. Phys. **87**, 7726 (2000).

[99] J.L. Cohn, G.S. Nolas, V. Fessatidis, T.H. Metcalf, G.A. Slack
Phys. Rev. Lett. **82**, 779 (1999).

[100] D. Connétable, V. Timoshevskii, B. Masenelli, J. Beille, J. Marcus, B. Barbara, A. M. Saitta, G.-M. Rignanese, P. Mélinon, S. Yamanaka, X. Blase
Phys. Rev. Lett. **91**, 247001 (2003).

[101] K. Tanigaki et al.
Nature Mater. 2, 653 (2003).

[102] N.F. Mott
J. Solid State Chem. **6**, 348 (1973).

[103] A.A. Demkov, O.F. Sankey, K.E. Schmidt , G.B. Adams, M. O'Keefe
Phys. Rev. B **50**, 17001 (1994).

[104] C. Cros, M. Pouchard and P. Hagenmuller
J. Sol. State Chem. **2**, 570 (1970).

[105] H. Yahiro, K. Yamaji, M. Shiotani, S. Yamanaka, M. Ishikawa
Chem. Phys. Lett. **246**, 167 (1995).

[106] V.I. Smelyansky, J.S. Tse
Chem. Phys. Lett. **264**, 459 (1997).

[107] F. Brunet, P. Mélinon, A. San-Miguel, P. Kéghélian, A. Perez , A.M. Flank, E. Reny, C. Cros, M. Pouchard
Phys. Rev. B **61**, 16550 (2000).

[108] F. Tournus, B. Masenelli, P. Melinon, D. Connetable, X. Blase, A-M. Flanck, P. Lagarde, C. Cros, M. Pouchard
Phys. Rev. B **69**, 035208 (2004)

[109] S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi
Site web : *http://www.pwscf.org*

[110] G.K. Ramachandran, J. Dong, J. Diefenbacher, J. Gryko, R.F. Marzke, O.F. Sankey, P.F. McMillan
J. solid State Chem. **145**, 716 (1999).

[111] E. Reny, A. San Miguel, Y. Guyot, B. Masenelli, P. Mélinon, L. Saviot, S. Yamanaka, B. Champagnon, C. Cros, M. Pouchard, M. Borowski, A. J. Dianoux
Phys. Rev. B **66**, 014532 (2002).

[112] W. Andreoni, A. Curioni
Phys. Rev. Lett. **77**, 834 (1996).

[113] K. Laasonen, W. Andreoni, M. Parrinello
Science **258**, 1916 (1992).

[114] T. Aree, T. Kerdcharoen, S. Hannongbua
Chem. Phys. Lett. **285**, 221 (1998).

[115] J.S. Tse, S. Desgreniers, Z.-q. Li, M.R. Ferguson, Y. Kawazoe
Phys. Rev. Lett. **89**, 195507 (2002).

[116] J.E. Campana, T.M.Barlak, R.J. Colton, J.J DeCorpo, J.R. Wyatt, B.I. Dunlap
Phys. Rev. Lett. **47**, 1046 (1981).

[117] R.R. Hudgins, P. Dugourd, J.M. Tenenbaum, M.F. Jarrold
Phys. Rev. Lett. **78**, 4213 (1997).

[118] E. Barborini, I.N. Kholmanov, P. Piseri, C. Ducati, C.E. Bottani, P. Milani
Appl. Phys. Lett. **81**, 3052 (2002).

[119] G. Wakefield, H.A. Keron, P.J. Dobson, J.L. Hutchinson
J. Colloid and Int. Sci. **215**, 179 (1999).

[120] T. Igarashi, M. Ihara, T. Kunsunoki, K. Ohno, T. Isobe, M. Senna
Appl. Phys. Lett. **76**, 1549 (2000).

[121] C. Louis, R. Bazzi, M.A. Flores, W. Zheng, K. Lebbou, O. Tillement, B. Mercier, C. Dujardin, P. Perriat
J. Sol. State Chem. **173**, 335 (2003).

[122] M. Bruchez, M.Moronne, P. Gin, S. Weiss, A.P. Alivisatos
Science **281**, 2013 (1998).

[123] M.A. Hines, P. Guyot-Sionnest
J . Phys. Chem. **100**, 468 (1996).

[124] B. Masenelli, P. Mélinon, D. Nicolas, E. Bernstein, B. Prével, J. Kapsa, O. Boisron, A. Perez, G. Ledoux, B. Mercier, C. Dujardin, M. Pellarin, M. Broyer
Eur. Phys. J. D **34**, 1-3, 139 (2005).

[125] A. Perez, P. Mélinon, J. Lermé, P.-F. Brevet
In « Les nanosciences, nanotechnologies et nanophysique »
M. Lahmani, C. Dupas, P. Houdy, édition Belin (2004).

[126] S.C. Erwin, L. Zu, M.I. Hafel, A.L. Efros, T.A. Kennedy, D.J. Norris
Nature **436**, 03832 (2005).

[127] Y. Uwamino, T. Ishizuka, H. Yamatera
J. Elec. Spec. Rel. Phenomena **34**, 67 (1984).

[128] D. Raiser, J.P. Deville
J. Elec. Spec. Rel. Phenomena **57**, 91 (1991).

[129] G. Blasse, B.C. Grabmaier
In « Luminescent Materials », Springer-Verlag ed. (1994).

[130] D.K. Williams, H. Yuan, B.M. Tissue
J. Lum. **83-84**, 297 (1999).

[131] Y.M. Niquet, C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo
Phys. Rev. B **62**, 5109 (2000).

[132] G. Allan, C. Delerue
Phys. Rev. B **70**, 245321 (2004).

[133] B. Mercier, G. Ledoux, C. Dujardin, D. Nicolas, B. Masenelli, P. Mélinon
Phys. Rev. B (soumis).

[134] R.N. Bhargava
J. Lum. **70**, 85 (1996).

[135] A-C. Shi, M. Wortis
Phys. Rev. B **37**, 7793 (1988).

[136] S. Krückenberg, D. Schooss, M. Maier-Borst, J.H. Parks
Phys. Rev. Lett. **85**, 4494 (2000).

[137] L. Pizzagalli, G. Galli, J.E. Klepeis, F. Gygi
Phys. Rev. B **63**, 165324 (2001).

[138] S. Sato, S. Nozaki, H. Morisaki, M. Iwase
Appl. Phys. Lett. **66**, 3176 (1995).

[139] S. Sato, S. Nozaki, H. Morisaki
Appl. Phys. Lett. **72**, 2460 (1998).

[140] S. Yamada
J. Appl. Phys. **94**, 6818 (2003).

[141] J. Wang, G. Wang, J. Zhao
Phys. Rev. B **64**, 205411 (2001).

[142] J.M. Hunter, J.L. Fye, M.F. Jarrold, J.E. Bower
Phys. Rev. Lett. **73**, 2063 (1993).

[143] A. Wellner, V. Paillard, C. Bonafos, H. Coffin, A. Calverie, B. Schmidt, K.H. Heinig
J. Appl. Phys. **94**, 5639 (2003).

[144] S. Sato, S. Nozaki, H. Morisaki
Thin Solid Films **343-344**, 481 (1999).

[145] C.Bréchignac, P.Cahuzac, F. carlier, J.P. Roux
Z. Phys. D **28**, 67 (1993).

[146] J. Kwo *et al.*
Appl. Phys. Lett. **77**, 130 (2000).

[147] Transition Metal and Rare Earth Compounds. H. Yeisin. Springer 2001. Topics in Current Chemistry vol.**213**.

[148] G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, R.A. Forman
J. Appl. Phys. **46**, 2774 (1975).

[149] A. Konrad, U. Herr, R. Tidecks, F. Kummer, K. Samwer
J. Appl. Phys. **90**, 3516 (2001).

[150] C. Le Luyer, A. Garcia-Murillo, E. Bernstein, J. Mugnier
J. Raman Spectrosc. **34**, 234 (2003).

[151] G.K.Liu, X.Y. Chen, H.Z. Zhuang, S. Li, R.S. Niedbala
J. Sol. State Chem. **171**, 123 (2003).

[152] P. Mélinon *et al.*
Phys. Rev. B **58**, 16481 (1998).

[153] A.Lipovskii *et al.*
Appl. Phys. Lett. **71**, 3406 (1997).

[154] M. Côté, J.C. Grossman, M.L. Cohen, S.G. Louie
Phys. Rev. Lett. **81**, 697 (1998).

[155] L. Ravagnan, F. Siviero, C. Lenardi, P. Piseri, E. Barborini, P. Milani, C.S.Casari, A. Li Bassi, C.E. Bottani
Phys. Rev. Lett. 89, 285506 (2002).

[156] M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan
Chem. Phys. Lett. **26**, 163 (1974).

[157] A.M. Glass, P.F. Liao, J.G. Bergman, D.H. Olson
Optics Letters **5**, 368 (1980).

[158] J.Kümmerlen, A. Leitner, H. Brunner, F.R. Aussenegg, A. Wokaun
Molecular Physics **80**, 1031 (1993).

[159] B. Palpant, L. Saviot, J. Lermé, B. Prével, M. Pellarin, E. Duval, A. Perez, M. Broyer
Eur. Phys. Journal D **9**, 49-54 (1999).

[160] H-J. Eisler, V.C. Sundar, M.G. Bawendi, M. Walsh, H. I. Smith, V. Klimov
Appl. Phys. Lett. **80**, 4614 (2002).

[161] L. Dal Negro, M. Cazzanelli, L. Pavesi, S. Ossicini, D. Pacifici, G. Franzo, F. Priolo, F. Lacona
Appl. Phys. Lett. **82**, 4636 (2003).