N° d'ordre 3884 Année 2006

THESE DE DOCTORAT

Présentée à

L'Université des Sciences et Technologies de Lille

Discipline : Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs

Présentée par

Gilles EHRHART

Elaboration et caractérisation de films vitreux nanostructurés par voie sol-gel. Mise en évidence du transfert d'énergie entre les nanoparticules semi-conductrices de CdS ou de ZnS et les ions Eu^{3+}

Soutenue publiquement le 20 novembre 2006 devant le jury :

Pr. D. Derozier	Université de Lille 1	Président
Dr. T. Gacoin	Ecole Polytechnique	Rapporteur
Dr. A.-M. Jurdyc	Université de Lyon 1	Rapporteur
Pr. S. Turrell	Université de Lille 1	Co-directrice de thèse
Pr. M. Bouazaoui	Université de Lille 1	Co-directeur de thèse
Dr. P. Boy	CEA/DAM Le Ripault	Examinateur
D.R. R. Mahiou	Université de Clermont-Ferrand	Examinateur

Thèse effectuée au sein du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR), CNRS UMR 8516, Bât. C-5, CERLA, Université des Sciences et Technologies de Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex

© 2007 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Daniel BOUGEARD, directeur du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman lors de mon arrivée en 2003, pour m'avoir accueilli aussi au sein de son unité. Je remercie également son successeur à ce poste, Guy BUNTINX, de m'avoir permis de réaliser mon travail dans les meilleures conditions.

Mes remerciements les plus profonds vont à Sylvia TURRELL et Mohammed BOUAZAOUI qui m'ont encadré durant ces trois années. Ils m'ont appris à être autonome et ont surtout fait preuve de patience et de rigueur. Ils m'ont permis d'obtenir une formation à la fois agréable et enrichissante.

Je n'oublie pas non plus Jean-Claude MERLIN pour son soutien et sa confiance dans le cadre de l'obtention de mon DEA durant ma première année de thèse.

Je remercie Anne-Marie JURDYC et Thierry GACOIN d'avoir accepter de rapporter ce travail. J'adresse également mes remerciements à Rachid MAHIOU qui m'a accueilli au Laboratoire de Matériaux Inorganiques dans le cadre de mesures. Enfin, je remercie Dominique DEROZIER d'avoir accepter de prendre la présidence de mon jury de thèse, en espérant qu'en tant que directeur du CERLA, il aura apprécié le travail réalisé au sein de cette fédération.

Mes pensées vont également à Philippe BOY, sans qui certaines mesures n'auraient pas été possibles. Je le remercie également pour son soutien, les différents séjours aux quatre coins de la France et tous ces bons moments.

Je remercie la Région Nord Pas-de-Calais et le CNRS de m'avoir alloué une bourse sans laquelle ces travaux n'auraient pas été possibles.

Je tiens vivement à remercier Virginie, Odile et Kasia qui, malgré mon caractère d'ours mal léché, auront su me supporter (dans tous les sens du terme). Je joins à ces dernières : Laëtitia, Bertrand, Guillaume et Séverine pour tout ce que nous avons pu partager

© 2007 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

pendant ces trois années sur Lille. Je n'aurai qu'un dernier mot pour eux, « Pourvu que ça évolue bien ! ».

De nombreuses personnes ont également contribué au bon déroulement de cette thèse, je tiens en particulier à citer :

- Jean-Pierre VERWAERDE pour sa disponibilité et son assistance technique (LASIR, Lille),
- Bruno CAPOEN pour ses conseils, sa disponibilité et surtout une certaine image .gif animée (PhLAM, Lille)
- Pascal DELEMOTTE et Didier DECOSTER pour l'accès aux dépôts en salle blanche (IEMN, Lille),
- Franck BECLIN pour la Microscopie Electronique en Transmission (LSPES, Lille),
- Vincent FERREIRO pour la Microscopie à Force Atomique (LSPES, Lille),
- Laurent BIGOT et Bernard LEMOINE pour les petits coups de main (PHLAM, Lille),
- Frédéric SABARY et Daniel MARTEAU pour les mesures RBS (CEA Le Ripault, Tours),

Merci pour leur patience et surtout leurs compétences.

Je n'oublie pas toutes les personnes qui font qu'une thèse peut arriver à son terme et qui ont ainsi pu apporter leur pierre à l'édifice : Cécile WILLEMS, Carole PICAULT, Brigitte LAYOUS, Cyrille ALLET, Christian ALLET, Viviane BLOTIAU, Emilie DE PAEPE, Marie-Josée LLORET, Alain MOISETTE, Mathieu HUREAU, Christophe KINOWSKI et Nacer IDRISSI. Je voudrais y joindre mes voisines de pallier, Edmonde et Marina, qui sont la joie de vivre incarnée et le meilleur exemple que « les gens du Nord ont dans le cœur le soleil qu'ils n'ont pas dehors ».

Je tiens tout particulièrement à remercier toute ma famille pour m'avoir soutenu pendant ces trois années. Je pense à Elvire qui m'a accompagné au quotidien sur Lille et sans qui la vie ne serait pas aussi agréable.

Enfin, je voudrais rendre un dernier hommage à Mireille HEIDINGER, ainsi qu'à ma grand-mère, deux femmes qui nous auront quittés un peu trop tôt.

© 2007 Tous droits réservés.

Sommaire

Introduction 4

Chapitre I : Les guides d'onde par voie sol-gel et leurs techniques d'analyse 15

I.1 Le procédé sol-gel 17
I.1.1 Réactions mises en jeu 17
I.1.2 Mise en forme 18
I.1.3 Méthodes de dépôt par voie liquide 20

I.2 Les couches minces optiquement guidantes 21
I.2.1 Les guides d'onde planaires 21
I.2.2 Propagation dans un guide plan 22
I.2.3 Excitation des modes guidés : le couplage 23
I.2.3.1 Le couplage par la tranche 24
I.2.3.2 Le couplage par biseau 24
I.2.3.3 Le couplage par réseau 24
I.2.3.4 Le couplage par prisme 25
I.2.4 Techniques de mesure utilisées 26
I.2.4.1 La spectroscopie de diffusion Raman 26
I.2.4.2 La spectroscopie de photoluminescence 27
I.2.4.2.1 En mode continu 27
I.2.4.2.2 En régime d'impulsions 30
I.2.4.3 Les pertes dans un guide d'onde plan 31
I.2.4.3.1 Les différents types de pertes 32
I.2.4.3.2 Mesure de l'état de surface par Microscopie à Force Atomique (AFM) 33
I.2.4.3.3 Mesure des pertes dans les guides d'onde plans 34
I.2.4.4 La spectroscopie des lignes noires (ou m-lines) 36
I.2.4.5 L'ellipsométrie 37
I.2.4.6 La Microscopie Electronique en Transmission (MET) et la microanalyse par Spectrométrie en Energie (Energy Dispersive Spectrometry - EDS) 38
I.2.4.7 La Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford (Rutherford Backscattering Spectrometry– RBS) 40

I.3 Conclusion 43

I.4 Bibliographie 45

Chapitre II : Réalisation de guides d'onde de ZrO_2 47

II.1 Elaboration de couches minces de ZrO_2 49
II.1.1 Etat de l'art 49
II.1.2 Description du procédé expérimental d'élaboration du sol de ZrO_2 50
II.1.3 Elaboration des films de ZrO_2 52

II.2 Caractérisation des films de ZrO_2 53
II.2.1 Etude structurale des films de ZrO_2 par spectroscopie Raman 53
II.2.1.1 Evolution structurale des films de ZrO_2 53
II.2.1.2 Exploitation des spectres Raman basses fréquences pour la détermination de la taille des cristallites 58
II.2.1.3 Existence de la phase quadratique métastable 60
II.2.2 Morphologie des films de ZrO_2 63
II.2.3 Propriétés optiques 67
II.2.3.1 Mesures de pertes optiques 67
II.2.3.2 Mesures d'absorption UV-visible 68
II.2.3.3 Suivi de l'indice de réfraction en température 69
II.2.4 Suivi de la stœchiométrie des films de ZrO_2 par spectrométrie RBS 73

© 2007 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

II.3 Conclusion **76**

II.4 Bibliographie **77**

Chapitre III : Insertion des ions de terre rare Eu^{3+} dans la matrice de ZrO_2 **81**

III.1 Propriétés optiques des ions terres rares **83**

III.2 Elaboration de films dopés Eu^{3+} **85**
III.2.1 Etat de l'art 85
III.2.2 Elaboration des sols dopés 86
III.2.3 Elaboration des films dopés 86

III.3 Caractérisation de l'interaction terre rare/matrice **86**
III.3.1 Mesures optiques 86
III.3.2 Caractérisation par spectroscopie Raman en configuration guidée 88
III.3.3 Caractérisation par spectroscopie de luminescence continue en configuration guidée 91
III.3.4 Mesure des durées de vie à l'aide des déclins de fluorescence 95

III.4 Conclusion **98**

III.5 Bibliographie **100**

Chapitre IV : Couches minces de ZrO_2 dopées par des nanoparticules semi-conductrices de CdS et de ZnS **103**

IV.1 Les nanoparticules semi-conductrices II-VI **105**

IV.2 Elaboration de films dopés CdS et ZnS **107**
IV.2.1 Etat de l'art 107
IV.2.2 Cas du CdS 109
IV.2.2.1 Elaboration et caractérisation des sols dopés 109
IV.2.2.1.1 Elaboration des sols 109
IV.2.2.1.2 Caractérisation des sols en absorption UV-visible 109
IV.2.2.1.3 Caractérisation des sols en température 114
IV.2.2.2 Elaboration et caractérisation des films dopés 116
IV.2.2.2.1 Dépôt et traitement thermique 116
IV.2.2.2.2 Caractérisation des films dopés 117
IV.2.3 Cas du ZnS 125
IV.2.3.1 Elaboration et caractérisation des sols dopés 125
IV.2.3.1.1 Elaboration des sols 125
IV.2.3.1.2 Caractérisation des sols en absorption UV-visible 126
IV.2.3.1.3 Caractérisation des sols en température 127
IV.2.3.2 Elaboration et caractérisation des films dopés 129
IV.2.3.2.1 Dépôt et traitement thermique 129
IV.2.3.2.2 Caractérisation des films dopés 129

IV.3 Conclusion **137**

IV.4 Bibliographie **139**

Chapitre V : Etude du co-dopage nanoparticules semi-conductrices/terres rares dans la matrice de ZrO_2 **143**

V.1 Etat de l'art **145**

V.2 Elaboration de films co-dopés **147**
V.2.1 Elaboration des sols co-dopés 147
V.2.2 Elaboration des films co-dopés 147

© 2007 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

V.3 Caractérisation des films co-dopés **148**
V.3.1 Films de ZrO_2 co-dopés CdS:Eu^{3+} : caractérisation par spectroscopie d'émission 148
V.3.2 Films de ZrO_2 co-dopés ZnS:Eu^{3+} : caractérisation par spectroscopie d'émission 152
V.3.2.1 Films de ZrO_2 co-dopés 15% ZnS – 5% Eu^{3+} 152
V.3.2.2 Influence de la concentration en nanoparticules semi-conductrices et en ions de terre rare 155
V.3.2.3 Influence du rapport Zn:S en précurseur sur la photoluminescence 158
V.3.2.4 Analyse de la photoluminescence en fonction de la température 159
V.3.2.5 Mise en évidence du transfert d'énergie par spectroscopie d'excitation 162

V.4 Conclusion **167**

V.5 Bibliographie **169**

Conclusion générale **171**

© 2007 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Gilles Ehrhart, Lille 1, 2006

Introduction

L'oxyde de zirconium ZrO_2 est un matériau largement étudié pour sa résistance au chauffage, sa faible conductivité thermique, ses propriétés diélectriques et son indice de réfraction élevé [1]. Il présente également une très bonne transparence sur un large domaine spectral allant du visible au proche infrarouge [2], une grande stabilité chimique et un seuil de résistance au flux laser élevé. Toutes ces propriétés ont conduit cet oxyde vers un grand nombre d'applications telles que les filtres optiques, les miroirs laser [3] ou encore les couches barrières à la chaleur [4]. Nous pouvons noter que les films de ZrO_2 sont également employés comme couche tampon pour les céramiques super-conductrices [5,6], comme biomatériau pour les prothèses [7,8], comme capteur de gaz [9] ou comme composant dans les piles à combustible [10]. s

Lorsque l'oxyde de zirconium est à l'état vitreux, ses propriétés optiques de réfraction et de transparence, permettent d'envisager la réalisation de guides d'onde optique à saut d'indice. Ces propriétés en font un très bon candidat dans le domaine de l'optique guidée car il peut être déposé sur tout type de substrat à base de verre classique [11] ou sur wafer silicium partiellement oxydé.

Une fois dopé avec des nanoparticules semi-conductrices (PbS, CdS, ZnS) [12-14], ce verre d'oxyde présente des propriétés optiques non-linéaires [15,16]. L'augmentation de l'indice de réfraction non-linéaire en configuration guidée, permet d'envisager la réalisation de composants tels que les commutateurs 'tout-optique' ou les coupleurs pour les télécommunications optiques. L'absorption non-linéaire, déjà observée dans les verres de chalcogénures ou de silicates dopés par des nanoparticules semi-conductrices, pourrait être utilisée pour la génération d'impulsions lasers ultra-brèves. Jusqu'à présent, peu d'articles concernant l'élaboration de films de ZrO_2 dopés par des nanoparticules de CdS ont été publiés. Nous pouvons citer les équipes de W. Huang et *al.* [17], I. Mikulkas et *al.* [13] et Reisfeld et *al.* [18] qui ont menées des études approfondies sur des films de ZrO_2 dopés et élaborés par voie sol-gel. Il est bien connu que ce procédé d'élaboration offre de nombreux avantages comme la facilité de mise en œuvre et un faible coût [19]. Toutefois, il reste des progrès à réaliser en particulier dans la stabilité des solutions traitantes ainsi que dans la qualité du dopage.

© 2007 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

D'autres dopants d'un grand intérêt peuvent être insérés dans des matrices d'oxyde tels que le lanthane et les lanthanides. Ces derniers forment une série de quinze éléments métalliques de propriétés chimiques très semblables, que l'on désigne aussi plus communément sous le nom de « terres rares ». Dans la classification périodique des éléments, les lanthanides occupent, avec le lanthane, une seule et même case du tableau de Mendeleïev ; cette particularité résulte de leur structure électronique, qui est identique pour les couches extérieures et ne diffère d'un élément à l'autre que par l'ajout d'un électron sur la couche interne 4f. Les lanthanides sont connus en raison de leurs propriétés électroniques, optiques et magnétiques qui ont donné lieu à de nombreuses applications dans divers domaines que l'on peut présenter comme suit, sans être exhaustif :

- Dans le domaine des télécommunications optiques : de manière générale, les terres rares sont étudiées pour leurs émissions lumineuses très intenses. Elles sont généralement insérées en faibles quantités dans des matrices liquides, amorphes ou cristallines. Les terres rares sont alors employées pour réaliser des sources lasers dans le visible et l'infrarouge. Parmi les applications les plus connus on peut citer les lasers YAG ($Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$) et les amplificateurs optiques à 1,5 µm (EDFA : Erbium Doped Fiber Amplifier) pour les transmissions sur fibres optiques [20,21].

- Dans le domaine de l'éclairage : l'utilisation des terres rares comme luminophores a permis la reconstitution de la lumière du jour. L'émission lumineuse est obtenue par excitation d'une poudre constituée de terres rares à l'aide de radiations ultraviolettes (photoluminescence). Cela a conduit à la réalisation de lampes compactes pour les applications domestiques.

- Dans le domaine de la radiographie médicale [22] : l'image radiologique est transformée en image optique par un écran renforçateur utilisant la capacité d'un luminophore à transformer le rayonnement X en lumière visible, longueur d'onde à laquelle les émulsions photographiques sont bien plus sensibles. Cet effet a conduit récemment au développement de l'imagerie médicale.

- Dans le domaine de l'industrie des catalyseurs [23] : la mise au point de catalyseurs à base de terres rares améliorent le rendement du 'cracking' du pétrole et diminuent les rejets polluants.

© 2007 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

- Dans le domaine du magnétisme [24,25] : les terres rares ont des propriétés magnétiques exceptionnelles, leur aimantation à saturation est supérieure à celle du fer. Des aimants à base d'alliages tel que le néodyme-fer-bore atteignent des performances remarquables permettant le développement d'applications domestiques et médicales (téléphonie, électroménager, IRM). Des recherches sont également orientées sur la fatigue électrique des RAM (Random Access Memory) ou DRAM (Dynamic Random Access Memory) à base de matériaux ferroélectriques dopés.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés davantage à l'insertion de nanoparticules semi-conductrices et d'ions de terres rares dans une matrice vitreuse, en l'occurrence ZrO_2. Outre l'exaltation des propriétés optiques non-linéaires, l'insertion simultanée de ces deux types de dopants dans une matrice amorphe peut conduire également à l'augmentation significative des émissions des ions de terre rare par le biais des phénomènes de transfert d'énergie entre les nanoparticules semi-conductrices et les ions. En effet, si l'on considère un verre dopé à l'aide d'un ion de terre rare (Eu^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}, Nd^{3+}…), il a été montré que la désexcitation radiative de cet ion peut être stimulée par un photon incident dont l'énergie correspond à celle de la transition, on obtient ainsi deux photons de vecteurs d'onde identiques se traduisant par un effet d'amplification [26]. Il est alors envisageable de concevoir des amplificateurs en configuration guidée [27]. Bien que cette technologie soit déjà employée dans les télécommunications avec l'ion erbium par exemple, il existe deux inconvénients à l'utilisation d'une pompe à la longueur d'onde d'absorption de la terre rare :

- la bande d'absorption de la terre rare étant très fine, la longueur d'onde de pompe doit être ajustée et ne doit pas fluctuer dans le temps. Pour cela, les diodes laser utilisées à cet effet requièrent un asservissement en température afin de minimiser ces fluctuations,
- la section efficace d'absorption des ions terres rares est de l'ordre de 10^{-25} m^2 par ion Er^{3+} ou Yb^{3+} par exemple [28]. Cette section efficace faible nécessite l'emploi de sources lasers puissantes pour atteindre des rendements d'amplification satisfaisants.

L'insertion combinée de nanoparticules semi-conductrices (CdS, ZnS, PbS, Si) et d'ions de terres rares pourrait permettre, d'une part, d'obtenir un effet d'accordabilité de la longueur d'onde pompe avec la longueur d'onde d'absorption du semi-conducteur présentant une largeur spectrale plus importante que celle de l'ion de terre rare. Cette propriété permettrait de s'affranchir du dispositif d'asservissement en température des sources lasers. Dans ce cas,

© 2007 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

l'excitation de l'ion de terre rare est obtenue par transfert d'énergie non radiatif entre les nanoparticules semi-conductrices et l'ion de terre rare *via* la matrice [29-32].

D'autre part, l'utilisation d'une telle configuration permettrait d'augmenter le rendement d'amplification grâce à une section efficace d'absorption augmentée d'un facteur 10 000 ou 100 000 (de l'ordre de 10^{-21} m^2 pour le CdS et 10^{-20} m^2 pour le Si par exemple [33,34]).

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un projet regroupant deux laboratoires de l'Université des Sciences et Technologies de Lille 1 : le Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR) dirigé par Mr. G. Buntinx et le Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM) dirigé par le professeur G. Wlodarczak. Ces deux laboratoires appartiennent au Centre d'Etude et de Recherche sur les Lasers et Applications (CERLA) soutenu par le CNRS, le FEDER et la Région Nord Pas-de-Calais. Le projet mis en place par ces laboratoires s'insère dans le cadre du programme TAC (Technologies Avancées pour les Télécommunications) du CPER/2000-2006. Il a pour objectif le développement de nouveaux matériaux pour l'optique et la compréhension des phénomènes de transfert d'énergie.

Nous commencerons, dans la première partie de ce manuscrit, par introduire les principes généraux relatifs aux guides d'onde optique ainsi qu'à leur voie de préparation, en l'occurrence le procédé sol-gel. Nous décrirons également les dispositifs expérimentaux mis en œuvre lors de cette étude d'un point de vue technique mais aussi par l'aspect informatif qu'ils peuvent nous apporter.

L'élaboration de la matrice de zircone en couche mince guidante est présentée dans la deuxième partie de ce travail. Nous étudierons alors son comportement en fonction de la température de recuit par spectroscopie Raman en configuration guidée. Différentes techniques d'analyse seront couplées pour mieux comprendre les phénomènes liés à la formation du verre puis à la cristallisation de nos films. Nous nous intéresserons aussi à ses qualités optiques afin d'optimiser le procédé de fabrication des guides d'onde, l'objectif étant le dopage ultérieur de cette matrice par des ions de terre rare et/ou des nanoparticules semi-conductrices.

La troisième partie est ainsi consacrée à l'insertion d'ions Eu^{3+} dans le sol précurseur afin d'obtenir des guides d'onde présentant des propriétés de luminescence. Ces propriétés seront analysées par spectroscopie de photoluminescence en configuration guidée en mode continu et en régime d'impulsions en fonction de la concentration en ions de terre rare et de la

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

température de recuit. Un parallèle sera effectué avec la structure de ces guides obtenue par spectroscopie Raman, permettant ainsi d'évaluer l'influence de ce dopant sur le comportement de la zircone et inversement.

La quatrième partie, quant à elle, est consacrée à l'obtention *in situ* (lors du traitement thermique des films) de nanoparticules semi-conductrices de type CdS ou ZnS. Les propriétés de luminescence seront étudiées afin de mettre en évidence les phénomènes de confinement quantique liés à la taille des particules. Nous verrons alors l'influence des défauts dans les mécanismes de luminescence.

Enfin, la dernière partie sera dédiée à l'étude du phénomène de transfert d'énergie entre les nanoparticules semi-conductrices obtenues *in situ* et les ions de terre rare placés à proximité. Ce phénomène sera évalué grâce au pompage des nanoparticules par une source lumineuse excitatrice et le suivi de l'émission caractéristique de l'ion de terre rare présent. Ainsi la spectroscopie d'excitation permettra de mieux comprendre les différents états intervenant dans le mécanisme de transfert d'énergie entre ces deux entités.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Bibliographie

[1] M-T. Wang, T-H. Wang, J. Y-M. Lee, *Electrical conduction mechanism in high-dielectric-constant ZrO_2 thin films*, Microelecton. Reliability 45 (2005) 969.

[2] H.D.E. Harrison, N.T. McLamed, E.C. Subbaro, *A new family of self-activated phosphors*, J. Electrochem. Soc 110 (1963) 23.

[3] W.H. Lowdermilk, D. Milam, F. Rainer, *Optical coatings for laser fusion applications*, Thin Solid Films 73 (1980) 155.

[4] S.M. Meier, D.K. Gupta, *The evolution of thermal barrier coatings in gas turbine engine applications*, J. Eng. Gas Turbines Power Trans. ASME 116 (1994) 250.

[5] H. Wendel, H. Holzschuh, H. Suhr, G. Erker, S. Dehnicke, M. Mena, *Thin zirconium dioxide and yttrium oxide-stabilized zirconium dioxide films prepared by plasma-CVD*, Mod. Phys. Lett. B 4 (1990) 1215.

[6] D.K. Fork, D.B. Fenner, G.A.N. Connell, J.M. Phillips, T.H. Geballe, *Epitaxial yttria-stabilized zirconia on hydrogen-terminated Si by pulsed laser deposition*, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 1137.

[7] A.M. Patel, M. Spector, *Tribological evaluation of oxidized zirconium using an articular cartilage counterface: a novel material for potential use in hemiarthroplasty*, Biomaterials 18 (1997) 441.

[8] A. Balamurugan, S. Kannan, and S. Rajeswari, S*tructural and electrochemical behaviour of sol-gel zirconia films on 316L stainless-steel in simulated body fluid environment*, Mater. Lett. 57 (2003) 4202.

[9] M. Ritala, M. Leskela, *Zirconium dioxide thin films deposited by ALE using zirconium tetrachloride as precursor*, Appl. Surf. Sci. 75 (1994) 333.

[10] G-Z. Cao, H.W. Brinkman, J. Meijerink, K.J. De Vries, A.J. Burgraaf, ¨*Pore narrowing and formation of ultrathin yttria-stabilized zirconia layers in ceramic membranes by chemical vapor deposition/electrochemical vapor deposition*, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 2201.

[11] M. Zevin and R. Reisfeld, *Preparation and properties of active waveguides based on zirconia glass*, Opt. Mater. 8 (1997) 37.

© 2007 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

[12] A. Martucci, P. Innocenzi, J. Fick, J.D. Mackenzie, *Zirconia-ormosil films doped with PbS quantum dots*, J. Non-Cryst. Solids 244 (1999) 55.

[13] I. Mikulkas, R. Tomasiunas, J.V. Vaitkus, C. Bovier, J.G. Dumas, J. Mugnier, *Dynamics of highly excited charge carriers in CdS nanocrystallites embedded into ZrO_2 films*, Mater. Sci. Eng. C 15 (2001) 71.

[14] A. Sashchiuk, E. Lifshitz, R. Reisfeld, T. Saraidarov, *Properties of PbS nanocrystals embedded in zirconia sol-gel film*, Mater. Sci. Eng., C 19 (2002) 67.

[15] R.A. Ganeev, M. Baba, M. Morita, D. Rau, H. Fujii, A.I. Ryasnyansky, N. Ishizawa, M. Suzuki, H. Kuroda, *Nonlinear optical properties of CdS and ZnS nanoparticles doped into zirconium oxide films*, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 6 (2004) 447.

[16] Y.Yang, J. Shi, S. Dai, X. Zhao, X. Wang, *High third-order non-resonant optical non-linearities of surface modified CdS quantum dots embedded in $BaTiO_3$ thin film*, Thin Solid Films 437 (2003) 217.

[17] W. Huang, J. Shi, *Properties of CdS nanparticles dispersed zirconia films*, Scripta Mater. 44 (2001) 117.

[18] M. Zelner, H. Minti, R. Reisfeld, H. Cohen, R. Tenne, *Preparation and Characterization of CdS films synthesized in situ in zirconia sol-gel matrix*, Chem. Mater. 9 (1997) 2541.

[19] J.J. Yu, Q. Fang, J-Y. Zhang, Z.M. Wang, I.W. Boyd, *Hafnium oxide layers derived by photo-assisted sol–gel processing*, Appl. Surf. Sci. 208-209 (2003) 676.

[20] A.Q. Le Quang, J. Zyss, I. Ledoux, V.G. Truong, A.M. Jurdyc, B. Jacquier, D.H. Le, A. Gibaud, *An hydrid organic-inorganic approach to erbium-functionalized nanorods for emission in the telecom window*, Chem. Phys. 318 (2005) 33.

[21] V. Martinez, A.M. Jurdyc, D. Vouagner, C. Martinet, B. Champagnon, *Density and concentration fluctuans in a erbium-doped fiber amplifiers glass : Raman and small angle X-ray scattering study*, J. Non-Cryst. Sol. 351 (2005) 2421.

[22] A. García-Murillo, C. Le Luyer, C. Garapon, C. Dujardin, E. Bernstein, C. Pedrini, J. Mugnier, *Optical properties of europium-doped Gd_2O_3 waveguiding thin films prepared by the sol-gel method*, Opt. Mater. 19 (2002) 161.

© 2007 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

[23] C. Liu, X. Gao, Z. Zhang, H. Zhang, S. Sun, Y. Deng, *Surface modofication of zeolite Y and mechanism for reducing naphta olefin formation in catalytic cracking reaction*, Appl. Catal., A 264 (2004) 225.

[24] M. Valetas, M. Vérité, A. Bessaudou, F. Cosset, J.C. Vareille, *Rf-sputtering deposition and magnetic characterisation of Nd–Fe–B thin films for microwave applications*, Comput. Mater. Sci. 33 (2005) 163.

[25] Y.J. Yu, H.L.W. Chan, F.P. Wang, K. Li, C.L. Choy, L.C. Zhao, *Structural and ferroelectric properties of europium doped lead zirconate titanate thin films by a sol-gel method*, Thin Solid Films 424 (2003) 161.

[26] S.F. Felix, E.A. Gouveia, M.T. de Araujo, A.S.B. Sombra, A.S. Gouveia-Neto, *Up-conversion pumped light amplification with temperature tunable gain in Er^{3+}/Yb^{3+}-codoped chalcogenide glasses*, J. Lumin. 87-89 (2000) 1020.

[27] E. Lebrasseur, B. Jacquier, M.C. Marco de Lucas, E. Josse, J.L. Adam, G. Fonteneau, J. Lucas, Y. Gao, B. Boulard, C. Jacoboni, J.E. Broquin, R. Rimet, *Optical amplification and laser spectroscopy of neodynium-doped fluoride glass channel waveguides*, J. Alloys Compd. 275-277 (1998) 716.

[28] C. Strohhöfer, A. Polman, *Absorption and emission spectroscopy in Er^{3+}-Yb^{3+} doped aluminium oxide waveguide*, Opt. Mater. 21 (2003) 705.

[29] T. Schmidt, G. Müller, L. Spanhel, K. Kerkel, A. Forchel, *Activation of 1.54 µm Er^{3+} fluorescence in concentrated II-VI semiconductor cluster environments*, Chem. Mater. 10 (1998) 65.

[30] M. Fujii, M. Yoshida, Y. Kanzawa, S. Hayashi, K. Yamamoto, *1.54 µm photoluminescence of Er^{3+} doped into SiO_2 films containing Si nanocrystals : evidence for energy trnasfer from Si nanocrystals to Er^{3+}*, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 1198.

[31] R. Reisfeld, M. Gaft, T. Saridarov, G. Panczer, M. Zelner, *Nanoparticles of cadmium sulfide with europium and terbium in zirconia films having intensified luminescence*, Mater. Lett. 45 (2000) 154.

[32] M. Morita, D. Rau, H. Fujii, Y. Minami, S. Murakami, M. Baba, M. Yoshita, H. Akiyama, *Photoluminescence of $CdS:Mn^{2+}$ and Eu^{3+} nanoparticles dispersed in zirconia sol-gel films*, J. Lumin. 87-89 (2000) 478.

© 2007 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

[33] H.P. Li, C.H. Kam, Y.L. Lam, W. Ji, *Optical nonlinearities and photo-excited carrier lifetime in CdS at 532 nm*, Opt. Commun. 190 (2001) 351.

[34] D. Kovalev, J. Dietner, H. Heckler, G. Polinski, N. Künzner, F. Koch, *Optical absorption cross sections of Si nanocrystals*, Phys. Rev. B 61 (2000) 4485.

© 2007 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Chapitre I : Les guides d'onde par voie sol-gel et leurs techniques d'analyse

© 2007 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

I.1 Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est une méthode d'élaboration d'oxydes métalliques utilisant les deux intermédiaires réactionnels « solution-gel » [1-3]. La première étape de la synthèse consiste en l'élaboration d'une solution (appelée sol) contenant les précurseurs métalliques sous forme de sels ou de composés organométalliques (généralement des alkoxydes) en solution, puis en la formation d'un gel par polymérisation inorganique.

I.1.1 Réactions mises en jeu

Les réactions mises en jeu pour l'élaboration du réseau inorganique du précurseur métallique sont l'hydrolyse et la condensation. La réaction d'hydrolyse est la suivante :

- Si le précurseur est un sel MX :

$$MX_n + H_2O \rightarrow M(OH)X_{n-1} + HX$$
$$MX_n + nH_2O \rightarrow M(OH)_n + nHX$$

où M est le cation métallique et X le contre-ion associé (X = Cl^-, NO_3^-, F^-, Br^-, CN^-…)

- Si le précurseur est un alcoxyde $M(OR)_n$:

$$M(OR)_n + H_2O \rightarrow M(OH)(OR)_{n-1} + ROH$$
$$M(OR)_n + nH_2O \rightarrow M(OH)_n + nROH$$

où R est un groupement alkyle.

Ces réactions génèrent la formation sur le métal de groupements hydroxyles qui sont fortement réactifs et peuvent condenser selon :

$$(RO)_{n-1}M(OH) + (OH)M(OR)_{n-1} \rightarrow (RO)_{n-1}M\text{-}O\text{-}M(OR)_{n-1} + H_2O$$

ou

$$(RO)_{n-1}M(OR) + (OH)M(OR)_{n-1} \rightarrow (RO)_{n-1}M\text{-}O\text{-}M(OR)_{n-1} + ROH$$

Les réactions sont généralement effectuées en présence d'un catalyseur (acide ou basique) qui, combiné aux conditions chimiques (pH, teneur en eau, concentration…), permet le contrôle des réactions de formation du réseau inorganique. Le milieu réactionnel étant une solution, l'homogénéité du futur produit est assurée au niveau moléculaire dès les premières étapes de la synthèse. Suite à la condensation, la solution évolue vers la formation d'un système de plus grande complexité moléculaire emprisonnant le solvant, c'est-à-dire un gel.

© 2007 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

I.1.2 Mise en forme

Si le procédé sol-gel permet d'obtenir des matériaux de grande pureté et de grande homogénéité à compositions variées, la voie liquide d'élaboration autorise également une mise en forme très diversifiée. A partir d'une même solution, le matériau final peut prendre des aspects aussi différents que des matériaux massifs (monolithes de verres ou céramiques), des poudres, des fibres, des gels poreux (xérogels) ou des membranes, et bien entendu des films ou couches minces, en fonction du mode d'évaporation du solvant (Figure I-1).

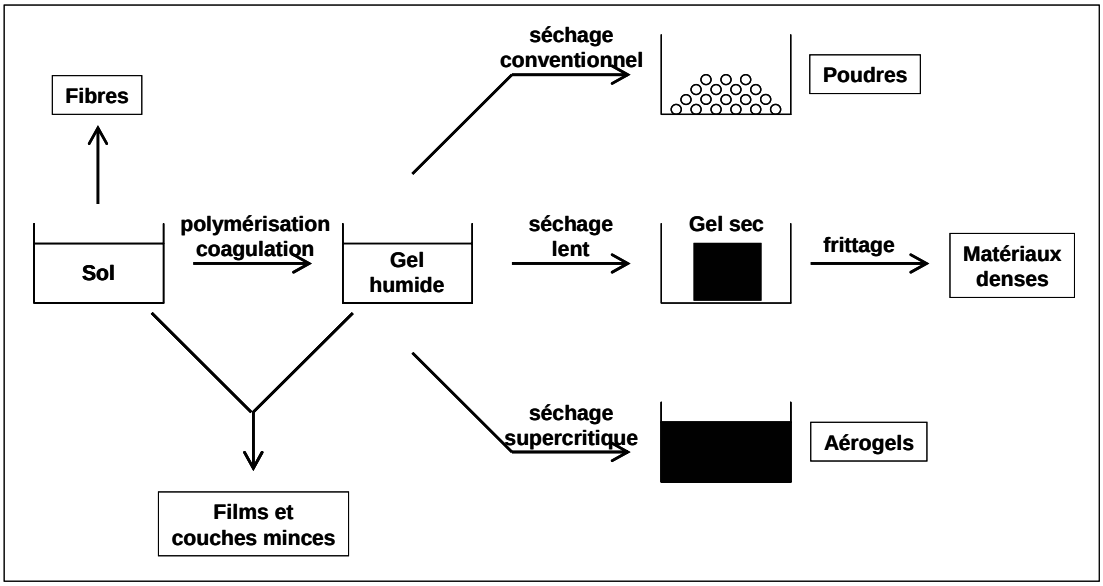


Figure I-1 : La transition sol-gel et ses produits.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

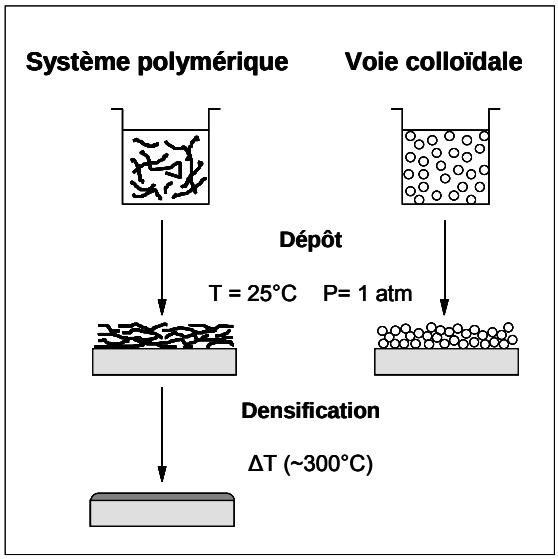


Figure I-2 : Les deux modes d'élaboration de couches minces par voie sol-gel.

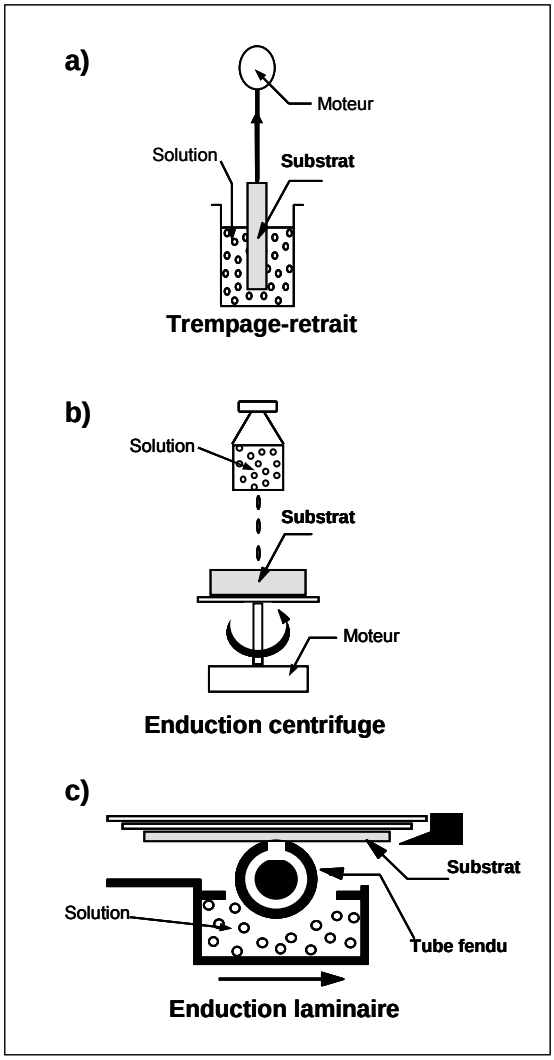


Figure I-3 : Méthodes de dépôt de couches minces par voie sol-gel : a) trempage-retrait (ou dip-coating), b) enduction centrifuge (ou spin-coating), c) enduction laminaire.

Le domaine des couches minces par voie sol-gel [4] offre des perspectives intéressantes comparées aux procédés de traitement classiques (traitements sous vide) car il apporte une alternative pour un certain nombre d'applications. On peut citer le traitement de grands composants pour un faible coût d'équipement et de procédé ou encore l'introduction de nouvelles fonctionnalités issues de composés organiques (intérêt biologique [5], hydrophobie [6],…), ou le mélange des phases organique-inorganique qui constituent la famille des matériaux hybrides [7].

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

On distingue deux modes de préparation distincts de revêtements à base de sols d'oxydes métalliques (Figure I-2) :

- la voie « polymérique » consiste en l'élaboration d'une solution de matériau précurseur sous forme monomérique ou oligomérique (une ou quelques entités moléculaires) qui est converti en oxyde après son application sur le substrat. Cette solution qui voit sa viscosité évoluer lors de l'évaporation du solvant, gélifie sur la surface. La conversion en oxyde s'opère par l'apport d'eau atmosphérique. L'élimination du solvant et des composants organiques est obtenue par un traitement thermique généralement inférieur à 500°C (condensation). Un film dense et résistant est ainsi obtenu mais la perte de masse engendre fréquemment des contraintes dans le dépôt et empêche la réalisation de couches épaisses (> 1 µm) sans recourir à des additifs.
- la voie « colloïdale » débouche sur la préparation d'une suspension de fines particules d'oxyde (dont la taille est comprise entre 1 nm et 1 µm) dispersées dans un milieu liquide approprié. Dans ce cas, la conversion en oxyde est réalisée chimiquement (en solution) avant le dépôt sur le substrat. Les couches obtenues sont poreuses, fragiles mais sans contraintes internes. Ces dépôts sont utilisés en optique pour le traitement des composants du Laser Méga-Joule, par exemple.

I.1.3 Méthodes de dépôt par voie liquide

Parmi les nombreuses techniques disponibles pour le dépôt d'une solution, seules trois ont jusqu'à présent permis l'élaboration de couches minces avec un contrôle adéquat de l'épaisseur déposée. Les plus connues sont le trempage-retrait (appelé aussi dip-coating) et l'enduction centrifuge (appelée aussi spin-coating). Récemment, une troisième technique a été mise au point et baptisée enduction laminaire (appelée aussi laminar flow coating). Ces trois techniques sont utilisées à température et pression ordinaires et permettent d'obtenir des films homogènes dont l'épaisseur est contrôlée en faisant varier la vitesse de dépôt (Figure I-3).

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

I.2 Les couches minces optiquement guidantes

I.2.1 Les guides d'onde planaires

Un guide d'onde planaire est généralement représenté par un milieu diélectrique d'épaisseur e et d'indice n_f, limité de part et d'autre par un substrat et un superstrat (en général l'air), d'indices respectifs n_s et n_c, inférieurs à n_f. Un tel guide peut adopter diverses géométries : il peut être plan, en relief, diffusé ou enterré (Figure I-4).

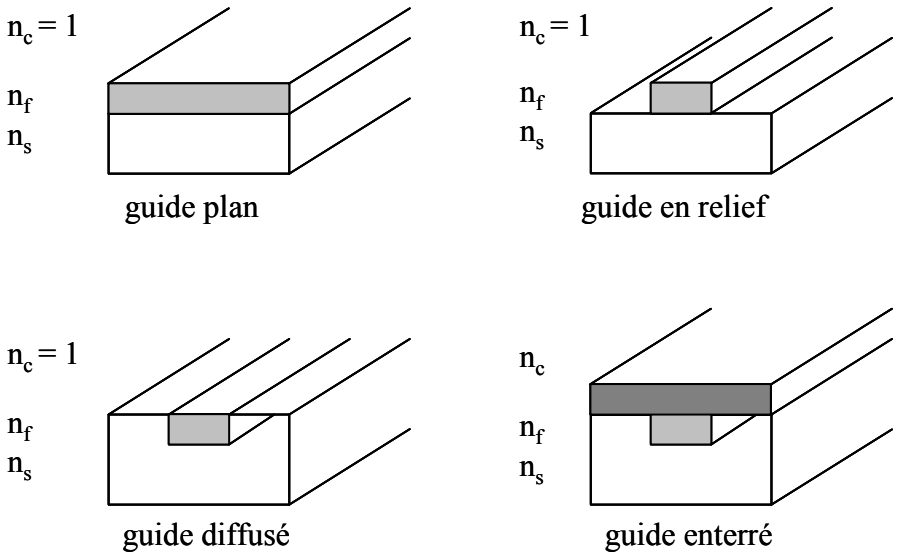


Figure I-4 : Quelques types de guides d'onde.

Dans le travail présenté ci-après, nous considèrerons uniquement des guides plans. La couche sera assimilée à un film homogène, isotrope à faces planes et parallèles. De tels guides peuvent être représentés par la figure I-5.

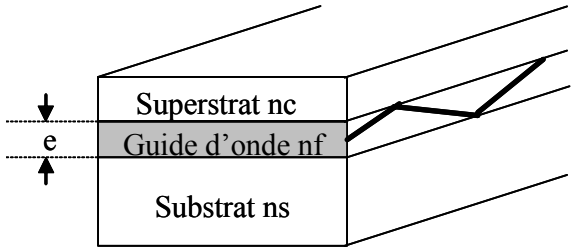


Figure I-5 : Guide plan asymétrique.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

I.2.2 Propagation dans un guide plan

Nous décrirons ici la propagation d'une onde plane dans un guide d'onde plan à saut d'indice par la théorie des rayons. Ce modèle simple rend bien compte du phénomène de propagation et aboutit à des résultats similaires à ceux obtenus par un traitement complet à partir des équations de Maxwell [8,9].

Le processus de guidage de la lumière est gouverné par la loi de Descartes. Le rayon est guidé lorsque son angle d'incidence par rapport à la normale aux interfaces est supérieur aux angles critiques θ_c et θ_s définis par :

$$\theta_c = \arcsin\frac{n_c}{n_f} \quad \text{et} \quad \theta_s = \arcsin\frac{n_s}{n_f} \tag{I-1}$$

Dans notre cas $n_s > n_c$, d'où $\theta_s > \theta_c$, la lumière est alors confinée dans la couche guidante par des réflexions internes aux interfaces supérieures et inférieures. Sa propagation se fait par un cheminement en zigzag le long du guide. Il y aura propagation d'un mode guidé pour $\theta_s < \theta < \pi/2$. Le schéma de propagation d'un guide est donné à la figure I-6.

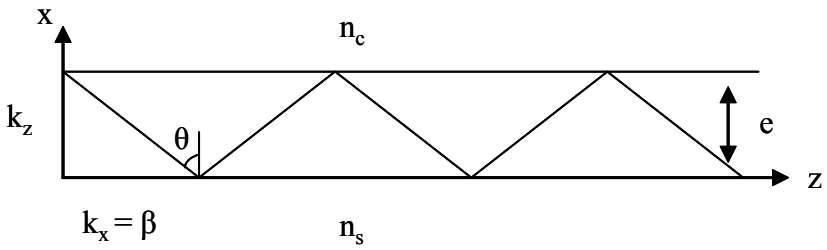


Figure I-6 : Propagation d'une onde lumineuse dans un guide d'onde plan.

L'onde électromagnétique se propageant dans le guide est caractérisée par son vecteur d'onde **k** de module $k = 2\pi/\lambda = k_0 n_f$, avec :

λ : longueur d'onde dans le guide

λ_0 : longueur d'onde dans le vide

$k_0 = 2\pi/\lambda_0$: module du vecteur d'onde dans le vide

Les modes guidés sont caractérisés par leur constante de propagation β définie par :

$$B = k_0 n_f \sin\theta \tag{I-2}$$

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

où θ ne prend que des valeurs discrètes correspondant aux angles de propagation des modes. On définit la constante de propagation normalisée ou indice effectif du mode m, N_m par :

$$N_m = n_f \sin\theta \qquad \text{(I-3)}$$

Pour qu'un mode soit guidé, il doit satisfaire :

$$k_0 n_f > \beta > k_0 n_s \quad \text{soit} \quad n_f > N_m > n_s$$

Le traitement complet des équations de Maxwell aboutit à une équation liant les paramètres du guide n_s, n_f, n_c, e (épaisseur du film guidant) et l'indice effectif N_m. Cette équation, appelée équation de dispersion [10], est donnée par :

$$m\pi = \frac{2\pi}{\lambda_0} e\sqrt{n_f^2 - N_m^2} - \arctan\left[\left(\frac{n_f}{n_c}\right)^{2\varepsilon}\sqrt{\frac{N_m^2 - n_c^2}{n_f^2 - N_m^2}}\right] - \arctan\left[\left(\frac{n_f}{n_s}\right)^{2\varepsilon}\sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n_f^2 - N_m^2}}\right] \qquad \text{(I-4)}$$

où m est un entier indiquant le mode guidé et ε=0 ou 1 pour les modes TE et TM, respectivement.

Selon les paramètres optogéométriques du guide, ce dernier peut admettre un ou plusieurs modes guidés ; on parle alors respectivement de guide monomode ou multimode. Pour chaque valeur de m, il existe une valeur minimale de e appelée épaisseur de coupure et notée e_c^m correspondant à l'apparition du mode m. Pour une épaisseur $e < e_c^m$, le mode n'est pas guidé. Cette épaisseur de coupure peut être calculée à partir de l'équation de dispersion en posant $N_m=n_s$. On obtient alors :

$$e_c^m = \frac{1}{k_0\sqrt{n_f^2 - n_s^2}}\left(m\pi + \arctan\left[\left(\frac{n_f}{n_c}\right)^{2\varepsilon}\sqrt{\frac{n_s^2 - n_c^2}{n_f^2 - n_s^2}}\right]\right) \qquad \text{(I-5)}$$

Il est à noter que la qualité des guides dépend, en plus d'une épaisseur de coupure, également des pertes d'énergie liées au matériau. La présence de fissures, de joints de grain ou encore d'impuretés, sont autant de sources de diffusion de la lumière. C'est pourquoi nous nous efforcerons d'obtenir un matériau amorphe, pur et exempt de défauts.

I.2.3 Excitation des modes guidés : le couplage

Le couplage de la lumière dans la couche présente un intérêt fondamental, non seulement pour l'utilisation pratique des guides, mais également pour la détermination de

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

leurs propriétés optogéométriques et structurales. Pour coupler la lumière à l'intérieur d'un guide d'onde plan, nous disposons de plusieurs techniques [11].

I.2.3.1 Le couplage par la tranche

Le faisceau incident est focalisé sur la tranche du guide. Ce couplage peut être effectué par une fibre optique, par un laser focalisé sur un objectif de microscope ou par un autre guide. Cette méthode simple a été utilisée sur des guides d'onde de ZrO_2 élaborés par voie sol-gel [12]. Elle présente toutefois quelques inconvénients. L'alignement du guide avec la source doit être stable et la tranche du guide doit avoir une bonne qualité optique. Mais l'inconvénient majeur réside dans la non sélectivité des modes guidés. En effet, plusieurs modes peuvent être excités en même temps.

I.2.3.2 Le couplage par biseau

Cette méthode consiste à donner une forme en biseau à l'extrémité du guide. La longueur du biseau doit être de l'ordre de 10 à 100 fois la longueur d'onde utilisée [13]. Cette technique destructive est délicate à mettre en œuvre, non sélective et présente un couplage peu efficace (de l'ordre de 40%). Elle est néanmoins intéressante pour des guides à très haut indice de réfraction (ex : GaAs) pour lesquels il est difficile de trouver un prisme d'indice adapté.

I.2.3.3 Le couplage par réseau

Cette technique consiste à graver un réseau à la surface du guide [14]. La lumière incidente est alors diffractée par le réseau et peut exciter des modes guidés si la condition d'accord de phase est réalisée, soit :

$$N_m = n.\sin\theta_m + \frac{\gamma\lambda_0}{\Omega} \qquad \text{(I-6)}$$

avec γ un entier qui correspond à l'ordre diffracté et Ω le pas du réseau. Le système de couplage est néanmoins très délicat à mettre en œuvre.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

I.2.3.4 Le couplage par prisme

Cette méthode est la plus simple et la plus courante en optique guidée [15] ; c'est aussi celle que nous utiliserons pour toutes nos caractérisations. Elle consiste à placer un prisme d'indice n_p supérieur à l'indice du film, à proximité de la surface du guide d'onde plan, comme représenté sur la figure I-7. Le prisme est éclairé sur sa face d'entrée par un faisceau laser faisant un angle θ avec la normale à la base du prisme.

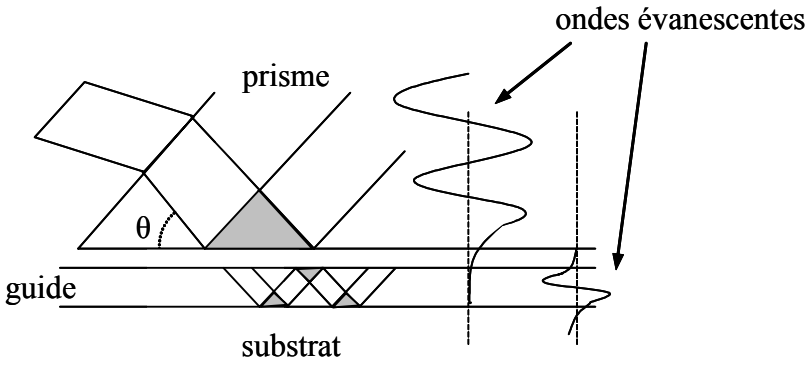


Figure I-7 : Le couplage par prisme.

Pour certains angles d'incidence θ_m (angles synchrones), il se produit un transfert d'énergie de l'onde incidente vers le guide avec excitation simultanée de modes guidés. Ce transfert s'effectue par l'intermédiaire d'ondes évanescentes créées dans le gap d'air entre le prisme et le guide [16]. On parlera d'effet tunnel optique par analogie avec l'effet tunnel quantique.

Différentes configurations existent en fonction de l'application recherchée :

- un prisme isocèle permet d'observer la lumière réfléchie frustrée lorsqu'il y a couplage d'un mode au voisinage du point de couplage prisme/couche guidante. Ceci constitue le principe de la spectroscopie des lignes noires nous donnant ainsi accès à l'indice et à l'épaisseur du film.
- le couplage par prisme droit s'effectue près de l'angle droit, la lumière couplée dans le film se propage le long du guide. Cette configuration est mise en œuvre pour mesurer les pertes à la propagation et donc pour déterminer la qualité du guide. Il est également possible de placer le faisceau propagé devant l'objectif d'un spectromètre Raman et ainsi d'obtenir des informations structurales sur le film.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Le couplage par prisme est particulièrement bien adapté pour l'injection de la lumière dans les guides d'onde plans. Cette technique est non destructive, et permet de plus de se placer en différents points de l'échantillon en déplaçant le prisme. Enfin, le couplage par prisme est sélectif aux modes guidés. Il est facile à mettre en œuvre et présente une bonne efficacité théorique de couplage (90%). Cette efficacité dépend de la qualité de surface du guide, de l'épaisseur du gap d'air, du profil de l'onde incidente, et de la section du faisceau à la base du prisme.

I.2.4 Techniques de mesure utilisées

I.2.4.1 La spectroscopie de diffusion Raman

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman. Il s'agit d'un phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence υ_0, une partie de la lumière est absorbée et une partie est diffusée soit avec la même fréquence (c'est la diffusion élastique ou Rayleigh), soit avec une fréquence différente (c'est la diffusion Raman). Si $\upsilon_{diff} < \upsilon_0$ on a la diffusion Raman Stokes ; si $\upsilon_{diff} > \upsilon_0$ on a la diffusion Raman anti-Stokes d'intensité beaucoup plus faible. Le signal diffusé est récupéré à 90°. Cette technique en configuration guidée nous permet de n'obtenir que le signal du film et non celui du substrat.

Comme la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergies vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés : nature et environnement des atomes, distances interatomiques, symétrie, constantes de force et structures cristallines. Un spectre Raman est donc l'empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes pour la molécule et dont l'observation est permise par les règles de sélection déterminées par la symétrie moléculaire – règles qui sont différentes de celles de la spectroscopie IR.

Dans le domaine des matériaux, la spectroscopie Raman est utilisée pour la caractérisation de phases cristallisées ou amorphes (verres, catalyseurs, semi-conducteurs, matériaux carbonés, composés inorganiques et organométalliques, minéraux, polymères...), et pour l'étude des transitions de phase sous contraintes (haute pression, haute température). L'eau étant un faible diffuseur Raman, cette spectroscopie est particulièrement bien adaptée

© 2007 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

aux études en milieu aqueux et donc souvent utilisée en bio-inorganique, en pharmacologie, en électrochimie ainsi que pour l'étude des milieux sol-gel.

La figure I-8 présente le montage utilisé dans ce travail pour analyser un film mince par diffusion Raman. L'appareil utilisé dans cette étude est un Raman multicanal T64000 (Jobin-Yvon) avec comme source excitatrice un laser Ar^+ à 514,5 nm (Cohérent).

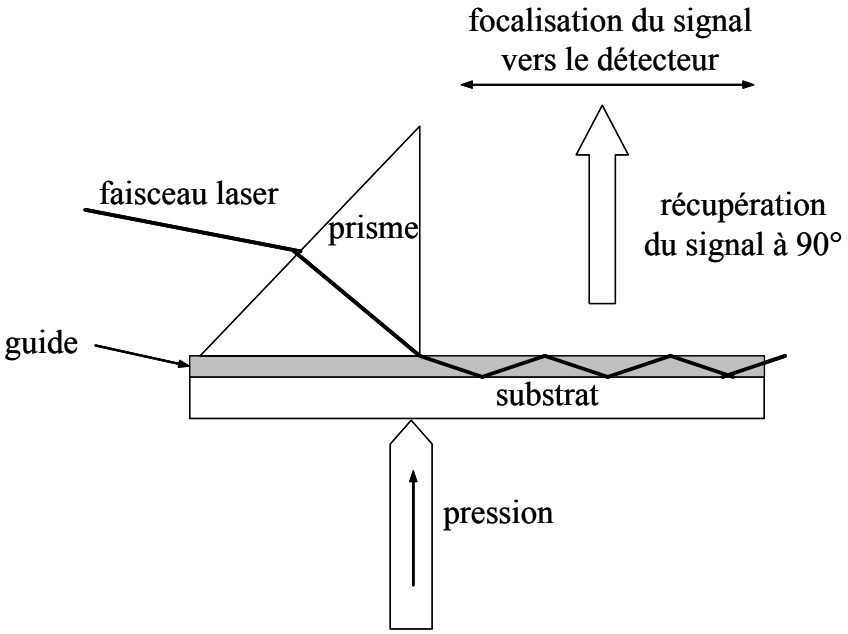


Figure I-8 : Montage d'un guide d'onde pour une mesure en spectroscopie Raman.

I.2.4.2 La spectroscopie de photoluminescence

I.2.4.2.1 En mode continu

La spectroscopie d'émission est basée sur le principe de l'émission spontanée. On excite un matériau avec un laser émettant une longueur d'onde d'énergie soit égale à un niveau d'absorption dans le cas d'un ion de terre rare par exemple, soit supérieure à l'énergie de la bande interdite (gap) dans le cas de l'étude d'un semi-conducteur. Les électrons situés dans des niveaux excités vont alors se désexciter en émettant de la lumière dont l'énergie correspond à la transition optique relative aux niveaux électroniques impliqués.

Dans le cas des ions de terre rare, certains de ces niveaux dépendent fortement de la symétrie locale, c'est-à-dire, de l'environnement du site occupé par l'ion au sein de la matrice hôte. On peut ainsi observer des changements d'intensité relative entre les émissions dues aux transitions. Ce phénomène va alors correspondre à des changements de peuplement des

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

niveaux excités. Il est possible également d'observer un déplacement en longueur d'onde de la bande d'émission d'une transition. Ce phénomène est directement lié à la force du champ cristallin autour de l'ion de terre rare provoquant ainsi des perturbations dans les transitions f-f.

Dans le cas de mesures ne présentant aucune nécessité de comparaison entre elles du point de vue de l'intensité émise, nous avons choisi de travailler en configuration guidée. Ainsi, comme cela a été présenté pour la spectroscopie de diffusion Raman, le faisceau laser excitateur est guidé dans le film et la lumière diffusée est collectée à 90°. Cette méthode nous donne par conséquent accès au spectre de luminescence de l'espèce excitée. Il est aisé de comprendre que le changement d'échantillon induit des modifications dans le montage telle que l'angle d'injection de la lumière. Le montage étant modifié, il n'est pas envisageable de retrouver exactement les conditions précédentes de mesure, les valeurs d'intensité mesurées ne pourront donc être comparées.

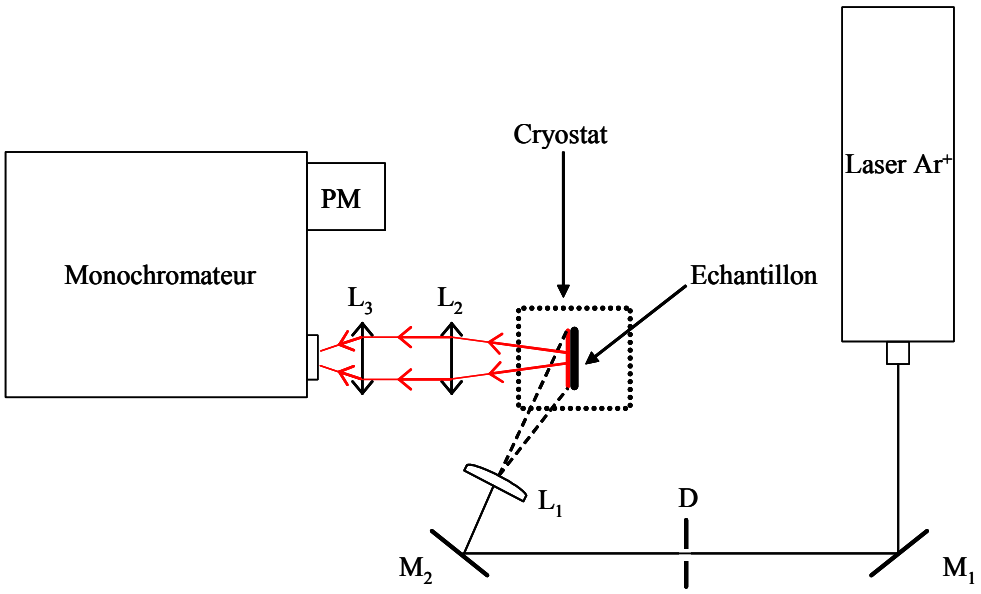


Figure I-9 : Dispositif expérimental de photoluminescence à température ambiante et à basse température : M_1 et M_2 sont des miroirs, D est un diaphragme permettant d'obtenir un faisceau de meilleure qualité, L_1 est une lentille cylindrique, L_2 et L_3 sont des lentilles convergentes et PM est un photomultiplicateur.

Toutefois, dans le cas où il est nécessaire de comparer les intensités émises par deux films, les échantillons sont déposés sur des substrats identiques, en l'occurrence des wafers de silicium dans notre travail. Ce substrat n'interférant pas dans nos spectres d'émission, la couche mince est alors directement éclairée par l'excitatrice. La figure I-9 présente alors le

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

dispositif utilisé : un faisceau laser excitateur est obtenu à partir d'un laser Ar^+ (Cohérent) ; la lentille cylindrique (L_1) permet de focaliser ce faisceau sous forme d'un trait sur le film, la luminescence est alors collectée par le spectromètre composé d'un monochromateur U 1000 (Jobin-Yvon) et d'un photomultiplicateur (Thorn EMI 9863B, refroidi par effet Peltier). Tout le montage étant fixé à la table optique, seul l'échantillon nécessite d'être changé. Ce système permet donc de réaliser des mesures quantitatives entre deux échantillons.

Dans certains cas, comme dans celui de l'étude des transferts d'énergie entre nanoparticules semi-conductrices et ions terres rares, il peut également être intéressant d'opérer une spectroscopie d'excitation. Cette technique permet d'avoir accès à un « pseudo » spectre d'absorption pouvant mettre en évidence des phénomènes de transfert d'énergie. Cela consiste à positionner le spectromètre U 1000 (Jobin-Yvon) sur une longueur d'onde d'émission spécifique (l'ion de terre rare par exemple), puis de faire varier la longueur d'onde d'excitation (280 à 450 nm) à l'aide d'une lampe Xe couplée à un monochromateur (Oriel). Le résultat permet alors d'identifier les longueurs d'onde les plus adaptées à l'excitation du matériau.

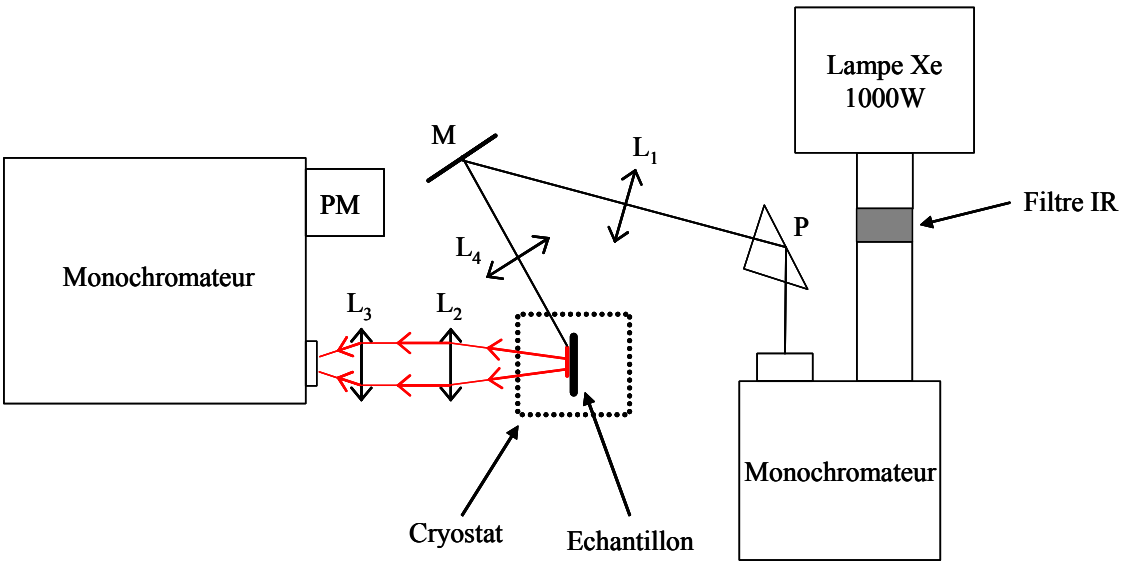


Figure I-10 : Dispositif expérimental de spectroscopie d'excitation à température ambiante et à basse température : P est un prisme, M est un miroir, L_1 - L_2 - L_3 et L_4 sont des lentilles convergentes et PM est un photomultiplicateur.

Ces mesures sont très souvent réalisées à température ambiante, toutefois comme le montre les figures I-9 et I-10, il est également possible de travailler à basse température avec l'ajout d'un cryostat (ARS 8200 à compression d'hélium) (Figure I-11). Ce montage permet alors d'étudier nos matériaux à 10K.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

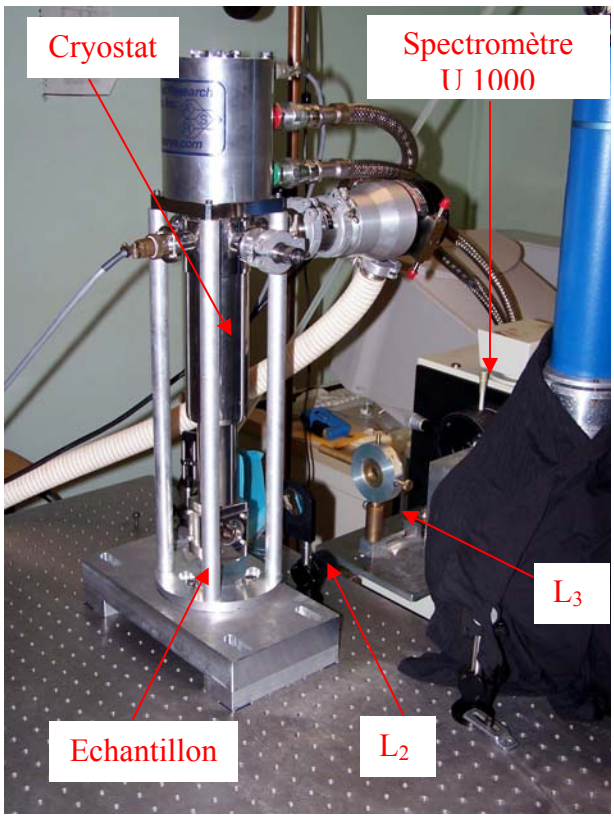


Figure I-11 : Montage de la spectroscopie de luminescence basse température. Le faisceau passe par l'échantillon en bas du cryostat puis la lumière diffusée est collectée par les lentilles L_2 et L_3 avant d'entrer dans le spectromètre.

I.2.4.2.2 En régime d'impulsions

L'utilisation d'un laser en régime d'impulsions permet d'envisager la mesure de la constante du déclin de luminescence. Elle consiste dans un premier temps à exciter le matériau par une brève impulsion laser (du femtoseconde à la nanoseconde) à la longueur d'onde choisie, puis d'observer la décroissance de sa luminescence en fonction du temps. Cette technique donne alors accès à la valeur du temps de relaxation de l'espèce étudiée. Dans le cas des ions de terre rare par exemple, plus ce temps de relaxation se rapproche de la durée de vie radiative, plus le matériau est homogène et l'élément bien dispersé dans la matrice. Au contraire, la diminution de la constante du déclin peut signifier une tendance à l'agrégation des espèces actives, la présence d'impuretés dans la matrice ou une différence d'état de densification, pour une même phase.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

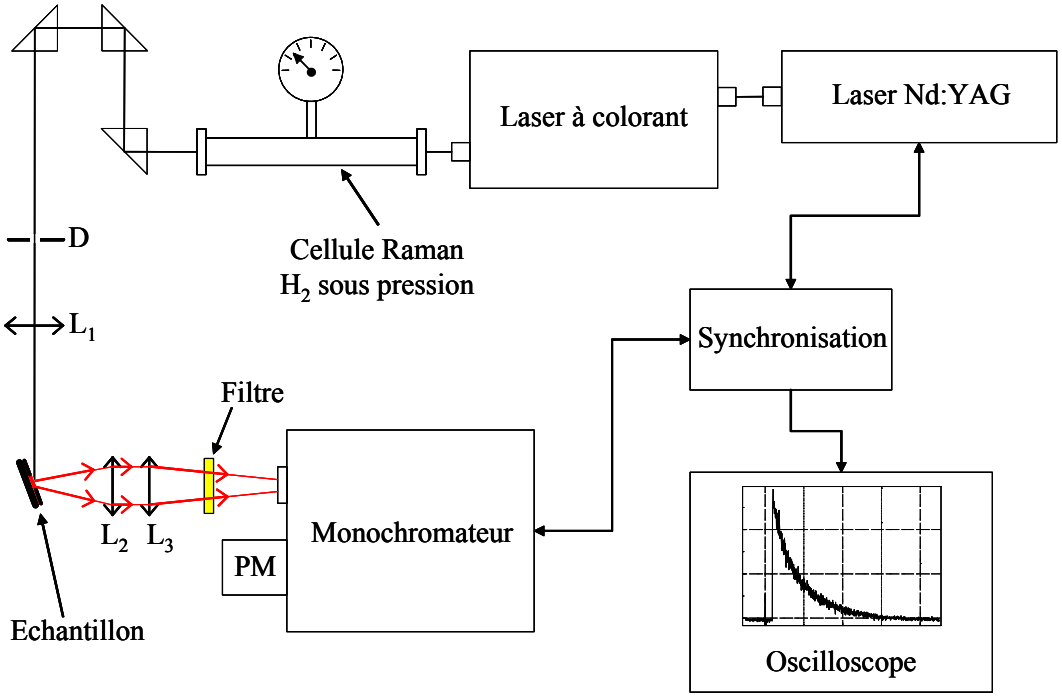


Figure I-12 : Montage expérimental de mesures des déclins de luminescence : L_1, L_2 et L_3 sont des lentilles convergentes, D est un diaphragme et PM est un photomultiplicateur.

En pratique, ces déclins ont été mesurés à l'aide d'un laser à colorant pulsé accordable dans le visible, utilisant un mélange de Rhodamine 590 et 610, et pompé par le second harmonique d'un laser à solide type Nd:YAG (Continum surelite-I). Le faisceau du laser à colorant passe ensuite dans une cellule à hydrogène à haute pression, permettant par effet Raman stimulé d'obtenir un signal laser décalé de 4155 cm^{-1}. Par exemple, si le laser pulsé délivre un signal à 17 350 cm^{-1} (576 nm), cette cellule permet au final d'obtenir une source d'excitation à 21 505 cm^{-1} (465 nm) en Raman anti-Stokes. Comme nous le verrons dans la suite, cette valeur convient parfaitement pour l'étude de l'ion Eu^{3+}. Les spectres sont ensuite enregistrés à l'aide d'une détection synchronisée formée d'un monochromateur HR 1000 (Jobin-Yvon) et d'un photomultiplicateur Hamamatsu R1104. Le déclin de fluorescence est mesuré avec un oscilloscope numérique (LeCroy) à 400 MHz (Figure I-12).

I.2.4.3 Les pertes dans un guide d'onde plan

Jusqu'à présent, nous avons considéré notre guide d'onde plan comme parfait. Cette hypothèse nous a permis de détailler les conditions nécessaires à l'obtention du phénomène de guidage dans un film. Outre la nécessité d'avoir une épaisseur suffisante et un indice élevé, il est à noter également l'importance de réaliser un matériau de qualité optique. En effet, la

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

propagation du faisceau dans le guide peut être atténuée par la présence d'imperfections pouvant induire des phénomènes d'absorption ou de diffusion de la lumière.

I.2.4.3.1 Les différents types de pertes

Les différentes sources de pertes sont présentées sur la figure I-13.

Les pertes par radiation correspondent à la dissipation dans le superstrat et le substrat d'une partie de l'énergie transportée par le mode guidé. En pratique ces pertes apparaissent lorsque l'épaisseur est proche de l'épaisseur de coupure.

Les pertes dues au mode de conversion se traduisent par la transformation du mode excité en un autre mode guidé. L'énergie totale est conservée mais la nature du mode est changée. Ces pertes peuvent être dues à une modification locale de l'indice ou à une grande rugosité de surface.

Les pertes par absorption sont dues à l'absorption de la lumière par des défauts (lacunes d'oxygène ou différences de stœchiométrie) ou par des impuretés. L'intensité de lumière propagée dans le guide suit une loi de type Beer-Lambert et elle est caractérisée par le coefficient d'absorption du guide. Bien que les pertes par absorption soient majoritaires dans le cas des guides d'onde semi-conducteurs, les pertes par diffusion prédominent dans le cas des guides d'onde diélectriques, sauf si ces derniers sont volontairement dopés comme nous le verrons dans la suite.

Les pertes par diffusion ont lieu principalement aux interfaces où certaines imperfections peuvent exister. L'importance de ces pertes est due au très grand nombre de réflexions se produisant lors de la propagation de la lumière dans le guide. Ce nombre de réflexions, $N_{réf}$, pour un parcours de longueur L pour le mode m caractérisé par un angle d'incidence aux interfaces θ_m est donné par :

$$N_{réf} = \frac{L}{e \times \tan\theta_m} \qquad \text{(I-7)}$$

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

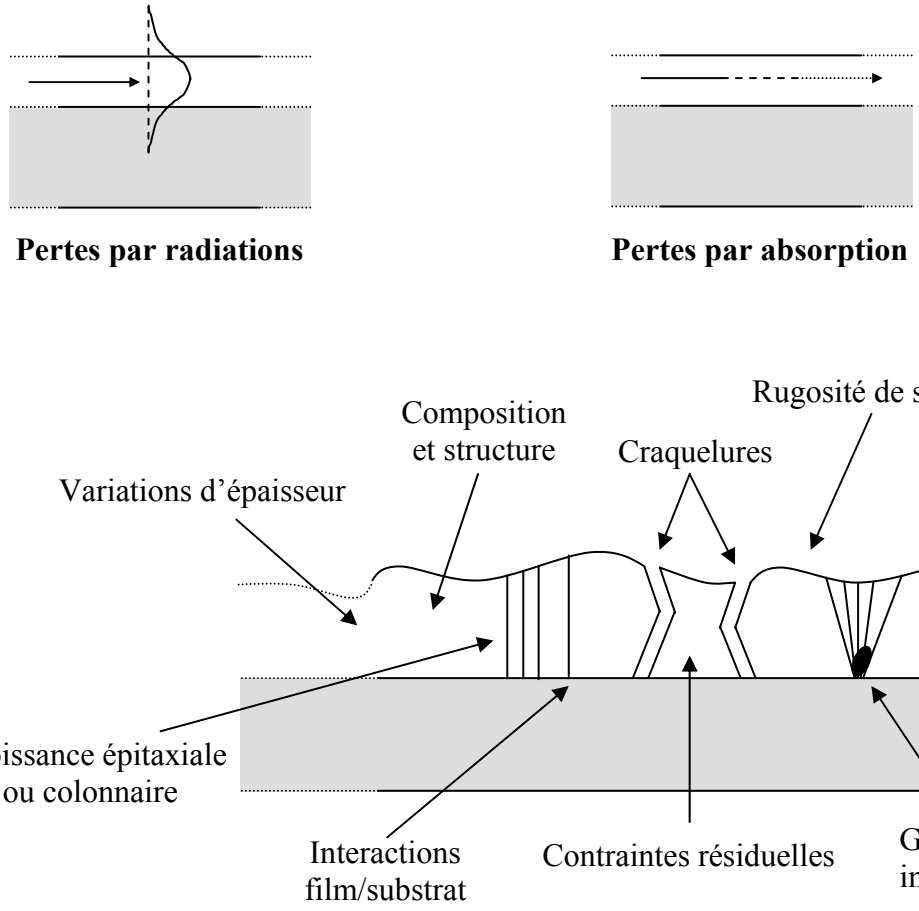


Figure I-13 : Les différents types de pertes pour un guide d'onde plan (d'après [17]).

Les inhomogénéités au sein du matériau et les irrégularités aux interfaces sont directement liées au procédé d'élaboration. Ainsi il est important de bien maîtriser le procédé d'élaboration pour contrôler les pertes par diffusion. Des impuretés telles que les poussières contribuent de façon considérable à la diffusion et sont à éviter au maximum (travail en salle blanche). Les différents types de défauts pouvant être présents dans une couche mince sont représentés à la figure I-13.

I.2.4.3.2 Mesure de l'état de surface par Microscopie à Force Atomique (AFM)

Le principe de fonctionnement de cette microscopie est basé sur la détection des forces inter-atomiques (capillaires, électrostatiques, Van der Waals, frictions…) s'exerçant entre une pointe associée à un levier (de constante de raideur fixe) et la surface d'un échantillon.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

La pointe est solidaire d'un dispositif qui guide son déplacement. Grâce à un système de transducteurs piézoélectriques, elle peut être finement déplacée par rapport à l'échantillon dans les trois dimensions de l'espace. La position de la sonde est mesurée par l'intermédiaire d'un laser focalisé à l'extrémité du levier, au dessus de la pointe. La réflexion de ce signal laser est collectée sur un photodétecteur. Cette réflexion permet de détecter les variations locales des forces.

L'imagerie AFM permet d'acquérir des images tridimensionnelles de la surface d'un échantillon (rugosité, morphologie) en maintenant une force constante entre la pointe et la surface. Un système d'asservissement ajuste en permanence la position de la sonde perpendiculairement à la surface, dans le but de maintenir constante la consigne au cours du balayage. Cette consigne suivant le mode d'imagerie est liée soit à la déflexion du levier (mode contact) soit à l'amplitude d'oscillation de ce même levier (mode contact intermittent) comme le montre la figure I-14.

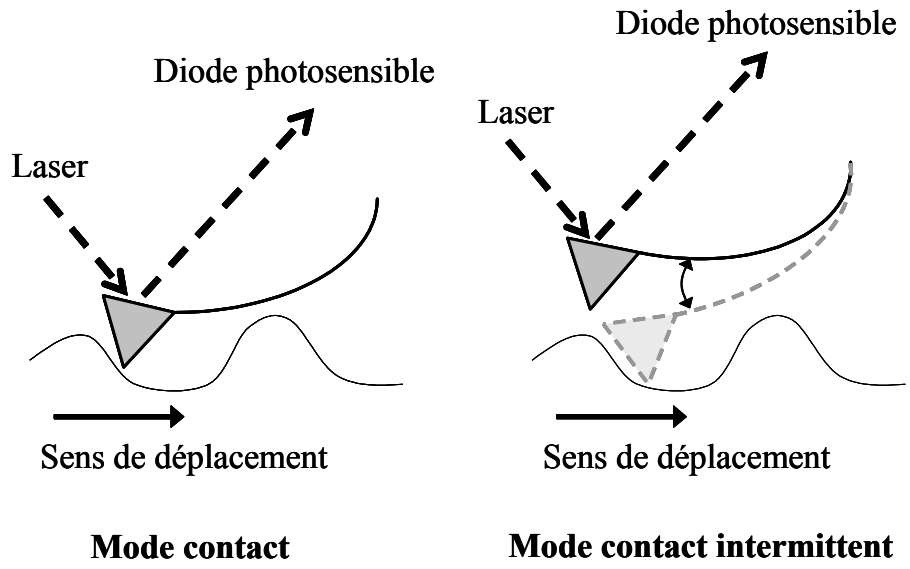


Figure I-14 : Schéma des modes dits de « contact » et de « contact intermittent » en AFM.

I.2.4.3.3 Mesure des pertes dans les guides d'onde plans

Dans tout ce qui va suivre, l'évaluation des pertes dans le guide sera faite de façon globale recouvrant les différents types de pertes énoncés précédemment. Les pertes seront caractérisées par le coefficient d'atténuation global α. Ce coefficient dépend de la longueur d'onde et s'exprime en $dB.cm^{-1}$. Dans le cas des guides élaborés par voie sol-gel et non dopés, nous considérons que les pertes sont dues principalement à des phénomènes de diffusion.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

La méthode employée dans ce travail est basée sur la mesure de la décroissance de la lumière diffusée le long du guide. L'intensité diffusée est considérée proportionnelle à l'intensité guidée à la même position. La diffusion est de plus supposée uniforme le long du guide. L'intensité de lumière diffusée, et donc l'intensité de lumière guidée, décroît exponentiellement avec la distance dans le guide. L'enregistrement par une caméra CCD de la trace du faisceau dans le guide donne accès, après traitement de l'image obtenue, à la valeur du coefficient de pertes α. En effet si $I_{diff}(x)$ est l'intensité diffusée en x, on a la relation :

$$10 \times \log\left(\frac{I_{diff}(x+\Delta x)}{I_{diff}(x)}\right) = -\alpha \times \Delta x \qquad \text{(I-8)}$$

Cette technique permet l'enregistrement en très peu de temps de l'ensemble de la trace de propagation. Néanmoins elle reste tributaire des limites de la détection, ce qui empêche de mesurer des pertes inférieures à 0,2 $dB.cm^{-1}$.

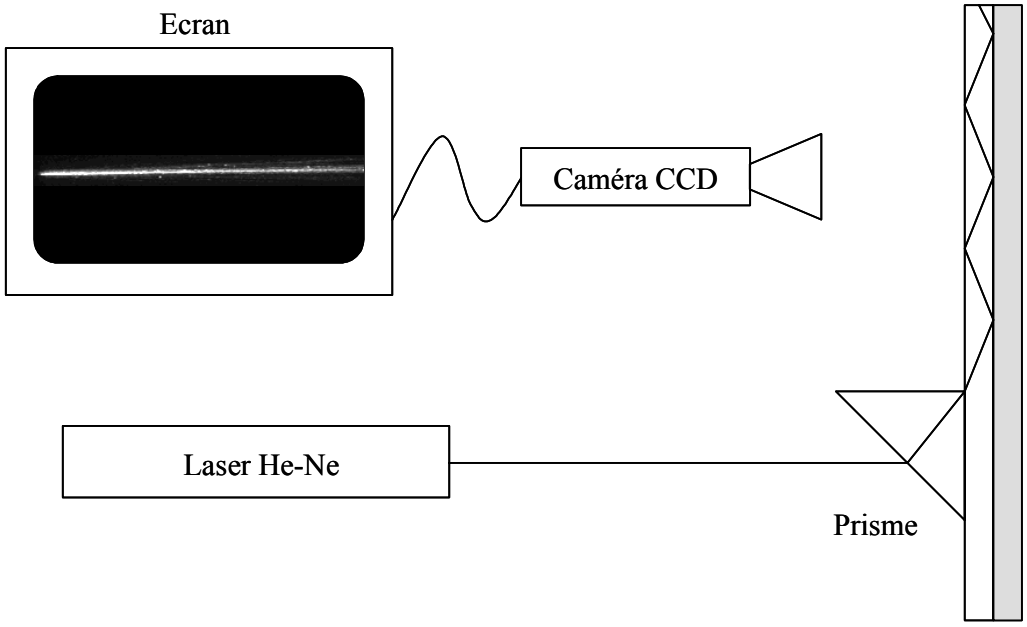


Figure I-15 : Montage expérimental de mesure de pertes.

Le faisceau laser He-Ne (λ = 632,8 nm) est couplé dans la couche guidante au voisinage de l'angle droit d'un prisme à réflexion total. On choisit le mode guidé désiré en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau sur la base du prisme. L'atténuation de chaque mode est évaluée en exploitant la lumière découplée par diffusion le long de la direction de propagation. La ligne de propagation est imagée par une caméra CCD qui est reliée à un ordinateur équipé d'une carte d'acquisition vidéo. Le signal est ensuite numérisé en vue de

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

son traitement. Après quelques opérations de filtrage spatial sur l'image (élimination de points aberrants de forte diffusion dus aux imperfections du guide), le coefficient d'atténuation est déterminé en recherchant le meilleur accord possible entre la loi exponentielle et la décroissance de la ligne de propagation.

I.2.4.4 La spectroscopie des lignes noires (ou m-lines)

Les mesures de l'indice de réfraction et de l'épaisseur par cette technique, sont basées sur la propagation guidée du rayonnement dans le plan du film [15]. La propagation du rayonnement est conditionnée par le fait que les indices du substrat et du superstrat (il s'agit de l'air dans notre cas) doivent être plus faibles que celui de la couche.

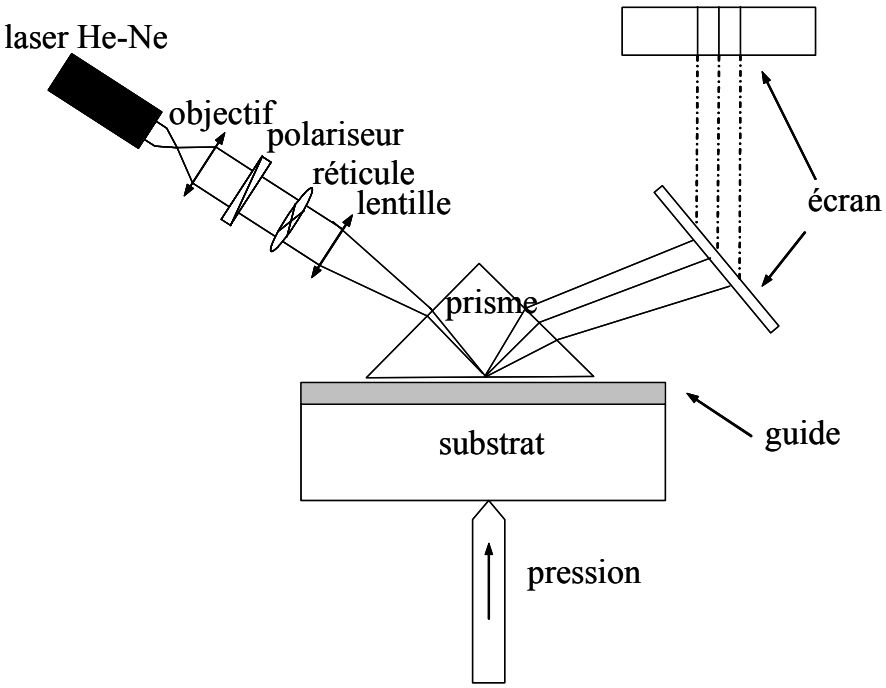


Figure I-16 : Principe de la spectroscopie m-lines.

Le principe de cette spectroscopie consiste à injecter un faisceau laser dans la couche à étudier par l'intermédiaire d'un prisme isocèle, et à mesurer les angles d'incidence i_m sur la face d'entrée du prisme, pour lesquels il y a propagation d'un mode dans le guide. La réflexion sur la face du prisme en contact avec le guide est incomplète puisqu'il manque la partie du rayonnement qui s'est propagée dans le film. On observe alors une ou plusieurs lignes noires sur l'écran. Le dispositif expérimental est présenté à la figure I-16. La détermination expérimentale de l'angle i_m permet d'accéder à la valeur de l'indice ou de

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

l'épaisseur. Si plusieurs modes optiques de même polarisation, se propagent dans le film, il est possible de déterminer simultanément ces deux paramètres. Les valeurs sont obtenues grâce à la résolution des équations de dispersion et d'épaisseur de coupure (cf I.2.2 Propagation dans un guide plan).

I.2.4.5 L'ellipsométrie

L'ellipsométrie (Woolan, VASE 32) est une méthode d'analyse optique basée sur le changement de polarisation de la lumière lors d'une réflexion en incidence optique sur une surface plane. On envoie sur un échantillon une onde lumineuse polarisée rectilignement. Après réflexion la lumière est elliptique (Figure I-17) [18].

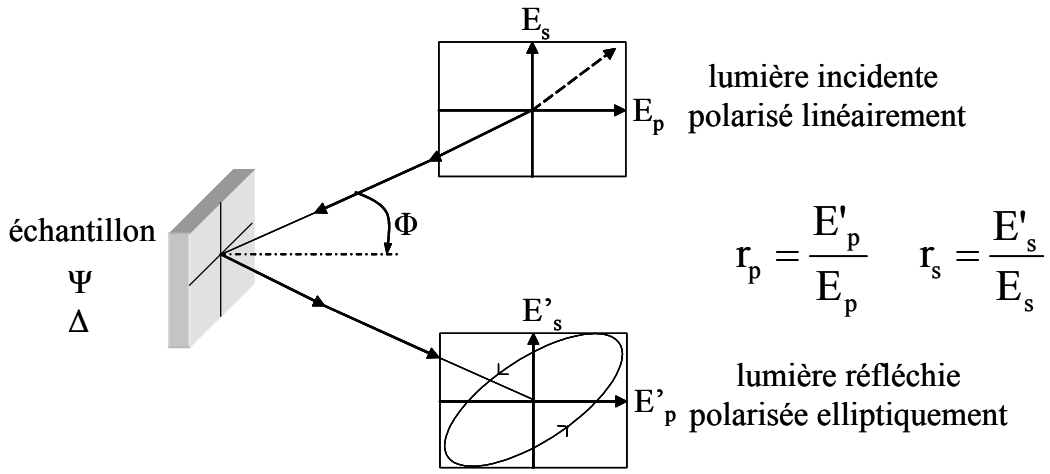


Figure I-17 : Principe de l'ellipsométrie.

L'ellipsométrie analyse cette ellipse par l'intermédiaire du rapport ρ des coefficients de réflexion parallèle (r_p) et perpendiculaire (r_s). On exprime ce paramètre par :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left|\frac{r_p}{r_s}\right| e^{i(\delta p - \delta s)} = \tan\Psi \times e^{i\Delta} \qquad \text{(I-9)}$$

où δp-δs est la différence de phase entre les deux ondes introduite par la réflexion. Après réflexion sur l'échantillon, l'extrémité du vecteur champ électrique parcourt une ellipse que l'on peut caractériser par deux paramètres :

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

- l'ellipticité qui est donnée par le rapport du grand axe au petit axe, $\left|\frac{r_p}{r_s}\right| = \tan\Psi$
- la différence de phase introduite par la réflexion donnée par $\delta p - \delta s = \cos(\Delta)$

Ψ et Δ sont deux angles que l'on peut mesurer de façon indépendante. Il s'agit donc d'une mesure absolue qui ne nécessite aucune référence. L'avantage principal de cette méthode, est la détermination à partir de modèles de la partie réelle et de la partie imaginaire de l'indice des matériaux, en fonction de la longueur d'onde. Cette technique permet également de remonter à l'épaisseur du matériau ainsi qu'à son coefficient d'absorption. Ces mesures ont été réalisées au CEA Le Ripault.

I.2.4.6 La Microscopie Electronique en Transmission (MET) et la microanalyse par Spectrométrie en Energie (Energy Dispersive Spectrometry - EDS)

L'observation à l'échelle nanométrique de films minces dopés par des nanoparticules nécessite l'utilisation d'un Microscope Electronique en Transmission (MET, Philips CM 30). Le microscope en transmission est proche dans son principe d'un projecteur de diapositif. Il s'agit dans ce cas d'un faisceau d'électrons obtenu par chauffage d'un filament de tungstène ou à partir d'un cristal d'hexaborure de lanthane. Les électrons produits sont alors accélérés par l'application d'une forte tension (300 kV dans notre cas) au niveau du canon, à l'aide de le lentilles magnétiques un faisceau parallèle est créé. Celui-ci traverse alors l'échantillon, qui suivant son épaisseur, sa densité ou sa nature chimique, absorbe plus ou moins les électrons. De plus, pour les échantillons cristallins, les électrons arrivant en condition de bragg seront diffractés de la même manière que les rayons X. Les lentilles magnétiques constituées d'une bobine et d'un noyau de fer focalisent le faisceau sur un écran fluorescent pour former l'image. Selon qu'on sélectionnera le faisceau transmis ou diffracté, on formera une image dite en champ claire ou en champ sombre. La variation de la distance focale permet de faire varier le grandissement (jusqu'à 1 000 000× sur certains appareils) et le mise au point. Les observations visuelles sont toujours relayées par une prise de photo (Figure I-18).

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

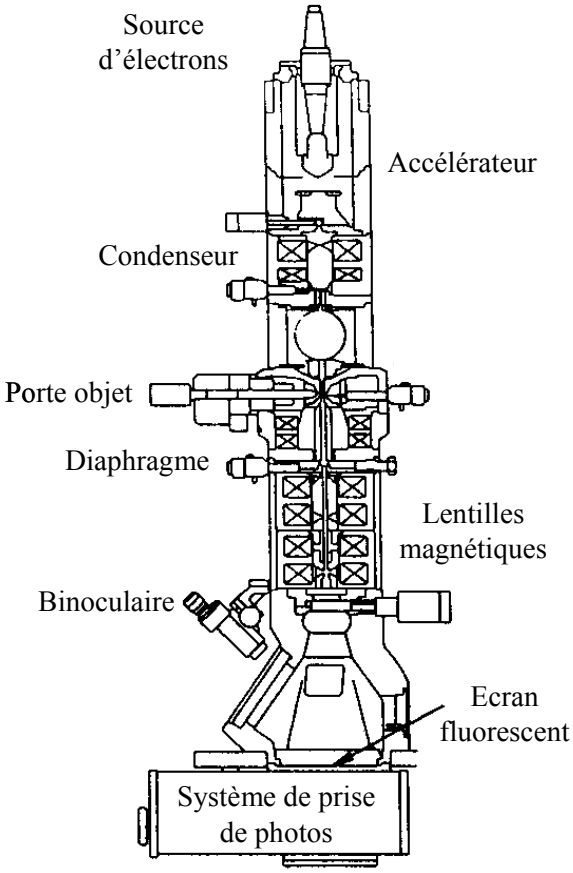


Figure I-18 : Schéma représentant un MET.

Les électrons peuvent lorsqu'ils traversent l'échantillon céder une partie de leur énergie à un atome et le ioniser. La désexcitation se fait par des sauts électroniques de façon à ce que l'atome retrouve sa configuration stable. L'atome restitue alors l'énergie acquise sous forme de photon X quand un électron retombe sur son orbitale initiale. Ce photon X a une énergie caractéristique de l'atome ionisé. On pourra ainsi mesurer les énergies des photons X réémis par l'échantillon pour déterminer la composition chimique de l'échantillon (microanalyse). Le microscope est alors équipé d'un dispositif de microanalyse par spectrométrie en énergie (Energy Dispersive Spectrometry, EDS). Cette sonde permet d'identifier les composés présents dans la zone étudiée. Le détecteur EDS est un monocristal de silicium, dopé au lithium et polarisé (Figure I-19). Un photon X d'énergie E_0 produit dans le cristal un nombre de N paires électrons-trous proportionnel à l'énergie du photon : $N = E_0/3,8$, l'énergie d'ionisation du Si étant de 3,8 eV. Si $Q = E_0.e/3,8$ est la charge collectée par les électrodes, $V = Q/C$ collectée aux bornes d'une capacité en série avec le préamplificateur est donc également proportionnelle à l'énergie du photon incident. Un analyseur multicanaux permet de classer le nombre d'évènements en fonction de leur énergie, et donc de reconstituer le spectre d'émission de l'échantillon.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

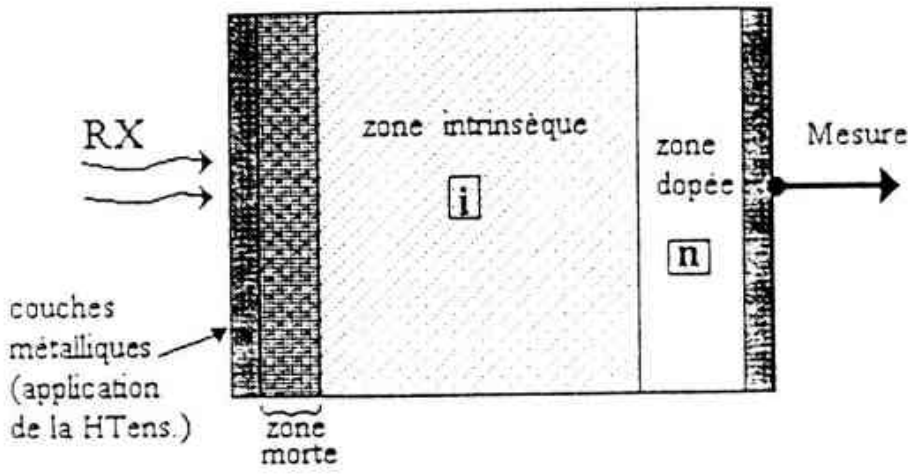


Figure I-19 : Spectrométrie EDS.

Maintenir le détecteur à basse température (température de l'azote liquide) grâce à un cryostat est nécessaire pour deux raisons :

- avoir une conductivité électrique minimale du semi-conducteur en dehors de la présence de paires électron-trou,
- réduire au maximum le bruit de la chaîne d'acquisition ; le préamplificateur, constitué d'un transistor à effet de champ (FET) est d'ailleurs également refroidi.

Le cryostat, maintenu sous vide, est fermé par une fenêtre qui doit être transparente aux photons X : elle peut être en béryllium (permettant la détection à partir du sodium) ou en polymère ultramince (permettant la détection à partir du bore). L'inconvénient de ce dernier type de fenêtre est d'être extrêmement fragile.

L'électronique associé comporte un dispositif de rejet d'empilement : en effet, si un photon arrive dans le cristal avant que le système n'est eu le temps de déterminer l'énergie du photon précédent, ces deux photons ne seront alors pas comptabilisés.

I.2.4.7 La Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford (Rutherford Backscattering Spectrometry– RBS)

Les mesures RBS ont été rendues possible grâce à l'appareillage disponible au CEA de Bruyères le Châtel. Cette technique est basée sur le modèle de collision élastique entre une particule incidente **a** et un noyau cible **A**. On considère sur le modèle de collision que le

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

noyau **A** est au repos et que la particule incidente s'approche du noyau avec une vitesse constante et une énergie $\mathbf{E_0}$. Le schéma de la collision est illustré à la figure I-20.

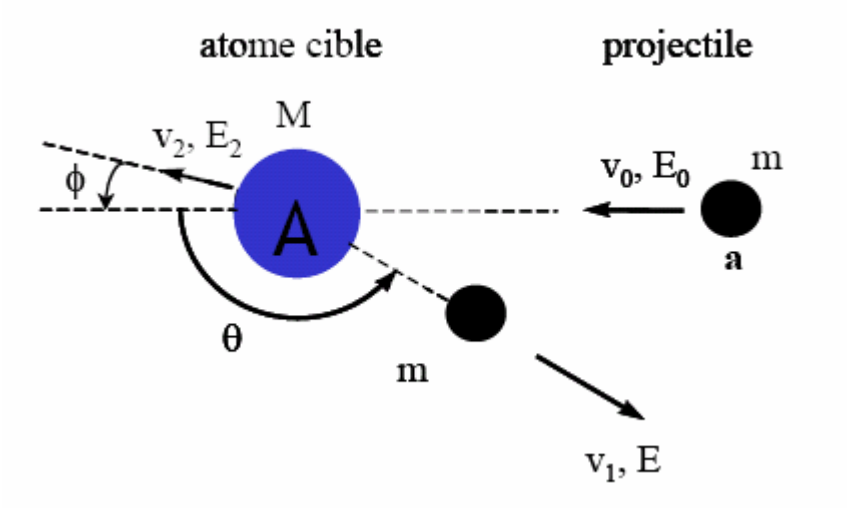


Figure I-20: Représentation schématique d'une collision élastique entre un projectile de masse m et une masse cible M au repos.

Comme il s'agit d'une collision élastique supposée non influencée par les forces extérieures, il y a conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement. Le facteur cinématique **K** est défini comme le rapport entre l'énergie **E** de la particule incidente après la collision et son énergie initiale $\mathbf{E_0}$ [19]. Il est donné par la relation suivante :

$$K = \frac{E}{E_0} = \left[\frac{\sqrt{M^2 - m^2 \sin^2\theta} + m\cos\theta}{M + m} \right]^2 \qquad \text{(I-10)}$$

- ✓ le facteur cinématique K dépend de la masse du noyau cible M et de l'angle de rétrodiffusion θ
- ✓ la valeur de K permet d'identifier les atomes du matériau connaissant l'énergie de la particule incidente $\mathbf{E_0}$

Si l'on considère un matériau ultramince et un faisceau de particules de masse **m** et d'énergie $\mathbf{E_0}$ comme le présente la figure I-21, la mesure de l'énergie des particules diffusées **E** à un angle θ permet de calculer la valeur de **K** et de déterminer la masse M des atomes cibles. Il s'agit d'une méthode quantitative.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

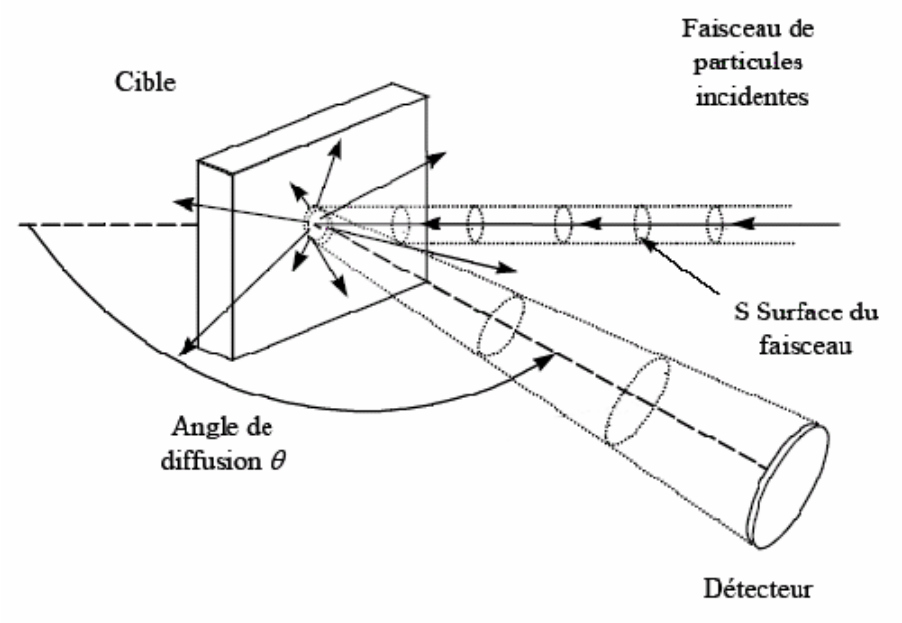


Figure I-21: Schéma de la rétrodiffusion de particules pour un angle θ dans un angle solide dΩ.

La figure I-22 montre l'évolution du facteur cinématique K en fonction de l'angle de rétrodiffusion pour les différents éléments rencontrés dans ce travail. On constate que si θ = 180°, les écarts en énergie des différents éléments sont les plus grands. Cela signifie que la résolution de la méthode est la plus grande aux angles correspondant à la diffusion vers l'arrière. Lors d'une analyse, l'arrangement expérimental idéal devrait être tel que la détection des particules diffusées soit faite à des angles proches de 180°. La valeur de **K** à θ = 165° peut être utilisée pour réaliser une approximation et calculer les **K** des éléments dans cette situation. Le facteur cinématique d'un élément lourd est plus grand que celui d'un élément léger. En pratique, quand un échantillon contient deux types d'atomes qui différent dans leur masse d'une petite quantité δM il est important que cette différence se traduise par une valeur la plus grande possible de δ**E** dans l'énergie **E** mesurée de la particule rétrodiffusée. La répartition en énergie des particules rétrodiffusées par les atomes de la cible renseigne sur la composition de l'échantillon [20].

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

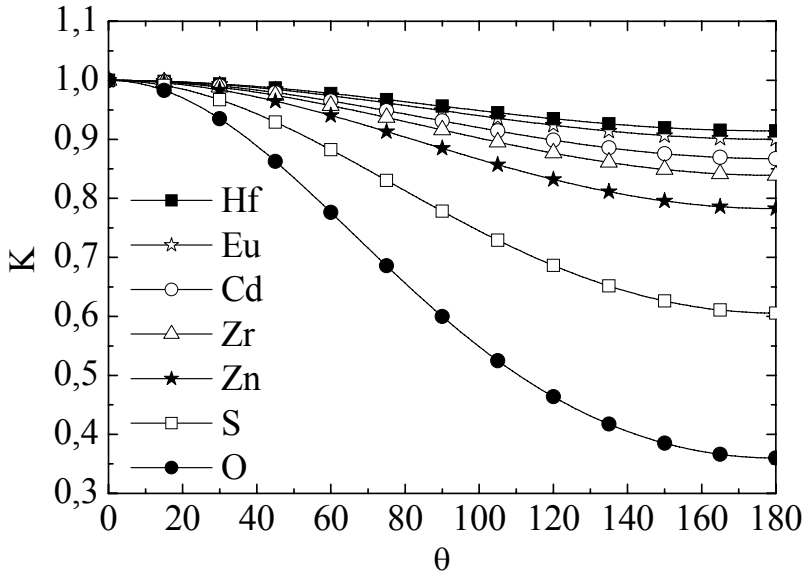


Figure I-22: Variation du facteur cinématique K en fonction de l'angle de rétrodiffusion θ et des atomes considérés dans l'échantillon pour un faisceau de particules α.

La méthode d'analyse RBS recèle de nombreuses applications : elle permet notamment de déterminer les profils de concentrations d'éléments lourds dans les matrices composées d'éléments légers, de caractériser les couches minces et les systèmes multicouches et de déterminer la stoechiométrie des matériaux.

I.3 Conclusion

Le tableau I-1 présente ci-dessous l'ensemble des techniques utilisées pour caractériser les matériaux élaborés dans ce travail. Nous avons mis en correspondance les informations que nous pouvions extraire de ces caractérisations. Il est à souligner que nous avons également fait appel à l'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) couplée à un spectromètre de masse (SM). Cet appareil permet de suivre l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température, couplé avec la spectrométrie de masse, il permet d'identifier les molécules organiques qui partent à une température donnée.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Tableau I-1 : Récapitulatif des techniques employées et des informations apportées dans la caractérisation des matériaux étudiés dans ce travail.

Technique	Informations
Spectroscopie de diffusion Raman	- nature du matériau et de la phase - composition et structure du matériau - taille des cristallites
Spectroscopie d'émission en mode continu	- nature de la matrice hôte - caractérisation des ions de terre rare (symétrie locale) - caractérisation des nanoparticules semi-conductrices (présence de défauts) - observation du transfert d'énergie entre nanoparticules semi-conductrices et ions de terre rare
Spectroscopie d'émission en régime d'impulsion	- caractérisation de la dispersion des ions de terre rare
Spectroscopie d'excitation	- caractérisation des niveaux d'énergie de l'ion de terre rare - caractérisation des nanoparticules semi-conductrices (bande interdite, diamètre, défauts) - mise en évidence du transfert d'énergie entre nanoparticules semi-conductrices et ions de terre rare
Microscopie à Force Atomique	- mesure de la rugosité apparente des films - morphologie du matériau (forme des cristallites)
Pertes optiques	- qualités optiques des films en configuration guidée
M-lines	- mesure de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des films - identification des modes guidés (TE et TM) - indication sur la porosité
Ellipsométrie	- mesure de l'épaisseur du film - mesure de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde - indication sur la porosité
Microscopie Electronique en Transmission – Spectroscopie en énergie	- caractérisation des nanoparticules (diamètre, morphologie) - caractérisation de la composition du film
Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford	- analyse de la composition stoechiométrique des films et des nanoparticules - indication sur la porosité

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

I.4 Bibliographie

[1] C.J. Brinker, and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science,* Academic Press, New-York (1990).

[2] C. Sanchez, F. Ribot, *Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry*, New J. Chem. 18 (1994) 1007.

[3] J. Livage, *Inorganic materials, Sol-gel synthesis of*, Encyclopedia of Materials : Science and Technology (2006) 4105.

[4] H.G. Floch, P.F. Belleville, and J.J. Priotton, *Sol-Gel optical coatings for lasers I, II and III*, American Ceramic Society Bulletin vol. 74 (10, 11 and 12) (1995).

[5] R.A. Doong, H.M. Shih, S.H. Lee, *Sol-gel-derived array DNA biosensor for the detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and biological samples*, Sens. Actuators, B 111-112 (2005) 323.

[6] Y. Xu, D. Wu, Y.H. Sun, Z.H. Li, B.Z. Dong, Z.H. Wu, *Comparative study on hydrophobic anti-reflective films from three kinds of methyl-modified silica sols*, J. Non-Cryst. Sol. 351 (2005) 258.

[7] M. Oubaha, R. Copperwhite, B. Murphy, B. Kolodziejczyk, H. Barry, K. O'Dwyer, B.D. MacCraith, *Development of photo-patternable organo-mineral hybrid films from the sol-gel condensation of alkoxysilanes*, Thin Solid Films 510 (2006) 334.

[8] D. Lee, *Electromagnetic Principles of Integrated Optics*, J. Wiley, New-York (1986).

[9] T. Suhara, H. Nishihara and M. Haruna, *Optical Integrated Circuits*, Mc Graw-Hill Book Company, New-York (1987).

[10] A.W. Snyder and J.D. Love, *Optical waveguide theory*, Ed. Chapman and Hall (1983).

[11] P.K. Tien, *Integrated optics : theory and technology*, Rev. Mod. Phys. 49 (1977) 361.

[12] C. Urlacher, C. Marco De Lucas, J. Mugnier, *Chemical and physical aspects of sol-gel for planar waveguides elaboration : application to zirconia waveguides*, Synth. Met. 90 (1997) 199.

© 2007 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

[13] P.K. Tien, *Experiments on light waves in a thin tapered film and new light-wave coupler*, Appl. Phys. Lett. 18 (1971) 398.

[14] M.L. Dakss, L. Kuhn, P.F. Heidrich and B.A. Scott, *Grating coupler for efficient excitation of optical guided waves in thin films*, Appl. Phys. Lett. 16 (1970) 523.

[15] M. Ulrich and R. Torge, *Measurement of thin film parameters with a prism coupler*, Appl. Opt. 12 (2) (1973) 2901.

[16] R. Ulrich, *Theory of prism-coupler by plane wave analysis*, J. Opt. Soc. Am. 60 (1970) 1337.

[17] G. Yi and M. Sayer, *Sol-gel processing of complex oxide films*, Ceram. Bull. 70 (7) (1991) 1173.

[18] F. Bernoux, J.P. Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J.H. Lecat, P. Boher, J.L. Stehlé, *Théorie de l'ellipsométrie*, Techniques de l'Ingénieur R6 490.

[19] P. Berger, G. Revel, *Microsonde nucléaire – Principe et appareillage*, Techniques de l'Ingénieur P2 563.

[20] X. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry,* Academic Press (1978).

© 2007 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Chapitre II : Réalisation de guides d'onde de ZrO_2

© 2007 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

II.1 Elaboration de couches minces de ZrO_2

La qualité optique de nos dépôts va dépendre essentiellement de la qualité de la solution traitante. L'objectif alors fixé est la préparation d'un sol homogène et stable dans le temps. La stabilité du sol est primordiale pour la reproductibilité des dépôts lors de la réalisation de films multicouches.

II.1.1 Etat de l'art

La zircone, ZrO_2, a déjà été élaborée sous forme de film mince par voie sol-gel [1,2] pour la réalisation de guides d'onde optique. Dans ce but, divers précurseurs du zirconium ont été utilisés comme l'oxychlorure de zirconium huit fois hydraté [3], l'isopropoxyde ou le n-propoxyde de zirconium. L'emploi du sel, en l'occurrence l'oxychlorure de zirconium, ne nous a pas permis dans un premier temps d'obtenir des films de qualité optique contrairement aux films réalisés à partir d'alkoxydes de zirconium. Toutefois, les précurseurs organiques présentent un inconvénient majeur qui est leur facilité à s'hydrolyser avec l'humidité de l'air. Les synthèses faisant intervenir ces précurseurs sont par conséquent plus délicates, mais les films sont de meilleure qualité. Cette forte réactivité du zirconium peut être diminuée par l'ajout d'agents complexant tels que l'acétylacétone [4,5] ou l'acide acétique dans le sol [6,7]. Nous avons opté pour l'usage du n-propoxyde de zirconium car le coût de développement d'un sol à base de cet alkoxyde est inférieur d'un facteur vingt par rapport à l'isopropoxyde de zirconium. De plus, le complexant utilisé est l'acide acétique (bp = 117°C) pour des raisons de facilité d'élimination lors de la cuisson de l'échantillon. En effet, outre cette différence de température d'ébullition, l'acétylacétone (bp = 140,5°C) est un complexant plus fort que l'acide acétique par la formation d'un cycle à six atomes, plus stable qu'un cycle à quatre (Figure II-1). Plus encombrant et plus stable, il pourrait induire des porosités plus importantes dans nos films et réduire ses qualités optiques.

Il est également à noter que l'acétylacétone est un composé plus toxique que l'acide acétique.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

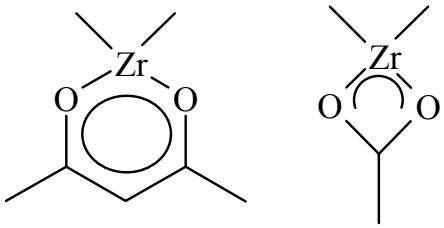


Figure II-1 : Stabilisation par l'acétylacétone ou l'acide acétique.

II.1.2 Description du procédé expérimental d'élaboration du sol de ZrO_2

Le principe de la synthèse du sol de ZrO_2 utilisé dans ce travail est résumé à la figure II-4 [8]. Notre synthèse consiste dans un premier temps à mélanger du n-propoxyde de zirconium $Zr(OC_3H_7)_4$ à 70% en masse dans le n-propanol (Fluka) à de l'acide acétique (Aldrich 99,7%, ACS reagent) avec un rapport molaire (acide acétique/Zr) = 6/1 comme cela a déjà été réalisé pour l'isopropoxyde de titane [9]. Cette réaction étant exothermique, le mélange est alors maintenu sous forte agitation pendant 30 minutes. Après cet intervalle de temps, la solution commence à se troubler à température ambiante, puis un précipité blanc se forme [10]. Alors, comme le suggère A. Balamurugan et *al.* [7], un large excès d'eau distillée est introduit sous agitation dans le sol jusqu'à obtention d'un sol transparent. Le sol est alors translucide avec une coloration légèrement jaune. L'ajout d'un mélange de méthanol (Aldrich 99,8+%, ACS reagent) et d'éthanol absolu (Société d'Alcool Flourent-Brabant) nous permet d'ajuster la concentration de la solution à 0,6 $mol.l^{-1}$ pour une viscosité de 2,6 cP et d'éviter la formation de craquelures lors de la calcination des films. Ces solvants sont utilisés pour leurs faibles températures d'ébullition (respectivement 64,7°C et 78,5°C), pour leur propriété de bonne mouillabilité du verre et leur faible viscosité (respectivement 0,6 et 1,2 cP). Le sol ainsi fabriqué peut être gardé à température ambiante dans un flacon fermé et utilisé pendant 2 mois. Comme le montre la figure II-2, passé ce délai de 2 mois, la viscosité augmente lentement jusqu'à l'obtention d'un gel après environ 6 mois (Figure II-3).

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

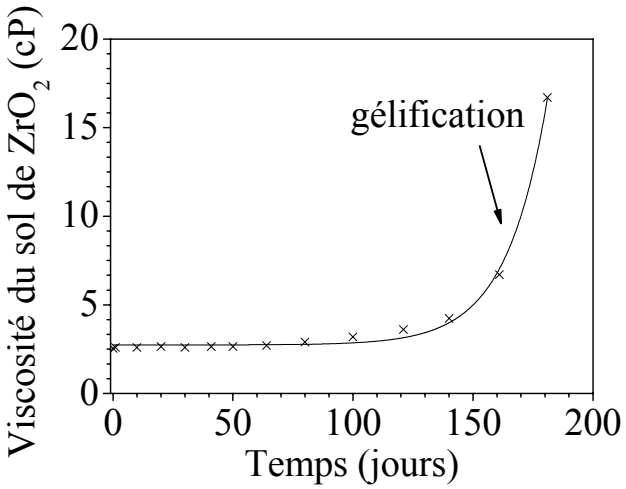


Figure II-2 : Suivi de la viscosité du sol de ZrO_2.

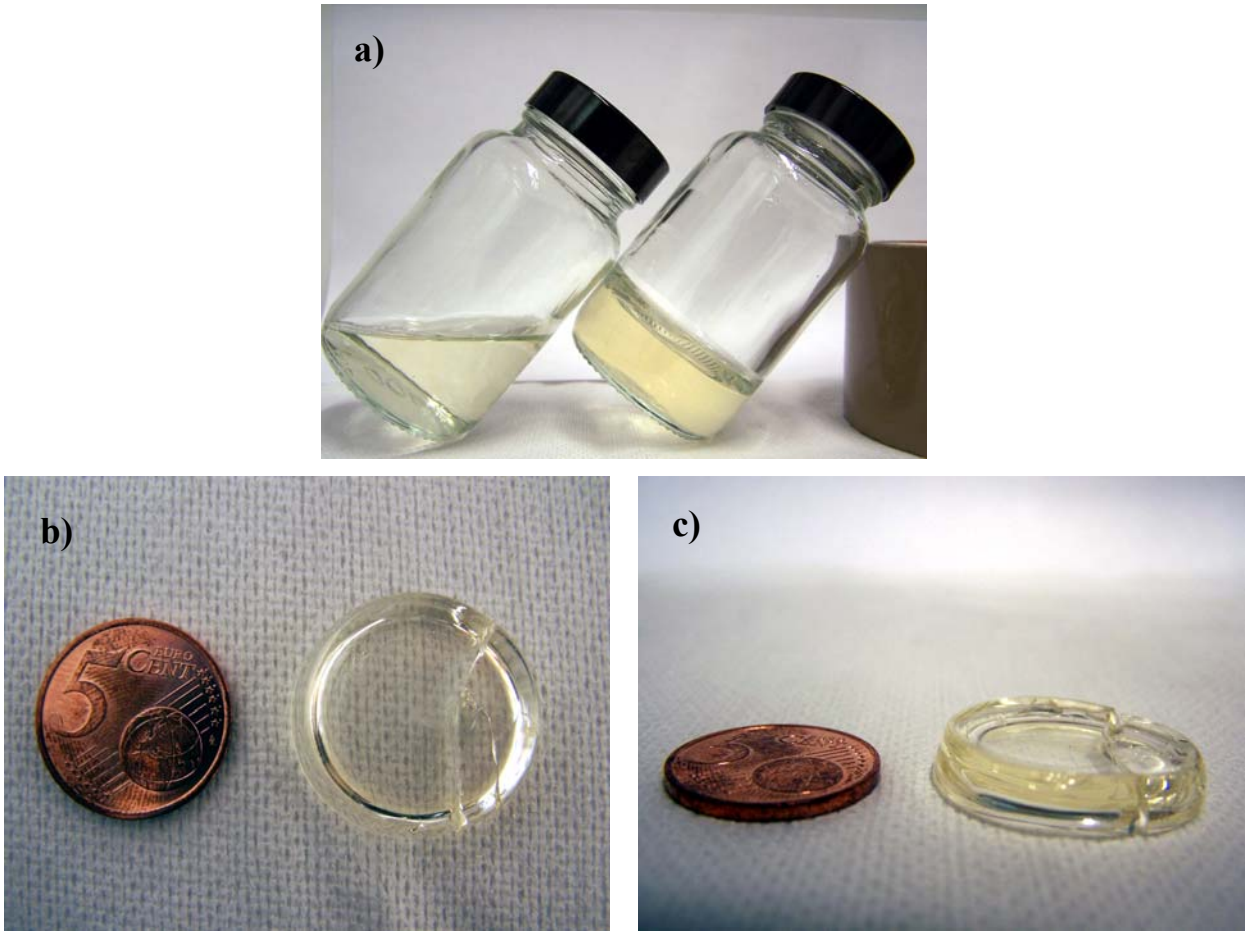


Figure II-3 : a) présentation côte à côte du sol (à gauche) et du gel six mois après (à droite), b) et c) présentation du gel un an et demi après.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

II.1.3 Elaboration des films de ZrO_2

Tous les dépôts ont été réalisés en salle blanche afin de minimiser les pollutions éventuelles du film par des poussières qui diminueraient ses qualités optiques. En fonction des traitements thermiques et de la technique de caractérisation employée, différents types de substrats ont servis à cette étude. Ainsi nous avons utilisé des wafers de silicium recouverts de silice (n_s = 1,45), des lames de silice pure (n_s = 1,45) ou encore des lames de microscope (ISO 8037/1, n_s = 1,51). Avant d'être utilisé pour un dépôt, le substrat est nettoyé à l'aide d'un détergent (Neutracon®) et d'une brosse douce ; il est rincé à l'eau osmosée puis à l'éthanol.

Le sol de ZrO_2 est filtré à 0,2 µm puis placé dans un récipient servant au dépôt. Les couches minces sont fabriquées par la technique de trempage-retrait à des vitesses variant entre 4 et 10 cm.min^{-1}. Les avantages de cette technique sont la possibilité de déposer sur les deux faces du substrat, de recouvrir entièrement ses faces quelque soit sa géométrie et d'obtenir un film homogène en épaisseur.

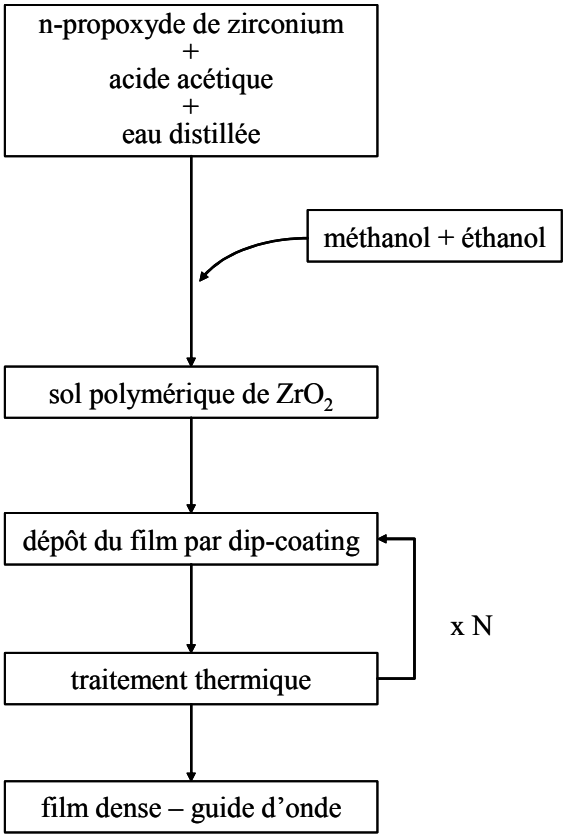


Figure II-4 : Principe d'élaboration d'un film de ZrO_2.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Gilles Ehrhart, Lille 1, 2006

L'échantillon est ensuite introduit dans un four tubulaire à des températures variant de 300 à 450°C afin d'évacuer les composés organiques. Un flux d'oxygène traverse le four pour faciliter l'évaporation et la combustion des résidus organiques. L'opération peut être répétée plusieurs fois dans le but d'obtenir un empilement plus épais (Figure II-4).

II.2 Caractérisation des films de ZrO_2

II.2.1 Etude structurale des films de ZrO_2 par spectroscopie Raman

II.2.1.1 Evolution structurale des films de ZrO_2

Nous avons cherché à optimiser le protocole de traitement thermique en menant en parallèle l'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) d'une poudre humide de ZrO_2 et la Spectroscopie Raman en configuration Guidée (Waveguide Raman Spectroscopy, WRS) d'un film de ZrO_2. La figure II-5 présente l'évolution de la perte de masse d'un gel de ZrO_2 en poudre par ATG de 30°C à 800°C. Des paliers d'une heure ont été programmés afin de reproduire le traitement thermique appliqué à nos films.

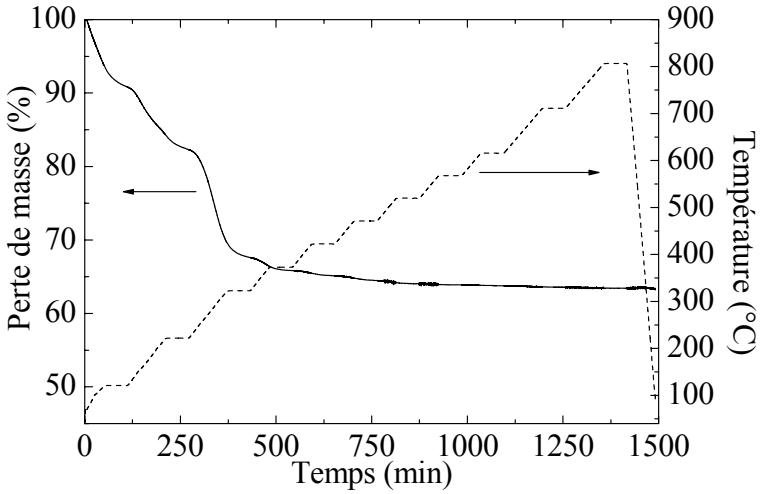


Figure II-5 : ATG d'un gel de ZrO_2, la perte de masse (ligne pleine) et la température (ligne pointillée) sont fonction du temps.

Jusqu'à 300°C nous observons une grande perte de masse correspondant au départ des solvants éthanol, méthanol, eau, n-propanol et acide acétique. Toutefois, l'ensemble des composés organiques n'a pas été totalement évacué ou retiré à cette température. En effet, la

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

figure II-6 présente les spectres Raman du sol et d'un film monocouche de ZrO_2 (WRS) recuits systématiquement une heure à une température initiale de 300°C, puis par paliers jusqu'à 550°C. Le substrat employé dans cette étude est une lame de silice pure en raison de son faible indice de réfraction (n_s = 1,45) et sa tenue aux hautes températures.

Après un recuit à 300°C, la figure II-7 présente de façon plus évidente des bandes dans la région spectrale des vibrations ν CH_3 et ν C-O: 1350, 1421 et 1450 cm^{-1}. De plus, il est possible de distinguer les vibrations de rotation et de déformation de CO_2^- à travers un épaulement proche de 650 cm^{-1} [11]. Ces bandes de vibration confirment la présence du sel d'acétate métallique provenant de la complexation du zirconium par l'acide acétique. Les vibrations de type ν C-C sont clairement observées à 935 et 950 cm^{-1}. Elles peuvent être reliées à des groupements acétates comme ligands pontants ou bidentates. Ces résidus organiques sont finalement éliminés entre 300°C et 400°C, comme en attestent une nouvelle perte de masse en ATG et une disparition des bandes de vibration liées aux groupements acétates en WRS. Au-delà de 400°C, il ne reste plus qu'un verre de zircone relativement pure.

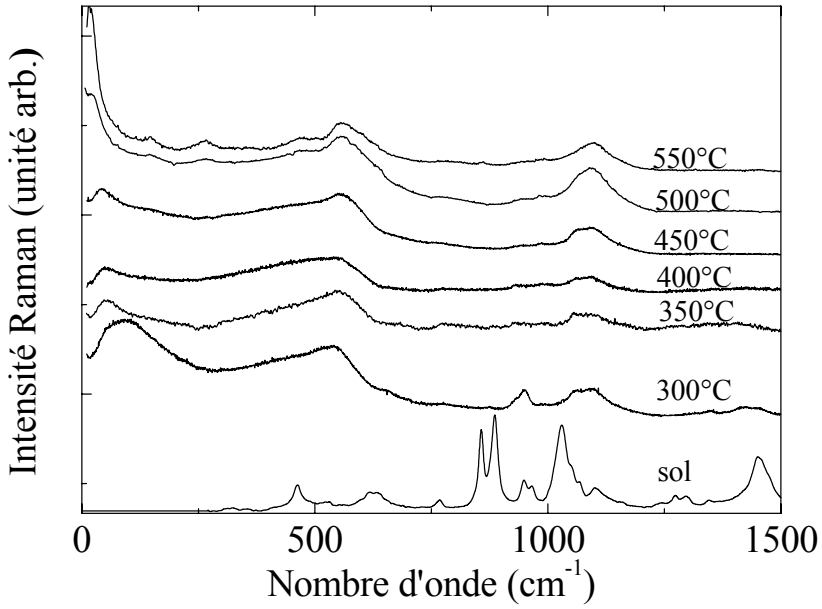


Figure II-6 : Spectres WRS d'un film de ZrO_2 recuit de 300°C à 550°C.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

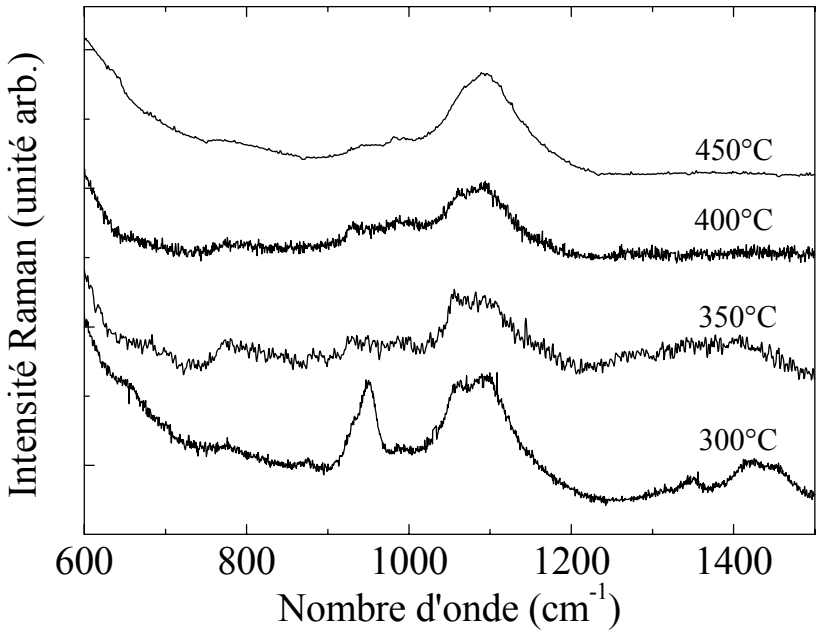


Figure II-7 : Spectres WRS d'un film de ZrO_2 après recuit entre 300°C et 450°C (zoom de la figure II-6), présence d'acétate de zirconium jusqu'à 400°C.

La figure II-6 met en évidence un système amorphe à partir de 300°C. La large bande autour de 500 cm^{-1} contient deux composantes, l'une centrée à 460 cm^{-1} et l'autre à 550 cm^{-1} [12]. Elles sont attribuées respectivement aux modes de déformation ν Zr-O-Zr entre les polyèdres ZrO_4 adjacents, et aux vibrations Zr-O des structures en cycle. Les bandes à 1063 et 1098 cm^{-1} peuvent être attribuées aux modes d'élongation ν Zr-O-Zr induits par la présence ou non d'oxygènes non-pontants (Non-Bridging Oxygen, NBO) dans les polyèdres. En effet, dans le cas de SiO_2, McMillan [13] associe respectivement les bandes dans l'intervalle 1200-1060 cm^{-1}, 1100-1050 cm^{-1}, 1000-950 cm^{-1} et 900 cm^{-1} aux vibrations des groupes SiO_4 (Q^4), $-SiO_3$ (Q^3), $=SiO_2$ (Q^2), $\equiv SiO$ (Q^1).

La bande localisée dans les basses fréquences autour de 96 cm^{-1}, souvent appelée 'pic de boson', est une bande caractéristique de l'état vitreux. Différents modèles ont déjà été utilisés pour interpréter le pic de boson et d'autres phénomènes de diffusion Raman aux basses fréquences dans les verres. Dans le modèle développé par Duval et *al.* [14], le verre est décrit comme étant inhomogène à l'échelle nanométrique, chaque inhomogénéité forme un domaine cohésif dans lequel les modes de vibration sont localisés.

Pour les températures de recuit supérieures à 400°C, le déplacement du pic de boson vers les basses fréquences avec l'augmentation de la température, de même que la variation

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

des intensités relatives des bandes à 1063 et 1098 cm^{-1}, attestent des modifications structurales qui accompagnent la densification. Ces changements ont déjà été observés dans la silice [15]. Ils peuvent être expliqués respectivement par l'augmentation de la taille des domaines cohésifs avec la température, et par la condensation des oxygènes non-pontants de type Q_3 pour donner des groupes de type Q_4. Ces deux phénomènes tendent à montrer un réarrangement de la matière augmentant ainsi l'ordre au sein du matériau avec la température.

La figure II-6 présente également à partir de 500°C des bandes de vibration suggérant un phénomène de cristallisation. On note que la zircone pure existe sous trois formes cristallographiques principales, dont les domaines de stabilité en température sont généralement comme suit [16,17] :

$$monoclinique \xrightarrow{\approx 1100°C} quadratique \xrightarrow{\approx 2300°C} cubique$$

Or, comme le montre la figure II-8, la cristallisation commençant à 450°C avec l'apparition des bandes à 147 (B_{1g}), 272 (E_g) et 460 (B_{1g}) cm^{-1}, est caractéristique d'une phase quadratique (D_{4h}) [18,19]. En dessous de cette température de recuit, la matrice de ZrO_2 est toujours amorphe. Une telle limite de température a déjà été confirmée par W-C. Liu et *al.* par diffraction des rayons X (DRX) [10].

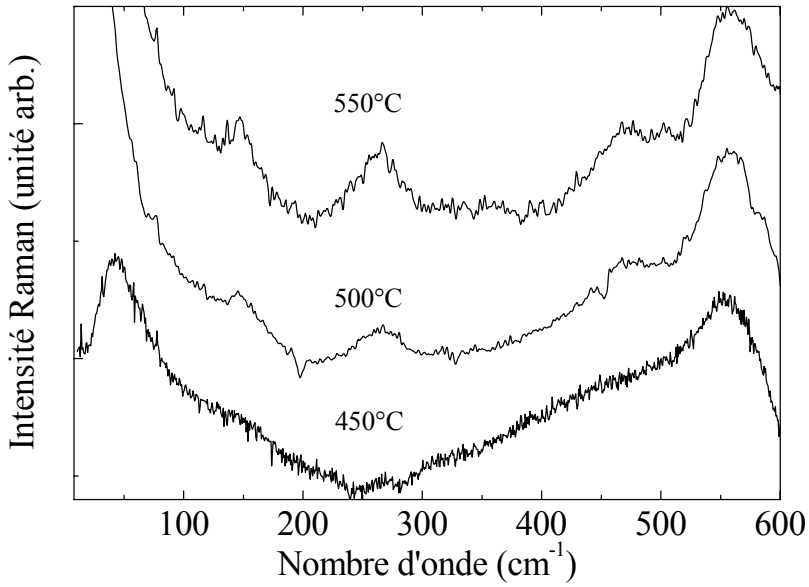


Figure II-8 : Spectres Raman de ZrO_2 montrant un début de cristallisation de la phase quadratique à partir de la phase amorphe à 450°C.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

La transition amorphe-quadratique s'achève vers 600°C comme le montre la figure II-9. Tous les modes de vibration de la phase quadratique sont alors identifiés avec en plus des modes précédemment cités, les bandes à 314 (E_g), 610 (A_{1g}) et 643 (E_g) cm^{-1}. La zircone élaborée à basse température à partir d'alkoxydes se présente donc d'abord sous sa forme quadratique au lieu de la phase monoclinique attendue. La phase quadratique est métastable [12-20] en dessous de 1100°C, température approximative de la transition entre les phases monoclinique et quadratique. Néanmoins, la figure II-9 montre une transformation progressive de la phase quadratique en phase monoclinique (C_{2h}), normalement stable à température ambiante. Les principales bandes de vibration caractéristiques de cette phase sont situées à 94 (E_g), 102 (A_g), 178 (A_g), 189 (A_g), 222 (B_g), 305 (A_g), 335 (B_g), 345 (A_g), 380 (B_g), 476 (A_g), 558 (A_g), 614 (B_g) et 639 (A_g) cm^{-1} [18]. La phase monoclinique est majoritairement obtenue pour un recuit à 900°C. Une analyse plus poussée des données extraites de la spectroscopie Raman va nous permettre par la suite d'expliquer et de quantifier la coexistence de ces deux phases.

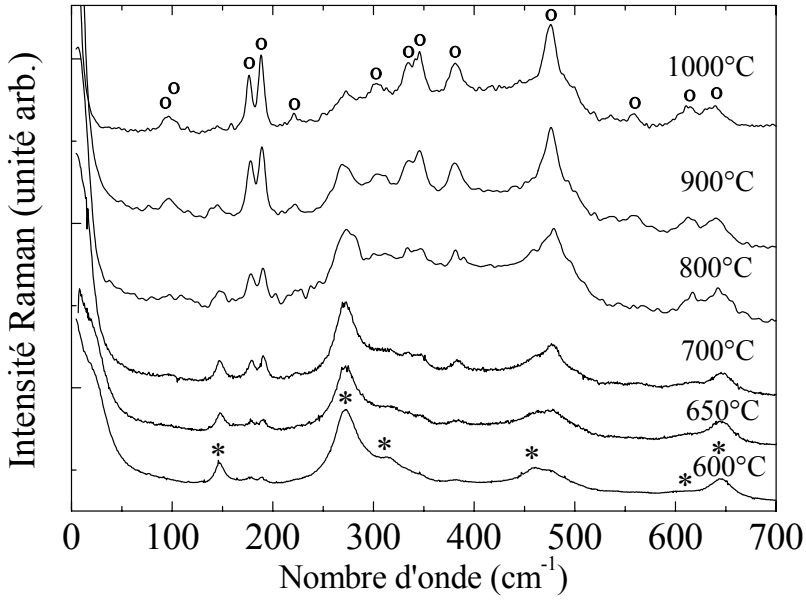


Figure II-9 : Cristallisation en phase quadratique (∗) à 600°C avec apparition progressive de la phase monoclinique (○).

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

II.2.1.2 Exploitation des spectres Raman basses fréquences pour la détermination de la taille des cristallites

Nous pouvons remarquer à la figure II-6 le changement de morphologie du pic de boson à partir de 500°C. En effet, il se trouve remplacé par une bande plus fine appelée 'pic de taille', caractéristique de la présence d'une phase cristalline. La position de ce 'pic de taille' peut être utilisée afin de calculer le diamètre des cristallites dans le film [21]. Pour ce calcul, les intensités Raman, qui dépendent à la fois de ω et T (où ω est la fréquence en cm^{-1} et T la température en K), sont considérées comme étant proportionnelles aux états de densification. Le traitement des données consiste tout d'abord à considérer le facteur de Bose-Einstein pour la diffusion Stokes (n(ω)+1), où n(ω) est donné par :

$$n(\omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar . c . \omega}{k.T}\right) - 1} \qquad \text{(II-1)}$$

n(ω) tient compte de la distribution thermique des niveaux de vibration. L'intensité réduite est obtenue en divisant l'intensité Raman par ce facteur :

$$I_{reduced} = \frac{I_{measured}}{n(\omega)+1} \qquad \text{(II-2)}$$

Les spectres Raman en intensité réduite obtenus pour ZrO_2 sont présentés à la figure II-10 ; on peut noter une diminution constante de la fréquence et de la largeur de la bande avec l'augmentation de la température de recuit à partir de 600°C.

Si nous admettons que les cristallites sont des particules sphériques, libres et homogènes, en négligeant les phénomènes de relaxation de surface, il a été démontré [21] que les fréquences propres de vibration ω_0 sont inversement proportionnelles à la taille des particules 2a :

$$\omega_0 = \frac{Sv}{2ac} \qquad \text{(II-3)}$$

Nous avons pris pour le calcul un facteur de forme S égal à 0,8 (particules quasiment sphériques), une vitesse du son v longitudinale d'une valeur de 6350 $m.s^{-1}$ et 7500 $m.s^{-1}$ respectivement pour les phases quadratique et monoclinique [22].

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

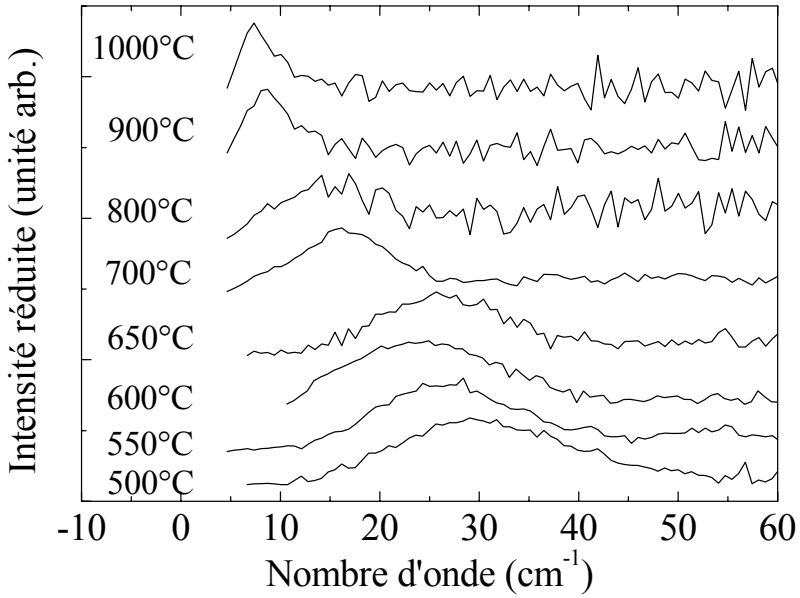


Figure II-10 : Spectres Raman basse fréquence en intensité réduite.

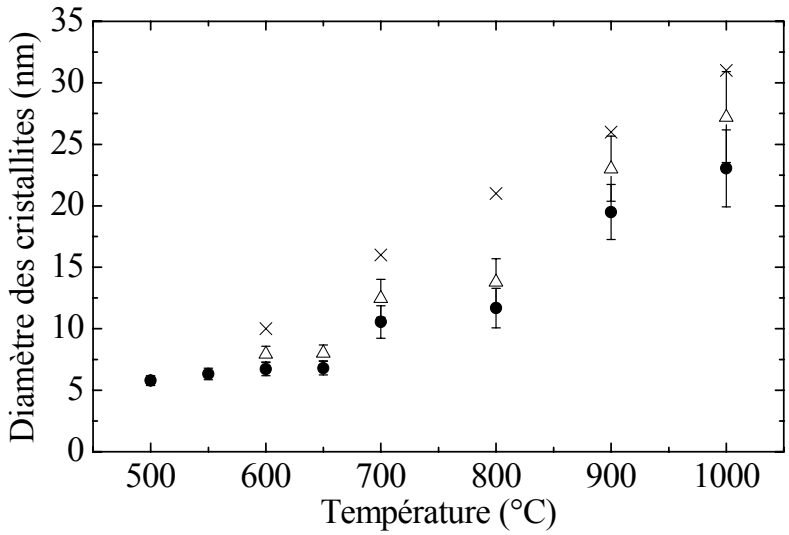


Figure II-11 : Diamètre des cristallites calculées à partir des spectres Raman basses fréquences, de l'équation (II-3) et de la vitesse du son longitudinale en phase quadratique (Δ) et monoclinique (●). Les symboles (×) indiquent les diamètres moyens obtenus à partir des images AFM présentées à la figure II-14.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

La figure II-11 montre l'évolution de la taille moyenne des cristallites, calculée à partir des spectres WRS basses fréquences et obtenue à partir des images topographiques AFM, en fonction de la température de recuit. Il est à noter que ces deux techniques présentent des valeurs proches, mais toutefois systématiquement plus élevées pour l'AFM. Cette différence peut s'expliquer par un léger effet de convolution du à la pointe du microscope. Ces points présentent une partie relativement stable entre 500°C et 650°C avec un diamètre de cristallites proche de 6 nm. Il est possible que cette faible évolution soit due à un phénomène de nucléation des cristallites dans le verre, augmentant ainsi leur nombre avec la température. Cette faible augmentation correspond à l'émergence de la phase quadratique en WRS (Figures II-8 et II-9). La taille moyenne des cristallites peut être corrélée avec les positions des bandes E_g [19]. En effet, nous trouvons ces bandes à 272 et 643 cm^{-1} pour un diamètre de 6,7 nm (échantillon traité à 600°C) alors que les bandes se situent à 268 et 646 cm^{-1} quand le diamètre est de 11 nm (échantillon traité à 700°C). Ces résultats sont en accord avec ceux de E. Djurado et *al.* [19] qui reportent des valeurs de 270 et 644 cm^{-1} pour un diamètre de 6,9 nm mesuré par imagerie en Microscopie Electronique à Transmission (MET), ainsi que de 13,2 nm pour des vibrations à 266 et 647 cm^{-1}.

II.2.1.3 Existence de la phase quadratique métastable

Comme le montre également la figure II-11, les cristallites finissent par grossir entre 600°C et 1000°C avec l'augmentation de la température de recuit. Dans ce même intervalle de température, nous pouvons observer la recristallisation de la phase quadratique métastable en phase monoclinique stable à température ambiante. En accord avec E. Djurado et *al.* [23], l'existence de la phase quadratique en dessous de 1100°C sans l'introduction d'un stabilisant, tel que Y_2O_3, peut être due à un effet de confinement. La petitesse des grains serait responsable de la stabilité de cette phase ; Garvie et *al.* [24] associe ce phénomène à une surface spécifique des grains importante et à un excès d'énergie de surface. L'augmentation de leur diamètre induit une diminution de la surface spécifique et de l'excès d'énergie, permettant ainsi la transformation en phase monoclinique. Il rejette ainsi l'idée du rôle des fonctions hydroxy - OH dans la stabilisation de la phase quadratique. Cette transformation s'opère donc pour une taille de cristallite supérieure à la taille critique R_c.

Nous montrons à la figure II-12 l'évolution des positions exactes des modes de vibration A_g autour de 178 et 189 cm^{-1} en fonction de la taille des cristallites. Si nous ne prenons en considération que la phase monoclinique dans les spectres WRS (Figure II-9), ces

© 2007 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

deux bandes devraient se déplacer continuellement avec la croissance des cristallites vers les valeurs des vibrations obtenues pour un massif. Dans notre cas, comme dans celui de E. Djurado et *al.* [23], nous observons une discontinuité qui pourrait être expliquée par l'existence du rayon critique R_c. Une diminution marquée de la fréquence, suivie d'une nouvelle augmentation vers la valeur du matériau massif permet d'accéder à R_c. Dans le cas de nos films, nous n'observons pas la remontée du signal, montrant ainsi une discontinuité peu marquée, et donnant ainsi difficilement accès à R_c mais pouvant tout de même être reliée à l'augmentation du diamètre des cristallites à partir de 700°C.

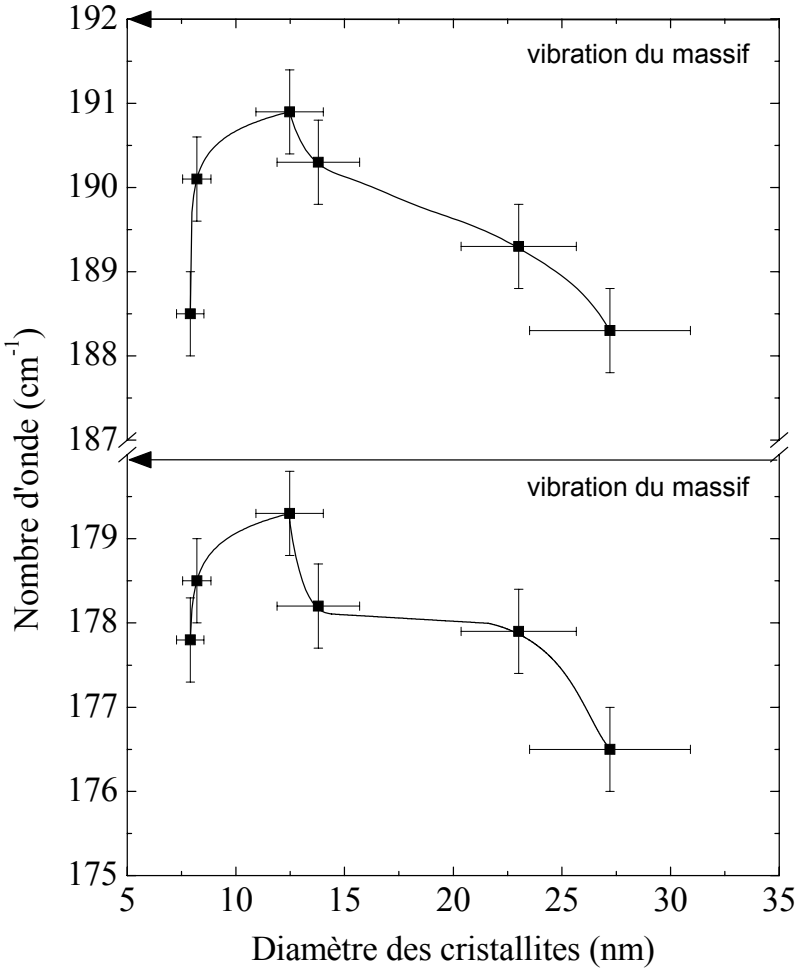


Figure II-12 : Positions des bandes A_g à 178 et 189 cm^{-1} en fonction de la taille des cristallites.

Cette température critique peut être retrouvée en considérant l'évolution de la proportion de la phase monoclinique dans nos films. Une estimation du pourcentage volumique des phases quadratique et monoclinique, basée sur les spectres Raman, a déjà été

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

reportée [25]. Ces auteurs ont trouvé une bonne corrélation avec une analyse quantitative effectuée par DRX [23]. Une courbe de calibration a été établie avec des poudres contenant des mélanges de phases quadratique et monoclinique par Kim et *al.* [25] à partir de données Raman. Après une correction de ligne de base des spectres WRS, la proportion de phase monoclinique R_m dans les films est déterminée à partir du rapport X_m des intensités relatives des bandes à 147 cm^{-1} (phase quadratique) et 178-189 cm^{-1} (phase monoclinique) donné par :

$$X_m = \frac{I_m(178\,cm^{-1}) + I_m(189\,cm^{-1})}{I_m(178\,cm^{-1}) + I_m(189\,cm^{-1}) + I_t(147\,cm^{-1})} \qquad \text{(II-4)}$$

La courbe de calibration calculée par Kim et *al.* est donnée par :

$$R_m = \left(\sqrt{0.19 - \frac{0.13}{X_m - 1{,}01}} - 0{,}56\right) \times 100 \qquad \text{(II-5)}$$

A partir de cette relation, nous présentons sur la figure II-13 l'évolution de R_m en fonction de la température de recuit et du diamètre moyen des cristallites.

A 600°C, il y a approximativement 7% de phase monoclinique pour un diamètre moyen de 8 nm. Cette proportion augmente progressivement avec la température de recuit. A 1000°C, la phase monoclinique est prépondérante (91%) pour un diamètre moyen de 27 nm (Figure II-13). La coexistence de ces deux phases sur un large intervalle de température et de taille de cristallite montre une transformation qui ne dépend pas uniquement d'un effet de taille. En effet, la présence non négligeable d'eau dans le milieu réactionnel peut selon Gupta et *al.* [26] et Stefanic et *al.* [27] être à l'origine de ce retard ; plus il y aurait d'eau dans le matériau de départ, plus longue serait la transformation. L'explication proviendrait du fait que la déstabilisation de la zircone quadratique non-dopée par traitement thermique serait due à un phénomène de déshydroxylation progressive du matériau à partir de 400°C. Or, un large excès d'eau est introduit dans la synthèse étudiée, ce qui pourrait expliquer la lente transformation de la phase quadratique en phase monoclinique. La difficulté d'estimer R_c à partir des figures II-12 et II-13 est par conséquent due à l'incertitude de la mesure couplée avec l'étalement de la transformation.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

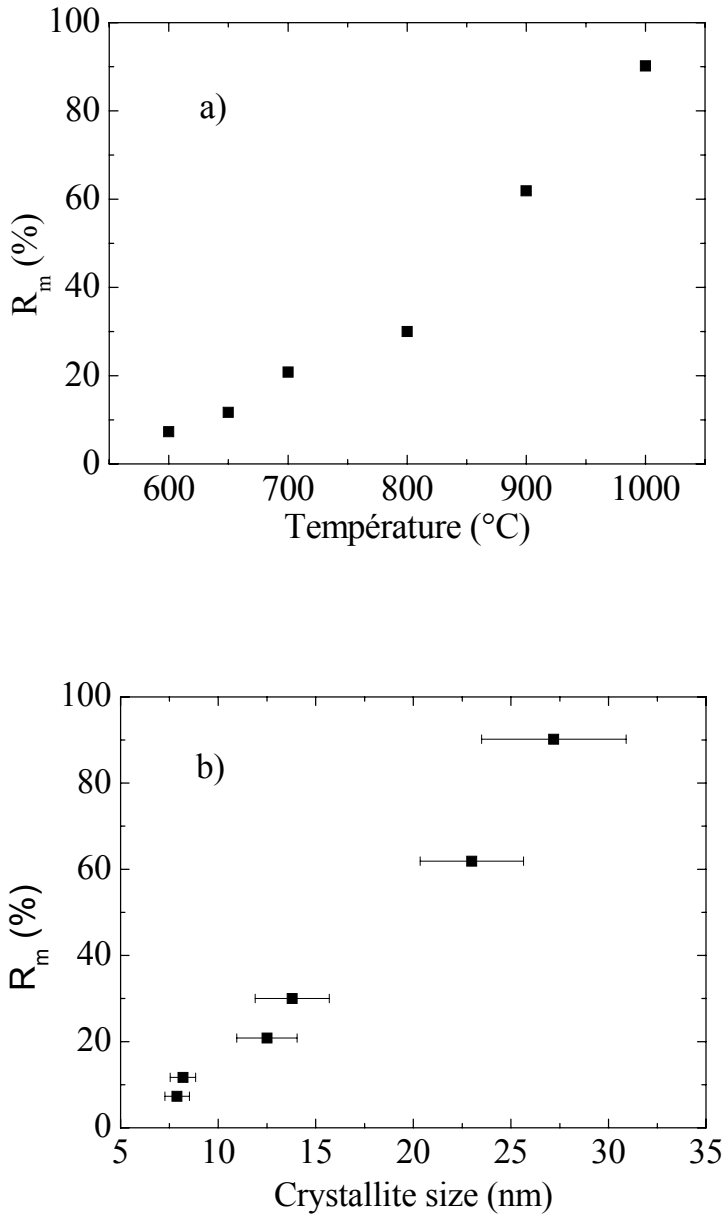


Figure II-13 : Proportion de phase monoclinique dans les films de ZrO_2 en fonction (a) de la température de recuit et (b) du diamètre moyen des cristallites.

II.2.2 Morphologie des films de ZrO_2

La morphologie et l'état de surface de nos films ont été observés à l'aide d'un Microscope à Force Atomique (AFM) Dimension 3100 - Veeco au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide de Lille. Les couches minces ont été réalisées par la technique de trempage-retrait sur des substrats de silice pure. Les guides d'onde ainsi obtenus ont été

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

traités à des températures variant entre 300°C et 1000°C. Cette technique de microscopie nous a permis d'observer l'homogénéité (absence de fissures et recouvrement du substrat), la rugosité apparente ainsi que la texture de nos films. Les images obtenues sont présentées sur la figure II-14. Ce sont des images non dérivées représentant la topographie des films de ZrO_2 par contraste de nuances de gris. C'est ainsi que l'on peut distinguer les différences de hauteur : en blanc il s'agit des points les plus hauts et en noir, des points les plus bas.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

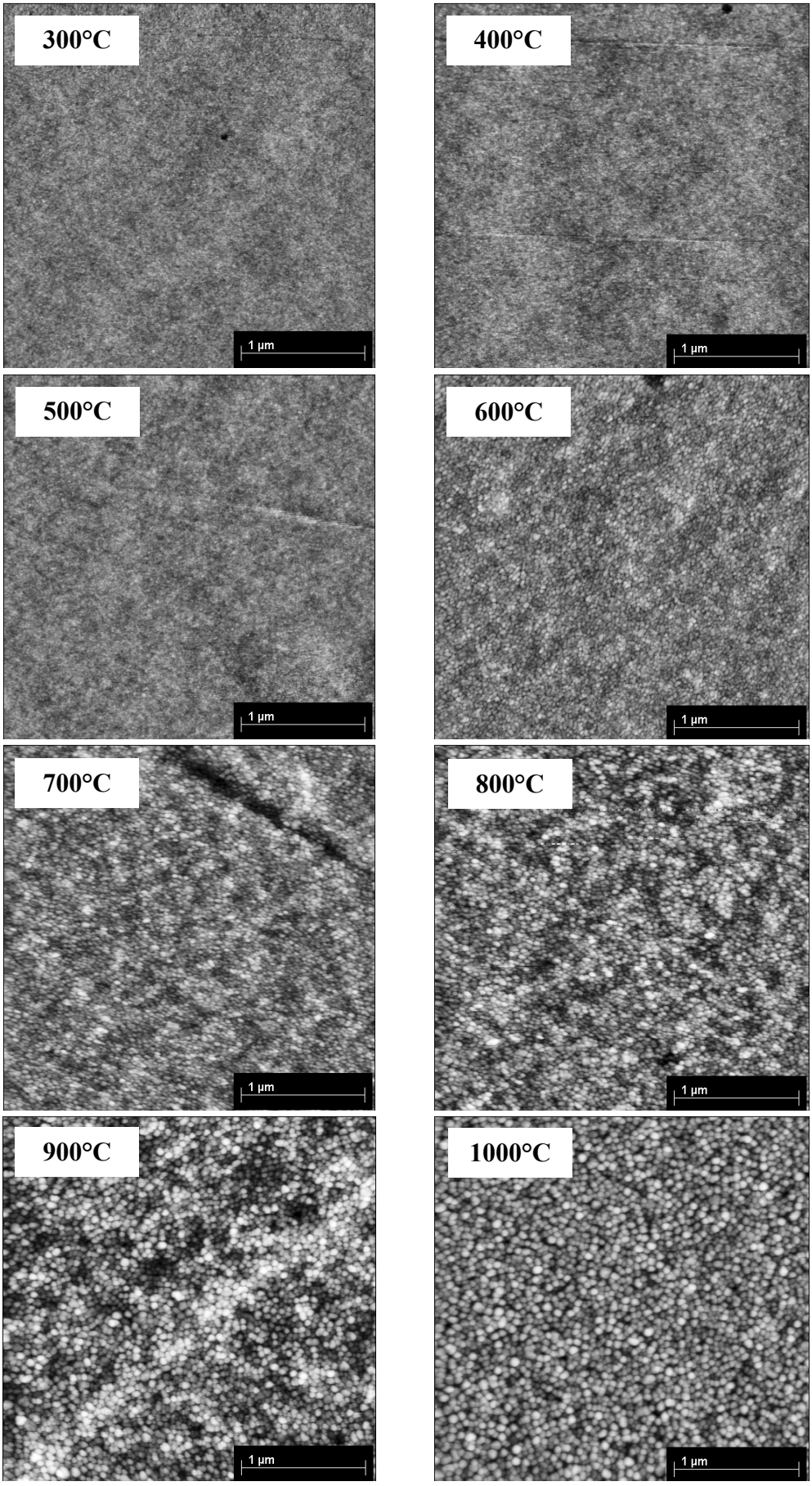


Figure II-14 : Images AFM en contraste topographique de la surface de films de ZrO_2 recuits à différentes températures entre 300°C et 1000°C.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Cette technique nous a permis de mesurer la rugosité apparente de nos films en fonction de la température de recuit (Figure II-15).

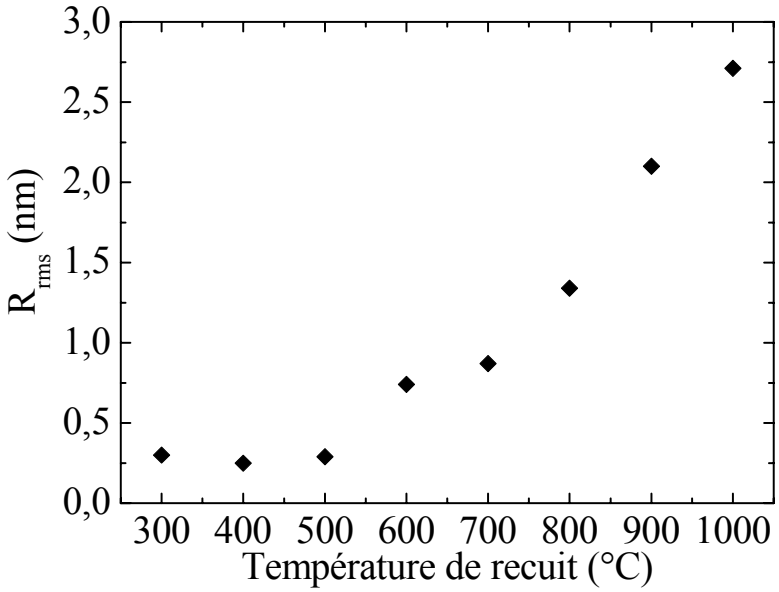


Figure II-15 : Evolution de la rugosité apparente mesurée par AFM des films de ZrO_2 en fonction de la température de recuit.

Les images confirment donc l'homogénéité de nos films de part l'absence de fissures et un bon recouvrement du substrat. La surface des films recuits entre 300°C et 500°C ne présente pas de caractéristiques particulières. Elle est lisse, ce qui est confirmé par les faibles valeurs de rugosité rms (Root-Mean-Square ou hauteur moyenne quadratique) relevées à ces températures. La rugosité la plus faible de 0,25 ± 0,01 nm est obtenue pour un recuit à 400°C présentant la phase amorphe (cf spectres Raman à la figure II-6). Les valeurs légèrement plus élevées, de 0,30 ± 0,01 nm et 0,29 ± 0,01 nm, ont été mesurées respectivement pour des températures de recuit de 300°C et 500°C. Ceci peut s'expliquer par la présence résiduelle de composés organiques à 300°C (Figure II-7) et par un début de cristallisation en phase quadratique à 500°C (Figure II-8). C'est à partir de 600°C que les films présentent une texture composée de petites billes assimilées à des cristallites de forme sphériques, montrant ainsi la cristallisation de ZrO_2. L'augmentation de la température de recuit s'accompagne alors d'une augmentation de la rugosité due à la croissance des cristallites. Ces images corroborent dans un premier temps l'hypothèse émise dans la partie II.2.1.2 concernant l'exploitation des données obtenues en Raman basse fréquence. Nous avions supposé que les cristallites étaient quasi sphériques avec l'emploi d'un facteur de forme S = 0,8, ce qui est bien le cas. De plus,

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

l'évolution du diamètre des cristallites et leur ordre de grandeur correspondent aux valeurs obtenues par traitement des spectres Raman.

Dans le cadre de la fabrication d'un guide d'onde à partir de la matrice de ZrO_2, il semble assez évident que le minimum de pertes optiques sera obtenu pour un film traité en-dessous de 450°C.

II.2.3 Propriétés optiques

II.2.3.1 Mesures de pertes optiques

Les pertes optiques ont été mesurées sur des monocouches de ZrO_2 déposées sur des wafers SiO_2/Si. La mesure a été obtenue par la technique décrite précédemment. La figure II-16 présente les images de la lumière propagée dans deux guides d'onde, l'un recuit à 300°C (a) et l'autre à 400°C (b).

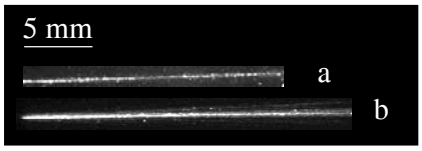


Figure II-16 : Images prises avec la caméra CCD des guides d'onde après un recuit à (a) 300°C et (b) 400°C.

Ces images ont été numérisées pour obtenir le signal sous forme d'une décroissance de la lumière en fonction de la distance parcouru dans le guide. La figure II-17 présente le signal obtenu après traitement informatique et la pente calculée pour sa décroissance. Les pertes mesurées sont donc respectivement de 0,42 ± 0,06 $dB.cm^{-1}$ et 0,29 ± 0,03 $dB.cm^{-1}$ pour les films recuits à 300°C et 400°C. Il est à noter que les deux films présentent une phase amorphe, mais comme le montrent l'ATG et la spectroscopie Raman (Figures II-5 et II-7), il subsiste des sels d'acétate de zirconium dans le film traité à 300°C. La présence de ce composé organique peut expliquer la présence de points de diffusion observés sur la figure II-16 engendrant ainsi des pertes optiques plus importantes que celles obtenues lors d'un traitement à 400°C.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

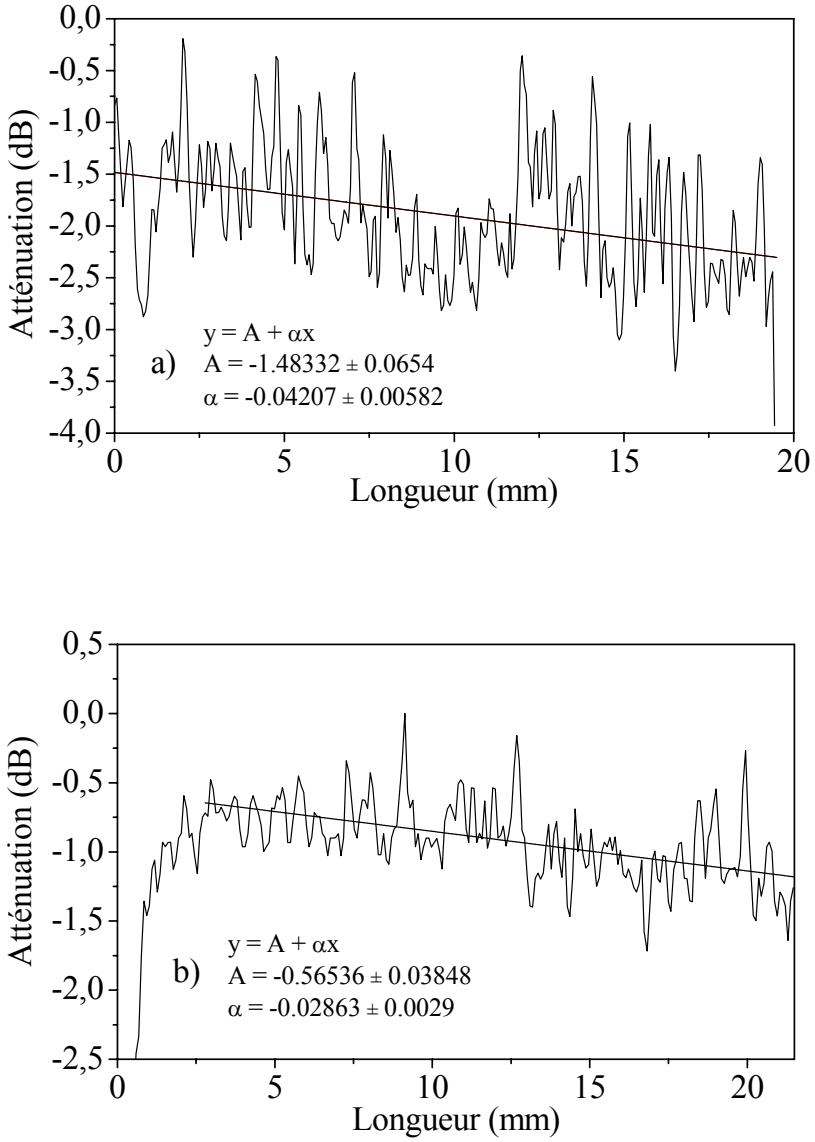


Figure II-17 : Atténuation de l'onde lumineuse dans un guide de ZrO_2 en fonction de la température de recuit (a) 300°C et (b) 400°C.

II.2.3.2 Mesures d'absorption UV-visible

La figure II-18 présente le spectre en transmission UV-visible d'un film de ZrO_2 déposé sur un substrat de silice pure. Ce film est composé de cinq couches recuites à 400°C. Il présente une bonne transparence dans le visible et le proche ultraviolet. Les paramètres optogéométriques de ce film, calculés à partir des franges d'interférences et des valeurs de transmission, sont de 1,95 pour l'indice de réfraction (à 560 nm) et de 0,5 µm pour

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

l'épaisseur. L'énergie du gap optique E_{gap} peut être déterminée à partir de la loi de Tauc [28-30] : représentée en insert à la figure II-18 :

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_{gap}) \qquad \text{(II-6)}$$

où α est le coefficient d'absorption, h la constante de Planck, ν la longueur d'onde et B une constante. L'énergie du gap E_{gap} ainsi obtenue pour ce film de ZrO_2 est de 5,1 eV, une valeur proche de celles de 5,4 eV [31] et 5,3 eV [32] reportées dans la littérature.

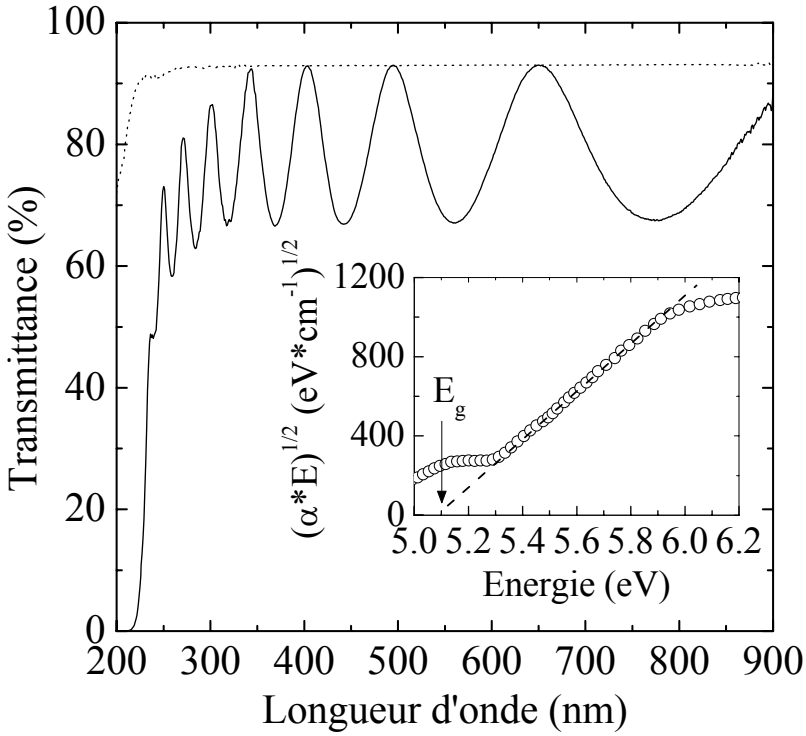


Figure II-18 : Transmission UV-visible d'un film de ZrO_2 (ligne pleine) déposé sur un substrat de silice pure (ligne pointillée), et courbe insérée montrant la détermination de l'énergie du gap optique (équation II-6).

II.2.3.3 Suivi de l'indice de réfraction en température

Dans le but de suivre l'influence du traitement thermique sur l'indice de réfraction, quatre échantillons de cinq couches ont été réalisés à différentes températures. Chaque couche d'un échantillon a été traitée à une température intermédiaire T_i pendant 30 minutes. Nous avons étudié des échantillons pour des températures T_i de 300°C, 350°C, 400°C et 450°C. Les

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

échantillons ont ensuite été recuits pendant une heure à des températures comprises entre T_i et 550°C avec un intervalle de 50°C.

L'indice de réfraction, mesuré par la technique de spectroscopie des lignes noires en mode TE, est reporté en fonction de la température de post-recuit à la figure II-19. Nous avons trouvé que l'indice de réfraction le plus élevé était obtenu pour la température de traitement T_i la plus élevée. Il est à noter également que pour une même température de recuit final, l'indice le plus élevé est obtenu pour l'échantillon directement traité à cette température. Par exemple, pour une température de 450°C, la valeur d'indice la plus haute est de 1,98 pour un film directement calciné à cette température alors que la plus basse de 1,91 est obtenue pour un film empilé à 300°C puis recuit à 350°C, 400°C et 450°C. Ce résultat peut être corrélé avec la présence de résidus organiques jusqu'à 400°C (Figure II-7). Le procédé d'empilement à faible température piège les produits organiques et induit des porosités lorsque ces derniers sont éliminés du film à plus haute température.

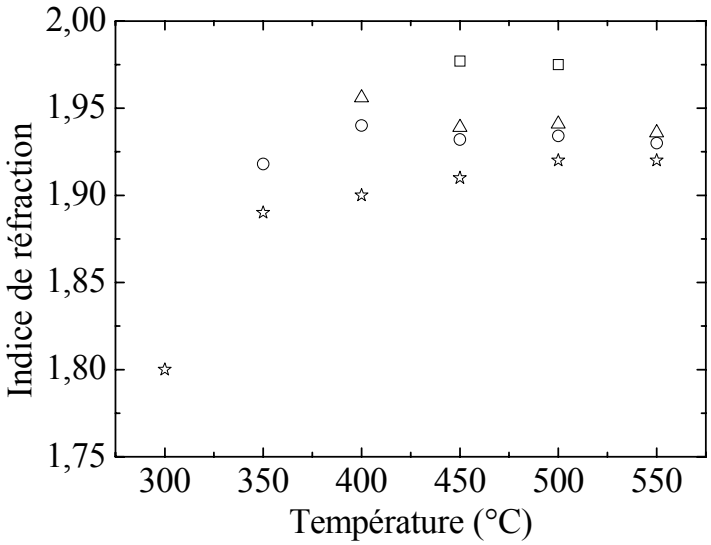


Figure II-19 : Suivi de l'indice de réfraction de films de ZrO_2 en fonction de la température de recuit initiale à 300°C (☆), 350°C (○), 400°C (△) et 450°C (□) et du recuit final.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons analysé le comportement de nos films par WRS. En effet, comme le montre la figure II-20, l'évolution de nos films en fonction de la température dépend de façon importante de la première température de calcination. Plus le film est traité haut, plus la température de cristallisation dans la phase quadratique est basse. Ainsi, le suivi de l'évolution structurale d'un film de zircone pour un recuit jusqu'à 550°C (Figure II-20), montre clairement que l'état de cristallisation dépend de la première

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

température de traitement. Les films traités dans un premier temps à 300°C (a) et 400°C (b) contiennent encore majoritairement des phases amorphes à 450°C, alors qu'un film calciné directement à cette température (c) est quant à lui fortement caractérisé par une phase quadratique. La figure II-19 met en évidence des différences d'indice de réfraction en fonction des recuits qui peuvent s'expliquer également par un état de densification de la matrice variant en fonction des traitements.

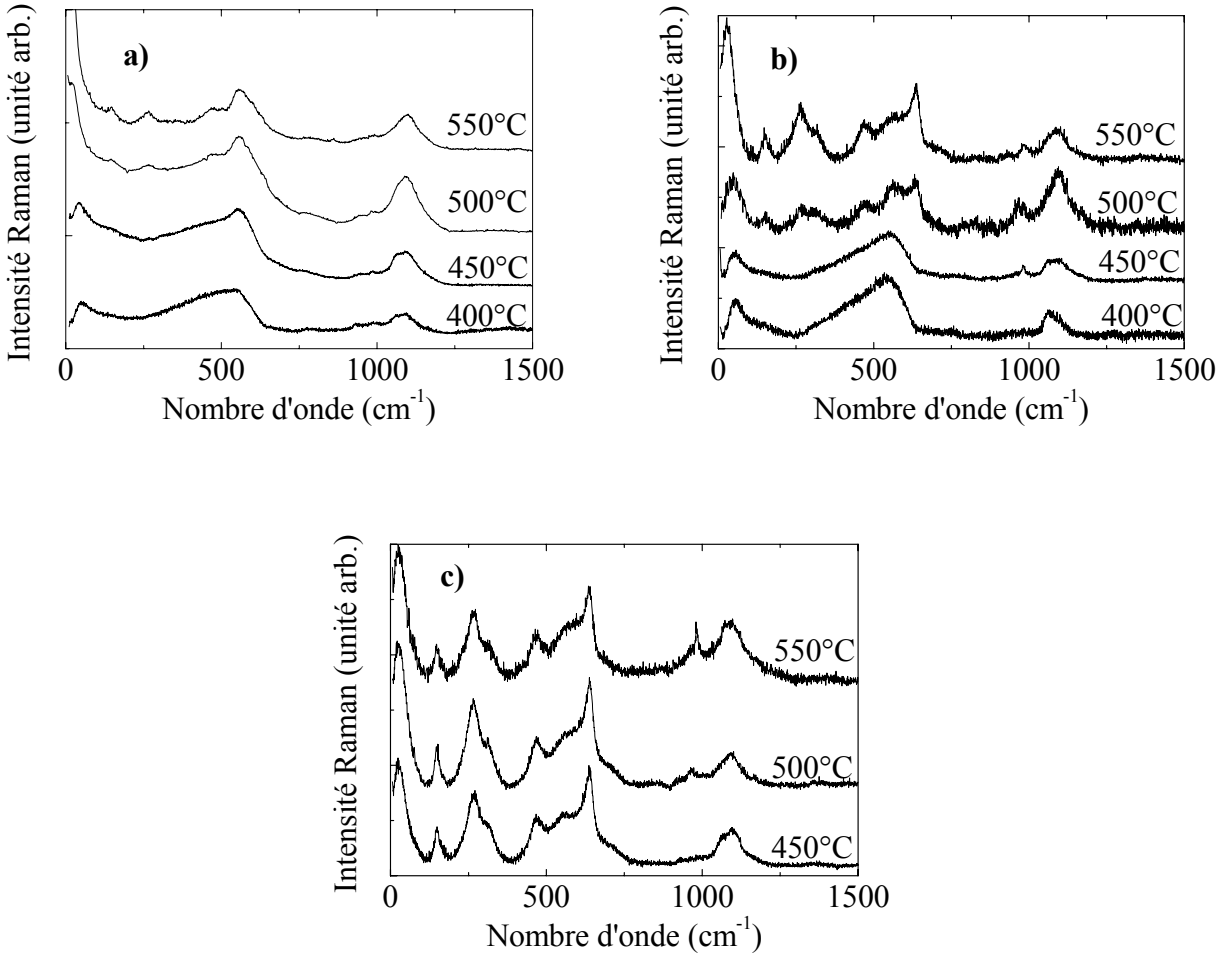


Figure II-20 : Spectres Raman de guides d'onde de ZrO_2 ayant pour première température de recuit a) 300°C, b) 400°C et c) 450°C en fonction de la température de recuit.

Si l'on s'intéresse plus précisément à la région des oxygènes non-pontants (800-1300 cm^{-1}), la figure II-21 présente pour le traitement thermique à 300°C (a) une évolution constante de la matrice vers la densification du film comme cela a déjà été montré dans le paragraphe II.2.1.1. Cette évolution est également visible sur l'indice de réfraction en constante augmentation. La figure II-21 (b) montre bien que pour une calcination à 400°C, le film est plus dense avec des défauts centrés à 1063 cm^{-1} (Q^3) pouvant expliquer un indice de

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

réfraction plus élevé à cette température : 1,96 pour le (b) contre 1,90 pour le (a). Toutefois, l'échantillon traité directement à 400°C présente une diminution de son indice de réfraction à 450°C, une des hypothèses que l'on peut avancer en fonction des données Raman, serait une relaxation de la matrice à cette température de recuit. En effet, le spectre à 450C°C (b) montre bien l'apparition d'un défaut important à 980 cm^{-1} (Q^2) synonyme d'ouverture de la matrice engendrée par les tensions imposées lors d'une calcination directement effectuée à 400°C. Il en est de même pour l'échantillon préparé à 450°C (c), son état de densification est très avancé dès cette température comme le montre son indice de réfraction.

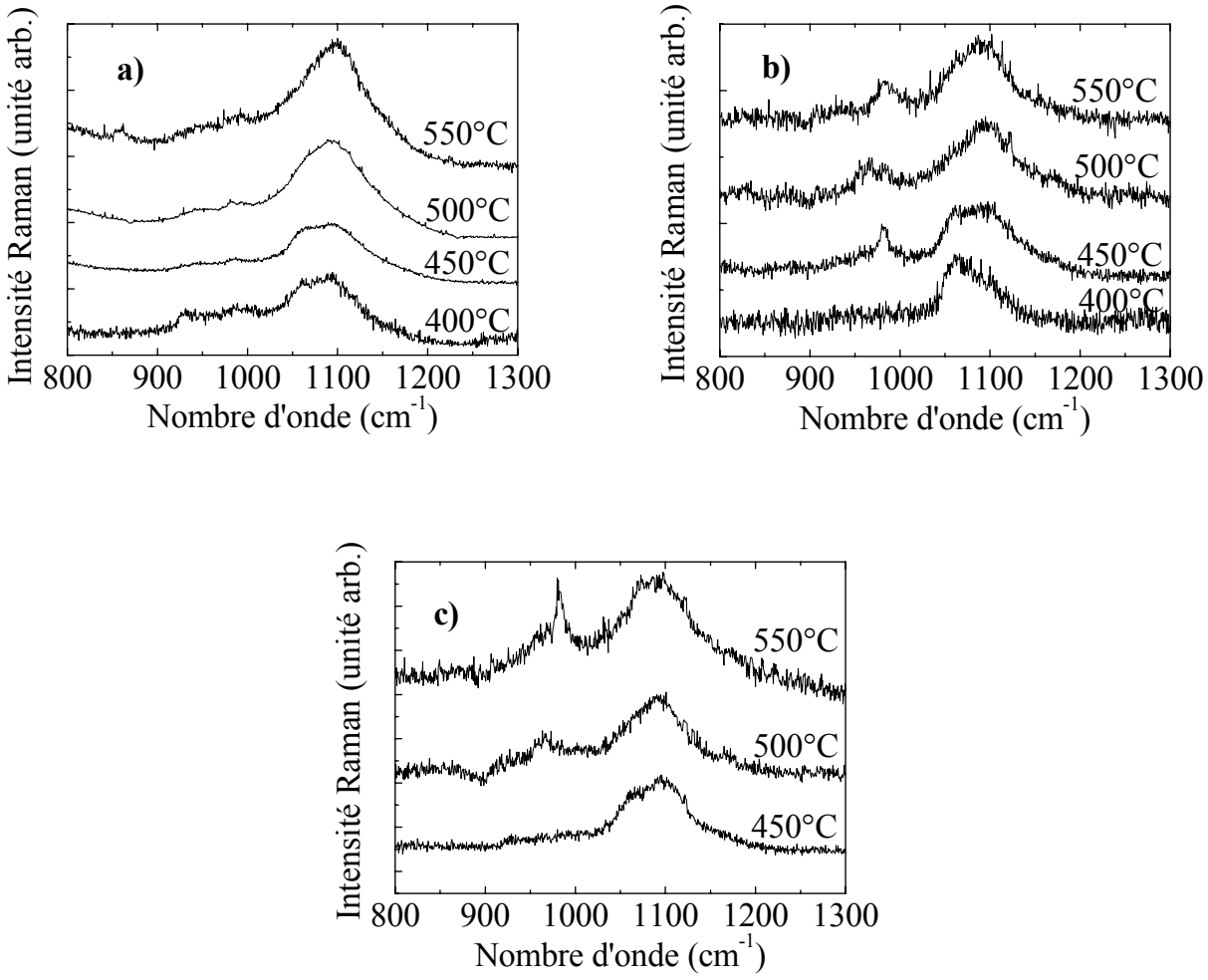


Figure II-21 : Spectres Raman de guides d'onde de ZrO_2 centrés sur la région des oxygènes non-pontants et ayant pour première température de recuit a) 300°C, b) 400°C et c) 450°C en fonction de la température de recuit.

On observe également, comme l'indiquent les spectres Raman, un phénomène de relâchement de contraintes conduisant à la création de défauts de type Q^2. Il faut souligner que l'échantillon multicouche permettant de réaliser les mesures d'indice s'est fissuré à

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

550°C. Ce phénomène est certainement du aux contraintes mécaniques s'exerçant dans le film.

II.2.4 Suivi de la stœchiométrie des films de ZrO_2 par spectrométrie RBS

Les mesures RBS ont été effectuées sur des films de trois couches de ZrO_2 déposées sur wafer SiO_2/Si et recuits à 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C et 800°C. La composition de ces films ainsi que leur densité surfacique peuvent être calculées à partir des spectres RBS en utilisant le logiciel de simulation RUMP (Rutherford Universal Manipulation Program). La figure II-22 présente les spectres expérimentaux des films recuits à 300, 400 et 800°C. Nous pouvons noter la présence d'une quantité non négligeable de Hf. L'hafnium provient du précurseur de zirconium (le n-propoxide de zirconium). En effet, la similarité chimique du zirconium et de l'hafnium, à la fois sous forme de métal et de composé, est bien plus importante que pour n'importe quel autre élément homologue du tableau périodique [33].

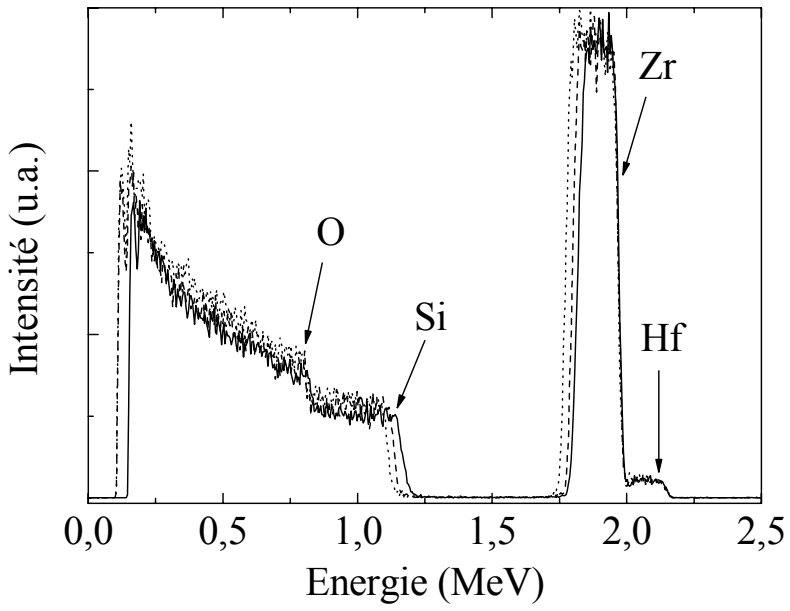


Figure II-22 : Compositions chimique et stœchiométrique obtenues par RBS sur des films de ZrO_2 recuits à 300°C (·····), 400°C (- - -) et 800°C (—).

Sachant que l'intensité des pics dépend de la stœchiométrie du film [34], les résultats obtenus pour chaque température de recuit figurent dans le tableau II-1. Les épaisseurs

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

indiquées ont été mesurées par ellipsométrie sur ces mêmes films avant qu'ils soient analysés par RBS.

Tableau II-1 : Compositions stœchiométriques, densités atomiques et épaisseurs des films de ZrO_2 obtenues à partir des spectres simulés (RBS) et de l'ellipsométrie en fonction de la température de recuit.

Température de recuit (°C)	Stoechiométrie du film	Densité surfacique ($\times 10^{18}$ at.cm^{-2})	Epaisseur du film (nm)
300	$ZrHf_{0,01}O_{2,56}$	1,95 ± 0,02	400 ± 12
400	$ZrHf_{0,01}O_{2,43}$	1,80 ± 0,02	300 ± 9
500	$ZrHf_{0,01}O_{2,21}$	1,70 ± 0,02	270 ± 8
600	$ZrHf_{0,01}O_{2,11}$	1,55 ± 0,02	260 ± 8
700	$ZrHf_{0,01}O_{2,06}$	1,60 ± 0,02	270 ± 8
800	$ZrHf_{0,01}O_{2,06}$	1,50 ± 0,02	260 ± 8

Nous pouvons donc constater pour l'échantillon traité à 300°C que la composition déduite de la simulation est $ZrHf_{0,01}O_{2,56}$. Il y a un large excès d'oxygène dans la matrice. Cela est probablement du à la présence de NBO et de résidus organiques sous forme de groupes C-O, comme nous avons pu le constater par spectroscopie Raman à la figure II-6. Les groupements NBO proviennent de la condensation partielle des liaisons Zr-O-Zr résultant d'une densification partielle du film qui reste poreux. Un départ des espèces organiques et une densification du matériau ont été observés pour des recuits plus élevés. Ces phénomènes expliquent ainsi la diminution de la stœchiométrie en oxygène de 2,56 (300°C) à 2,06 (800°C). Néanmoins, il semblerait que la condensation (densification) ait lieu à épaisseur constante à partir de 500°C, mettant ainsi en évidence un phénomène de cristallisation (Fig. II-5) à volume total constant.

Nous nous sommes alors intéressés à la porosité de nos films en fonction de la température de recuit. Les valeurs de porosité obtenues grâce à la technique RBS peuvent être comparées avec celles calculées à l'aide de l'indice de réfraction de notre film. Le calcul de la porosité à partir de la RBS s'obtient par l'équation suivante :

$$P = 1 - \frac{(\alpha \times M)/(N_A \times N \times e)}{d_d} \qquad \text{(II-7)}$$

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

où P est la porosité, α la densité surfacique, M la masse molaire du matériaux (fonction de la stœchiométrie), N_A le nombre d'atomes dans la stœchiométrie, N le nombre d'Avogadro, e l'épaisseur du film et d_d la densité de la phase dense (5,75 $g.cm^{-3}$ pour la phase quadratique).

Dans le cas de l'indice de réfraction, plusieurs équations sont envisageables mais nous ne retiendrons que celle développée par B.E. Yoldas [35] et confirmée par A. Díaz-Parralejo et *al.* [36] dans l'étude de film de ZrO_2 contenant 3% molaire de Y_2O_3, où :

$$P = 1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1} \qquad \text{(II-8)}$$

avec n l'indice de réfraction du film et n_d l'indice de réfraction de la phase dense. En prenant 2,21 comme indice de réfraction de la phase quadratique et les valeurs mesurées par ellipsométrie et par m-lines pour ces films, nous obtenons les résultats présentés au tableau II-2.

Tableau II-2 : Valeurs de la porosité d'un film de ZrO_2 en fonction de la température de recuit.

Température (°C)	Porosité par ellipsométrie (%)	Porosité par m-lines (%)	Porosité par RBS (%)
300	42 ± 3	42 ± 3	47 ± 2
400	29 ± 3	32 ± 3	33 ± 2
500	28 ± 3	30 ± 3	27 ± 2
600	27 ± 3	33 ± 3	30 ± 2
700	31 ± 3	38 ± 3	31 ± 2
800	36 ± 3	38 ± 3	33 ± 2

Les valeurs calculées dans ce tableau ne sont valables que si tous les échantillons ont suivi les mêmes traitements, en l'occurrence successivement des traitements thermiques allant de 300°C à 800°C. Tous les films utilisés pour ces mesures ayant été recuits dans ces conditions, il nous est possible de comparer les données obtenues. Ainsi, nous constatons que les valeurs de porosité sont comparables dans l'ensemble. Elles diminuent de 300°C à 500-600°C avec la diminution d'épaisseur et la densification du matériau. Toutefois, une augmentation de la porosité est également observée pour T > 600°C. Cette évolution pourrait être liée à la cristallisation de ZrO_2, entraînant la densification des grains à épaisseur constante (Tableau II-1). Dans ce cas il est possible d'imaginer que le film évolue avec un volume

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

global constant, mais que les grains en se densifiant libèrent de l'espace dans le film. Par conséquent, le film le plus dense, dans le cas d'un verre de ZrO_2, est obtenu avec un recuit directement à 400°C et une porosité de 27%.

Ces valeurs restent indicatives car l'emploi de données telles que l'indice de réfraction ou la densité d'une phase quadratique, ne permet pas de calculer précisément la porosité du film lorsqu'il est à l'état vitreux ou qu'il présente un mélange de phases.

II.3 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la synthèse d'un sol de ZrO_2 relativement stable qui nous a permis de réaliser des dépôts de couches minces présentant de très bonnes propriétés optiques dans le cadre de l'obtention de guides d'onde planaires. Nous avons ainsi obtenu un verre de zircone jusqu'à des températures de recuit de 400°C. La cristallisation dans la phase quadratique métastable apparaît dès 450°C. L'existence de cette phase est à la fois due à un effet de stabilisation énergétique et à la présence de fonctions hydroxyles apportées par la quantité importante d'eau introduite dans le sol. Le film subit ensuite une transformation en phase monoclinique sur une large gamme de température (600-1000°C). Cette transformation s'accompagne d'une croissance de nanocristallites de zircone allant de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres avec des distributions en taille relativement étroites de l'ordre de 20%. Ce chapitre nous a donc permis dans un premier temps d'étudier le comportement de notre matrice en fonction de la température de recuit, ce qui nous a amené à conclure que pour obtenir des films de ZrO_2 avec un indice de réfraction élevé (n = 1,96) et de faibles pertes optiques (0,29 $dB.cm^{-1}$), le meilleur traitement thermique à opérer correspond à un recuit à 400°C permettant de conserver le verre de zircone.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

II.4 Bibliographie

[1] R. Reisfeld, M. Gaft, T. Saridarov, G. Panczer, and M. Zelner, *Nanoparticles of cadmium sulfide with europium and terbium in zirconia films having intensified luminescence*, Mater. Lett. 45 (2000) 154.

[2] I. Mikulkas, R. Tomasiunas, J.V. Vaitkus, C. Bovier, J.G. Dumas, and J. Mugnier, *Dynamics of highly excited charge carriers in CdS nanocrystallites embedded into ZrO_2 films*, Mater. Sci. Eng., C 15 (2001) 71.

[3] A.K. Atta, *Preparation and properties of zirconia coatings from aquo-organic solutions of zirconyl chloride octahydrate*, Thin Solid Films 197 (1991) 187.

[4] R. Brenier and A. Gagnaire, *Densification and aging of ZrO2 films prepared by sol-gel*, Thin Solid Films 392 (2001) 142.

[5] C. Urlacher, C. Marco De Lucas, E. Bernstein, B. Jacquier, and J. Mugnier, *Study of erbium doped ZrO_2 waveguides elaborated by a sol-gel process*, Opt. Mater. 12 (1999) 19.

[6] W.-C. Liu, D. Wu, A.-D. Li, H.-Q. Ling, Y.-F. Tang, and N.-B. Ming, *Annealing and doping effects on structure and optical properties of sol-gel derived ZrO_2 thin films*, Appl. Surf. Sci. 191 (2002) 181.

[7] A. Balamurugan, S. Kannan, and S. Rajeswari, *Structural and electrochemical behaviour of sol-gel zirconia films on 316L stainless-steel in simulated body fluid environment*, Mater. Lett. 57 (2003) 4202.

[8] G. Ehrhart, B. Capoen, O. Robbe, Ph. Boy, S. Turrell, M. Bouazaoui, *Structural and optical properties of n-propoxide sol-gel derived ZrO_2 thin films*, Thin Solid Films 496 (2006) 227.

[9] A. Bahtat, M. Bouazaoui, M. Bahtat, C. Garapon, B. Jacquier, and J. Mugnier, *Up-conversion fluorescence spectroscopy in Er^{3+}:TiO_2 planar waveguies prepared by a sol-gel process*, J. Non-Cryst. Solids 202 (1996) 16.

[10] W-C. Liu, D. Wu, A-D. Li, H-Q. Ling, Y-F. Tang, N-B. Ming, *Annealing and doping effects on structure and optical properties of sol-gel derived ZrO_2 thin films*, Appl. Surf. Sci. 191 (2002) 181.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

[11] B.P. Straughan, W. Moore, R. McLaughlin, *Structural investigations of zirconium tetra-acetate and the group IVB tetra-acetates*, Spectrochim. Acta 42 (1986) 451.

[12] V.G. Keramidas, W.B. White, *Raman scattering study of the crystallization and phase transformations of ZrO_2*, J. Am. Ceram. Soc. 57 (1974) 22.

[13] P. McMillan, *A Raman spectroscopic study of glasses in the system CaO-MgO-SiO_2*, Am. Mineral. 69 (1984) 645.

[14] E. Duval, A. Boukenter, T. Achibat, *Vibrational dynamics and the structure of glasses*, J. Phys.: Condens. Matter. 2 (1990) 10227.

[15] J.M. Nedelec, M. Bouazaoui, S. Turrell, *Raman spectroscopic investigations of Mn^{2+} doping effects on the densification of acid-catalyzed silica xerogels*, J. Non-Cryst. Solids, 243 (1999) 209.

[16] E.M. Levine and H.F. Mc Murdie, *Phase diagrams for ceramist* (1975).

[17] A.E. Bohe, J. Andrade-Gamboa, D.M. Pasquevich, A.J. Tolley, J.L. Pelegrina, *Microstructural characterization of ZrO_2 particles prepared by reaction of gaseous $ZrCl_4$ with Fe_2O_3*, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 755.

[18] A. Feinberg, C.H. Perry, *Structural disorder and phase transitions in ZrO_2-Y_2O_3 system*, J. Phys. Chem. Solids 42 (1981) 513.

[19] E. Djurado, E. Meunier, *Synthesis of doped and undoped nanopowders of tetragonal polycrystalline zirconia (TPZ) by spray-pyrolysis*, J. Solid State Chem. 141 (1998) 191.

[20] E. Tani, M. Yoshimura, S. Somiya, *Formation of ultrafine tetragonal ZrO_2 powder under hydrothermal conditions*, J. Am. Ceram. Soc. 66 n°1 (1983) 11.

[21] E. Duval, A. Boukenter, B. Champagnon, *Vibration eigenmodes and size of microcrystallites in glass : observation by very-low-frequency Raman scattering*, Phys. Rev. Lett. 56 n°19 (1986) 2052.

[22] C. Urlacher, *Corrélations entre microstructure et propriétés de guidage optique de couches minces élaborées par le procédé sol-gel : application au ZrO_2 et au titanate de plomb*, Ph.D. Thesis, Université Claude Bernard de Lyon 1, France, 1996.

© 2007 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

[23] E. Djurado, P. Bouvier, G. Lucazeau, *Crystalline size effect on the tetragonal-monoclinic transition of undoped nanocrystalline zirconia studied by XRD and Raman spectrometry*, J. Solid State Chem. 149 (2000) 399.

[24] R.C. Garvie, *The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystalline size effect*, J. Phys. Chem. 69 (1965) 1238.

[25] B-K. Kim, J-W. Hahn, K-R. Han, *Quantitative phase analysis in tetragonal-rich tetragonal/monoclinic two phase zirconia by Raman spectroscopy*, J. Mater. Sci. Lett. 16 (1997) 669.

[26] T.K. Gupta, J.H. Bechtold, R .C. Kuznicki, L.H. Cadoff, B.R. Rossing, *Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia*, J. Mater. Sci. 12 (1977) 2421.

[27] G. Stefanic, S. Music, B. Grzeta, S. Popovic, A. Sekulic, *Influence of pH on the stability of low temperature t-ZrO_2*, J. Phys. Chem. Solids 59 n°6-7 (1998) 879.

[28] T. Asanuma, T. Matsutani, C. Liu, T. Mihara, M. Kiuchi, *Structural and optical properties of titanium dioxide films deposited by reactive magnetron sputtering in pure oxygen plasma*, J. Appl. Phys. 95 (2004) 6011.

[29] C. Corbella, M. Vives, A. Pinyol, I. Porqueras, C. Person, E. Bertran, *Influence of the porosity of RF sputtered Ta_2O_5 thin films on their optical properties for electrochromic applications*, Solid State Ionics 165 (2003) 15.

[30] F.Z. Tepehan, F.E. Ghodsi, N. Ozer, G.G. Tepehan, *Optical properties of sol-gel dip-coated Ta_2O_5 films for electrochromic applications*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 59 (1999) 265.

[31] M. Houssa, M. Tuominen, M. Naili, V. Afanas'ev, A. Stesmans, S. Haukka, M.M. Heyns, *Trap-assisted tunneling in high permittivity gate dielectric stacks*, J. Appl. Phys. 87 (2000) 8615.

[32] M-T. Wang, T-H. Wang, J. Y-M. Lee, *Electrical conduction mechanism in high-dielectric-constant ZrO_2 thin films*, Microelectron. Reliability 45 (2005) 969.

[33] X.J. Yang, A.G. Fane, C. Pin, *Separation of zirconium and hafnium using hollow fibers - Part I. Supported liquid membranes*, Chem. Eng. J. 88 (2002) 37.

[34] J.A. Leavitt, L.C. Mac Intyre Jr., M.R. Weller, in : J.H. Tesmer, C.J. Mggiore, M. Nastasi, J.C. Barbour, J.W. Mayer (Eds.), *Backscattering Spectrometry, Beam Analysis,* MRS, Pittsburgh, 1995, p. 37.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

[35] B.E. Yoldas, *Investigations of porous oxides as an antireflective coating for glass surfaces*, App. Opt. 19 (1980) 1425.

[36] A. Díaz-Parralejo, R. Caruso, A.L. Ortiz, F. Guiberteau, *Densification and porosity evaluation of ZrO_2-3 mol.% Y_2O_3 sol-gel thin films*, Thin Solid Films 458 (2004) 92.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Chapitre III : Insertion des ions de terre rare Eu^{3+} dans la matrice de ZrO_2

© 2007 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

III.1 Propriétés optiques des ions terres rares

Les ions de terres rares dérivent d'éléments ayant un numéro atomique compris entre Z=58 (La) et Z=71 (Lu). Ils peuvent être divalents ou tétravalents mais on les rencontre principalement à l'état trivalent. Les ions de terres rares trivalents adoptent une configuration électronique de la forme : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10} 4f^{N-1} 5s^2 5p^6$.

Lorsqu'il est introduit dans une matrice hôte, l'ion est soumis à l'effet d'un champ électrique produit par son environnement, appelé champ cristallin, qui modifie la structure de ses niveaux d'énergie.

La situation des ions de terres rares insérés dans un milieu hôte est très différente de celle des ions des métaux de transition qui est l'autre grande famille d'ions optiquement actifs. Pour ces derniers en effet, les électrons de valence occupent l'orbitale 3d qui est la plus externe. Ils subissent ainsi de fortes perturbations sous l'effet du champ cristallin. Dans le cas des ions terres rares, l'orbitale 4f n'est pas la plus externe : elle est masquée par les orbitales saturées $5s^2$ et $5p^6$ qui présentent des extensions radiales plus grandes. Leurs niveaux électroniques sont ainsi peu perturbés par l'environnement externe. Ce phénomène est dit de « contraction des lanthanides » [1]. Les propriétés remarquables des ions terres rares dans le domaine de l'optique sont donc liées en grande partie à leur structure électronique. Le fait que les sous-couches électroniques 5p et 5s, saturés, constituent un écran électrostatique à la sous-couche 4f comme, explique la quasi-insensibilité des niveaux d'énergie de la configuration 4f aux effets du champ cristallin. En conséquence, les transitions électroniques, 4f → 4f, se produisent entre niveaux discrets, comme dans l'ion libre (l'élargissement des niveaux par effet du champ cristallin reste faible), et les absorptions ou émissions de lumière sont quasi monochromatiques.

Ainsi, de nombreux niveaux d'énergies, se succèdent à intervalles rapprochés entre le proche infrarouge et l'ultraviolet. Dans le domaine de l'absorption, certaines terres rares trivalentes permettent l'obtention de colorations très particulières mises à profit dans l'industrie du verre et de la céramique où les terres rares entrent dans la composition des pigments (vert de praséodyme, violet au néodyme ou rose de l'erbium).

Au niveau de l'émission, de nombreuses applications se développent : écran plasma, éclairage fluorescent, radiographie médicale, amplificateur optique et cellule photovoltaïque [2-5]. Les lasers solides à base de terres rares sont également très étudiés bien souvent dans l'optique de réaliser des systèmes accordables en longueur d'onde dans le visible comme dans l'infrarouge [6,7]. Une grande variété d'émissions peut être obtenue en fonction de la nature

© 2007 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

de la terre rare mise en jeu et des positions respectives des niveaux d'énergie excités ou fondamentaux.

Les niveaux d'énergie de ces ions terres rares sont représentés par le terme $^{2S+1}L_J$, dans lequel :

- S est le spin total et peut prendre une valeur positive entière, demi-entière ou nulle.
- L est le moment orbital total (L=0,1,2,3…correspondent aux symboles S, P, D, F…).
- J est le moment total résultant de la somme vectorielle de L et de S. Il peut être entier, demi-entier ou nul.
- (2S+1) est la multiplicité de spin et (2J+1) la dégénérescence du niveau.

Le schéma des niveaux d'énergie résultants pour l'ion Eu^{3+} inséré dans une matrice hôte est reporté sur la figure III-1.

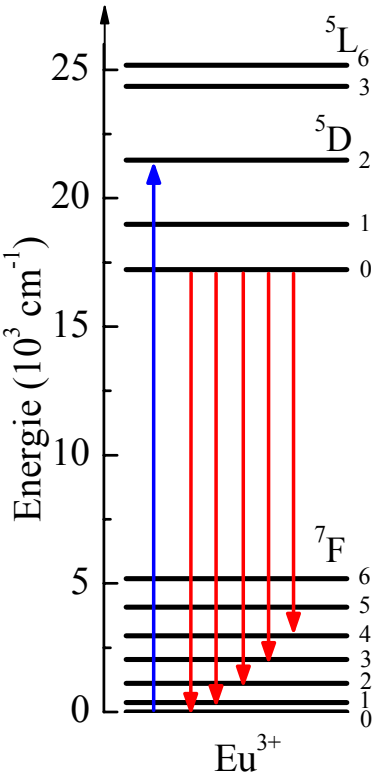


Figure III-1 : Schéma des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} inséré dans une matrice hôte [8].

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

III.2 Elaboration de films dopés Eu^{3+}

III.2.1 Etat de l'art

L'ion europium a déjà été étudié dans plusieurs matrices à base d'oxyde se présentant sous forme de couche mince, de massifs ou de poudres fabriquées par le procédé sol-gel. Les champs d'application de tels dispositifs sont bien entendu dans les communications optiques, les écrans plats, les lasers, et l'ensemble des technologies de pointe portatives.

L'ion europium a entre autre été incorporé dans $BaTiO_3$ à des concentrations variant de 1 à 10% molaire [9] ; il a ainsi été observé un phénomène d'extinction de l'émission due à la concentration, effet désigné généralement par le terme auto-extinction par concentration (self-quenching), à partir de 8%. Ce phénomène d'auto-extinction par concentration a également été mis en évidence dans TiO_2 pour une concentration en ion europium de 2% [10,11]. Dans ce dernier travail, les auteurs ont également montré l'influence du substrat sur la luminescence de cet ion. En effet, il semblerait qu'un substrat de type anode d'oxyde d'aluminium (AOA) permet une émission quatre fois supérieure à celle obtenu avec des substrats Si ou Al. Ce phénomène pourrait s'expliquer par l'action du substrat AOA comme une cavité optique résonnante. Ses propriétés émettrices font bien souvent de cet ion une sonde structurale locale. En effet, comme nous le verrons dans la suite, certaines de ses transitions électroniques sont particulièrement sensibles à la symétrie locale. Ainsi, le spectre de luminescence peut en être très affecté. Enfin, un travail récent de Z.W. Quan et *al.* [12] concernant des poudres de ZrO_2 dopées europium montre également une grande tolérance de cette matrice vis-à-vis d'un dopage élevé. Il a ainsi pu observer l'apparition nette d'agrégats par le phénomène d'auto-extinction entre des concentrations de 10% et 12%.

Dans le cadre de notre recherche bibliographique, certains auteurs font part de travaux plus orientés vers les applications dans le domaine de l'optique guidée. Les matrices envisagées sont alors du type Y_2O_3 [13], TiO_2 [14], SiO_2 [15], SiO_2-GeO_2 [16] ou ZrO_2 [15,17]. Les analyses effectuées par spectrométrie Raman guidée n'examinent que très rarement l'influence du dopant sur la structure. La luminescence guidée quant à elle rend bien mieux compte de l'influence de la matrice au travers des effets sur le spectre d'émission de la terre rare. Toutefois, ces études ne font donc que très peu ressortir l'influence de l'insertion de la terre rare sur la structure de la matrice. De plus, les pertes optiques mesurées pour ces différents échantillons restent supérieures à 1 $dB.cm^{-1}$. Beaucoup de travail reste encore à entreprendre pour une meilleure compréhension des interactions terre rare/matrice et pour l'amélioration de la qualité optique des guides élaborés.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

III.2.2 Elaboration des sols dopés

La synthèse du sol de ZrO_2 est déjà décrite au paragraphe II.1.2. Ce sol est dopé avec du nitrate d'europium (III) pentahydraté $Eu(NO_3)_3$, $5H_2O$ (Aldrich 99,9%) à différentes concentrations molaires comprises entre 0,2 et 10%. La stabilité du sol n'est pas modifiée pour les concentrations allant jusqu'à 5%, aucun précipité n'est visible avant la gélification plusieurs mois plus tard. Seul le sol dopé à 10% se transforme en un gel blanc après deux mois.

III.2.3 Elaboration des films dopés

Le sol de ZrO_2 dopé est tout d'abord filtré à 0,2 µm avant d'être déposé par la technique de trempage-retrait sur des lames de microscope (ISO 8037/1) ou des wafers SiO_2/Si selon la technique de caractérisation. Tous les dépôts ont été réalisés en salle blanche afin de minimiser les pollutions éventuelles du film par des poussières qui diminueraient ses qualités optiques. Avant d'être utilisé pour un dépôt, le substrat est nettoyé à l'aide d'un détergent (Neutracon®) et d'une brosse douce, il est rincé à l'eau osmosée puis à l'éthanol. Les films sont alors recuits sous flux d'oxygène dans un four tubulaire pendant 1h à des températures comprises entre 400°C et 550°C.

III.3 Caractérisation de l'interaction terre rare/matrice

III.3.1 Mesures optiques

L'un des principaux indicateurs de qualité pour nos guides est la mesure de pertes optiques. Nous avons déjà vu précédemment que nous obtenions de très bons guides d'onde avec la matrice de zircone non dopée (pertes optiques = 0,29 ± 0,03 $dB.cm^{-1}$). Dans cette partie nous avons mesuré les pertes d'un guide dopé à 5% en ions Eu^{3+}. De même que dans le cas d'un film non dopé, le guide d'onde a été réalisé sur un substrat de type wafer SiO_2/Si limitant ainsi la rugosité à l'interface film/substrat et offrant un indice de substrat faible (1,45 pour la silice) augmentant l'effet de confinement de la lumière. La figure III-2 présente les images prises à l'aide de la caméra CCD et montrant la propagation de la lumière dans deux guides, l'un non dopé et l'autre dopé à 5% en ions Eu^{3+}. Le traitement de l'image du film

© 2007 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

dopé présenté à la figure III-3 nous a donné une valeur des pertes optiques estimée à 0,32 ± 0,03 $dB.cm^{-1}$. Ces deux valeurs de pertes sont très proches l'une de l'autre, cela indique que la matrice de ZrO_2 est capable d'accepter de forts niveaux de dopage sans perdre ses qualités optiques de manière significative.

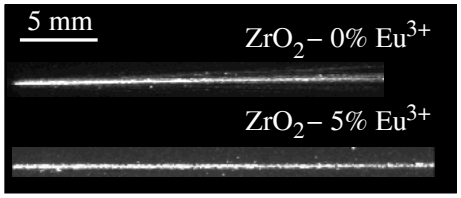


Figure III-2 : Images de la propagation de la lumière dans un guide non dopé et un guide dopé à 5% en ions Eu^{3+} après un recuit à 400°C.

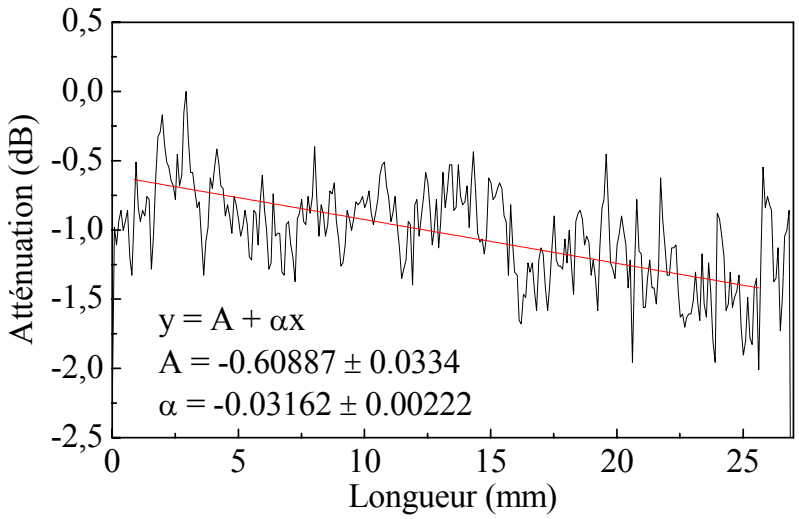


Figure III-3 : Atténuation de la propagation d'une onde lumineuse (632,8 nm) dans un guide dopé à 5% en ions Eu^{3+} et recuit à 400°C.

L'épaisseur des films de zircone dopée en europium est d'environ 0,1 µm à 400°C. Elle varie très peu avec les recuits ultérieurs. L'indice de réfraction mesuré est égal à 1,97. Cette valeur élevée de l'indice peut en partie expliquer la qualité du guide, mais il est également nécessaire de vérifier l'homogénéité des films ainsi que leur état de surface. La figure III-4 montre les images AFM de la surface du film non dopé et du film dopé 5% en europium. Les images 2D (3 × 3 µm) mettent en évidence l'absence de défauts à la surface de nos films tels que des fissures, des porosités importantes ainsi que le bon recouvrement du substrat par le film. Les images 3D (x 0,200 $\mu m.div^{-1}$ et z 8,000 $nm.div^{-1}$) permettent de mieux percevoir la

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

rugosité des dépôts. Nous avons ainsi estimé à 0,25 ± 0,01 nm et 0,39 ± 0,01 nm les rugosités R_{rms} (rugosité en hauteur moyenne quadratique), respectivement pour le film non dopé et le film dopé. Ces faibles valeurs tendent à montrer une faible diffusion à l'interface film/air et par conséquent de faibles pertes optiques.

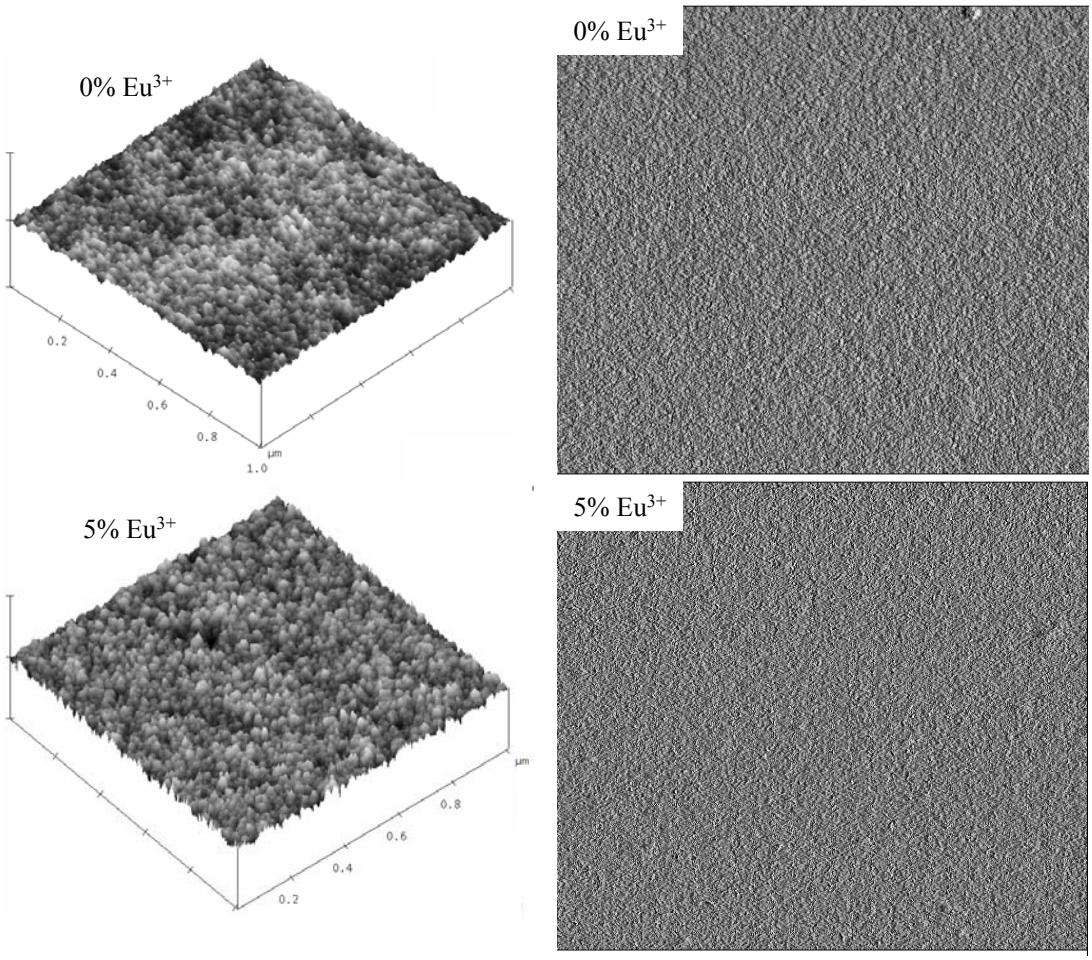


Figure III-4 : Images AFM 2D et 3D de la surface des films non dopé et dopé 5% en europium après un recuit à 400°C.

III.3.2 Caractérisation par spectroscopie Raman en configuration guidée

La figure III-5 présente les spectres Raman de guides d'onde de ZrO_2 non dopé et dopés Eu^{3+} recuits à différentes températures comprises entre 400°C et 550°C. Ces films sont composés d'une couche d'épaisseur 0,1 µm déposée sur une lame de microscope. Les spectres du film non dopé montrent la formation d'un verre à 400°C, caractérisé par l'apparition du « pic de boson » aux faibles nombres d'onde, et d'une bande de vibration large vers 500 cm^{-1} (cf II.2.1.1).

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

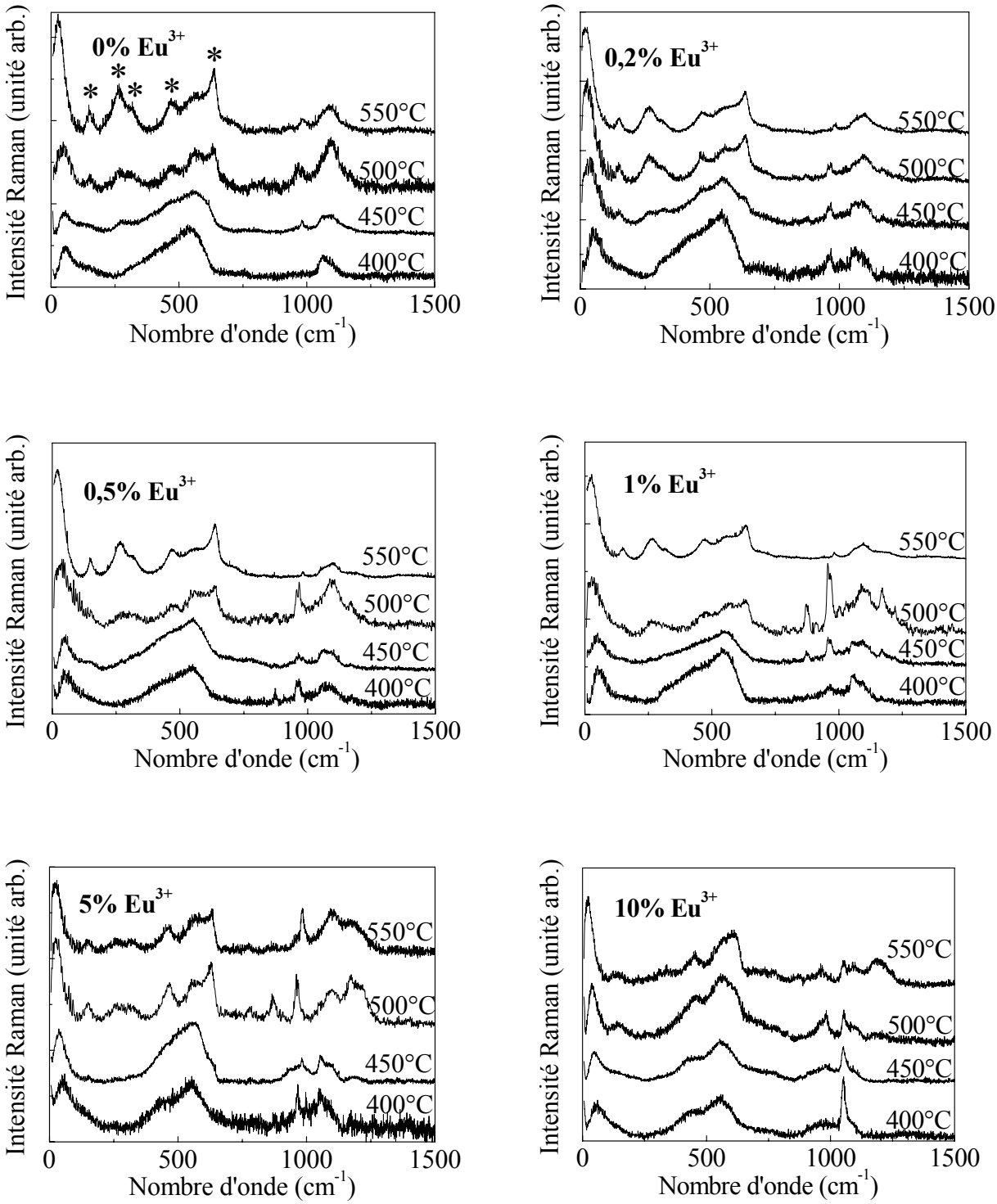


Figure III-5 : Spectres Raman en configuration guidée de films de ZrO_2 dopés de 0 à 10% en ions europium en fonction de la température de recuit entre 400°C et 550°C.

Les spectres montrent ensuite un début de cristallisation en phase quadratique à partir de 450°C avec l'apparition des bandes à 147 (B_{1g}), 272 (E_g) et 460 (B_{1g}) cm^{-1} caractéristiques de

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

cette phase (*). La transformation est bien avancée à 550°C avec les bandes supplémentaires à 314 (E_g) et 643 (E_g) cm^{-1}.

La spectroscopie Raman en configuration guidée des échantillons dopés (Figure III-5) met en évidence la formation d'une phase amorphe après un recuit à 400°C, quelque soit la concentration en ions europium. Bien que les spectres à 450°C de l'échantillon dopé par 0,2% d'europium présente un début de cristallisation en phase quadratique, cette transformation est loin d'être certaine pour les concentrations supérieures. Cependant, les échantillons dopés présentent une augmentation du nombre de bandes de vibration autour de 1000 cm^{-1}. Cette région est caractéristique des oxygènes non-pontants pour une matrice non-dopée. Deux hypothèses sont ainsi envisageables pour expliquer cette observation. D'une part, les contraintes et la charge générées par la présence de l'ion Eu^{3+} pourraient induire de nouveaux défauts dans la matrice ; d'autre part le positionnement de l'ion Eu^{3+} dans des sites bien particuliers privilégierait certains modes de vibration des liaisons métal-oxygène. Dans tous les cas, la comparaison de l'évolution des échantillons en fonction de la température de recuit semble montrer que l'introduction des ions Eu^{3+} dans la matrice de ZrO_2 ralentit le mécanisme de densification et augmente ainsi la température de cristallisation comme cela a déjà été suggéré dans la littérature [18]. La spectroscopie permet donc dans un premier temps de visualiser la cristallisation pour des températures de recuits supérieures à 500°C.

Par ailleurs, la spectroscopie Raman met en évidence les interactions entre le dopant et la matrice hôte. Ces interactions peuvent être observées pour des films recuits à 400°C, dopés 1% et de façon très nette pour un dopage élevé, en l'occurrence 10%. En effet, les contraintes induites par le dopage changent les fréquences de vibration ν Zr-O des structures en cycle et des modes de déformation ν Zr-O-Zr entre les polyèdres ZrO_4. Il y a par conséquent un déplacement respectif des bandes de 550 à 560 cm^{-1} et de 460 à 445 cm^{-1}. Ces changements peuvent être expliqués par l'augmentation de la concentration en ions europium qui amène la multiplication de larges cages contenant la terre rare dans la structure vitreuse. La taille de ces sites est due au rayon ionique de l'ion Eu^{3+} (1,09 Å) comparé à Zr^{4+} (0,86 Å) et à son fort champ de contrainte [19]. L'évolution de l'échantillon à 10% confirme que l'europium augmente la température de transformation de la phase amorphe en phase quadratique. Les bandes à 147, 272 et 460 cm^{-1} attestant du début de cristallisation n'apparaissent qu'à partir de 500°C. Ces phénomènes sont accompagnés d'importantes modifications dans la région des oxygènes non-pontants soulignant le retard de la densification.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

III.3.3 Caractérisation par spectroscopie de luminescence continue en configuration guidée

Dans cette partie, la longueur d'onde excitatrice utilisée pour ces analyses est de 465,8 nm (raie du laser Ar^+) ; elle correspond à une bande de forte absorption due à la transition $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ de l'ion Eu^{3+} [20]. La figure III-7 illustre le spectre d'excitation de l'ion europium dans un gel de ZrO_2. Le gel utilisé pour cette expérience a été élaboré à partir d'un sol dopé à 5% Eu^{3+} employé pour le dépôt des couches minces et vieilli pendant 6 mois à 50°C. Le gel permet d'obtenir un spectre beaucoup plus intense que la couche mince.

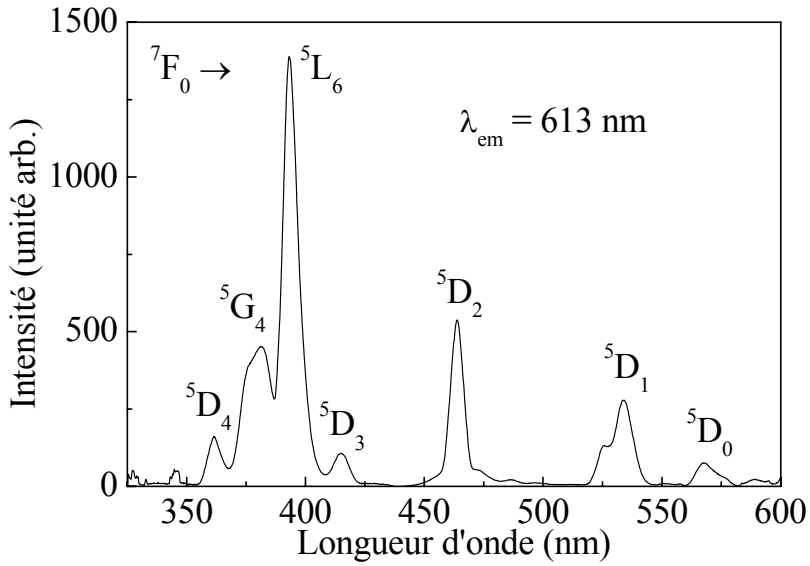


Figure III-6 : Spectre d'excitation (λ_{em} = 613 nm) de l'ion Eu^{3+} dans un gel massif de ZrO_2.

La figure III-6 présente les spectres de photoluminescence en configuration guidée des films dopés présentés dans la partie III.3.2. Ces spectres ont été normalisés par rapport à l'aire totale. Comme on peut le voir, toutes les concentrations présentent à 400°C un spectre d'émission caractéristique de l'ion Eu^{3+} dans un site de basse symétrie comme observé dans les matrices vitreuses [16]. Dans notre cas, il s'agit également de la phase amorphe comme le confirment les spectres Raman. Les bandes larges observées, typiques de l'émission de l'ion Eu^{3+} en milieu vitreux, correspondent respectivement aux transitions $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ (j = 0, 1, 2, 3, 4) à 579, 592, 614, 653 et 703 nm.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

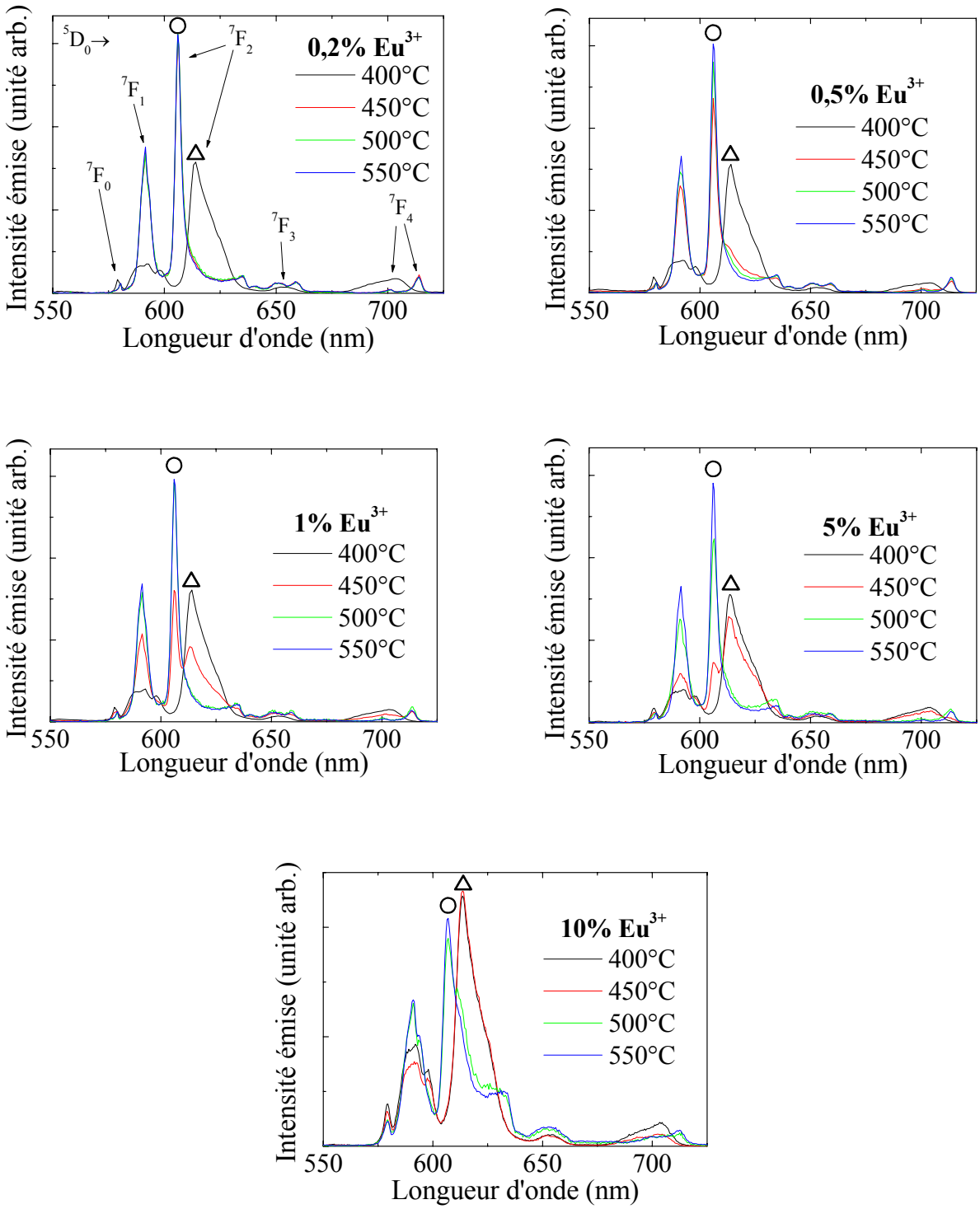


Figure III-7 : Spectres de photoluminescence guidée de film de ZrO_2 dopés de 0,2 à 10% en ions Eu^{3+} en fonction de la température de recuit (606 nm (○) : caractéristique de la phase quadratique - 614 nm (△) : caractéristique de la phase amorphe)

Toutefois, des changements apparaissent à 450°C avec l'émergence d'une nouvelle bande d'émission à 606 nm due également à la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. En effet, il est bien connu que la transition dipolaire électrique forcée $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ est particulièrement sensible à

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

l'environnement de l'ion Eu^{3+}, en terme de symétrie du site et de la force des liaisons entre l'ion de terre rare et ses proches voisins. Ce déplacement spectral de la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ provient donc de l'effet combiné des changements de symétrie du site de l'ion Eu^{3+} et de force du champ cristallin sur les transitions 4f-4f [21].

La présence d'une bande d'émission à 606 nm à partir de 450°C indique clairement un changement d'environnement qui est certainement du au début de cristallisation du matériau dans la phase quadratique. Pour les concentrations inférieures à 1%, on constate que la quasi-totalité des ions Eu^{3+} sont situés dans un environnement de haute symétrie (phase quadratique), les transitions ainsi observées sont donc $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ (j = 0, 1, 2, 3, 4) respectivement à 580, 591, 606/635, 651/659 et 701/713 nm. Nous rappelons que les spectres Raman correspondant à ces échantillons présentent des mélanges de phase amorphe et de phase quadratique. Les ions Eu^{3+} nous permettent donc de mettre en évidence le processus de nucléation de la phase quadratique de la zircone.

La présence simultanée des deux bandes d'émission à 606 et 613 nm à partir de 1% indique une diminution de la proportion d'ions Eu^{3+} dans des sites de haute symétrie. Cet ion peut donc être utilisé comme une sonde locale de symétrie grâce à la position en longueur d'onde de la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ dans le spectre d'émission. Nous pouvons aussi nous servir du rapport (R) de l'intensité des transitions dipolaires électrique ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) et magnétique ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) [22]. Ce rapport est largement employé pour sonder la symétrie de l'environnement proche de l'ion Eu^{3+}. Les valeurs présentées dans le tableau III-1 sont les rapports calculés par intégration des intensités des transitions issues des spectres de la figure III-6. Plus ce rapport est grand, plus basse est la symétrie locale au voisinage de l'ion de terre rare. Le paramètre R renseigne donc sur le degré de distorsion du site de l'ion Eu^{3+}.

Tableau III-1 : Valeurs de R obtenues à partir des spectres de photoluminescence pour différentes concentrations en ions Eu^{3+} à différentes températures de recuit.

Concentration en ion Eu^{3+} (%)	**$R_{400°C}$**	**$R_{450°C}$**	**$R_{500°C}$**	**$R_{550°C}$**
0,2	4,0	1,9	1,9	1,8
0,5	3,4	1,9	1,8	1,8
1	3,5	2,2	1,8	1,7
5	3,5	3,2	1,8	1,7
10	2,4	2,9	2,2	2,1

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

H. You et *al.* [23] ont étudié la matrice SiO_2-TiO_2 dopée par des ions europium. Ils ont suggéré qu'il existait une relation entre les valeurs du rapport R et les mesures de durée de vie de l'émission de l'ion Eu^{3+} d'une part, et d'autre part l'augmentation du degré de covalence de l'ion Eu^{3+} se traduisant par la formation de liaisons du type Eu^{3+}-O^{2-}-Ti^{4+}. Or la formation de telles liaisons amènerait à la réduction du nombre d'agrégats d'ions Eu^{3+}. Ainsi, la diminution du nombre d'agrégat serait à la fois mise en évidence par l'augmentation de la durée de vie radiative et par l'augmentation du rapport R. En prenant en compte ces considérations, nous pouvons regarder dans un premier temps l'évolution de R en fonction de la concentration en europium. A 400°C, sachant que l'ensemble des spectres sont caractéristiques d'une phase amorphe, la légère diminution de R (de 4 à 3,5) avec la concentration, jusqu'à 5%, indiquerait par conséquent une tendance à la formation d'agrégats. Mais c'est à 10% que ce phénomène serait le plus net avec un R de 2,38.

Il est à noter que d'autres auteurs observent ce phénomène d'agrégation en mettant en évidence la saturation de l'émission de l'ion de terre rare avec l'augmentation de sa concentration dans la matrice. Dans ce cas les valeurs diffèrent en fonction de la nature de la matrice et peuvent aller de 2 à 8% [9-11]. Nous pouvons donc penser qu'à une concentration de 10% en ions europium, il y a formation d'agrégats dans la matrice de ZrO_2. Ceci pourrait ainsi expliquer l'apparition d'un type de défaut très marqué dans le spectre Raman correspondant à 1050 cm^{-1} (Figure III-5) alors que toutes les autres concentrations ne présentent que des défauts dont la structure se rapproche d'un échantillon non dopé. Néanmoins, ce raisonnement doit être considéré avec précaution, c'est pourquoi nous avons choisi dans la suite de ce travail de nous intéresser à la mesure des durées de vie de fluorescence des échantillons dopés entre 0,5% et 10%.

En ce qui concerne les recuits à 450°C, on peut remarquer une croissance des valeurs du rapport R avec la concentration. Plus la valeur de R est élevée, plus basse est la symétrie. Dans ce cas, cette tendance pourrait être relié au ralentissement de la densification (synonyme de réarrangement du réseau et d'augmentation de la symétrie) déjà suggéré dans la partie III.3.2 se rapportant aux spectres Raman. La figure III-8 montre la superposition des spectres de photoluminescence obtenus après un recuit à 450°C pour les concentrations en ions Eu^{3+} allant de 0,2 à 10%. Nous remarquons donc qu'à cette température la proportion en site de basse symétrie (λ = 613 nm) occupée par l'ion Eu^{3+} augmente avec la concentration. Cette constatation semble aller dans le sens d'un retard des mécanismes de densification et d'une augmentation de la température de cristallisation, comme cela a déjà été constaté pour l'ion Er^{3+} dans TiO_2 [24].

© 2007 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

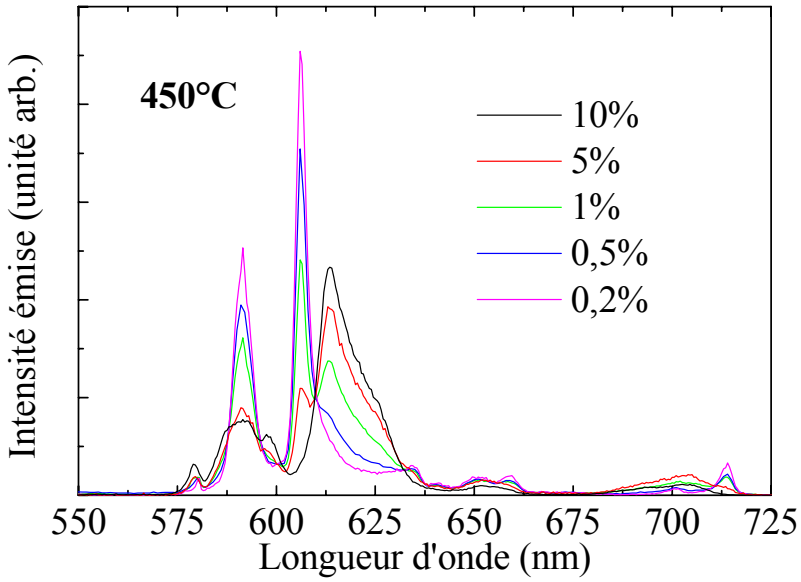


Figure III-8 : Spectre de luminescence en configuration guidée de films de ZrO_2 contenant différentes concentrations d'ions europium et recuits à 450°C.

Les recuits à 500 et 550°C confirment la diminution du rapport R avec l'augmentation de la symétrie. Tous les échantillons tendent vers une même valeur de 1,7 et un même spectre d'émission qui sont tous deux caractéristiques de la phase quadratique.

III.3.4 Mesure des durées de vie à l'aide des déclins de fluorescence

Reprenons l'hypothèse sur l'explication de l'évolution de R en fonction de la concentration en ions europium. La formation d'agrégats dans la matrice devrait se manifester lors de la mesure de la durée de vie d'émission de l'ion Eu^{3+} en fonction de sa concentration. Nous nous sommes ainsi intéressés à la transition radiative $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Les résultats obtenus pour les concentrations variant de 0,5 à 10% sont présentés dans le tableau III-2 pour une matrice de zircone recuite à 400°C.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Tableau III-2 : Durées de vie mesurées pour l'ion Eu^{3+} en fonction de sa concentration dans des films minces de zircone recuits à 400°C.

Concentration en ion Eu^{3+} (%)	0,5	1	5	10
τ (ms)	0,73 ± 0,02	0,70 ± 0,01	0,72 ± 0,01	0,66 ± 0,01

Tout d'abord, il est important de noter que les films traités à 400°C présentent un déclin de luminescence qui peut être modélisé par une fonction exponentielle jusqu'à une concentration de 10%. La figure III-9 montre bien que le traitement logarithmique du signal enregistré aboutit à une droite quelque soit la concentration de l'ion dans le verre. Ce comportement indique que les ions Eu^{3+} sont distribués de manière homogène dans la matrice hôte obtenue par voie sol-gel. En comparant les durées de vie résumées dans le tableau III-2 nous nous apercevons qu'elles sont toutes proches de 0,7 ms, montrant clairement l'absence d'agrégats pour des concentrations allant jusqu'à 10%.

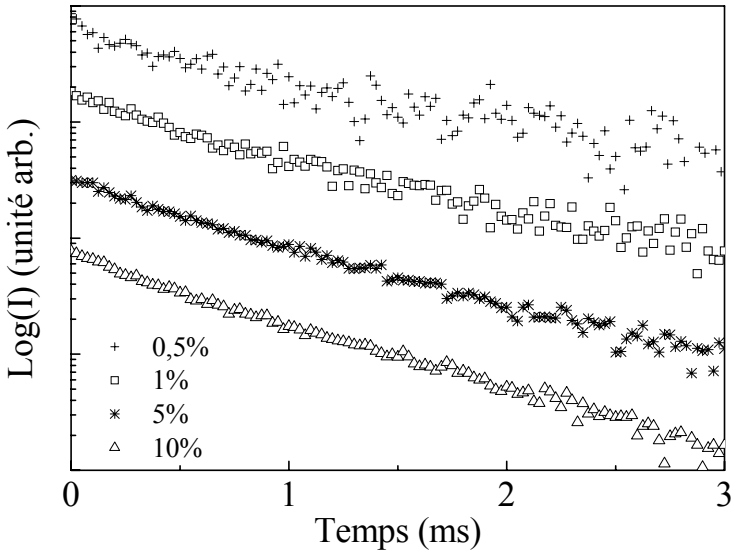


Figure III-9 : Déclins de luminescence de la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} en fonction de sa concentration pour des films de zircone recuits à 400°C.

Les études menées à l'aide des spectroscopies d'émission et Raman en configuration guidée indiquent que la matrice est amorphe pour les films recuits à 400°C. La légère diminution de R avec l'augmentation de la concentration jusqu'à 5% pourrait être interprétée comme une tendance à la formation d'agrégats d'europium. Toutefois, ce phénomène n'est

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

pas confirmé par les mesures de durée de vie présentées ci-dessus. C'est pourquoi nous pouvons suggérer que l'évolution de la valeur de R ne résulte pas d'un processus d'agrégation mais plutôt d'une légère modification de l'environnement des ions Eu^{3+}. Une étude récente reporte la capacité de la matrice de ZrO_2 à accepter un dopage élevé en ions europium sans présenter la formation d'agrégats [25], indiquant que la valeur de 10% était la concentration limite dans le cas de poudre de ZrO_2 préparées par un procédé de « spray pyrolysis ». Cette limite de 10% est également constatée dans notre étude, il est ainsi possible de doper ces films de ZrO_2 jusqu'à une telle concentration.

En ce qui concerne les films traités à plus de 400°C, les déclins de luminescence ont également été mesurés pour toutes les valeurs de concentration en ions Eu^{3+}. Ainsi, nous avons pu constater que les profils de déclin étaient non-exponentiels mais qu'ils pouvaient tout de même être modélisés par une fonction dite « exponentielle étirée » prenant la forme :

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau)^{\beta} \qquad \text{(III-1)}$$

où τ est une durée de vie moyenne et β un facteur tenant compte d'une distribution de durée de vie ($0<\beta<1$) [26].

Évidemment, pour le cas limite où $\beta \rightarrow 1$, nous retrouvons un simple déclin exponentiel avec une durée de vie caractéristique. Ce profil « exponentiel étiré » proviendrait des inhomogénéités existantes d'un site à l'autre (dues aux différences de symétrie entre la phase cristalline émergente et la phase amorphe résiduelle). Les valeurs de τ et β sont reproduites dans le tableau III-3 en fonction de la concentration et de la température de recuit. Les incertitudes sur ces valeurs sont celles obtenues à partir de l'ajustement du signal à partir du logiciel de traitement de données Origin®. Nous constatons que le paramètre β diminue pour les premières températures de recuit pour ensuite croître à 550°C. Il est à noter que la valeur de β pour le film dopé à 1% et recuit à 550°C est anormalement basse. Néanmoins, un tel comportement indique bien que lorsqu'une phase est prédominante dans l'environnement des ions Eu^{3+}, quadratique à 0,5% (550°C) ou amorphe à 10% (450°C), β tend vers 1. Par conséquent, plus la valeur de β est basse et plus la différence entre sites est importante. Dans un même temps, la durée de vie moyenne tend à augmenter avec la température de recuit vers une valeur limite de 1,7 ms, ce qui est conforme à une cristallisation de ZrO_2 dans la phase quadratique [25]. Le fait que la durée de vie soit inférieure à 1,7 ms pour les matrices les plus dopées peut attester encore une fois de l'effet retardateur de l'europium sur la cristallisation

© 2007 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

du réseau, mais également l'existence de phénomène de transfert d'énergie entre sites, se traduisant par une durée de vie plus courte.

Tableau III-3 : Durée de vie et paramètre β de la transition radiative $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} en fonction de la concentration en ions Eu^{3+} après des recuits supérieurs ou égaux à 450°C.

Température de recuit (°C)		450		500	550
λ_{em} (nm)		613	606	606	606
0.5% Eu^{3+}	β	-	0.55 ± 0.06	0.621 ± 0.007	0.78 ± 0.04
	τ (ms)	-	1.48 ± 0.15	1.78 ± 0.06	1.72 ± 0.05
1% Eu^{3+}	β	0.78 ± 0.02	0.66 ± 0.05	0.619 ± 0.008	0.72 ± 0.02
	τ (ms)	0.79 ± 0.03	1.23 ± 0.07	1.38 ± 0.04	1.71 ± 0.04
5% Eu^{3+}	β	0.82 ± 0.02	0.74 ± 0.02	0.733 ± 0.004	0.831 ± 0.004
	τ (ms)	0.80 ± 0.01	0.95 ± 0.04	1.38 ± 0.01	1.71 ± 0.01
10% Eu^{3+}	β	0.847 ± 0.006	-	0.727 ± 0.007	0.822 ± 0.006
	τ (ms)	0.720 ± 0.004	-	1.27 ± 0.01	1.30 ± 0.01

III.4 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de montrer que le dopage du sol de ZrO_2 par l'ion europium n'a pas d'influence sur la stabilité du sol non dopé. Nous avons donc réussi à déposer des films guides d'onde de bonne qualité (0,32 ± 0,03 $dB.cm^{-1}$ avec 5% d'ions Eu^{3+}). Nous avons également montré que la température de transformation de la phase amorphe en phase quadratique métastable dépend de la concentration en ions europium dans la matrice ; elle s'étale ainsi de 400°C à 500°C. Nous avons pu observer la présence d'une phase amorphe jusqu'à 450°C pour un échantillon dopé à 10%. La spectroscopie Raman en configuration guidée nous a apporté des informations concernant l'interaction entre les ions europium et la matrice. Nous avons montré que l'incorporation d'une grande quantité d'ions Eu^{3+} pouvait engendrer des contraintes importantes dans le réseau, se traduisant par la modification des vibrations propres au réseau et la création de défauts liés aux oxygènes non-pontants. Toutefois, cette technique spectroscopique présente des limites concernant sa sensibilité à la détection de phases cristallines. La photoluminescence de l'ion europium a été, par conséquent, employée pour mieux mesurer l'avancement de la cristallisation dans les différents échantillons. Les intensités émises et les durées de vie mesurées pour différentes

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

concentrations, ont montré dans un premier temps la capacité des films de ZrO_2 à accepter des taux de dopage élevés, jusqu'à 10%, sans présenter d'agrégats. Ces deux techniques spectroscopiques ont également permis de mettre en évidence les effets retardateurs de cette terre rare sur les mécanismes de densification et de cristallisation.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

III.5 Bibliographie

[1] M. Born, E. Wolf, *Principles of optics*, Pergamon, New-York (1970).

[2] B-C. Hong, K. Kawano, *Luminescence studies of the rare earth ions-doped CaF_2 and MgF_2 films for wavelength conversion*, J. Alloys Compd. 408-412 (2006) 838.

[3] P.Y. Jia, J. Lin, X.M. Han, M. Yu, *Pechini sol-gel deposition and luminescence properties of $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ln^{3+}$ ($Ln^{3+} = Eu^{3+}$, Ce^{3+}, Tb^{3+}; $0<x<5$) thin films*, Thin Solid Films 483 (2005) 122.

[4] B. Moine, G. Bizarri, *Why the quest of new rare earth doped phosphors deserves to go on*, Opt. Mater. 28 (2006) 58.

[5] S. Tanabe, *Optical properties and local structure of rare-earth-doped amplifier for broadband telecommunication*, J. Alloys Compd. 408-412 (2005) 675.

[6] M. Henke, J. Persson, S. Kück, *Preparation and spectroscopy of Yb^{2+}-doped $Y_3Al_5O_{12}$, $YAlO_3$ and $LiBaF_3$*, J. Lumin. 87-89 (2000) 1049.

[7] J.L. Doualan, S. Girard, H. Haquin, J.L. Adam, J. Montagne, *Spectroscopic properties and laser emission of Tm doped ZBLAN glass at 1.8 µm*, Opt. Mater. 24 (2003) 563.

[8] X.Y. Chen, G.K. Liu, *The standard and anomalous crystal-field spectra of Eu^{3+}*, Solid State Chem. 178 (2005) 419.

[9] J. Li, M. Kuwabara, *Preparation and luminescent properties of Eu-doped $BaTiO_3$ thin films by sol-gel process*, Sci. Technol. Adv. Mater. 4 (2003) 143.

[10] Q.G. Zeng, Z.J. Ding, Z.M. Zhang, *Synthesis, structure and optical properties of Eu^{3+}/TiO_2 nanocrystals at room temperature*, J. Lumin. 118 (2006) 301.

[11] A. Peng, E. Xie, C. Jia, R. Jiang, H. Lin, *Photoluminescence properties of $TiO_2:Eu^{3+}$ thin films deposited on different substrates*, Mater. Lett. 59 (2005) 3866.

[12] Z.W. Quan, L.S. Wang, J. Lin, *Synthesis and characterization of spherical $ZrO_2:Eu^{3+}$ phosphors by spray pyrolisis process*, Mater. Res. Bull. 40 (2005) 810.

[13] H. Guo, W. Zhang, L. Lou, A. Brioude, J. Mugnier, *Structure and optical properties of rare earth doped Y_2O_3 waveguide films derived by sol-gel process*, Thin Solid Films 458 (2004) 274.

© 2007 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

[14] E.J. Nassar, R.R. Gonçalves, M. Ferrari, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, *Titania-based organic-inorganic hybrid planar waveguides*, J. Alloys Compd. 344 (2002) 221.

[15] R. Reisfeld, M. Zelner, A. Patra, *Fluorescence study of zirconia films doped by Eu^{3+}, Tb^{3+} and Sm^{3+} and their comparison with silica films*, J. Alloys Compd. 300-301 (2000) 147.

[16] C. Bernard, S. Chaussedent, A. Monteil, N. Balu, J. Obriot, C. Duverger, M. Ferrari, M. Bouazaoui, C. Kinowski, S. Turrell, *Application of molecular dynamics techniques and luminescent probes to the study of glass structure : the SiO_2-GeO_2 case*, J. Non-Cryst. Solids 284 (2001) 68.

[17] C. Urlacher, C. Marco de Lucas, E. Bernstein, B. Jacquier, J. Mugnier, *Study of erbium doped ZrO_2 waveguides elaborated by a sol-gel process*, Opt. Mater. 12 (1999) 19.

[18] A. Bouajaj, M. Ferrari, M. Montagna, *Crystallisation of silica xerogels : a study by Raman and fluorescence spectroscopy*, J. Sol-Gel Sci. Technol. 8 (1997) 391.

[19] Z.N. Utegulov, M.A. Eastman, S. Prabakar, K.T. Mueller, A.Y. Hamad, J.P. Wicksted, G.S. Dixon, *Structural characterization of Eu_2O_3-MgO-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 glasses with varying Eu_2O_3 content : Raman and NMR studies*, J. Non-Cryst. Solids 315 (2003) 43.

[20] K. Annpurna, M. Das, P. Kundu, R.N. Dwivedi, S. Buddhudu, *Spectral properties of Eu^{3+} : ZnO-B_2O_3-SiO_2 glasses*, J. Mol. Struct. 741 (2005) 53.

[21] L. Chen, Y. Liu, Y. Li, *Preparation and characterization of ZrO_2:Eu^{3+} phosphors*, J. Alloys Compd. 381 (2004) 266.

[22] A. Patra, E. Sominska, S. Ramesh, Y. Koltypin, Z. Zhong, H. Minti, R. Reisfeld, *A. Gedanken, Sonochemical preparation and characterization of Eu_2O_3 and Tb_2O_3 doped in and coated on silica and alumina nanoparticles*, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 3361.

[23] H. You, M. Nogami, *Optical properties and local structure of Eu^{3+} ions in sol-gel TiO_2-SiO_2 glasses*, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 12003.

[24] A. Bahtat, M. Bouazaoui, M. Bahtat, J. Mugnier, *Fluorescence of Er^{3+} ions in TiO_2 planar waveguides prepared by a sol-gel process*, Opt. Comm. 111 (1994) 55.

© 2007 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

[25] Z.W. Quan, L.S. Wang, J. Lin, *Synthesis and characterization of spherical ZrO_2:Eu^{3+} phophors by spray pyrolysis process*, Mater. Res. Bull. 40 (2005) 810.

[26] R. Chen, *Apparent stretched-exponential luminescence decay in crystalline solids*, J. Lumin. 102-103 (2003) 510.

© 2007 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Chapitre IV : Couches minces de ZrO_2 dopées par des nanoparticules semi-conductrices de CdS et de ZnS

© 2007 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

IV.1 Les nanoparticules semi-conductrices II-VI

Les semi-conducteurs constituent les matériaux optiques non-linéaires les plus étudiés car leur élaboration est la mieux contrôlée grâce aux avancées de la micro-électronique. Qu'il s'agisse de matériaux massifs ou d'hétérostructures, la dynamique des excitations électroniques élémentaires ainsi que l'influence de leurs interactions sur les propriétés optiques du matériau ont fait l'objet de nombreux travaux [1,2]. Les nanocristaux de semi-conducteurs dispersés dans des matrices vitreuses préparées par la méthode sol-gel méritent une attention particulière pour leurs propriétés fondamentales et pour leurs potentialités en terme d'applications.

Les semi-conducteurs sont des matériaux à structure cristalline. Il est bien connu que la cohésion des atomes au sein d'un cristal est assurée par la mise en commun des électrons de valence pour former des liaisons dites de covalence. Du fait de l'interaction des atomes, les états énergétiques des électrons d'un cristal non moléculaire se présentent en bandes d'énergies (Figure IV-1). On peut distinguer la bande de valence et la bande de conduction séparées par une bande dite « bande interdite » (où il n'y a pas d'états permis). A titre de comparaison, sont représentés sur la même figure les diagrammes d'énergie des isolants et des conducteurs.

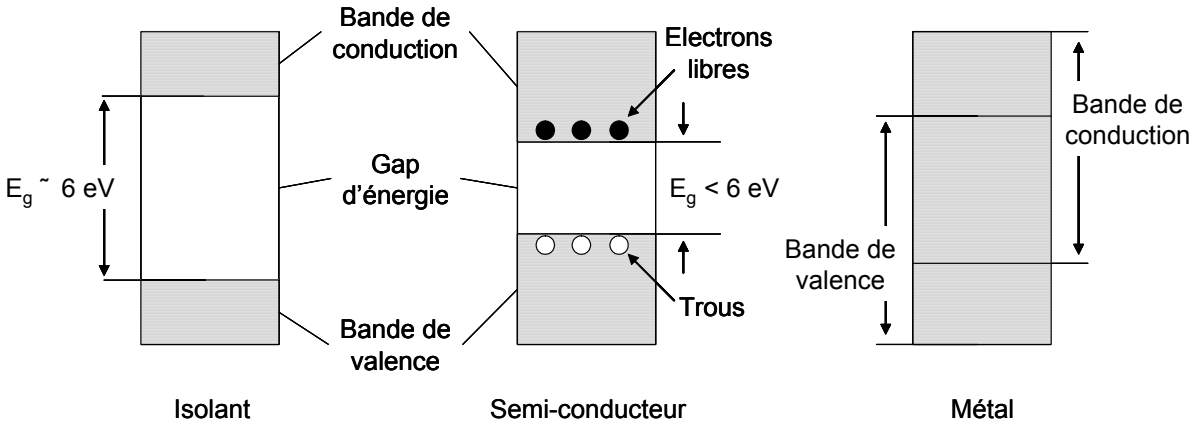


Figure IV-1 : Structure en bandes d'énergie pour un isolant, un semi-conducteur et un conducteur.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

La région du gap d'énergie ne possède pas de niveaux d'énergie pour l'atome. Elle provient de l'arrangement périodique des atomes dans le cristal. La bande de conduction peut contenir des électrons détachés pouvant se mouvoir librement dans le cristal. Les électrons de la bande de valence sont quant à eux plus liés et restent associés aux atomes du cristal. Les largeurs des différentes bandes sont déterminées par l'espace entre les atomes du réseau cristallin.

Les semi-conducteurs possèdent de multiples propriétés optiques. On remarque notamment l'absorption de la lumière. Ce phénomène dépend de la hauteur de la bande interdite « gap » ($E_{gap} = E_c - E_v$) du semi-conducteur considéré. En effet, quand on envoie un photon d'énergie hν sur un semi-conducteur, celui-ci peut être absorbé par le matériau et générer, si l'énergie du photon est suffisante ($h\nu > E_{gap} = E_c - E_v$), un électron dans la bande de conduction. C'est le phénomène de photo-génération de paires électron-trou. Cependant, si l'énergie hν est inférieure au gap, le photon n'est pas absorbé et le semi-conducteur est alors transparent pour ces photons. Les semi-conducteurs étudiés dans ce travail sont systématiquement à gap direct (Figure IV-2).

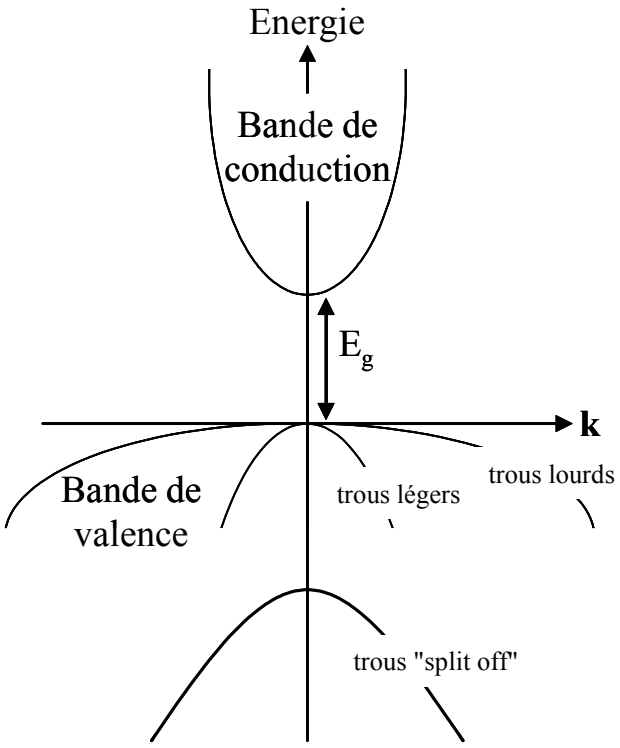


Figure IV-2 : Diagramme de bandes d'un semi-conducteur à transition directe de structure Zinc Blende autour du point Γ (centre de la première zone de Brillouin).

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Les semi-conducteurs peuvent aussi émettre de la lumière. En effet, lorsqu'un électron est dans la bande de conduction, il est dans un état excité et il tend à regagner son niveau fondamental en perdant de l'énergie. Lorsqu'il est à proximité d'un trou de la bande de valence, il se recombine avec celui-ci, soit en émettant un photon d'énergie hν proche du gap (la recombinaison est dite radiative), soit en donnant de l'énergie thermique au système (la recombinaison est dite non-radiative).

IV.2 Elaboration de films dopés CdS et ZnS

IV.2.1 Etat de l'art

De nombreuses méthodes de synthèse ont été expérimentées dans le cadre de l'élaboration de matériaux nanostructurés par des nanoparticules semi-conductrices. A. Martucci et *al*. [3-5], Y. Yang et *al*. [6] ainsi que T. Gacoin et *al*. [7-9] proposent ainsi une chimie basée sur les colloïdes obtenus par co-précipitation ou par micelle inverse. Elle consiste à insérer les nanoparticules (PbS, CdS, ZnS/CdS) dans un sol (SiO_2, TiO_2, SiO_2-ZrO_2, $BaTiO_3$) après les avoir préalablement synthétisées. Cette synthèse consiste dans un premier temps pour A. Martucci, à faire réagir l'acétate de plomb avec de la thioacétamine dans le méthanol. L'ajout d'acide acétique comme catalyseur et de 3-mercaptopropyltriméthylsilane comme tensioactif permet d'obtenir des nanoparticules semi-conductrices de type PbS tout en contrôlant leur diamètre. Cette technique permet d'obtenir de bons résultats mais présente l'inconvénient d'introduire une grande quantité supplémentaire de composés organiques dans le sol. De plus, les traitements thermiques opérés sur ces films ne dépassent pas 130°C, une température qui ne permet ni l'élimination des composés organiques ni l'obtention d'une matrice très dense. Un protocole similaire utilisé dans notre laboratoire, concerne la synthèse de CdS et de PbS au sein d'une matrice de TiO_2. Y. Yang a, quant à lui, choisi de dissoudre de l'acétate de cadmium dans de l'eau déionisée et de la thiourée dans du 2-méthoxyéthanol. Le mélange des précurseurs dans des conditions particulières permet d'obtenir les colloïdes de CdS puis de les introduire dans un sol de $BaTiO_3$. L'un des principaux inconvénients de cette méthode est l'utilisation lors de l'élaboration des films d'un solvant très toxique comme le 2-méthoxyéthanol [10]. Enfin, pour T. Gacoin, les particules de PbS peuvent être synthétisées par précipitation dans une solution d'eau ou de méthanol à partir de l'acétate ou de l'oxychlorure de plomb réagissant

© 2007 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

avec du sulfure d'hydrogène (H_2S). Dans un deuxième cas, il utilise le principe de micelle inverse consistant à obtenir une dispersion de gouttes d'eau de taille nanométrique stabilisées par un surfactant dans un solvant apolaire (heptane). Le semi-conducteur étant formé par réaction des ions Cd^{2+} avec le gaz H_2S dans les micelles, la taille des particules semi-conductrices est donc déterminée par la taille des gouttes. Après cette étape de synthèse, ces particules de PbS, CdS ou CdS/ZnS sont alors systématiquement dispersées dans une matrice sol-gel afin d'étudier leur propriétés optiques.

Une autre possibilité pour obtenir des nanoparticules semi-conductrices de type CdS et ZnS dans une matrice hôte (ZrO_2, SiO_2, Ta_2O_5) est proposée entre autre par I. Mikulskas et *al*. [11-14]. Elle consiste à introduire de l'acétate de cadmium ou de zinc dans un sol donnant après un premier traitement thermique sous O_2 des particules d'oxyde métallique dans une matrice. Ils proposent ensuite d'obtenir les nanoparticules semi-conductrices en traitant les films obtenus en température dans une atmosphère de sulfure d'hydrogène (H_2S). Les inconvénients de cette technique sont l'utilisation en température d'un gaz particulièrement toxique (H_2S) ; de plus, il existe une incertitude sur les quantités de CdS et ZnS formées. Le rendement de la synthèse dépend fortement de la porosité résiduelle du film après le premier traitement thermique, par conséquent de la capacité du gaz à atteindre les particules d'oxyde métallique.

Un dernier principe de synthèse est décrit dans la littérature par M. Zelner et *al*. et repris par d'autres auteurs [15-20]. Il consiste à introduire un précurseur métallique (acétate de cadmium, nitrate de cadmium, acétate de plomb, nitrate de zinc) et un précurseur du soufre (thiourée, thiocyanate d'ammonium) dans le sol à déposer. Les nanoparticules semi-conductrices se forment alors principalement lors du traitement thermique du film. Cette technique permet également d'obtenir des matériaux avec un dopage homogène et un bon rendement de synthèse comme nous pourrons le voir dans ce chapitre.

En effet, dans ce travail, nous avons choisi de suivre la voie consistant à insérer les précurseurs des nanoparticules directement dans le sol. Cette technique nous permet de synthétiser le semi-conducteur *in situ*. Elle nous évite également l'utilisation de réactifs considérés comme toxiques et délicats à manipuler.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

IV.2.2 Cas du CdS

IV.2.2.1 Elaboration et caractérisation des sols dopés

Comme cela a été précisé ci-dessus, nous avons utilisé le procédé de synthèse *in situ*. Nous avons donc testé différents précurseurs métalliques et composés contenant le soufre. Le but de cette démarche est d'étudier leur influence sur les nanoparticules formées. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la fabrication des solutions traitantes dopées.

IV.2.2.1.1 Elaboration des sols

Dans le cadre de l'étude d'un dopage par insertion de nanoparticules semi-conductrices de CdS, nous avons essayé trois sels de cadmium qui sont le nitrate de cadmium tétrahydraté (Fluka ≥ 99,0%), l'acétate de cadmium dihydraté (Acros Organics 98%) et le chlorure de cadmium hemi(pentahydraté) (Sigma min. 98%). Chacun de ces sels a été dissout sous agitation dans un sol de ZrO_2 à hauteur de 10 et 20% molaire. Ensuite, deux sels contenant le soufre ont été testés : la thiourée (Acros Organics ACS reagent) et le thiocyanate d'ammonium (Riedel-de Haën ACS reagent). Nous avons systématiquement respecté un rapport Cd:S = 1:2, et suivi l'évolution de nos sols dopés.

Le premier constat est la formation rapide (après quelques minutes) d'un précipité blanc dans le cas de l'utilisation de la thiourée avec tous les sels de cadmium et du thiocyanate d'ammonium avec le chlorure de cadmium hémi(pentahydraté). Ce délai ne permet pas d'envisager la réalisation de dépôts avec ces solutions traitantes.

Le second constat est la formation de ce même précipité blanc après plusieurs heures dans le cas d'un mélange de nitrate de cadmium tétrahydraté ou d'acétate de cadmium dihydraté avec le thiocyanate d'ammonium. Le délai ainsi obtenu permet aisément la réalisation de dépôts de couches minces.

IV.2.2.1.2 Caractérisation des sols en absorption UV-visible

Nous avons donc décidé d'expérimenter les sels de nitrate et d'acétate de cadmium (respectivement noté CdNO et CdAc) en présence de thiocyanate d'ammonium. Comme le montrent les figures IV-3 et IV-4, les précurseurs n'ont pas le même comportement en

© 2007 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

solution. Dans les deux cas, dès l'introduction des précurseurs de cadmium et de soufre, nous observons une légère coloration jaune. Il y a formation de nanoparticules de CdS dans le sol, toutefois les populations produites ne sont pas de même nature.

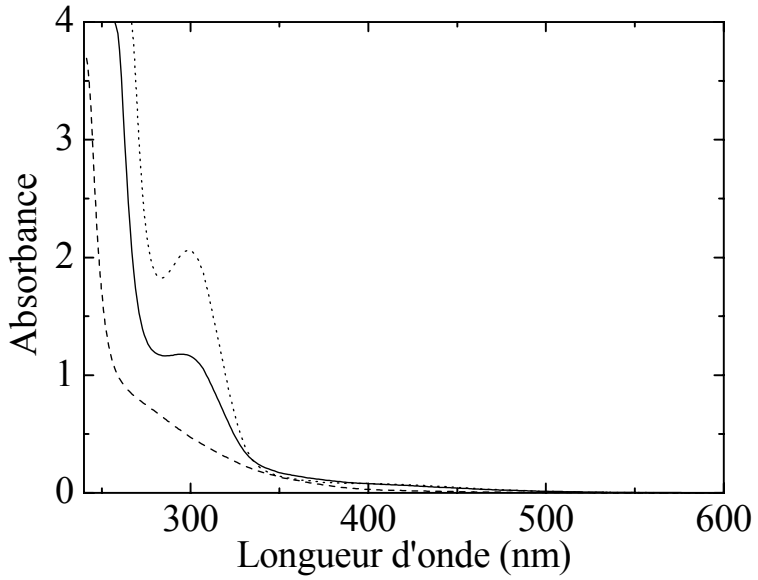


Figure IV-3 : Spectres d'absorption des sols de ZrO_2 (**--**) non dopé, (**—**) 10% CdNO et (**·····**) 20% CdNO.

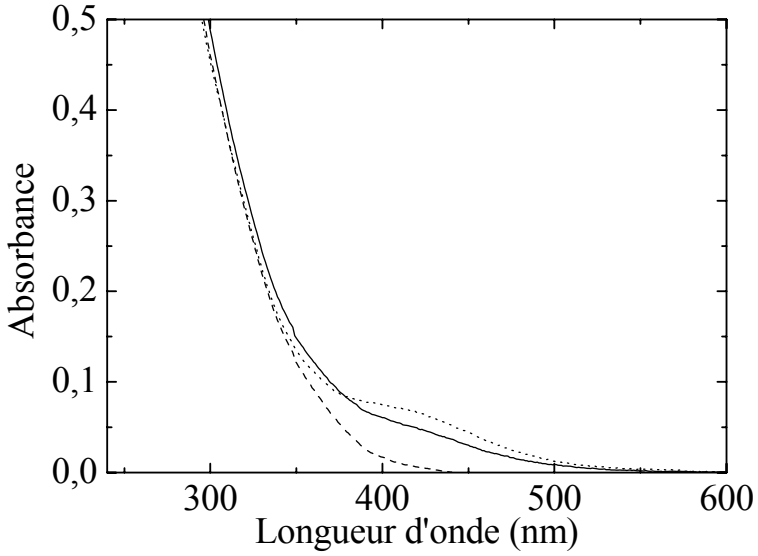


Figure IV-4 : Spectres d'absorption des sols de ZrO_2 (**--**) non dopé, (**—**) 10% CdAc et (**·····**) 20% CdAc.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

La méthode la plus simple et la plus rapide à mettre en oeuvre pour caractériser des nanoparticules de semi-conducteur est l'absorption UV visible. En effet lorsque la taille de la nanoparticule atteint une taille nanométrique, il y a un élargissement de la bande interdite. C'est l'effet quantique de taille qui peut être vu sous deux aspects différents :

- soit par la diminution du nombre d'atomes dans un semi-conducteur qui induit une discrétisation des niveaux électroniques ce qui se traduit par une augmentation de la bande interdite (Figure IV-5),

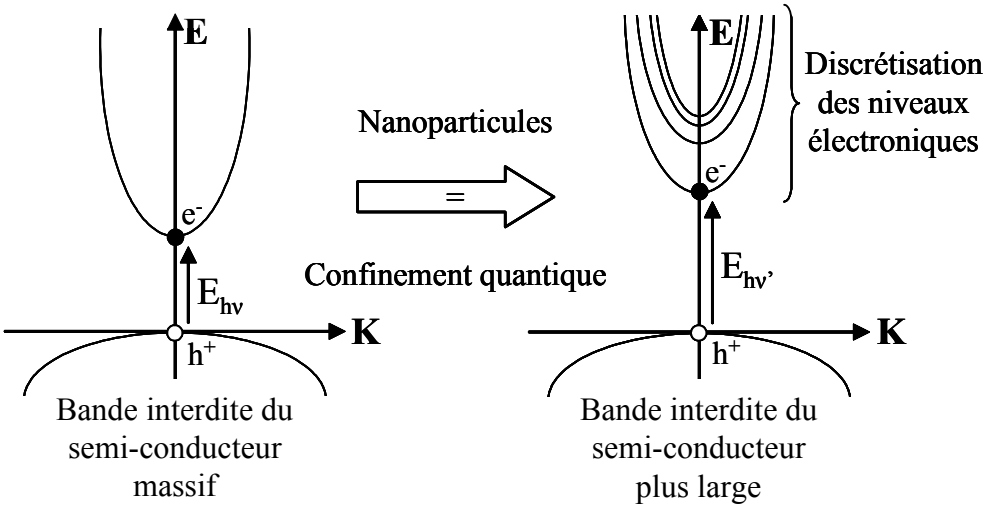


Figure IV-5 : Elargissement du gap et discrétisation des niveaux électroniques d'un semi-conducteur par effet de confinement quantique, où $\mathbf{K} = \mathbf{k_e} + \mathbf{k_h}$ [21].

- soit par un effet de confinement de l'exciton (celui-ci est une paire électron-trou en interaction électrostatique) caractérisé par un rayon électrostatique qui dépend du matériau semi-conducteur et appelé « rayon de Bohr » de l'exciton définit par [22] :

$$a_B = \frac{4\pi\hbar^2\varepsilon}{\mu e^2} \qquad \text{(IV-1)}$$

où $1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$, m_e^* et m_h^* sont, respectivement, les masses effectives de l'électron et du trou, a_B et ε sont le rayon de l'exciton et la constante diélectrique du semi-conducteur. Lorsque la taille du semi-conducteur est supérieure à celle du rayon de Bohr de l'exciton, il n'y a pas d'effet de confinement ; en revanche lorsque le rayon de Bohr de l'exciton est du même ordre que celle de la nanoparticule, voire plus grande, il y a un effet de confinement qui se traduit par une augmentation de la bande

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

interdite. Le tableau IV-1 présente les valeurs du rayon de Bohr obtenues pour le CdS et le ZnS.

Tableau IV-1 : Valeurs des rayons de Bohr excitonique pour le CdS et le ZnS [22,23].

	m_e^*	m_h^*	ε	a_B
CdS	0,185 m_e	1,10 m_e	8,58	29 Å
ZnS	0,25 m_e	0,59 m_e	8,6	26 Å

Cet effet de confinement quantique a déjà été décrit par le modèle des masses effectives [24] proche du modèle du puits de potentiel infini. L'électron et le trou sont ainsi considérés comme des particules individuelles et indépendantes. La relation entre le gap et la taille de la nanoparticule semi-conductrice est donnée par :

$$E(d) = \frac{2\hbar^2\pi^2}{d^2}\left(\frac{1}{m_e^*}+\frac{1}{m_h^*}\right) - \frac{3{,}572e^2}{\varepsilon d} - \frac{0{,}124e^4}{\hbar^2\varepsilon^2}\left(\frac{1}{m_e^*}+\frac{1}{m_h^*}\right)^{-1} \qquad \text{(IV-2)}$$

où m_e^* et m_h^* sont, respectivement, les masses effectives de l'électron et du trou, d et ε sont le diamètre et la constante diélectrique du semi-conducteur. Le premier terme est l'énergie cinétique de l'électron et du trou. Le second représente leur interaction coulombienne. Le dernier terme correspond à la corrélation entre les deux particules. Par exemple pour une cristallite de CdS de 50 Å de diamètre, ces trois termes prennent respectivement les valeurs de 0,42, 0,18 et 0,015 eV. On constate ainsi que l'énergie cinétique est dominante mais que l'interaction coulombienne ne peut être négligée. Le terme de corrélation représente environ 7% de l'énergie totale, confirmant que les deux particules peuvent être considérées comme indépendantes. L'approximation des masses effectives permet apparemment une bonne compréhension du déplacement du pic excitonique vers le bleu en absorption UV-visible.

Toutefois ce modèle de puits infini n'est pas assez précis pour les petites tailles de cristallites selon P.E. Lippens et *al*. [25]. Ils proposent alors d'utiliser un modèle développé par P. Vogl et *al*. [26] faisant intervenir un niveau d'énergie supplémentaire (ou pseudo-potentiel) s^* dans le système sp^3s^* afin d'améliorer la description du potentiel dans le cristal. Cette description leur permet de bien retracer la variation du gap avec la taille des nanocristallites.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Quelques années plus tard, Y. Nosaka [27] a proposé un modèle basé sur un puits de potentiel fini. Il s'agit d'une amélioration de celui du puits infini : on considère que la barrière de potentiel n'est plus infinie mais qu'elle est finie. En prenant par exemple le cas du CdS, le potentiel choisi est de 3,6 eV. Ceci améliore grandement ce modèle et les résultats sont en très bon accord avec l'expérience [28].

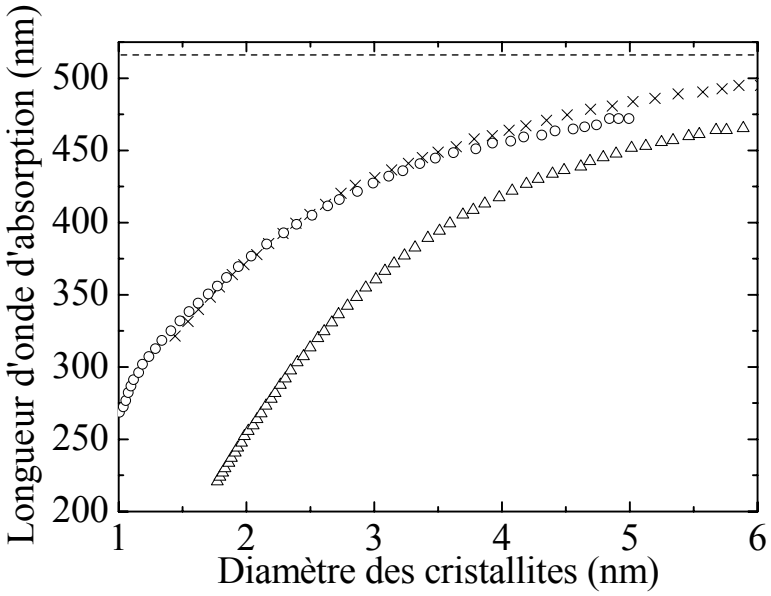


Figure IV-6 : Variation de la position du pic excitonique en fonction du diamètre des cristallites de CdS : (○) modèle de Lippens [25], (×) modèle de Nosaka [27], (△) modèle des masses effectives [24].

Les variations de la position de l'exciton en fonction du diamètre des nanoparticules sont reportées à la figure IV-6 pour les trois modèles décrits précédemment. Les modèles du puits fini et du pseudo-potentiel donnent des courbes qui se superposent. Seuls les résultats du modèle des masses effectives paraissent fort différents des deux autres.

Nous pouvons ajouter que N. Pinna a comparé, dans son travail [28], le modèle du puits fini avec ses résultats obtenus à partir de la synthèse de nanoparticules de CdS. Pour des particules sphériques, il a mesuré la position du pic excitonique par absorption UV-visible ainsi que le diamètre de ces particules par Microscopie Electronique en Transmission (MET). En reportant ses valeurs sur la courbe, il a pu montrer le bon accord entre le modèle de Y. Nosaka (très proche du modèle de P.E. Lippens) et l'expérience.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Ces modèles nous permettent donc d'estimer la taille des nanoparticules produites en solution en fonction de la position du pic excitonique (gap) dans les spectres d'absorption aux figures IV-3 et IV-4. Nous avons par conséquent trouvé une population ayant une distribution de taille relativement étroite autour d'un diamètre de 1,2 nm (λ_{gap} = 300 nm) pour le CdNO. Dans le cas du CdAc, la distribution de taille est plus large et centrée sur un diamètre de 2,8 nm (λ_{gap} = 425 nm). Cet écart important de taille met en évidence une différence de réactivité des précurseurs en solution. Toutefois, le diamètre de ces particules ne semble pas particulièrement influencé par la concentration du précurseur de cadmium.

IV.2.2.1.3 Caractérisation des sols en température

Afin de mieux comprendre le comportement thermique de nos films et d'optimiser le traitement à effectuer, nous avons réalisé des analyses thermo-gravimétriques sur des poudres de ZrO_2 dopées à 20% de CdS. Cette technique a été couplée à un spectromètre de masse permettant ainsi d'identifier certains composés évacués lors de la montée en température.

La figure IV-7 présente l'analyse thermo-gravimétrique des gels séchés à l'air de ZrO_2 non-dopé et dopé 20% CdAc ou CdNO. Nous constatons dans un premier temps un profil de perte de masse jusqu'à 350°C quasi identique pour les trois types de gel. Seul le spectromètre de masse nous a permis de constater à la figure IV-8 (a) et (b) la libération de composés soufrés tels que H_2S et SO_2 entre 300°C et 350°C. Ce phénomène correspond à la formation des nanoparticules semi-conductrices dans notre matériau par soufrage *in situ* du cadmium par H_2S. Si tous les atomes de cadmium réagissaient avec le soufre, nous aurions alors une stœchiométrie proche de $Zr_{0,8}O_{1,6}Cd_{0,2}S_{0,2}$ à 400°C.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

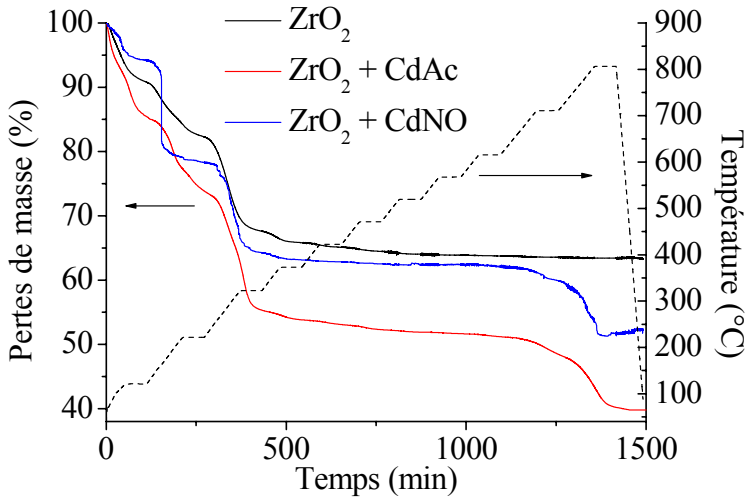


Figure IV-7 : Analyses thermo-gravimétriques de gels de ZrO_2 non-dopé et dopés 20% en CdAc ou CdNO.

La masse de l'échantillon évolue alors peu jusqu'à 600°C, mais pour des températures supérieures à cette limite nous avons constaté à nouveau une perte de masse importante (environ 12-13%) correspondant à la libération en partie de SO_2 comme le montre la figure IV-8. Toutefois la considération du seul départ de ce composé ne permet pas d'expliquer une telle perte de masse. Il est ainsi envisageable de prendre en compte également un phénomène de sublimation des nanoparticules de CdS [29]. Nous aurions ainsi les réactions suivantes :

$$CdS \xrightarrow{\text{oxygène et température}} CdO + SO_2 \text{ et/ou } CdS_{solide} \xrightarrow{\text{température}} CdS_{gazeux}$$

C'est en prenant en considération cette deuxième hypothèse qu'il est alors possible d'arriver à une perte de masse aussi importante.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

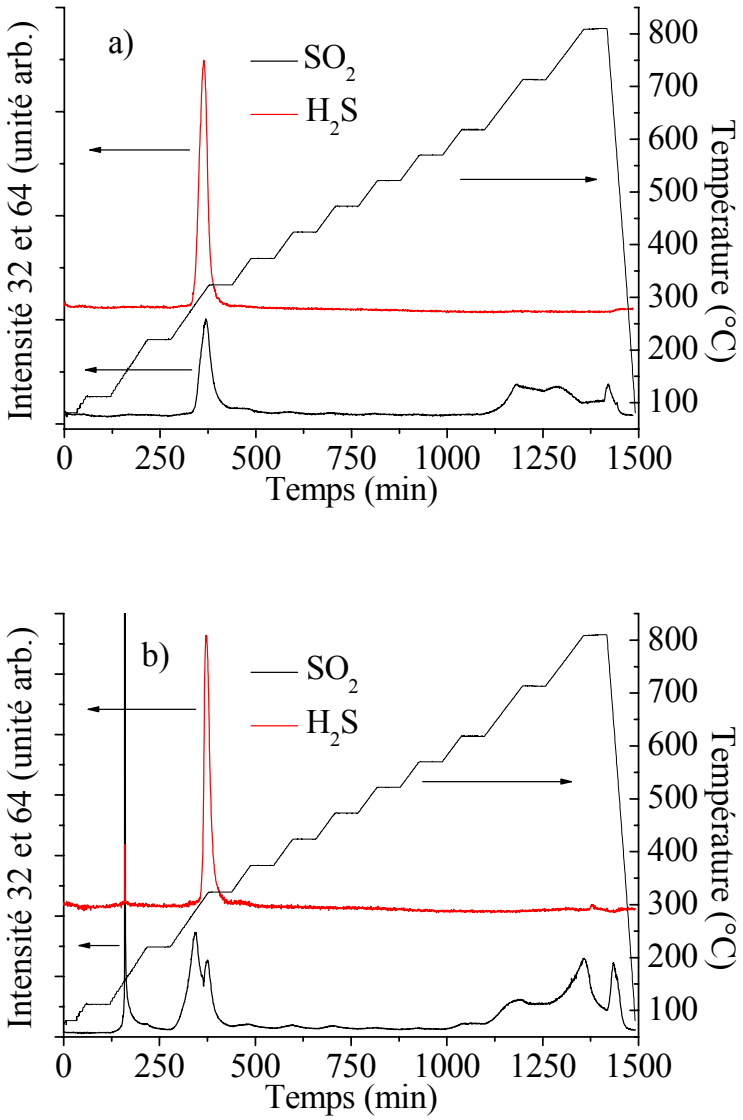


Figure IV-8 : Spectres de masses obtenus à partir des gaz libérés lors de l'analyse thermo-gravimétrique d'un gel de ZrO_2 dopé à 20% en a) CdAc ou b) CdNO.

IV.2.2.2 Elaboration et caractérisation des films dopés

IV.2.2.2.1 Dépôt et traitement thermique

Les sols dopés CdS sont ensuite filtrés à 0,2 µm avant d'être déposés par la technique de trempage-retrait sur des lames de microscope (ISO 8037/1). Tous les dépôts ont été réalisés en salle blanche afin de minimiser les pollutions éventuelles du film par des poussières qui diminueraient ses qualités optiques. Avant d'être utilisé pour un dépôt, le substrat est nettoyé

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

à l'aide d'un détergent (Neutracon®) et d'une brosse douce, puis rincé à l'eau osmosée et à l'éthanol. Les films ainsi obtenus ont été traités sous différentes conditions :

- dans un four tubulaire classique pendant 1h sous flux de O_2
- dans un four tubulaire classique pendant 1h sous flux de N_2 [30]
- dans un four à recuit rapide ou Rapide Thermal Annealing (RTA) pendant 1 min sous atmosphère N_2

Les films présentés à la figure IV-9 ont tous été traités à 400°C et montrent bien l'influence des conditions de traitement thermique. Le film traité sous O_2 est incolore, indiquant par conséquent l'absence de CdS dans la matrice de ZrO_2. L'absence d'oxygène lors de la cuisson permet donc de conserver les nanoparticules. Toutefois, en l'absence d'oxygène, la combustion des composés organiques se fait plus difficilement. C'est pour cette raison que le film obtenu à partir d'un recuit RTA apparaît légèrement brun. Ce traitement ne permet sans doute pas une bonne évacuation de l'ensemble des précurseurs. Les meilleurs résultats ont donc pu être obtenus avec un traitement dans un four tubulaire sous flux d'azote, la rampe de chauffe étant de 10°C.min^{-1}, moins importante qu'en RTA (3000°C.min^{-1}).

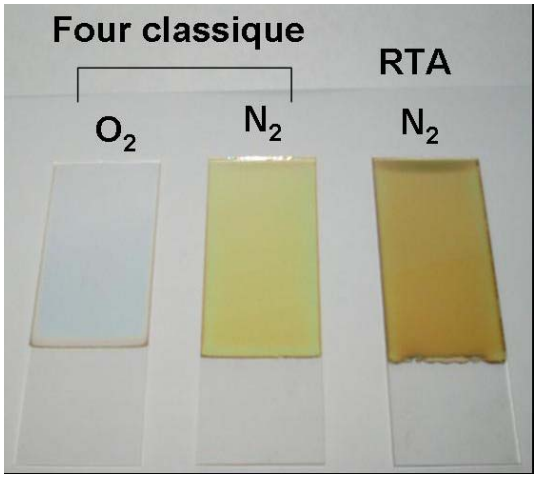


Figure IV-9 : Films de ZrO_2 dopés 20% CdS recuit dans différentes conditions.

IV.2.2.2.2 Caractérisation des films dopés

Les films caractérisés dans cette partie sont des monocouches d'une épaisseur de 0,1 µm. Les différences observées après des traitements thermiques sous oxygène ou sous azote en four tubulaire ont également été caractérisées par spectroscopie d'absorption UV-visible. Les spectres d'absorption présentés à la figure IV-10 confirment la différence de couleur des

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

films ainsi que la présence de nanoparticules de CdS pour le traitement thermique effectué sous azote. Par contre pour le traitement sous oxygène, il n'y a pas de particules de CdS. Dans le cas d'un traitement sous azote, il est à noter que l'absorption des particules de CdS dans ces films est beaucoup plus large que celle observée en solution. Cette différence est due à la formation spontanée des nanoparticules de CdS lors de la libération de H_2S présentant sans doute une large distribution de taille. Néanmoins, cette mesure ne montre pas de différence majeure entre les films dopés 20% CdAc ou CdNO. Il est tout de même possible de comparer les profils d'absorption qui diffèrent légèrement l'un de l'autre, mettant ainsi en évidence des tailles maximales de nanoparticules estimées respectivement à 5,5-6,0 nm et 4,5-5,0 nm (Figure IV-6).

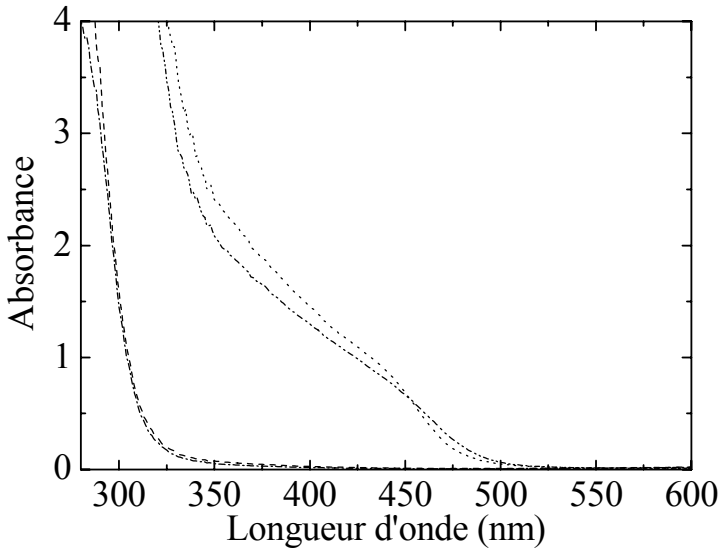


Figure IV-10 : Spectres d'absorption UV-visible de films de ZrO_2 dopés à 20% CdS traités à 400°C dans l'air avec comme précurseur (-··-) CdAc ou (--) CdNO, dans l'azote avec comme précurseur (-··) CdAc ou (·····) CdNO.

Nous avons également analysé par spectroscopie de diffusion Raman les films recuits sous azote dans un four tubulaire. Nous avons ainsi pu observer une vibration caractéristique du CdS présentée à la figure IV-11. Cette bande à 306 cm^{-1} est due à un mode de vibration phonon-LO des nanoparticules de CdS cristallisées.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

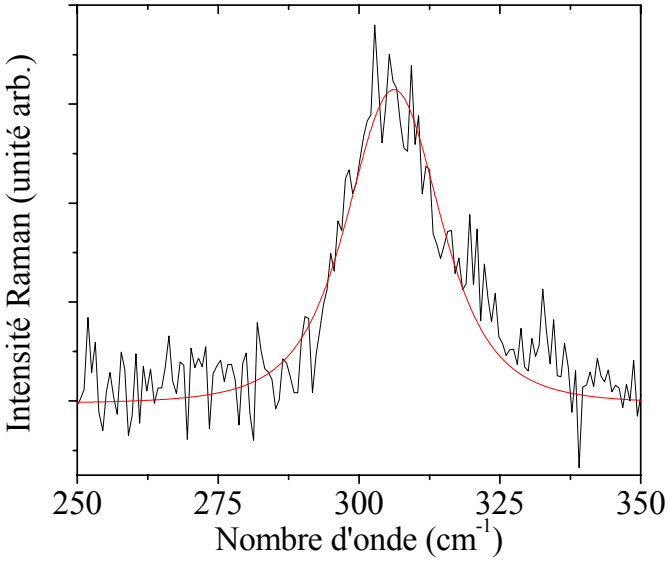


Figure IV-11 : Spectre de diffusion Raman d'un film de ZrO_2 dopé 20% CdS, la vibration phonon-LO à 306 cm^{-1} est caractéristiques du CdS.

Bien que les spectres d'absorption obtenus après un recuit à 400°C pour les précurseurs CdAc et CdNO n'indiquent pas de différence majeure dans la formation des nanoparticules en fonction du précurseur employé, le suivi de l'absorption des films dopés 20% CdAc ou CdNO en fonction de la température de recuit sous azote est quant à lui plus instructif. En effet, comme le montrent les figures IV-12 (a) et (b), il y a une diminution de l'absorption du film obtenu à partir du CdAc dès 450°C. Plus la température de recuit est élevée, plus l'absorption diminue. Ce phénomène n'est observé dans le cas du CdNO qu'à partir de 550°C. Une telle évolution peut être justifiée par la destruction des nanoparticules de CdS. Bien que ces températures soient inférieures à celles observées lors des analyses thermo-gravimétriques, ce résultat est en accord avec les mesures préalablement effectuées. Cette différence pourrait être expliquée par des différences de densification et de surfaces spécifiques entre un gel massif et un film mince.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

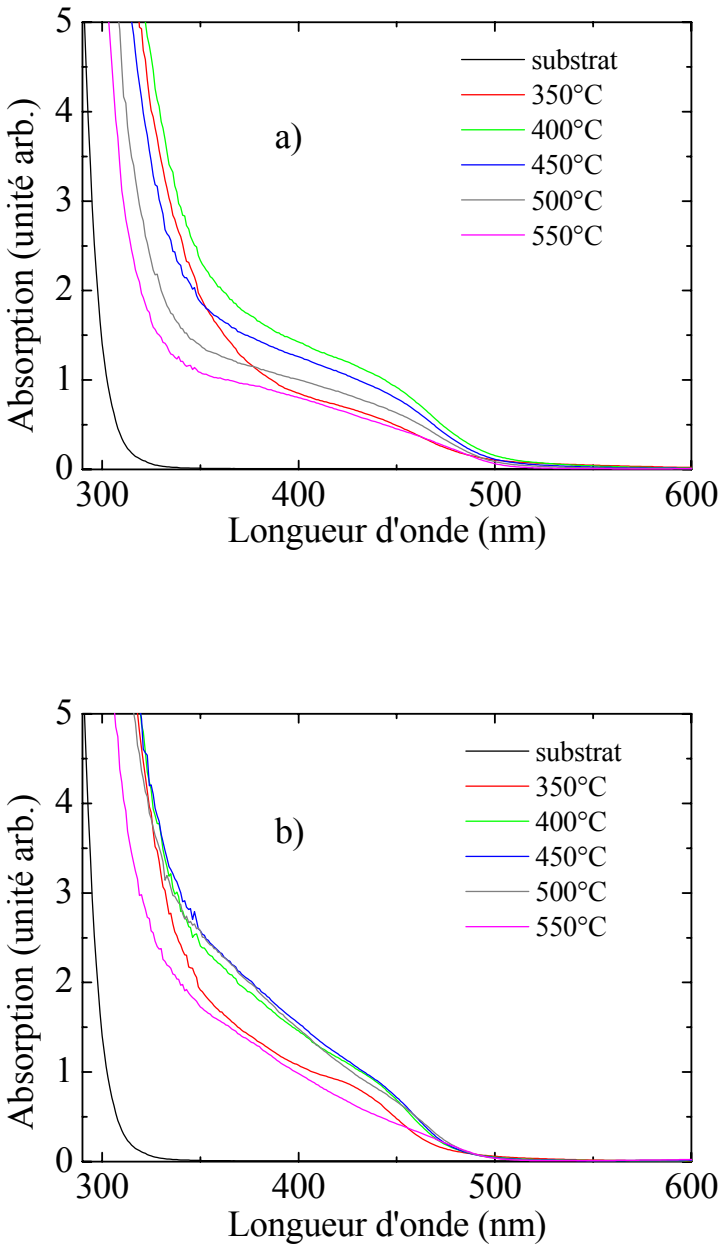


Figure IV-12 : Spectres d'absorption UV-visible d'un film de ZrO_2 dopé 20% en CdS en fonction de la température de recuit pour les précurseurs a) CdAc et b) CdNO.

Les mesures d'absorption UV-visible ne permettant pas de quantifier ni la formation, ni la disparition de CdS, nous avons décidé de suivre la stoechiométrie de nos films dopés (CdAc ou CdNO) en fonction de la température de recuit par spectroscopie RBS. Les spectres ainsi obtenus ont été traités à l'aide du logiciel de simulation RUMP. Les dépôts ont été réalisés pour cette étude sur des wafers SiO_2/Si. Les conditions de recuit ont été d'une heure

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

sous azote dans un premier temps à 400°C, puis à 500°C, 600°C et 700°C. La figure IV-13 présente le résultat obtenu pour un film de ZrO_2 dopé 20% CdS recuit à 400°C sous azote. Cette mesure permet de bien visualiser la présence du soufre et du cadmium dans l'échantillon et par conséquent de la quantifier grâce à la simulation.

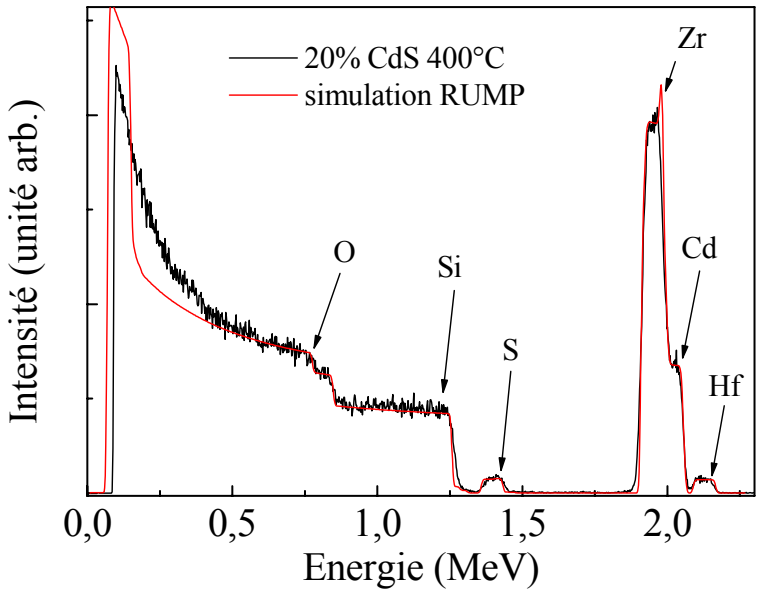


Figure IV-13 : Comparaison du spectre RBS d'un film de ZrO_2 dopé 20% CdS recuit à 400°C et de la simulation obtenue à l'aide de RUMP.

Tableau IV-2 : Pourcentages de cadmium et de soufre dans la matrice de ZrO_2 obtenus à partir des résultats RBS en fonction de la température de recuit et du précurseur employé.

Température	CdAc		CdNO	
de recuit (°C)	% Cd	% S	% Cd	% S
400	17,4	17,4	19,4	19,4
500	16,7	13,9	19,4	19,4
600	10,6	6,1	10,4	6,5
700	7,3	3	3	< 3

Les résultats présentés au tableau IV-2 montrent bien la formation de CdS avec un bon rendement, 19,4% pour CdNO et 17,4% pour CdAc. Toutefois, ils mettent également en évidence de façon quantitative la disparition du CdS qui résulte probablement des

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

phénomènes de sublimation et d'oxydation comme l'indique les diminutions non proportionnelles des pourcentages en soufre et en cadmium. Il est à noter que ces mesures confirment la meilleure tenue en température du CdS provenant du CdNO par rapport au CdAc, ainsi que les intervalles de température de disparition du CdS déjà observés sur les films en absorption UV-visible.

Après avoir suivi le comportement en température du CdS en fonction des précurseurs employés, nous nous sommes à nouveau intéressés, à titre comparatif, aux renseignements fournis dans un premier temps par l'ATG-SM. Comme l'ont présenté les figures IV-8 (a) et (b), il y a vers 300°C, une décomposition brutale du thiocyanate d'ammonium, libérant ainsi une quantité importante de gaz H_2S. Afin de déterminer s'il s'agissait bien là de la formation des nanoparticules par soufrage, nous avons entrepris la réalisation d'une étape de pré-recuit à 200°C, 250°C, 280°C ou 350°C sous oxygène pendant une heure de nos films dopés à 20% en CdS. Ce traitement a ensuite été suivi d'un recuit à 350°C sous azote pendant une heure.

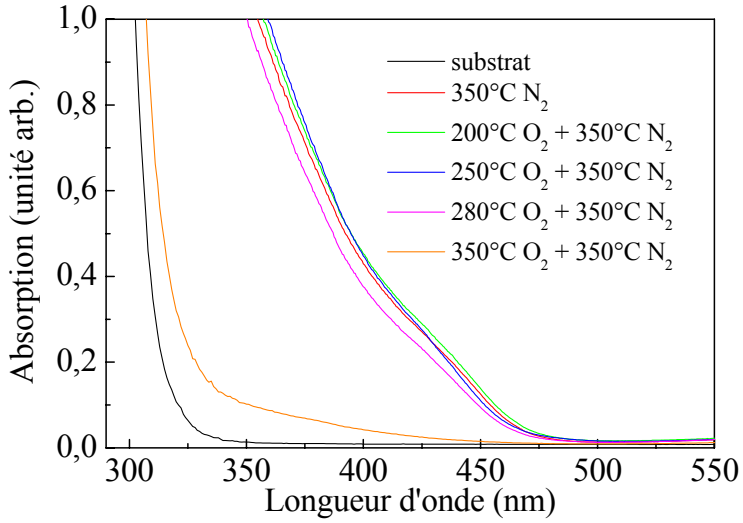


Figure IV-14 : Spectres d'absorption de films de ZrO_2 dopés 20% CdS précuits à 200°C, 250°C, 280°C ou 350°C sous oxygène avant d'être recuit à 350°C sous azote.

La figure IV-14 présente les spectres d'absorption obtenus après le recuit à 350°C sous azote. Nous constatons ainsi que les spectres des échantillons précuits à 200°C et 250°C sont quasiment identiques à celui obtenu sans pré-cuisson. Ceci nous indique donc que la formation des nanoparticules (pour leur très grande majorité) a bien lieu entre 250°C et 350°C. Toutefois, une pré-cuisson à 280°C présente une légère diminution de l'absorption sans doute due à l'oxydation partielle des premiers cristallites de CdS formés. Il est à noter

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

qu'un pré-traitement encore plus élevé à 350°C, nous conduit directement à un matériau pauvre en CdS (Figure IV-14).

Enfin, des informations importantes peuvent être obtenues par analyse des spectres de photoluminescence des films de ZrO_2 dopés 20% CdS. Ces couches minces ont été déposées sur des wafers de silicium et recuit à 400°C. La figure IV-15 présente les spectres réalisés avec une longueur d'onde d'excitation λ_{exc} = 351 nm. Cette longueur d'onde est suffisamment énergétique pour générer une paire électron-trou au sein de la nanoparticule semi-conductrice. La recombinaison de cette paire conduit à une émission radiative dont la longueur d'onde dépend essentiellement des états de surface et des défauts présents dans le semi-conducteur.

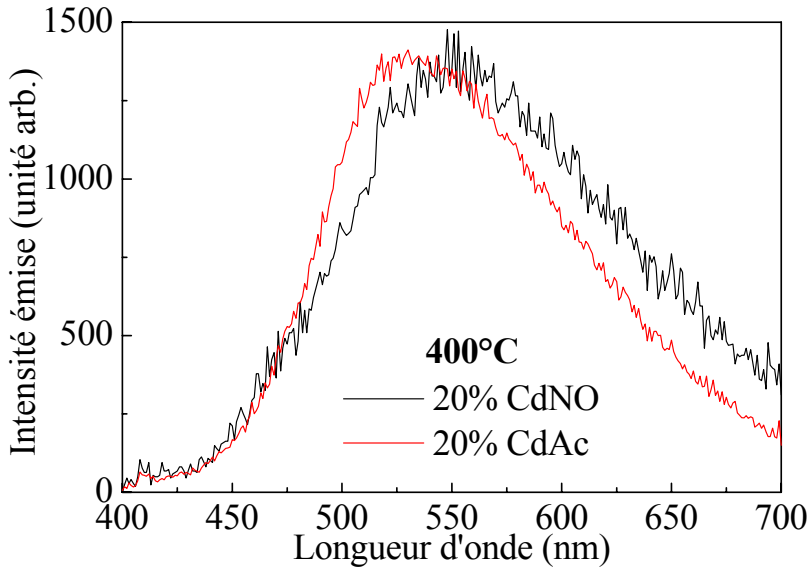


Figure IV-15 : Spectres de photoluminescence de films de ZrO_2 recuit à 400°C dopés 20% CdS.

En effet, le schéma présenté à la figure IV-16 montre la formation et la localisation de la paire électron-trou induite par la source excitatrice. Une fois l'électron placé dans la bande de conduction, il peut se recombiner directement avec le trou pour donner ce que l'on appelle une recombinaison excitonique. Toutefois, dans beaucoup de cas, l'électron se désexcitera d'abord, par relaxation non-radiative, vers des niveaux d'énergie inférieurs situés sous la bande de conduction. Ces niveaux proviennent de l'existence de défauts dits de surface dus à l'interaction nanoparticule/matrice, de lacunes ou d'interstitiels de soufre [31-33]. Dans le cas de nanoparticules, la surface spécifique devient suffisamment importante pour que les propriétés finales du système soient régies par les états de surface. Ainsi les propriétés de

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

photoluminescence vont fortement dépendre de l'interaction nanoparticule/matrice. D'après la figure IV-15, nous pouvons donc conclure que les particules de CdS obtenues à partir du nitrate de cadmium présentent des niveaux de défauts plus profonds qu'avec l'acétate de cadmium.

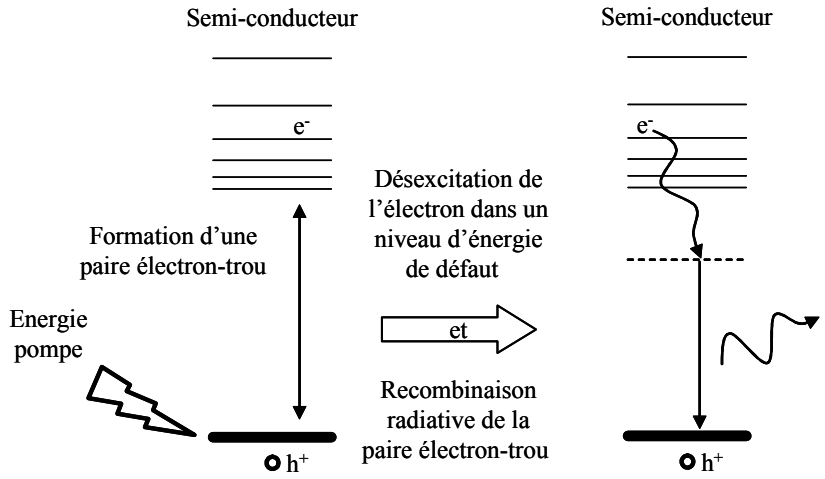


Figure IV-16 : Schéma des niveaux d'énergie des nanoparticules semi-conductrices intervenant dans le mécanisme de photoluminescence.

Si nous nous appuyons sur la littérature et les résultats obtenus par Reisfeld et *al.* [16] pour ZrO_2 et Selvan et *al.* [34] pour SiO_2, le couple $CdS:Eu^{3+}$ présente un transfert d'énergie remarquable. Nous nous sommes donc intéressé à l'étude de ce système dans nos films de zircone. Toutefois, comme nous le verrons par la suite, ces états de surface jouent un rôle important quant à l'observation du transfert d'énergie entre ces nanoparticules et l'ion de terre rare. En effet, si nous considérons que la transition énergétique de l'ion europium trivalent la plus proche est la $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (465 nm) et que l'émission des particules de CdS est centrée à 525-550 nm, nous pouvons conclure que les niveaux de défaut du CdS sont trop bas en énergie pour qu'il y ait un transfert efficace. Cette remarque n'est valable que si l'on considère que le transfert d'énergie se fait *via* les états de surface et non les niveaux d'énergie de l'exciton. Le chapitre V concernera l'étude des systèmes co-dopés afin d'examiner l'effet du gap et des états de surface sur l'efficacité du transfert d'énergie. C'est pourquoi, nous avons cherché un autre semi-conducteur possédant un plus grand gap et que nous avons par la suite étudié le ZnS.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

IV.2.3 Cas du ZnS

Cette partie est consacrée à l'élaboration et à l'étude des nanoparticules de ZnS dans la matrice de zircone. La figure IV-17 illustre bien l'évolution de la largeur de bande interdite, ou gap, en fonction de la taille des particules dans les cas du ZnS et du CdS suivant le modèle de Lippens [25]. Ainsi, il parait évident que la transition $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ à 465 nm de l'ion Eu^{3+} sera toujours comprise dans le gap du semi-conducteur ZnS.

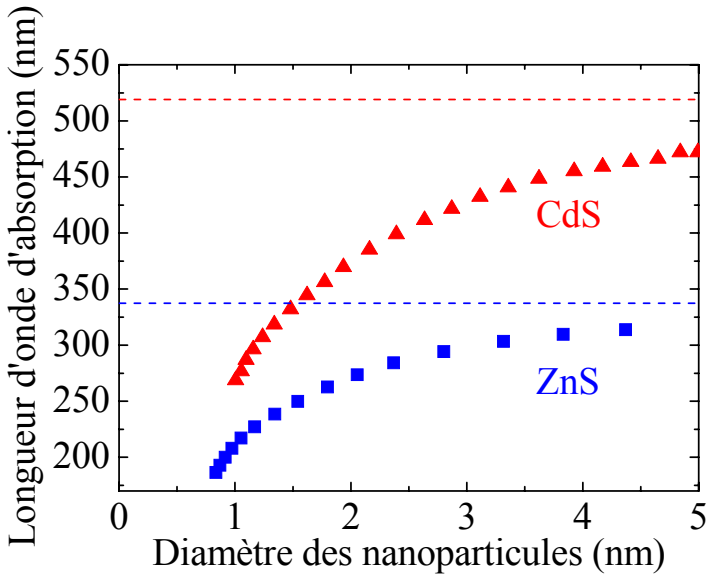


Figure IV-17 : Variation de la position du pic excitonique en fonction du diamètres des cristallites de (■) ZnS et de (▲) CdS selon le modèle de Lippens [25].

IV.2.3.1 Elaboration et caractérisation des sols dopés

IV.2.3.1.1 Elaboration des sols

De même que pour le travail effectué pour CdS, dans le cas du ZnS, nous avons essayé les trois sels de zinc que sont le nitrate de zinc hexahydraté (Aldrich 98%), l'acétate de zinc dihydraté (Fluka ACS ≥ 99,5%) et le chlorure de zinc (Riedel-de Haën ACS reagent min 98%). Chacun de ces sels a été dissout sous agitation dans un sol de ZrO_2 à hauteur de 10 et 20% molaire. Ensuite, deux sels amenant le soufre ont été testés : la thiourée (Acros Organics ACS reagent) et le thiocyanate d'ammonium (Riedel-de Haën ACS reagent). Nous avons

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

également dans un premier temps respecté un rapport Zn:S = 1:2 et nous avons alors suivi l'évolution de nos sols dopés.

Le premier constat est la formation (après 1 à 2 heures) d'un précipité blanc dans le cas de l'utilisation du thiocyanate d'ammonium avec tous les sels de zinc et de la thiourée avec le chlorure de zinc. Ce délai ne permet pas d'envisager la réalisation de dépôts avec ces solutions traitantes.

Le second constat est la formation de ce même précipité blanc après plusieurs heures dans le cas d'un mélange d'acétate de zinc dihydraté avec la thiourée. La solution la plus stable (plusieurs semaines) a été obtenue à partir du nitrate de zinc hexahydraté. Ces délais ainsi obtenus permettent aisément la réalisation de dépôts de couches minces.

IV.2.3.1.2 Caractérisation des sols en absorption UV-visible

Nous avons donc décidé d'expérimenter les sels de nitrate et d'acétate de zinc (respectivement noté ZnNO et ZnAc) en présence de thiourée. Comme le montrent les figures IV-18 et IV-19, les précurseurs n'ont pas tout à fait le même comportement en solution.

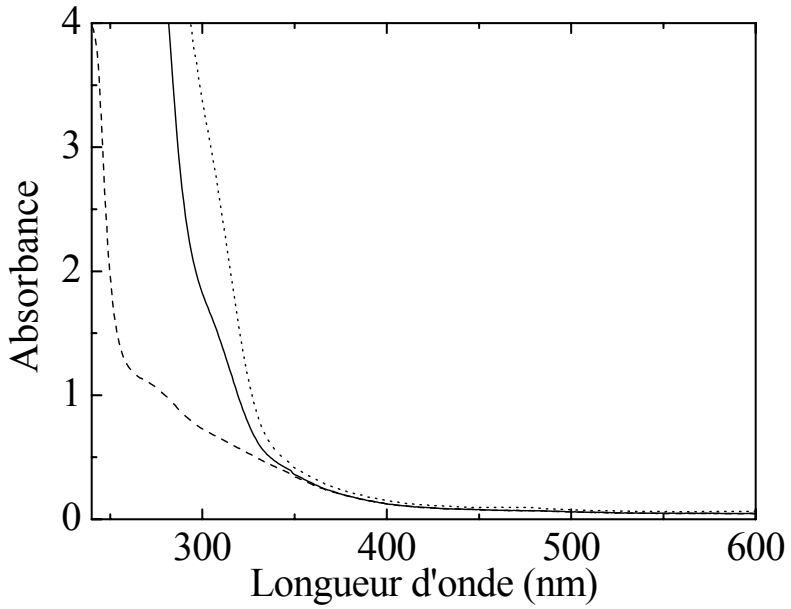


Figure IV-18 : Spectres d'absorption des sols de ZrO_2 (**- -**) non dopé, (**—**) 10% ZnNO et (**·····**) 20% ZnNO.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

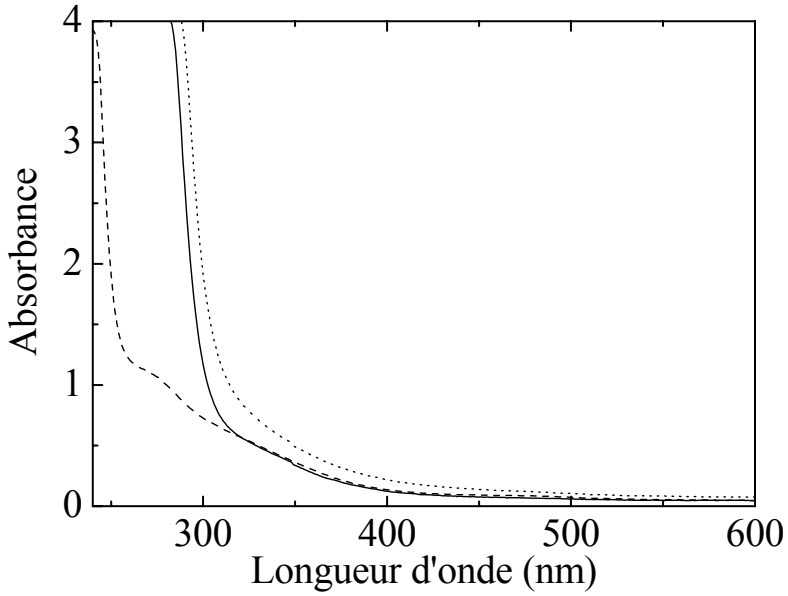


Figure IV-19 : Spectres d'absorption des sols de ZrO_2 (**--**) non dopé, (**—**) 10% ZnAc et (**·····**) 20% ZnAc.

Dans les deux cas, dès l'introduction des précurseurs de zinc et de soufre, nous observons une légère coloration jaune. Il est possible qu'il y ait formation de nanoparticules de ZnS dans le sol. Il ne semble pas qu'elles aient le même diamètre étant donné la différence d'absorption, toutefois cette différence reste très faible.

IV.2.3.1.3 Caractérisation des sols en température

De manière analogue au système dopé par les nanoparticules de CdS, nous avons réalisé des analyses thermo-gravimétriques sur des poudres de ZrO_2 dopées à 20% de ZnS. Nous avons conservé les paliers en température, seule la température finale de 1200°C diffère.

La figure IV-20 présente l'analyse thermo-gravimétrique des gels de ZrO_2 dopés 20% ZnAc ou ZnNO. Nous constatons toujours un profil de perte de masse jusqu'à 350-400°C caractéristique du départ des solvants et autres composants. Seul le spectromètre de masse nous a permis de mettre en évidence à la figure IV-21, la libération de composés soufrés tels que SO_2 de manière relativement continue, laissant supposer l'instabilité des espèces formées.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

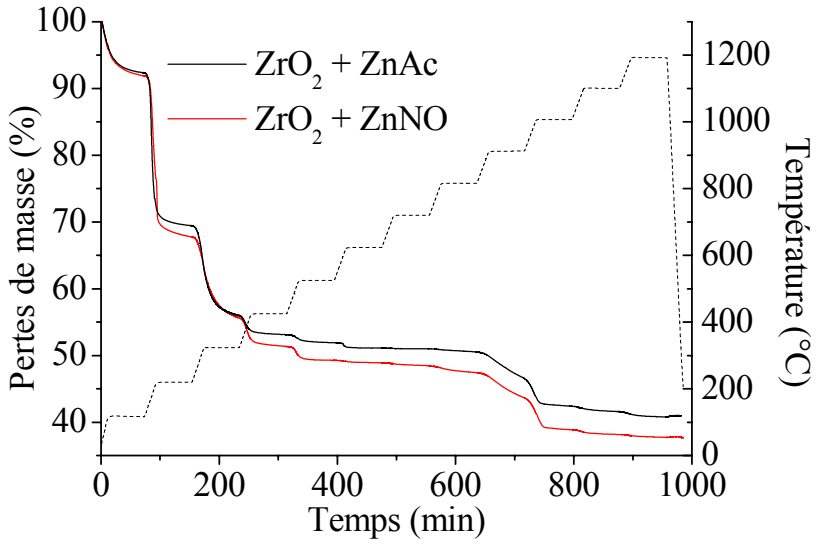


Figure IV-20 : Analyses thermo-gravimétriques de gels de ZrO_2 dopés 20% en ZnAc ou ZnNO.

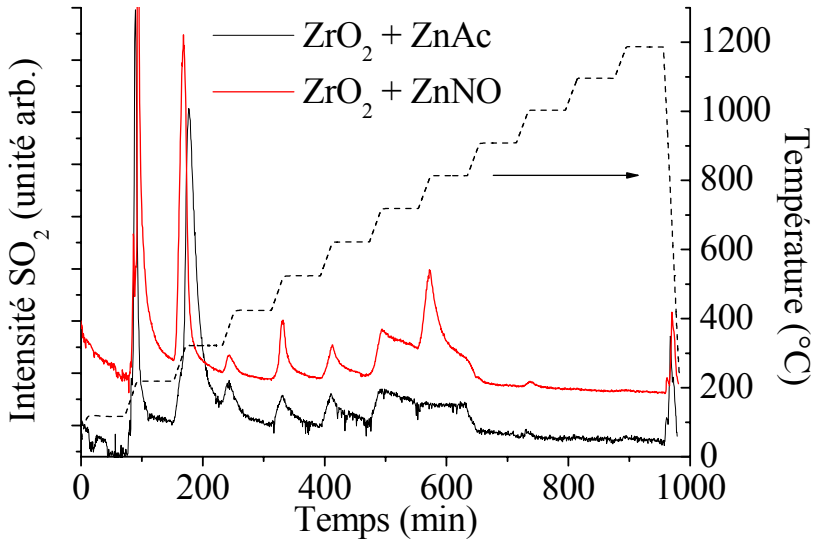


Figure IV-21 : Spectres de masses obtenus à partir du suivi du gaz SO_2 lors de l'analyse thermo-gravimétrique d'un gel de ZrO_2 dopé à 20% en précurseurs de ZnS.

La masse de l'échantillon évolue ensuite peu jusqu'à 800°C. Pour les températures supérieures à cette limite, nous avons ensuite constaté à nouveau une perte importante de masse (environ 11-13%) que nous n'avons pas pu clairement identifier. Nous pourrions supposer qu'il s'agit d'un phénomène de sublimation des nanoparticules comme cela a déjà été suggéré dans le cas de CdS.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

IV.2.3.2 Elaboration et caractérisation des films dopés

IV.2.3.2.1 Dépôt et traitement thermique

De la même manière que le CdS, le ZnS est un sulfure métallique qui peut présenter un phénomène d'oxydation. Nous avons décidé dans ce cas d'appliquer le même protocole utilisé lors de la préparation d'échantillons dopés CdS. La solution traitante est dopée avec les précurseurs du soufre et du zinc puis filtré à 0,2 µm. Les substrats employés du type lames de silice et wafers Si, ont été préalablement nettoyés. Le dépôt est alors réalisé par la technique de trempage-retrait. Le film ainsi formé est ensuite traité thermiquement sous azote à des températures comprises entre 400°C et 600°C.

IV.2.3.2.2 Caractérisation des films dopés

La figure IV-22 présente les spectres en transmission d'un film multicouche de ZrO_2 non dopé et d'une monocouche dopée à 20% en ZnS (épaisseur 0,1 µm). L'exploitation de ces spectres est rendue difficile à cause de l'apparition de franges d'interférences dues à la faible épaisseur des films.

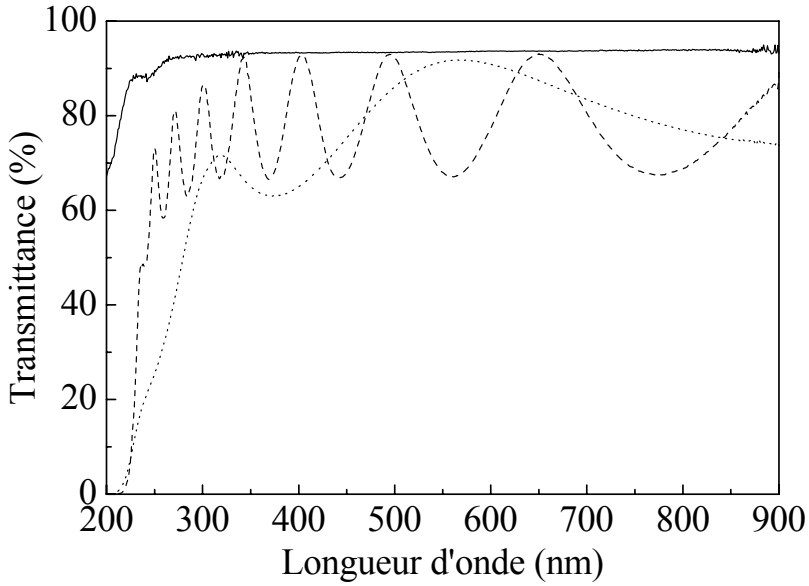


Figure IV-22 : Spectres en transmission (—) d'un substrat SiO_2, (- -) d'un film de ZrO_2 sur SiO_2 et (····) d'un film de ZrO_2 dopé à 20% ZnS sur SiO_2.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Toutefois, d'un point de vue qualitatif, nous pouvons constater une absorption plus important dans le cas de l'échantillon dopé. Cette différence dans l'absorption des films suggère la présence d'une espèce absorbante dans le film dopé. Il est possible d'envisager la formation de nanoparticules semi-conductrices du type ZnS.

Afin de confirmer la présence des nanoparticules semi-conductrices, nous avons dans un premier temps étudié la photoluminescence de nos couches minces.

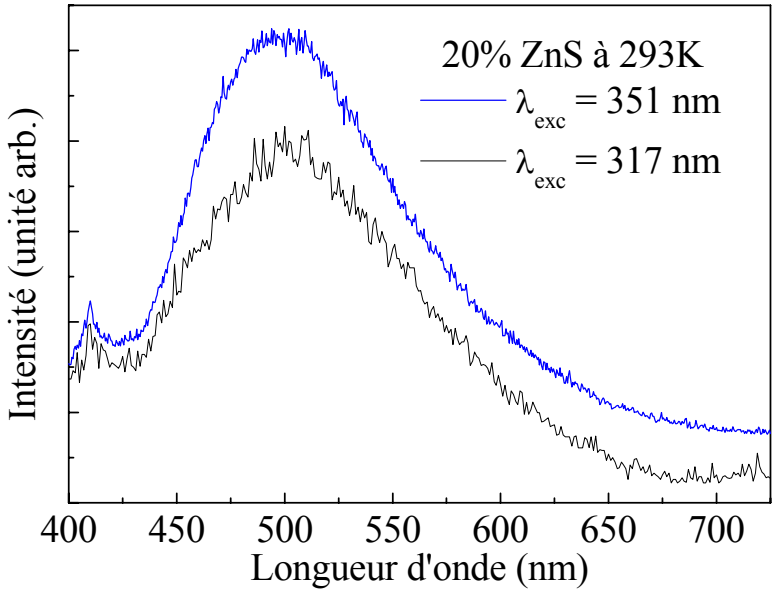


Figure IV-23 : Spectres de photoluminescence d'un film de ZrO_2 dopé 20% ZnS recuit à 400°C.

La figure IV-23 présente des spectres d'émission d'un film de ZrO_2 dopé 20% ZnS (ZnNO) obtenu à l'aide de deux longueurs d'onde excitatrices différentes λ_{exc} = 317 nm (~ 3,9 eV) et λ_{exc} = 351 nm (~ 3,5 eV). La première provient d'une lampe Xe (1000W). Son énergie est supérieure au gap de ZnS massif (~ 3,7 eV [35]) et permet ainsi de pomper directement les nanoparticules. La deuxième est émise par un laser Ar^+, elle est légèrement inférieure en énergie par rapport au gap du ZnS massif. Nous pouvons constater que l'émission des nanoparticules semi-conductrices ne varie pas avec la longueur d'onde excitatrice ; le maximum se situe entre 490 et 500 nm bien loin de la recombinaison excitonique attendue. Nous avons donc positionné le spectrophotomètre à λ_{em} = 500 nm afin de réaliser un spectre d'excitation de notre échantillon (Figure IV-24).

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

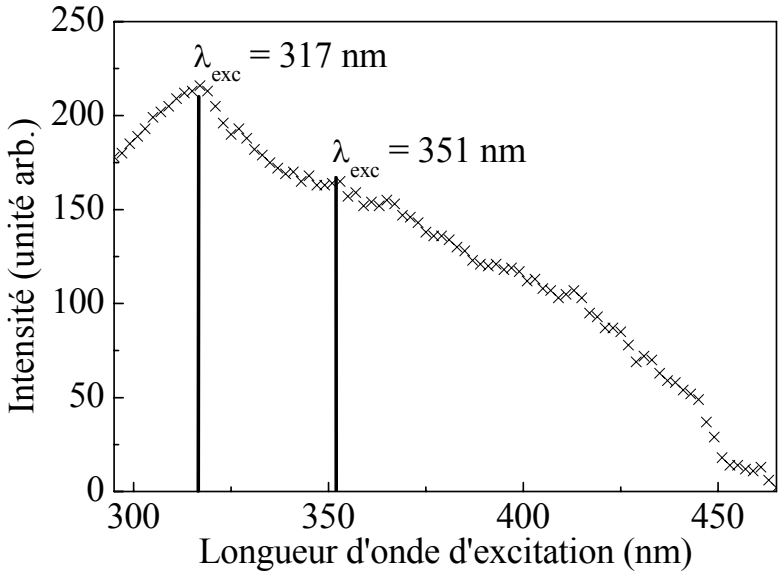


Figure IV-24 : Spectre d'excitation (λ_{em} = 500 nm) d'un film de ZrO_2 dopé 20% ZnS et recuit à 400°C.

Dans un premier temps, nous pouvons constater qu'il existe une bande d'absorption autour de 317 nm. Cette bande peut être attribuée à la présence d'un niveau d'énergie de l'exciton au sein du ZnS. La longueur d'onde d'excitation maximale est donc liée à la largeur du gap du semi-conducteur. Si l'on reprend le modèle du pseudo-potentiel discuté par Lippens [25] et illustré avec ZnS, on retrouve ainsi un diamètre de particule d'environ 3-4 nm. D'autre part, nous pouvons également observer que nos films dopés absorbent des photons ayant des énergies inférieures à celle de ZnS massif. Cela illustre donc la présence de niveaux d'énergie dans le gap qui résultent probablement de l'existence de défauts de surface. Cette constatation est corroborée par le fort décalage entre le pic excitonique d'absorption et l'émission de notre film. L'observation de ce même décalage pour les deux longueurs d'onde d'excitation λ_{exc} = 317 nm et λ_{exc} = 351 nm, indique clairement que les électrons relaxent préférentiellement dans des niveaux de défauts plus bas en énergie avant de se recombiner avec un trou pour donner une émission radiative [36].

De plus, comme le suggère la figure IV-25, il s'agirait là de défauts très importants puisque l'émission ne varie pas en fonction de la température de mesure. En effet, la baisse de température devrait avoir pour conséquence un élargissement du gap et nous devrions ainsi obtenir un déplacement de l'émission vers le bleu. Ceci n'est pas le cas dans nos échantillons ; la position de l'émission reste la même. Cela montre que la recombinaison

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

radiative responsable de l'émission dans ce système n'est pas influencée par la température. L'émission provient donc essentiellement des défauts de surface qui sont moins sensibles à ces effets. Il faut rappeler que nous sommes en présence de nanoparticules, ce qui implique une surface spécifique d'interaction entre particules et matrice très importante. Celle-ci pourrait être à l'origine de la majeure partie des propriétés optiques de notre matériau.

L'augmentation de l'émission d'un semi-conducteur massif avec la baisse de la température est un phénomène qui a déjà été observé par J. Krustok et *al.* [37]. Ces auteurs ont expliqué cet effet en considérant que les électrons se désexcitent vers la bande de valence par la voie radiative (recombinaison radiative) et la voie non radiative qui implique des niveaux de défaut très profonds. Or, lorsque la température diminue, la probabilité de transitions non radiatives mettant en jeu les états de défaut diminue de manière très importante. Dans ce cas, la voie radiative prédomine, conduisant à une augmentation de l'émission radiative d'un facteur 100. Nous sommes vraisemblablement en présence du même phénomène dans le cas de notre étude, sauf que pour nos nanoparticules l'augmentation de l'émission est d'un facteur 2,5. Cette différence est probablement due à la nature du semi-conducteur d'une part, et d'autre part aux niveaux d'énergie des défauts qui devraient dépendre de la taille ainsi que des procédés de synthèse du matériau considéré.

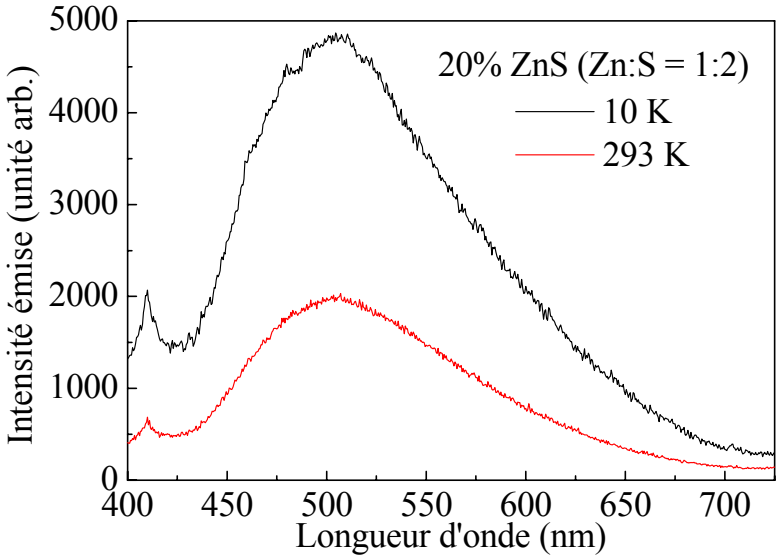


Figure IV-25 : Spectres de photoluminescence (λ_{exc} = 351 nm) d'un film de ZrO_2 dopé 20% ZnS recuit à 400°C en fonction de la température de mesure.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

La figure IV-26 présente les spectres de photoluminescence des films de ZrO_2 dopés 20% ZnS en fonction du précurseur de zinc employé. De manière générale, l'émission est assez large rendant ainsi compte sans doute, à la fois d'une dispersion en taille des nanoparticules mais plus particulièrement d'un grand nombre d'états de défaut comme cela a déjà été suggéré précédemment. En effet, la longueur d'onde excitatrice λ_{exc} = 351 nm (~ 3,5 eV) utilisée pour pomper le semi-conducteur est d'énergie inférieure au gap du massif de celui-ci (~ 3,7 eV) [35]. Ceci implique que la paire électron-trou formée ne se crée pas entre la bande de valence et la bande de conduction comme indiquée sur la figure IV-16, mais plutôt entre la bande de valence et un niveau de défaut comme le montre la figure IV-27 [38]. Cette remarque signifie que le spectre de photoluminescence est obtenu en pompant directement les états de surface des nanoparticules semi-conductrices. Nous pouvons également constater que l'émission du précurseur ZnNO est plus fine, plus intense et centrée à 490 nm. Celle de ZnAc est centrée à 511 nm. Il est donc probable que les états de surface dépendent également du précurseur employé.

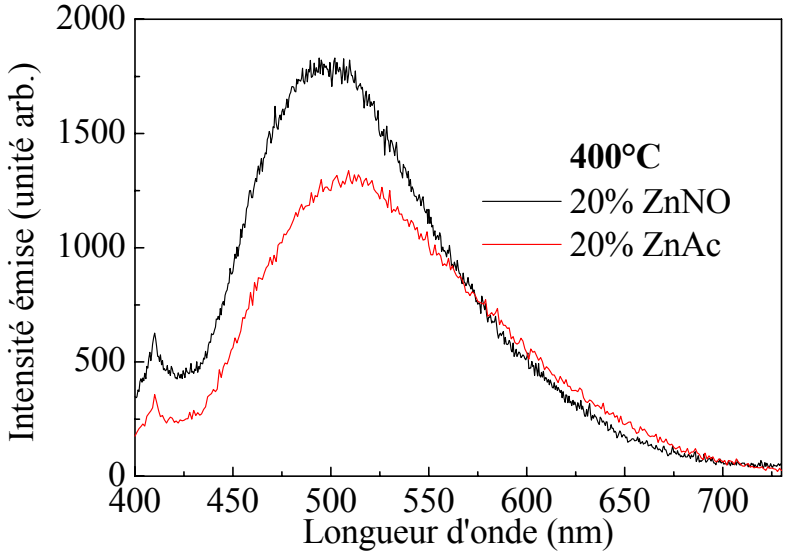


Figure IV-26 : Spectres de photoluminescence (λ_{exc} = 351 nm) de films dopés 20% ZnS recuit à 400°C en fonction du précurseur de zinc employé.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

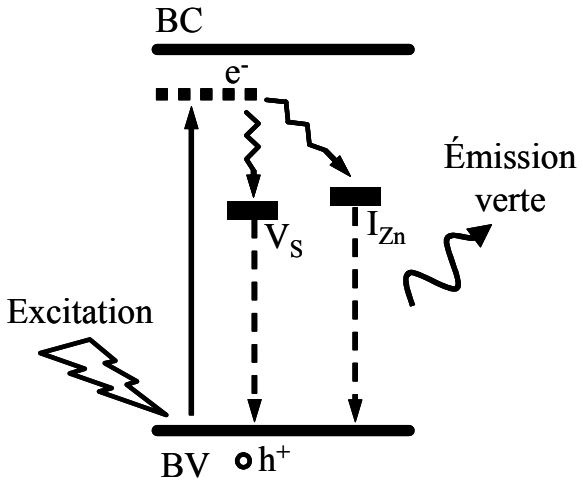


Figure IV-27 : Schéma des niveaux d'énergie d'un semi-conducteur présentant des états de surface.

Comme dans le cas du CdS, nous avons voulu connaître la stœchiométrie des films en atomes métalliques et en soufre. Une non-stœchiométrie entre ces atomes pourrait être un indice de la présence d'importants défauts dans les nanoparticules semi-conductrices. Ainsi, la figure IV-28 présente un spectre RBS obtenu à partir d'un film de ZrO_2 dopé à 20% en ZnS.

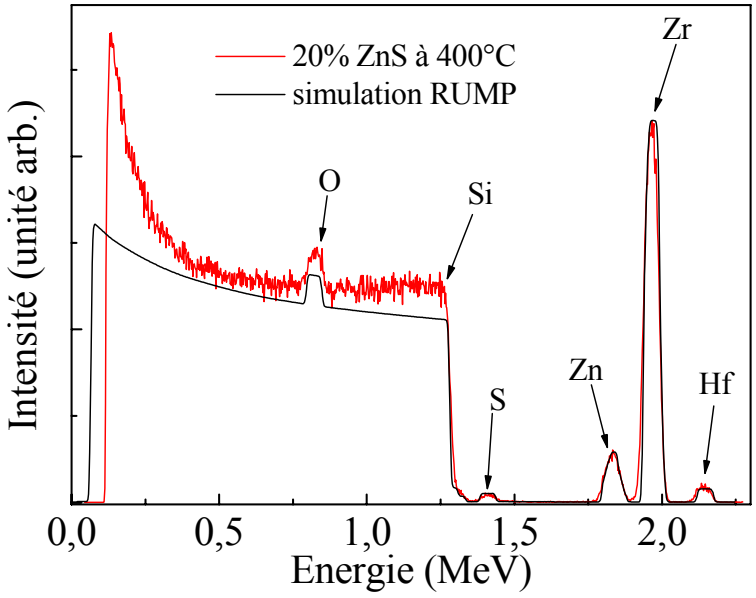


Figure IV-28 : Comparaison du spectre RBS d'un film de ZrO_2 dopé 20% ZnS recuit à 400°C et de la simulation obtenue à l'aide de RUMP.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Grâce aux spectres simulés à l'aide de RUMP, nous avons pu mesurer le pourcentage de Zn et de S dans les films contenant soit le précurseur d'acétate de zinc, soit le précurseur de nitrate de zinc. Nous avons également testé différentes températures de recuit de 400°C à 600°C, pour ces deux types d'échantillons. La technique de spectrométrie RBS nous a alors donné les valeurs présentées dans le tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Pourcentages de zinc et de soufre dans la matrice de ZrO_2 obtenus à partir des résultats RBS en fonction de la température de recuit et du précurseur employé.

Température	ZnAc		ZnNO	
de recuit (°C)	% Zn	% S	% Zn	% S
400	18,4	11,7	18,8	11,6
500	19,2	10,8	18,6	5,7
600	18,4	3,0	18,8	2,9

A priori, le non-respect de la stœchiométrie de ZnS laisse à penser qu'il n'y a pas de particules formées. Toutefois, les mesures précédentes en spectroscopie d'émission indiquent le contraire. Ainsi, le premier constat concerne le rapport Zn:S à 400°C, quelque soit le précurseur. Dans les deux cas, ce rapport vaut environ 1,6. Plusieurs hypothèses se posent à nous. Soit les nanoparticules de ZnS formées contiennent des lacunes de soufre, soit elles contiennent des interstitiels de zinc [39], soit encore elles sont formées de manière stœchiométrique et dans ce cas, le cœur serait formé de ZnS mais la surface de la particule serait fortement déficitaire en soufre induisant d'importants défauts de surface.

De plus, si l'on observe l'évolution du pourcentage de soufre pour chaque échantillon en fonction de la température de recuit, on constate alors une diminution de cette valeur. Cela confirme les pertes de masse obtenues par ATG sur les poudres correspondantes. En effet, la figure IV-20 présente entre 400°C et 500°C une perte relativement importante dans le cas de ZnNO, cette perte peut être reliée à la diminution de moitié du pourcentage de S mesuré en RBS, passant de 11,6 à 5,7%. Si l'on considère l'intervalle 400-600°C, la perte de masse représente 2,3% pour ZnNO passant de 11,6 à 2,9% de soufre. Pour ce même intervalle de température, le précurseur ZnAc présente une perte en deux paliers passant de 11,7 à 3,0% en soufre. Dans ce deuxième cas, la perte de masse représente une variation de 2,1%. L'assimilation de cette perte de masse à la destruction des nanoparticules par le départ de

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

soufre est confirmée par l'analyse effectuée par spectrométrie de masse à la sortie de l'ATG. La figure IV-21 montre bien le départ continu de molécules de SO_2.

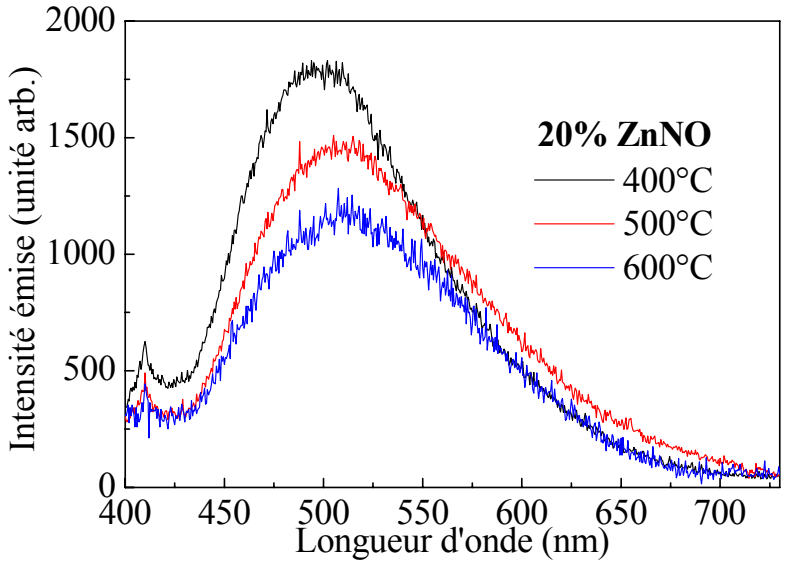


Figure IV-29 : Spectres de photoluminescence (λ_{exc} = 351 nm) d'un film de ZrO_2 dopé 20% ZnS (nitrate de zinc) en fonction de la température de recuit.

La figure IV-29 met alors en évidence l'évolution de la photoluminescence en fonction de la température de recuit d'un film de ZrO_2 dopé 20% ZnS utilisant le précurseur de nitrate de zinc. Le départ constaté des atomes de soufre peut être synonyme de destruction des nanoparticules de ZnS, expliquant ainsi la diminution de la luminescence de ce film en fonction de la température de recuit. La diminution de l'intensité émise, mais également un déplacement de l'émission de 490 à 515 nm, indiquent sans doute l'augmentation des défauts de surface dus à la détérioration des nanoparticules. Il faut tout de même souligner le fait que l'on obtient bien un déplacement de l'émission du semi-conducteur vers le bleu en changeant CdS par ZnS.

Afin de compenser le déficit important en soufre dans les films, nous avons décidé d'étudier différents rapports Zn:S à 1:3 et 1:4. La stœchiométrie des films a alors été mesurée par RBS. Les résultats montrent que le rapport entre Zn et S reste proche de 1,6 après un recuit à 400°C. Il n'y a apparemment pas d'influence de la quantité de soufre initiale sur la stœchiométrie du film réalisé.

La figure IV-30 présente les spectres de photoluminescence (λ_{exc} = 351 nm) des échantillons dopés à 20% en ZnS avec des rapports Zn:S en précurseurs de 1:2 (A), 1:3 (B) et

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

1:4 (C). L'émission de l'échantillon A, caractéristique d'un semi-conducteur, est centrée sur 490 nm, tandis que celles de B et C se situent plutôt à 515 nm. L'augmentation de la quantité de soufre dans la solution traitante a pour conséquence l'augmentation des défauts de surface de ZnS. La largeur des bandes d'émission est également plus importante pour B et C.

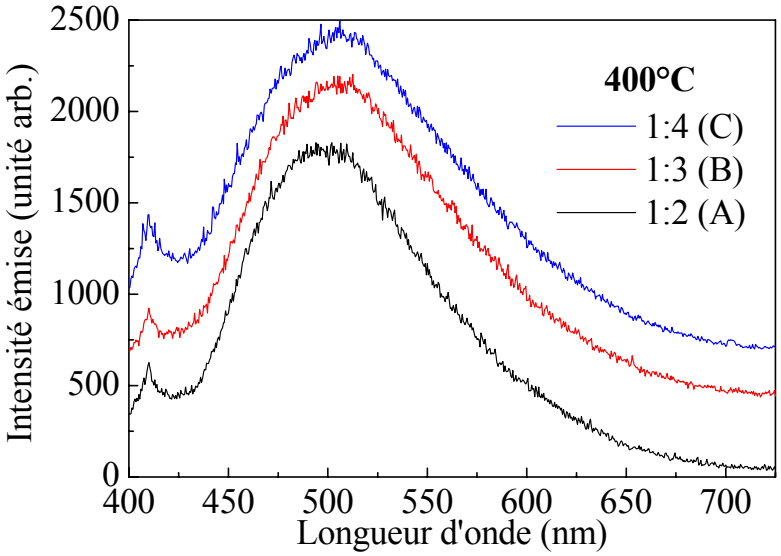


Figure IV-30 : Spectres de photoluminescence (λ_{exc} = 351 nm) de films de ZrO_2 dopés 20% ZnS en fonction du rapport Zn:S introduit à l'aide des précurseurs.

IV.3 Conclusion

Dans cette partie, nous avons réalisé des films de ZrO_2 dopés par des nanoparticules semi-conductrices de CdS et de ZnS. L'obtention de ces particules nécessite des conditions de traitement thermique permettant d'éviter leur oxydation. Les propriétés optiques et photoluminescentes de ces couches minces nous ont permis de caractériser la taille des nanoparticules formées et de mettre en évidence l'importance de l'interaction particules/matrice. En effet, comme nous avons pu le voir, la photoluminescence de nos échantillons dépend principalement des états de surface et ne fait pas intervenir la recombinaison excitonique directe. L'émission du CdS est proche de l'énergie du gap, la désexcitation des électrons et leur recombinaison passent donc par des niveaux de défaut peu profonds. En attribuant ces défauts à des lacunes de soufre, les mesures RBS des films dopés CdS confirment la bonne stœchiométrie des particules. Or, dans le cas des films dopés ZnS,

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

l'émission des particules est très loin de la valeur du gap. Nous pouvons expliquer cette différence par la non-stœchiométrie des particules observé en RBS et par conséquent l'existence de défauts plus importants et plus profonds. Il semblerait également que ces défauts soient liés à la nature même des précurseurs employés. Enfin, comme nous avons pu l'observer sur les spectres de photoluminescence, le changement de CdS par ZnS nous a bien permis d'obtenir un décalage de l'émission vers le bleu.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

IV.4 Bibliographie

[1] R.A. Ganeev, M. Baba, M. Morita, D. Rau, H. Fujii, A.I. Ryasnyansky, N. Ishizawa, M. Suzuki, H. Kuroda, *Nonlinear optical properties of CdS and ZnS nanoparticles doped into zirconium oxide films*, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 6 (2004) 447.

[2] Y.Yang, J. Shi, S. Dai, X. Zhao, X. Wang, *High third-order non-resonant optical non-linearities of surface modified CdS quantum dots embedded in $BaTiO_3$ thin film*, Thin Solid Films 437 (2003) 217.

[3] A. Martucci, P. Innocenzi, J. Fick, J.D. Mackenzie, *Zirconia-ormosil films doped with PbS quantum dots*, J. Non-Cryst. Solids 244 (1999) 55.

[4] B. Capoen, A. Martucci, S. Turrell, M. Bouazaoui, *Effects of sol-gel solution host on the chemical and optical properties of PbS quantum dots*, J. Mol. Struct. 651-653 (2003) 467.

[5] A. Martucci, J. Fick, S-E. LeBlanc, M. LoCascio, A. Haché, *Optical properties of PbS quantum dot doped sol-gel films*, J. Non-Cryst. Solids 345-346 (2004) 639.

[6] Y. Yang, J. Shi, S. Dai, X. Zhao, X. Wang, *High third-order non-resonant optical non-linearities of surface modified CdS quantum dots embedded in BaTiO3 thin film*, Thin Solid Films 437 (2003) 217.

[7] M.A. Chamarro, V. Voliotis, R. Grousson, P. Lavallard, T. Gacoin, G. Counio, J.P. Boilot, R. Cases, *Optical properties of Mn-doped CdS nanocrystals*, J. Cryst. Growth 159 (1996) 853.

[8] C. Ricolleau, M. Gandais, T. Gacoin, J.P. Boilot, *Correlation between structural and optical properties of PbS nanocrystals*, J. Cryst. Growth 166 (1996) 769.

[9] C. Ricolleau, L. Audinet, M. Gandais, T. Gacoin, *Epitaxial growth of ZnS on CdS in CdS/ZnS nanostructures*, Thin Solid Films 336 (1998) 213.

[10] Fiche toxicologique n°103, Institut Toxicologique de Recherche et de Sécurité.

[11] I. Milkuskas, E. Bernstein, J.C. Plenet, C. Bovier, R. Tomasiunas, V. Grivickas, J.V. Vaitkus, J. Mugnier, J. Dumas, *Properties of CdS nanocrystallites embedded in to thin ZrO_2 waveguides*, Mater. Sci. Eng., B 69-70 (2000) 418.

© 2007 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

[12] I. Milkuskas, R. Tomasiunas, J.V. Vaitkus, C. Bovier, J.G. Dumas, J. Mugnier, *Dynamics of highly excited charge carriers in CdS nanocrystallites embedded into ZrO_2 films*, Mater. Sci. Eng., C 15 (2001) 71.

[13] T. Asahi, H. Yamashita, T. Maekawa, *Preparation and optical properties of ZnS-microcrystals deposited in silica gels*, Ceram. Int. 27 (2001) 39.

[14] Y. Kavanagh, M.J. Alam, D.C. Cameron, *The characteristics of thin film electroluminescent displays produced using sol-gel produced tantalum pentoxide and zinc sulfide*, Thin Solid Films 447-448 (2004) 85.

[15] M. Zelner, H. Minti, R. Reisfeld, H. Cohen, R. Tenne, *Preparation and characterization of CdS films synthesized in situ in zirconia sol-gel matrix*, Chem. Mater. 9 (1997) 2541.

[16] R. Reisfeld, M. Gaft, T. Saridarov, G. Panczer, M. Zelner, *Nanoparticles of cadmium sulfide with europium and terbium in zirconia films having intensified luminescence*, Mater. Lett. 45 (2000) 154.

[17] W. Huang, J. Shi, *Properties of CdS nanparticles dispersed zirconia films*, Scripta Mater. 44 (2001) 117.

[18] B. Bhattacharjee, D. Ganguli, S. Chaudhuri, A.K. Pal, *Synthesis and optical characterization of sol-gel derived zinc sulphide nanoparticles confined in amorphous silica thin films*, Mater. Chem. Phys. 78 (2002) 372.

[19] A. Sashchiuk, E. Lifshitz, R. Reisfeld, T. Saraidarov, *Properties of PbS nanocrystals embedded in zirconia sol-gel film*, Mater. Sci. Eng., C 19 (2002) 67.

[20] W. Chengyu, S. Huamei, T. Ying, Y. Tongsuo, Z. Guowu, *Properties and morphology of CdS compounded TiO_2 visible-light photocatalytic nanofilms coated on glass surface*, Sep. Purif. Technol. 32 (2003) 357.

[21] E. Rosencher, B. Vinter, *Optoélectronique*, Dunod, Paris, 2002, p. 237.

[22] B. Bhattacharjee, D. Ganguli, K. Iakoubovskii, A. Stesmans, S. Chaudhuri, *Synthesis and characterization of sol-gel derived ZnS:Mn^{2+} nanocrystallites embedded in a silica matrix*, Bull. Mater. Sci. 25 (2002) 175.

[23] E.O. Kane, *Pollmann-Büttner varaitional method for excitonic polarons*, Phys. Rev., B 18 (1978) 6849.

© 2007 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

[24] Y. Kayanuma, *Wannier exciton in microcrystals*, Solid State Commun. 59 (1986) 405.

[25] P.E. Lippens, M. Lannoo, *Calculation of the band gap small CdS and ZnS crystallites*, Phys. Rev., B 39 (1989) 10935.

[26] P. Vogl, H.P. Hjalmarson, J.D. Dow, *A Semi-empirical tight-binding theory of the electronic structure of semiconductors*, J. Phys. Chem. Solids 44 (1983) 365.

[27] Y. Nosaka, *Finite depth spherical well model for excited states of ultrasmall semiconductor particles : an application*, J. Phys. Chem. 95 (1991) 5054.

[28] N. Pinna, *Nanomatériaux : Etude structurale et propriétés optiques*, Ph.D. Thesis, Université Perre et Marie Curie à Paris VI, France, 2001.

[29] R.C. Weast, S.M. Selby, C.D. Hocgman, *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Co., Cleveland, 1964, p. B 160.

[30] Y.Yang, J. Shi, S. Dai, X. Zhao, X. Wang, *High third-order non-resonant optical non-linearities of surface modified CdS quantum dots embedded in $BaTiO_3$ thin film*, Thin Solid Films 437 (2003) 217.

[31] K. Asai, T. Yamaki, K. Ishigure, H. Shibata, *Ion bombardment effect on electronic states in CdS fine particles*, Thin Solid Films 277 (1996) 169.

[32] M. Tamborra, M. Striccoli, R. Comparelli, M.L. Curri, A. Petrella, A. Agostiano, *Optical properties of hybrid composites based on highly luminescent CdS nanocrystals in polymer*, Nanotechnology 15 (2004) S240.

[33] A. Chahboun, A.G. Rolo, S.A. Filonovich, M.J.M. Gomes, *Factors influencing the passivation of CdS quantum dots embedded in silica glass*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90 (2006) 1413.

[34] S.T. Selvan, T. Hayakawa, M. Nogami, *Enhanced fluorescence from Eu^{3+}-doped silica gels by adsorbed CdS nanoparticles*, J. Non-Cryst. Solids 291 (2001) 137.

[35] Z.Q. Ma, W. Li, D.M. Wang, Z.X. Zhao, Y. Wang, W.J. Yang, W.G. Zhao, *Argon ion-dissipated energy on atomic driving in zinc-VIA films growth*, Solid State Com. 137 (2006) 413.

[36] X. Zhang, Y. Zhang, Y. Song, Z. Wang, D. Yu, *Optical properties of ZnS nanowires synthesized via simple physical evaporation*, Physica E 28 (2005) 1.

© 2007 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

[37] J. Krustok, V. Valdna, K. Hjelt, H. Collan, *Deep center luminescence in p-type CdTe*, J. Appl. Phys. 80 (1996) 1757.

[38] Y. Ni, G. Yin, J. Hong, Z. Xu, *Rapid fabrication and optical properties of zinc sulfide nanocrystallines in a heterogeneous system*, Mater. Res. Bull. 39 (2004) 1967.

[39] D. Denzler, M. Olschewski, K. Sattler, *Luminescence studies of localized gap states in colloidal ZnS nanocrystals*, J. Appl. Phys. 84 (1998) 2841.

© 2007 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Chapitre V : Etude du co-dopage nanoparticules semi-conductrices/terres rares dans la matrice de ZrO_2

© 2007 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

V.1 Etat de l'art

Le principe du co-dopage nanoparticules de semi-conducteur/terres rares a déjà été décrit dans la littérature à la fin des années 90 par exemple par T. Schmidt et *al.* [1]. Il concernait l'activation de l'émission à 1,53 µm de l'ion Er^{3+} dans un environnement concentré en nanoparticules semi-conductrices de type II-VI tel que CdS, CdSe, ZnS ou ZnO. Ils ont alors étudié la luminescence des colloïdes formés en solution, une exaltation de l'émission de la terre rare a été observée en fonction du semi-conducteur employé. Cette même équipe a par la suite proposé l'élaboration de guides d'onde plans à partir du dépôt de nanocolloïdes co-dopés erbium-ZnO, destinés à la réalisation d'amplificateurs optiques [2]. Les échantillons ont été préparés avec une concentration de 2% molaire en erbium, une augmentation de l'intensité d'émission infrarouge (1,53 µm) a bien été observée sous excitation à 532 nm.

D'autres comme M. Morita *al.* [3] et R. Reisfeld et *al.* [4] se sont intéressés au co-dopage de films de ZrO_2 à l'aide du semi-conducteur CdS et de l'ion de terre rare Eu^{3+} accompagnés ou non de l'ion Mn^{2+}. Ces films élaborés par voie sol-gel, ont alors été excités avec un laser YAG:Nd^{3+} à 355 nm ou une lampe au xénon. R. Reisfeld et *al.* ont ainsi observé une augmentation de l'émission de l'ion Eu^{3+} d'un facteur 17,8 avec des concentrations molaires de 33% CdS et 8% Eu_2O_3. M. Morita et *al.* ont quant à eux mis en évidence le phénomène de transfert d'énergie à basse température (10 K). Ils ont observé l'émission de l'ion europium avec une excitation dans l'UV hors de ses bandes d'absorption. Leurs échantillons étaient dopés à 17% de CdS et 0,5-1% Eu^{3+}.

S.T. Selvan et *al.* [5] se sont intéressés à l'exaltation de la fluorescence de gels de silice dopés à 0,5% en masse de Eu_2O_3 engendrée par l'introduction de nanoparticules de CdS. Ils ont étudié la fluorescence de leurs gels dopés Eu^{3+} trempés dans une solution de CdS en fonction du temps. Une augmentation de l'émission d'un facteur 12 a été observée quelques jours après l'immersion. Puis cette émission a diminué au fur et à mesure que les jours passaient. La longueur d'onde d'excitation à 337 nm provenait d'un laser N_2.

Un nombre important de travaux a été consacré aux co-dopages de matrices de silices par des nanoparticules de silicium et des ions Er^{3+} en couches minces. Ces films sont réalisés par les techniques de co-pulvérisation RF ou de ECR-PECVD (Electron Cyclotron Resonance – Dépôt Chimique en phase Vapeur Assisté par Plasma) sur des substrats comme les pastilles de quartz ou les wafer de silicium [6-8]. Différents auteurs ont ainsi mis en évidence le

© 2007 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

phénomène de transfert d'énergie entre une nanoparticule de silicium et un ion Er^{3+}. Cet effet dépend à la fois du diamètre de la particule et de la distance la séparant de l'ion erbium. Ce type de co-dopage conduit à l'exaltation de l'émission de deux ordres de grandeur.

En choisissant une terre rare appropriée, il est ainsi possible d'obtenir un recouvrement entre les niveaux d'énergie de la terre rare et ceux de l'exciton. De plus, si l'un des niveaux excités de l'exciton coïncide avec un niveau d'absorption de l'ion de terre rare, il est alors possible d'observer un transfert d'énergie entre ces deux états : dans ce cas on parle de transfert d'énergie résonant. A titre indicatif, la figure V-1 présente le principe du transfert d'énergie tel que nous l'envisageons. Le niveau d'énergie excité le plus bas du semi-conducteur étant plus haut que ceux des transitions autorisées de l'ion de terre rare, ce recouvrement permet à l'énergie libérée par la nanoparticule d'exciter l'ion de terre rare de façon non-radiative [9]. Cet ion en se désexcitant va alors émettre un spectre caractéristique de sa nature mais également de sa symétrie locale.

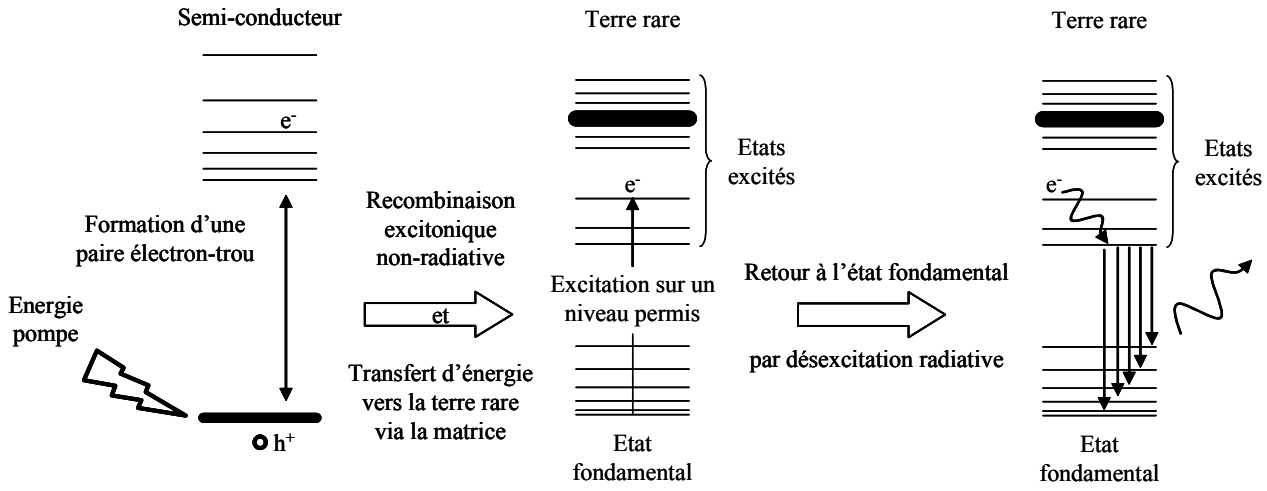


Figure V-1 : Schéma illustrant le recouvrement des niveaux d'énergie et le principe de transfert d'énergie entre une nanoparticule semi-conductrice et un ion de terre rare.

Si toutes ces équipes ont mis en évidence l'existence d'un transfert d'énergie entre un semi-conducteur et une terre rare, ce phénomène reste assez mal compris. En effet, le transfert d'énergie se fait-il directement entre deux états électroniques de la terre rare et de la nanoparticule (transfert résonant) ? Les phonons de la matrice jouent-ils un rôle ? Les états de surface interviennent-ils ? Le transfert inverse vers les nanoparticules existe-t-il ? Existe-t-il un rapport optimal nanoparticule/terre rare ?... Afin d'apporter quelques éléments de réponses

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

à ces questions, nous avons entrepris l'étude des co-dopages CdS:Eu^{3+}, puis de faire varier la composition du couple avec par exemple ZnS:Eu^{3+}.

V.2 Elaboration de films co-dopés

V.2.1 Elaboration des sols co-dopés

La synthèse du sol de ZrO_2 est déjà décrite au paragraphe II.1.2. Ce sol est alors co-dopé semi-conducteur et terre rare. Dans un premier temps le sel de terre rare est introduit dans le sol sous agitation. Une fois le sel solubilisé, on introduit, toujours sous agitation, le sel métallique et le composé soufré, précurseurs des nanoparticules. Dans cette partie nous avons étudié les couples CdS:Eu^{3+} et ZnS:Eu^{3+}. Le précurseur employé pour la terre rare, a été le nitrate d'europium (III) pentahydraté $Eu(NO_3)_3$, $5H_2O$ (Aldrich 99,9%). En ce qui concerne le CdS, nous avons opté pour le nitrate de cadmium tétrahydraté (Fluka ≥ 99,0%), l'acétate de cadmium dihydraté (Acros Organics 98%) et le thiocyanate d'ammonium (Riedel-de Haën ACS reagent). Le ZnS a été obtenu, quant à lui, à partir du mélange de nitrate de zinc hexahydraté (Aldrich 98%) ou d'acétate de zinc dihydraté (Fluka ACS ≥ 99,5%) et de la thiourée (Acros Organics ACS reagent).

V.2.2 Elaboration des films co-dopés

De même que dans les chapitres précédents, les sols sont filtrés avant d'être déposés par trempage-retrait sur des substrats de type wafer de silicium préalablement nettoyés. Les films ainsi réalisés ont été traités à des températures comprises entre 400°C et 600°C sous flux d'azote. Diverses concentrations en précurseur ont été testées afin d'étudier les interactions pouvant se produire entre le semi-conducteur et la terre rare.

© 2007 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

V.3 Caractérisation des films co-dopés

V.3.1 Films de ZrO_2 co-dopés CdS:Eu^{3+} : caractérisation par spectroscopie d'émission

Les films élaborés lors de cette étude ont été analysés par spectroscopie d'émission. L'excitation de ces films co-dopés a été obtenue par un Laser Argon émettant à 351 nm. Ce choix est motivé par la très faible absorption de l'ion de terre rare à cette longueur d'onde [10,11] (Figure III-6). De plus, nous avons montré dans le chapitre précédent que cette longueur d'onde permet l'excitation des nanoparticules semi-conductrices. Ainsi, une émission de la terre rare, sous cette excitation, attesterait du transfert d'énergie de la nanoparticule vers la terre rare. De plus, afin de séparer l'émission résultante de l'absorption (même faible) de celle due au transfert, nous avons décidé de comparer dans une premier temps un film dopé à 5% en ions Eu^{3+} avec un film co-dopé 15% CdS – 5% Eu^{3+}.

La figure V-2 illustre les spectres de photoluminescence obtenus à partir des films de ZrO_2 dopés 5% Eu^{3+} et co-dopés 15% CdS – 5% Eu^{3+} (λ_{exc} = 351 nm). Comme ces spectres ont été enregistrés dans des conditions expérimentales identiques, ils peuvent donc être comparés en absolu. De plus, une correction d'épaisseur (mesurée par ellipsométrie) a été effectuée afin de tenir compte de la quantité de matière analysée, cette correction a été appliquée à l'ensemble des échantillons présentés dans ce chapitre. Nous pouvons d'ores et déjà signaler que les écarts sont faibles : l'épaisseur des films étant systématiquement proche de 0,1 µm.

Le spectre de photoluminescence du film co-dopés 15% CdS – 5% Eu^{3+} présente une bande intense centrée à 520 nm due aux nanoparticules semi-conductrices de CdS, accompagné des raies caractéristiques de l'ion Eu^{3+}. On peut noter que dans ce film co-dopé, les intensités relatives et les positions en fréquence des bandes d'émission de l'europium attestent d'un environnement local de basse symétrie (cf Chapitre IV). Sur la même figure, nous avons reporté le spectre de l'échantillon dopé à 5% Eu^{3+}. Après décomposition des spectres de luminescence, afin d'en extraire les contributions de chaque espèce (nanoparticule ou ion de terre rare), il est possible de comparer en absolu les intensités des émissions de l'ion europium dans des films co-dopés CdS:Eu^{3+} et des films simplement dopés Eu^{3+}. Nous avons donc observé une augmentation de l'émission d'un facteur deux lorsque les films sont co-dopés. Bien que ce résultat indique clairement l'existence du transfert d'énergie entre les nanoparticules et les ions de terre rare, il reste néanmoins que l'exaltation de l'émission est

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

loin de correspondre à ce que nous attendions si l'on se base sur les rapports des sections efficaces d'absorption (cf. Introduction).

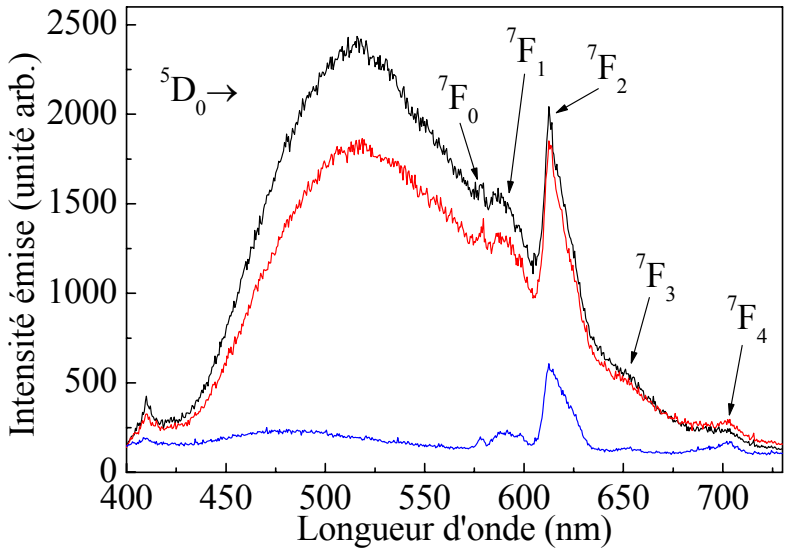


Figure V-2 : Spectres d'émission (λ_{exc} = 351 nm) de films de ZrO_2 recuits à 400°C dopés (—) 5% Eu^{3+} et co-dopés (—) 15%CdAc – 5% Eu^{3+}, (—) 15%CdNO – 5% Eu^{3+}.

Cette faible efficacité du transfert pourrait résulter d'un faible recouvrement des niveaux d'énergie nanoparticule – terre rare. En effet, si l'on examine le diagramme des niveaux d'énergie (Figure V-1), on constate que les niveaux excités de l'exciton se situent au-dessus des premiers niveaux excités de la terre rare. Ceci pourrait laisser penser qu'un transfert d'énergie, assisté ou non de phonons de la matrice, conduirait à un couplage beaucoup plus efficace. Malheureusement, le résultat expérimental ne semble pas corroborer cette hypothèse.

Ce constat nous a amené à formuler une autre supposition, à savoir que le transfert d'énergie se fait *via* les niveaux de défauts profonds observés en émission (maximum d'émission vers 520 nm). Ainsi, après excitation des électrons dans la bande de conduction, à l'aide du laser Ar^+ (λ_{exc} = 351 nm), ces derniers se désexciteraient rapidement vers des niveaux de défauts. Ce phénomène empêcherait alors le transfert direct à partir des niveaux de l'exciton. Or comme le suggèrent le spectre d'émission de la figure V-3, une majorité des électrons occuperaient des niveaux de défaut bas (λ > 466 nm). Cette position est trop basse en énergie pour obtenir un recouvrement du niveau $^5D_2$ (~ 466 nm) de l'europium et conduit alors à une recombinaison radiative de la paire électron-trou (Figure V-4). Seule une petite

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

partie des électrons se retrouveraient dans des niveaux plus élevés ($\lambda < 466$ nm), contribuant ainsi au processus de transfert d'énergie.

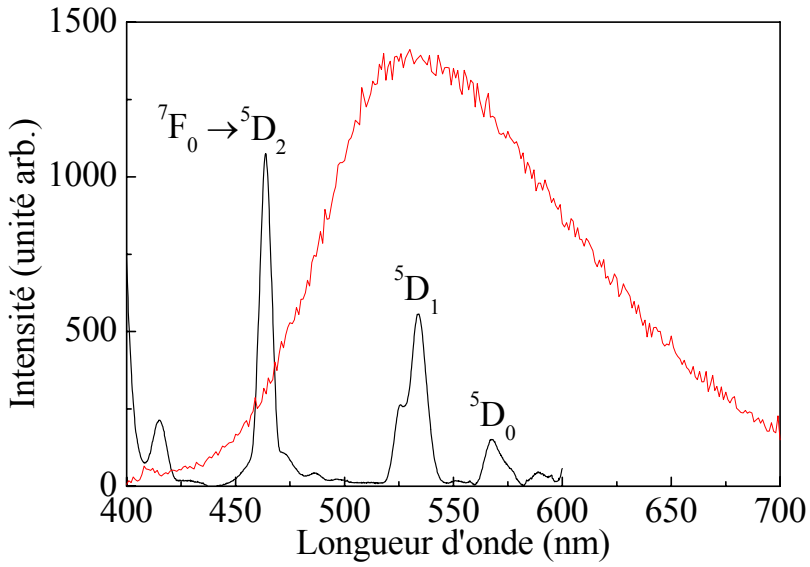


Figure V-3 : Superposition (—) du spectre d'excitation (λ_{em} = 613 nm) de l'ion Eu^{3+} dans ZrO_2 et (—) du spectre d'émission (λ_{exc} = 351 nm) de CdS dans ZrO_2.

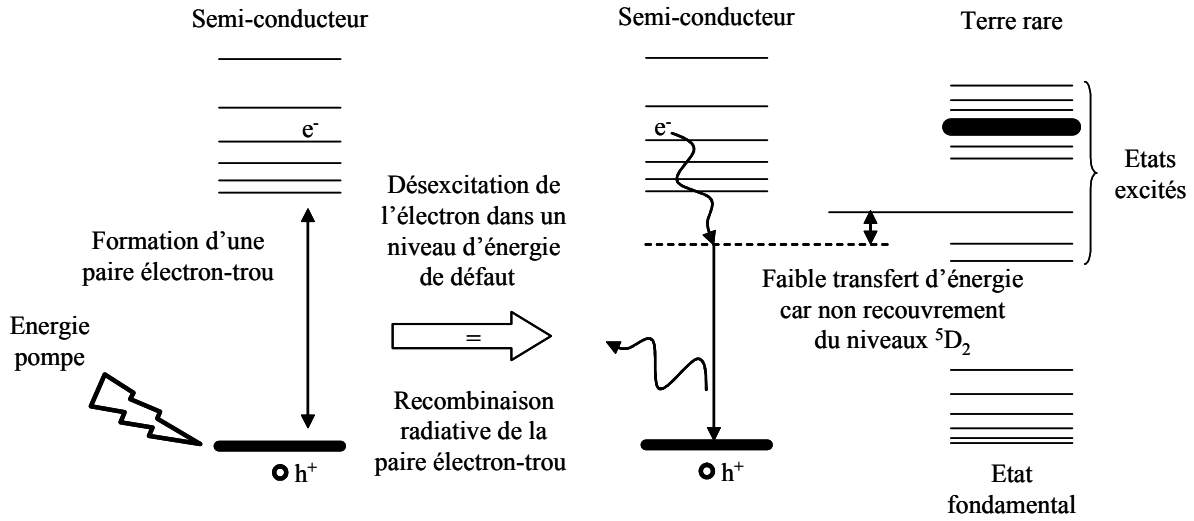


Figure V-4 : Schéma de désexcitation radiative du semi-conducteur sans transfert d'énergie vers la terre rare.

Cette affirmation du transfert d'énergie se produisant uniquement à travers les niveaux de défaut ayant des énergies supérieures à l'énergie du niveau excité $^5D_2$ de l'ion europium peut s'expliquer dans le cadre de l'interaction dipôle-dipôle (ou modèle de Förster [12]). Le

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

modèle de Förster considère le dipôle électrique généré par l'onde optique au sein de la nanoparticule et celui de la terre rare induit par l'exciton de la nanoparticule. Entre ces deux dipôles électriques, un processus de transfert d'énergie non radiatif et résonnant peut se produire. Il est supposé être très rapide.

Le pompage optique (onde électromagnétique) des nanoparticules génère des excitons confinés à l'intérieur des particules. A ces excitons sont associés un dipôle $\mathbf{p_{NP}}$ qui va créer un champ électrique $\mathbf{E_{NP}}$ définis par :

$$\vec{p}_{NP} = \alpha_{ind(NP)}.\varepsilon_0.\vec{E}_{électro} \text{ et } \vec{E}_{NP} = \frac{3\vec{n}\left(\vec{p}_{NP}.\vec{n}\right) - \vec{p}_{NP}}{R^3} \qquad \text{(V-1)}$$

où $\alpha_{ind(NP)}$ est la polarisabilité induite des nanoparticules, R est la distance entre la nanoparticule - ion de terre rare, **n** est le vecteur unitaire séparant la particule et l'ion. Ce champ $\mathbf{E_{NP}}$ est ressenti par l'ion de terre rare qui en retour induit un moment dipolaire $p_{ION} \propto E_{NP} \propto R^{-3}$:

$$\vec{p}_{ION} = \alpha_{ind(ION)}.\varepsilon_0.\vec{E}_{NP} \qquad \text{(V-2)}$$

où $\alpha_{ind(ION)}$ est la polarisabilité induite de l'ion de terre rare. Ce dipôle $\mathbf{p_{ION}}$ crée un champ électrique $\mathbf{E_{ION}}$ qui agit sur la nanoparticule ($E_{ION} \propto p_{ION}.R^{-3} \propto R^{-6}$). Ainsi, l'énergie d'interaction W entre la nanoparticule et l'ion de terre rare a une dépendance en R^{-6} :

$$W = -\vec{p}_{NP}.\vec{E}_{ION} = \frac{\alpha\left(p_{NP}, p_{ION}\right)}{R^6} \qquad \text{(V-3)}$$

où α est une constante de proportionnalité. Dans le cadre de ce modèle de Förster, la probabilité du transfert d'énergie entre la nanoparticule et la terre rare peut s'écrire comme suit :

$$P_{transfert} = \alpha'\left(\alpha, R_0\right)\left|f_1\right\|f_2\left|\left(\frac{R_0}{R}\right)^6\right. \qquad \text{(V-4)}$$

où,

α' est une constante de proportionnalité,

f_1 et f_2 sont les forces d'oscillateur associées respectivement aux transitions de la nanoparticule et de l'ion de terre rare,

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

R est la distance moyenne séparant la nanoparticule de l'ion de terre rare,

R_0 est le rayon critique permettant le transfert d'énergie (ou rayon de Förster).

Dans ce modèle, seule l'interaction dipôle-dipôle est considérée. Les interactions d'ordre supérieur telles que dipôle-quadrupôle, quadrupôle-quadrupôle sont négligées. Si l'on suppose le même processus pour l'interaction CdS:Eu^{3+}, seules les transitions dipolaires électriques de l'ion europium telle que la transition $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, en résonance avec les états de défaut, pourront apporter une contribution importante au transfert d'énergie. Les transitions dipolaires magnétiques telles que $^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$, même lorsqu'elles sont en résonance avec les états de défaut de la nanoparticule (ce qui est le cas pour le CdS:Eu^{3+}), ne contribuent pas au processus de transfert d'énergie.

Afin d'infirmer ou de confirmer cette hypothèse, à savoir un transfert *via* les défauts vers le niveau $^5D_2$, nous nous sommes orientés vers l'étude d'un autre semi-conducteur présentant un gap plus élevé que le CdS et par conséquent des états de défauts en résonance avec les niveaux d'absorption de l'ion europium. Notre choix s'est donc porté sur le ZnS.

V.3.2 Films de ZrO_2 co-dopés ZnS:Eu^{3+} : caractérisation par spectroscopie d'émission

V.3.2.1 Films de ZrO_2 co-dopés 15% ZnS – 5% Eu^{3+}

Partant du constat précédent, comme cela a été suggéré dans le chapitre IV, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés optiques des nanoparticules de ZnS. Nous avons suivi la même démarche expérimentale que pour le co-dopage CdS:Eu^{3+}. Les spectres d'émission (λ_{exc} = 351 nm) d'un film dopé 5% Eu^{3+} et de films co-dopés 15% ZnS – 5% Eu^{3+} sont reportés à la figure V-5. Après décomposition, nous constatons que dans le cas d'un co-dopage par ZnS:Eu^{3+}, l'émission de l'ion europium est plus intense que dans le cas de CdS:Eu^{3+}. Par ailleurs, il semblerait que la nature du précurseur en zinc joue un rôle important dans cette étude. En effet, l'utilisation de l'acétate de zinc (ZnAc) ne conduit qu'à une faible augmentation de l'émission de l'ion europium (un facteur deux environ), alors que l'emploi du nitrate de zinc (ZnNO) permet d'obtenir une exaltation de l'émission d'un facteur douze. Ces rapports des intensités d'émission ont été obtenus après décomposition des contributions des nanoparticules et des ions Eu^{3+}, suivie des intégrations des raies d'émission (aire sous le spectre) (Figure V-6).

© 2007 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

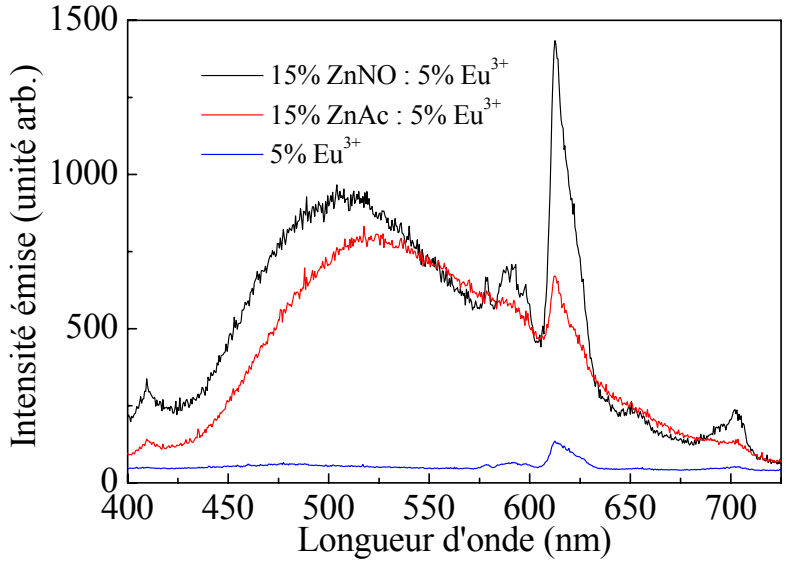


Figure V-5 : Spectres d'émission (λ_{exc} = 351 nm) de films de ZrO_2 recuits à 400°C dopés (—) 5% Eu^{3+} et co-dopés (—) 15% ZnNO – 5% Eu^{3+} ou (—) 15% ZnAc – 5% Eu^{3+}.

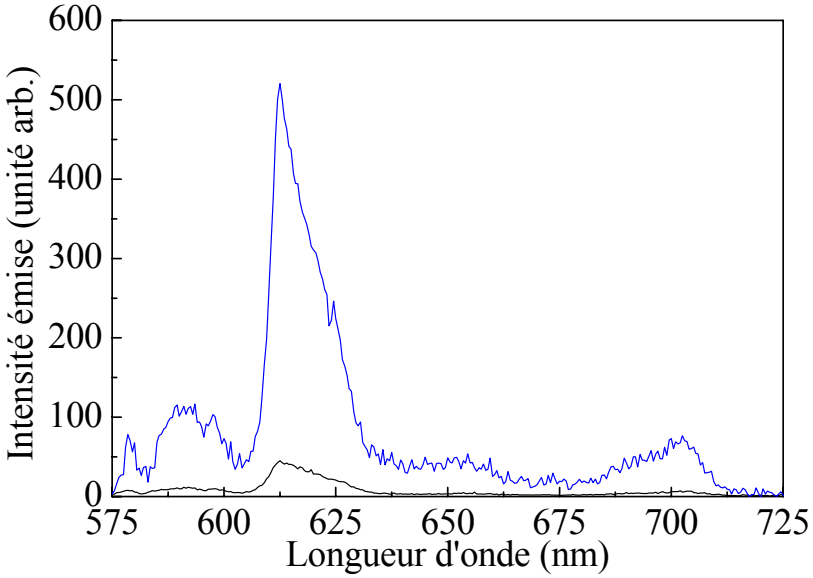


Figure V-6 : Spectres d'émission (λ_{exc} = 351 nm) des films de ZrO_2 recuits à 400°C dopés (—) 5% Eu^{3+} et co-dopés (—) 15% ZnNO – 5% Eu^{3+} corrigés et normalisés.

De même que dans le chapitre III, nous pouvons nous intéresser à la valeur du paramètre R (rapport des intensités des transitions $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) pour ces

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

échantillons. Ainsi, pour ces spectres, nous trouvons des valeurs de 3,5, 3,4 et 4,0 pour le film dopé 5% Eu^{3+} et les film co-dopés ZnAc et ZnNO, respectivement. Il est à noter que la valeur du rapport R vaut également 3,4 dans le cas du co-dopage CdS:Eu^{3+} (Figure V-2). Cette mesure montre bien la faible distorsion du site occupé par l'ion europium dans tous ces cas. Nous supposons ainsi que les ions Eu^{3+} concernés par le transfert d'énergie dans les échantillons co-dopés sont présents dans la matrice hôte de ZrO_2 et non pas dans les particules de ZnS précipitées. De plus, une valeur légèrement plus élevée de R pour le ZnNO, pourrait également impliquer une interaction différente entre les ions de terre rare et les particules semi-conductrices. Cette hypothèse est difficilement vérifiable, mais nous pouvons tout de même noter que R vaut 3,4 dans le cas où le transfert d'énergie n'est pas très efficace et 4,0 pour un échantillon plus probant.

Suite aux résultats précédents, nous avons naturellement décidé de nous intéresser uniquement au précurseur de nitrate de zinc. La figure V-7 présente l'évolution de l'émission (λ_{exc} = 351 nm) d'un film dopé 5% Eu^{3+} et d'un film co-dopé 15% ZnS – 5% Eu^{3+} en fonction de la température de recuit. Pour cette nouvelle série d'échantillons, les conditions de mesure ont été rigoureusement les mêmes, les intensités des bandes d'émission peuvent donc être comparées entre elles. Nous pouvons constater que le maximum d'émission est obtenu pour les échantillons traités à 400°C. Le rapport d'émission entre le film simplement dopé et le film co-dopé vaut environ 12, ceci indique la reproductibilité du résultat présenté à la figure V-6. L'évolution en température d'un film dopé 5% Eu^{3+} montre bien une cristallisation à 500°C avec le déplacement de la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de 614 à 606 nm (cf III.3.3). Ce changement dans la position des transitions radiatives de l'ion Eu^{3+} ne s'observe pas pour l'échantillon co-dopé recuit à 500°C. Il faut attendre un recuit à 600°C pour observer un tel phénomène. Il nous a semblé intéressant également de noter la diminution de l'émission de l'échantillon co-dopé avec la température de recuit. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la détérioration thermique des nanoparticules de ZnS comme nous avons déjà pu le supposer dans le chapitre IV. Dans ce cas, le transfert d'énergie entre les particules semi-conductrices de ZnS et les ions de terre rare est de moins en moins probable, d'où une diminution de l'intensité émise. De plus, il semblerait que l'ajout de ces dopants ait pour effet de ralentir la cristallisation de la zircone en phase quadratique, phase mise en évidence à 600°C dans l'échantillon co-dopé.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

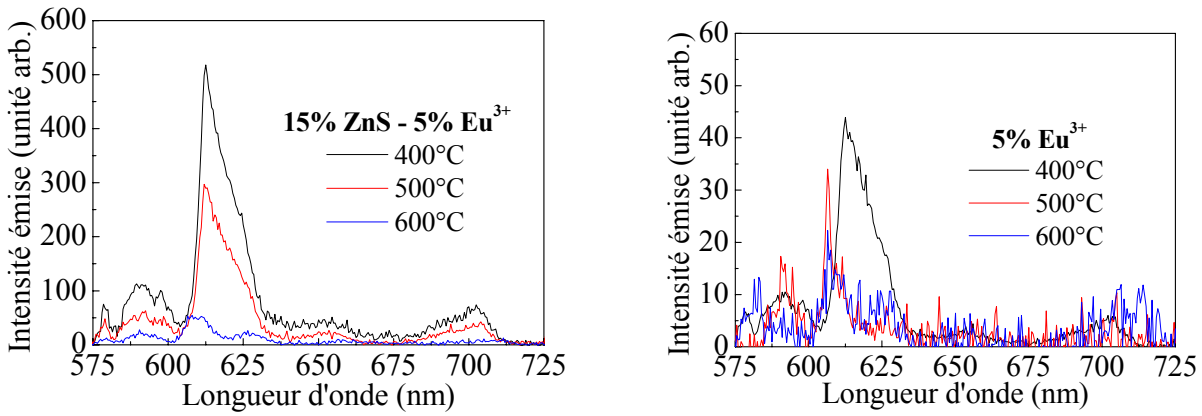


Figure V-7 : Spectres d'émission (λ_{exc} = 351 nm) des films co-dopés 15% ZnS – 5% Eu^{3+} et dopés 5% Eu^{3+} en fonction de la température de recuit.

V.3.2.2 Influence de la concentration en nanoparticules semi-conductrices et en ions de terre rare

Nous nous sommes alors intéressé à l'influence de la concentration en ions dopants sur les propriétés d'émission de nos systèmes co-dopés. Nous avons voulu garder le taux de dopage maximum égal à 20%. Les couples ainsi obtenus sont 10:2, 10:5 et 10:10 en ZnS:Eu^{3+}. Les spectres d'émission de ces films (λ_{exc} = 351 nm) ont été mesurés dans les conditions nécessaires permettant une comparaison des intensités émises entre elles, mais surtout avec celles des films simplement dopés en ions de terre rare. La figure V-8 montre l'ensemble de ces spectres.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

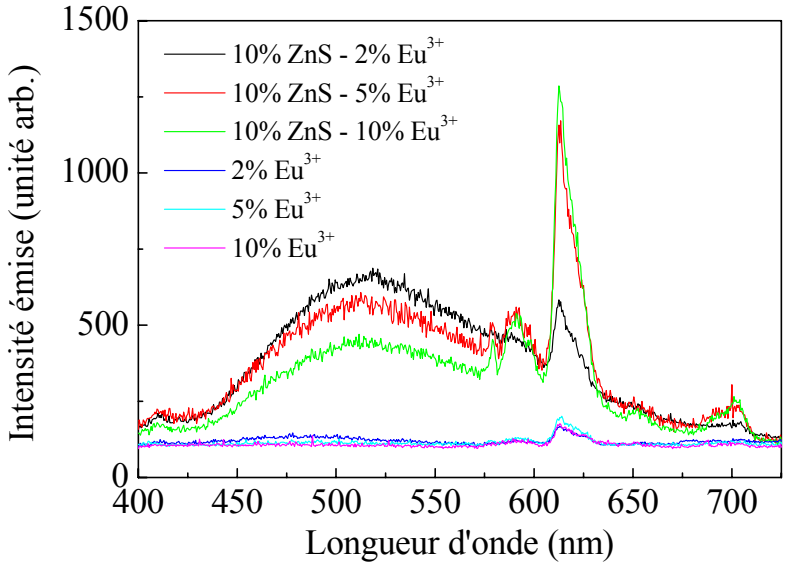


Figure V-8 : Evolution de la photoluminescence (λ_{exc} = 351 nm) de films de ZrO_2 dopés Eu^{3+} et co-dopés ZnS:Eu^{3+} en fonction du rapport ZnS:Eu^{3+} : 10:2, 10:5 et 10:10.

Comme nous pouvons le constater, les échantillons contenant 2% d'ions Eu^{3+} ne présentent une différence d'émission que d'un facteur 5. Les échantillons à 5 et 10% sont bien plus représentatifs du phénomène de transfert d'énergie avec des facteurs de 10 et 13, respectivement. Plusieurs aspects de ces spectres peuvent plus particulièrement attirer l'attention. D'une part, nous ne retrouvons pas de grandes différences entre les échantillons dopés simplement à 2, 5 et 10% en ions Eu^{3+}. Nous pouvions nous attendre à observer une émission proportionnelle à la concentration. Cela est presque le cas pour les échantillons à 2 et 5%. Toutefois, l'émission du film à 10% est légèrement inférieure à celle observée à 5%. Un phénomène peut expliquer ce comportement : il pourrait résulter d'une excitation non résonante de l'ion europium. En effet, si l'on examine son spectre d'excitation dans ZrO_2 (Figure III-6), on constate que la longueur d'onde à 351 nm ne correspond à aucune bande d'absorption de l'ion Eu^{3+}, mais plutôt à une absorption dans le bord de la bande $^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$. Ceci peut alors empêcher la proportionnalité de l'émission en fonction de la concentration en dopant.

D'autre part, dans le cas du système co-dopé l'environnement des ions Eu^{3+} est légèrement modifié. De même que précédemment, R présente des valeurs qui diffèrent d'un échantillon à l'autre. Ainsi, il vaut 4,1 et 3,9 pour les échantillons co-dopés à 10:5 et 10:10, respectivement, alors qu'il ne vaut que 3,5 et 3,0 pour les échantillons dopés à 5% et 10% en

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

ions Eu^{3+}. Cette différence d'environnement pourrait expliquer le fait que l'émission continue à augmenter malgré la forte concentration en ions de terre rare. Elle suggère également une interaction forte entre la matrice, les nanoparticules et les ions de terre rare pouvant modifier la symétrie locale de ces derniers.

Un autre phénomène est également à signaler, il s'agit de la diminution de l'émission des nanoparticules de ZnS avec l'augmentation de la concentration en ions Eu^{3+}. Cette observation signifie que le transfert d'énergie est plus efficace lorsque l'on augmente le nombre d'ions europium à proximité du ZnS. En effet, les électrons excités par pompage ne se recombineraient plus pour donner une émission radiative mais plutôt pour transférer cette énergie aux proches voisins, en l'occurrence les ions Eu^{3+}. Ce type d'expérience est utilisé par de nombreuses équipes comme P.G. Kik et *al.* [13] pour mettre en évidence le transfert d'énergie entre nanoparticules semi-conductrices et ions de terre rare.

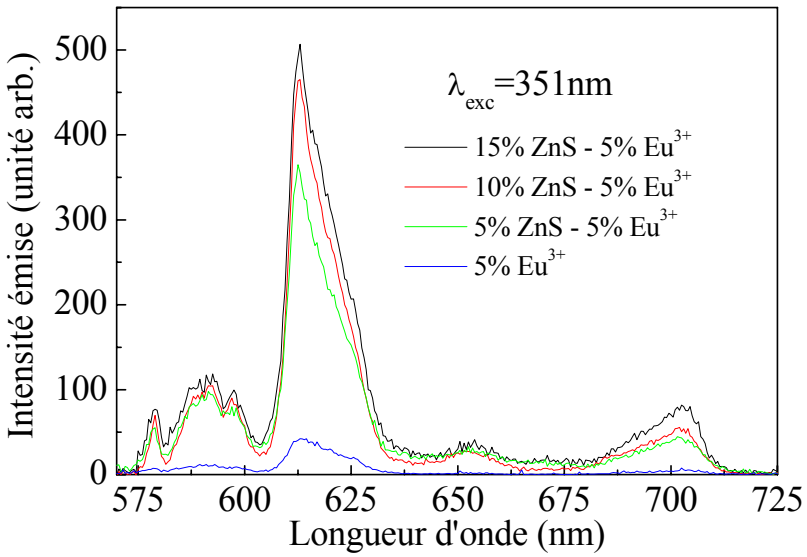


Figure V-9 : Spectres de luminescence (λ_{exc} = 351 nm) de films de ZrO_2 dopés 5% Eu^{3+} et recuits à 400°C, en fonction de la concentration en ZnS.

Pour compléter cette étude sur l'influence de la concentration en dopants, nous nous sommes finalement intéressés à la variation de la concentration en particules semi-conductrices pour une concentration en ions de terre rare fixe. La figure V-9 permet ainsi de comparer les spectres d'émission corrigés de films de ZrO_2 co-dopés ZnS:Eu^{3+} et recuits à 400°C, en fonction de la concentration en nanoparticules de ZnS. Le tableau V-1 présente les pourcentages molaires en zinc, soufre et europium obtenus à partir de mesures RBS. De toute

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

évidence, nous pouvons constater que le rapport Zn:S est proche de la valeur 1,6 déjà observée dans le cas de système simplement dopés nanoparticules dans le chapitre IV. Nous constatons ensuite que plus la concentration en particules semi-conductrices augmente et plus l'émission des ions de terre rare est importante. Les facteurs obtenus sont 8, 9 et 12 fois pour les échantillons (5:5), (10:5) et (15:5), respectivement. Cette mesure va également dans le sens du transfert d'énergie entre nanoparticules semi-conductrices et ions de terre rare. Si nous calculons à nouveau le paramètre R en fonction du taux de dopage, nous trouvons les valeurs de 3,6, 4,1 et 4,0 pour ces mêmes rapports en concentration. Ces valeurs sont largement comparables à celles déjà obtenues pour les échantillons précédents. La concentration la plus faible en particules de ZnS présente un rapport légèrement supérieur à celui obtenu sans ces particules. Il est à noter que plus il y a de particules de ZnS et plus le rapport R augmente. Ce constat va dans le sens de l'existence d'une interaction entre les ions de terre rare, les nanoparticules et la matrice. Comme le suggère la figure V-7, nous pouvons également relier cette augmentation de R à un retard à la densification, expliquant ainsi l'apparition tardive d'un spectre de luminescence de l'ion europium caractéristique de la phase quadratique.

Tableau V-1 : Pourcentages de zinc, de soufre et d'europium dans la matrice de ZrO_2 obtenus à partir des mesures RBS en fonction des concentrations en précurseurs pour un recuit à 400°C.

Composition ZnS:Eu^{3+}	% Zn	% S	% Eu
5:5	3,9	3,9	4,7
10:5	10,5	6,8	4,8
15:5	14,4	9,0	4,9

V.3.2.3 Influence du rapport Zn:S en précurseur sur la photoluminescence

De la même manière que dans le chapitre IV, nous avons voulu étudier l'influence de la concentration en précurseur de soufre dans les films co-dopés. Ainsi, nous avons fait varier le rapport Zn:S en prenant les valeurs 1:2 (A), 1:3 (B) et 1:4 (C) dans des sols co-dopés à 15% ZnS – 5% Eu^{3+}. Les films déposés ont été recuits à 400°C puis analysés en spectroscopie de luminescence (λ_{exc} = 351 nm). La figure V-10 montre l'évolution de la photoluminescence en

© 2007 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

fonction du rapport Zn:S. Elle semble rejoindre la figure IV-30 concernant la photoluminescence des nanoparticules de ZnS obtenues à partir de différents rapports entre Zn et S. Dans cette dernière, nous avons constaté que plus il y avait de soufre en précurseur dans le sol et plus il semblait qu'il y ait de défauts de surface dus à l'interaction particules/matrice. Dans le cas du co-dopage, nous observons un déplacement de la photoluminescence de ZnS très marqué vers le rouge, indiquant ainsi des niveaux de défaut encore plus bas en énergie. Le transfert d'énergie observé est d'ailleurs moins important lorsque l'on augmente la quantité de soufre indiquant encore la corrélation entre les états de défaut et les niveaux de la terre rare. Toutefois, l'émission de l'ion europium reste supérieure à celle observée dans le cas de l'utilisation du précurseur ZnAc. Ceci pourrait suggérer que le transfert d'énergie ne peut être résumé à un simple recouvrement de niveaux d'énergie, et qu'il existe peut-être une interaction plus complexe entre les particules et les ions de terre rare.

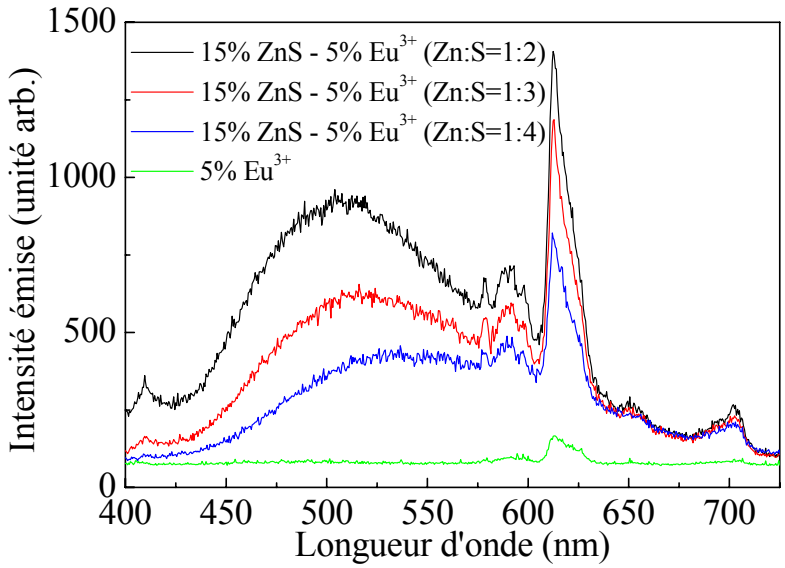


Figure V-10 : Spectres de photoluminescence (λ_{exc} = 351 nm) de films de ZrO_2 co-dopés 15% ZnS – 5% Eu^{3+} recuits à 400°C en fonction du rapport Zn:S en précurseur dans le sol.

V.3.2.4 Analyse de la photoluminescence en fonction de la température

Nous disposons au laboratoire d'un cryostat adapté pour la spectroscopie d'émission permettant de descendre la température de l'échantillon à 10 K. Nous avons décidé d'étudier

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

l'influence de la température sur les propriétés d'émission de nos système co-dopés ZnS:Eu^{3+}. Les figures V-11 et V-12 permettent de comparer les spectres de photoluminescence (λ_{exc} = 351 nm) d'un échantillon dopé 5% Eu^{3+} et d'un échantillon co-dopé 15% ZnS – 5% Eu^{3+} en fonction de la température de mesure.

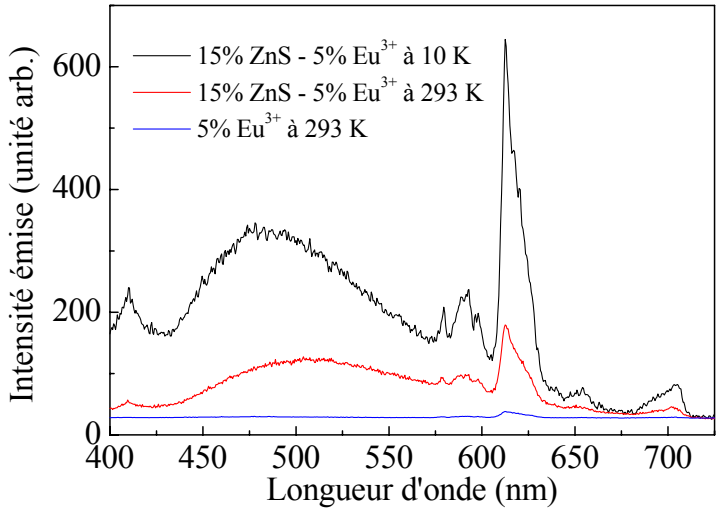


Figure V-11 : Spectres de photoluminescence (λ_{exc} = 351 nm) d'un film de ZrO_2 co-dopé 15%ZnS – 5% Eu^{3+} en fonction de la température de mesure 10 K et 293 K.

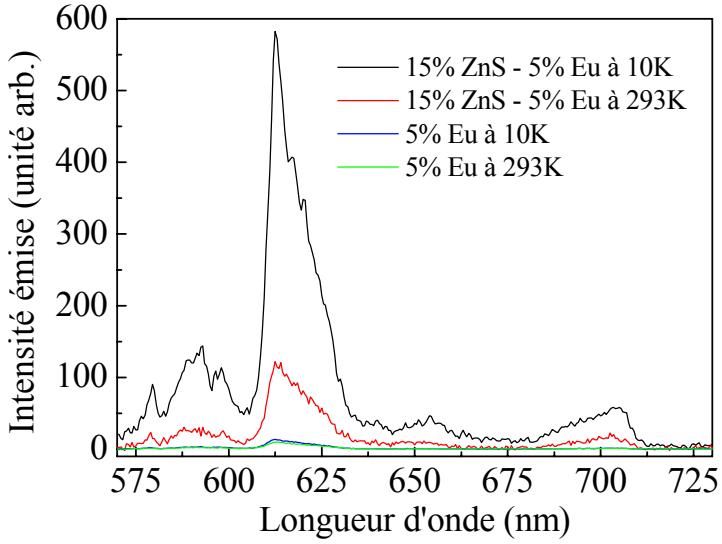


Figure V-12 : Spectres de photoluminescence (λ_{exc} = 351 nm) d'un film de ZrO_2 co-dopé 15%ZnS – 5% Eu^{3+} et d'un film dopé 5% Eu^{3+} en fonction de la température de mesure 10 K et 293 K. Les spectres ont été obtenus après décomposition à partir de la figure V-11.

© 2007 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Tout d'abord, il est à noter que la luminescence d'un échantillon dopé europium ne change quasiment pas entre 293 et 10 K. Nous nous serions attendu à une variation importante de l'émission à partir du niveau $^5D_0$, s'expliquant par une évolution de la population du niveau $^5D_1$. Or, comme le montre la figure V-13, cette faible différence d'émission provient du fait que la grande majorité de la désexcitation radiative, à température ambiante, s'opère déjà à partir du niveau $^5D_0$. Cette faible contribution du niveau $^5D_1$ à température ambiante et à basse température (comme nous avons pu l'observer sur des mesures similaires) dans le spectre d'émission s'explique par l'existence de phonons élevés entre 1000 et 1100 cm^{-1} facilitant de dépeuplement du niveau $^5D_1$ vers le niveau $^5D_0$.

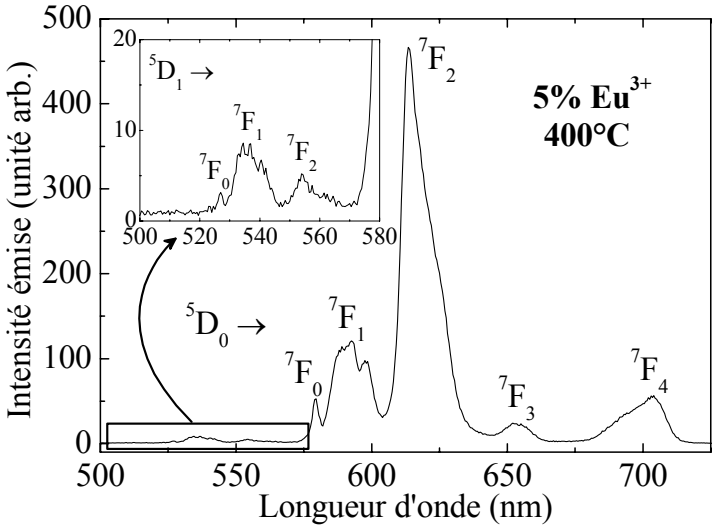


Figure V-13 : Spectre de luminescence (λ_{exc} = 466 nm) d'un film de ZrO_2 dopé 5% Eu^{3+}.

Par contre, l'intensité émise par un échantillon co-dopé augmente considérablement. Ainsi, comme l'ont déjà observé Morita et *al.* [14] pour un film co-dopé CdS:Eu^{3+} dans une matrice de zircone, quand l'échantillon est refroidi à 10 K, l'émission des ions de terre rare est exaltée. Dans notre cas, la différence observée entre un film dopé 5% Eu^{3+} et un film co-dopé 15% ZnS – 5% Eu^{3+} à 10 K est d'un facteur 42. Si l'on compare ce facteur avec celui obtenu à température ambiante (×12), on constate que la diminution de la température a pour effet d'exalter l'émission d'un facteur 3,5. L'explication de cette observation peut trouver son origine dans deux effets combinés qui sont :

- L'augmentation des durées de vie (des populations) des niveaux de défauts de la nanoparticule, responsable du transfert vers les niveaux de l'ion europium, a pour effet d'accroître le transfert [15] et donc l'émission à partir de l'europium. Nous avons

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

discuté au chapitre IV l'origine de la variation de l'émission des nanoparticules en fonction de la température que nous avons attribuée aux niveaux de défauts très profonds.

- Le déplacement vers le bleu du maximum d'émission dû à la recombinaison radiative des paires électron-trou dans le semi-conducteur, de 500 nm à 293 K vers 475 nm à 10 K (Figure V-11), engendre un meilleur recouvrement avec la transition dipolaire électrique $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Il est également intéressant d'analyser les spectres présentés à la figure IV-25. Dans le cas d'un film dopé 20% ZnS, la diminution de la température de mesure en photoluminescence n'avait induit aucune modification dans le spectre. De ce fait, nous avions sous-entendu que la température n'avait pas d'influence sur les états de défaut. Or, il semblerait bien que dans le cas d'un système co-dopé la position de cette bande d'émission soit influencée. Cette telle différence de comportement provient vraisemblablement d'une interaction supplémentaire avec les ions de terre rare.

V.3.2.5 Mise en évidence du transfert d'énergie par spectroscopie d'excitation

Toutes les mesures effectuées précédemment tendent à penser qu'il y a bien un processus de transfert d'énergie entre les nanoparticules de ZnS et les ions Eu^{3+}. Toutefois, pour avoir la preuve irréfutable de ce phénomène, il est indispensable d'effectuer une étude de nos échantillons co-dopés par spectroscopie d'excitation. Dans notre cas, cela consiste à suivre l'évolution de la longueur d'onde d'émission de l'ion Eu^{3+} ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ à 613 nm) en fonction de la longueur d'onde d'excitation entre 290 et 450 nm. Pour cela, nous n'avons pu que récemment réunir le matériel nécessaire à cette mesure, en particulier une lampe Xe de 1000 W couplée à un monochromateur. Il a fallu trouver une lampe de cette puissance pour pouvoir enregistrer des spectres d'excitation corrects sur des couches minces d'une centaine de nanomètres d'épaisseur.

© 2007 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

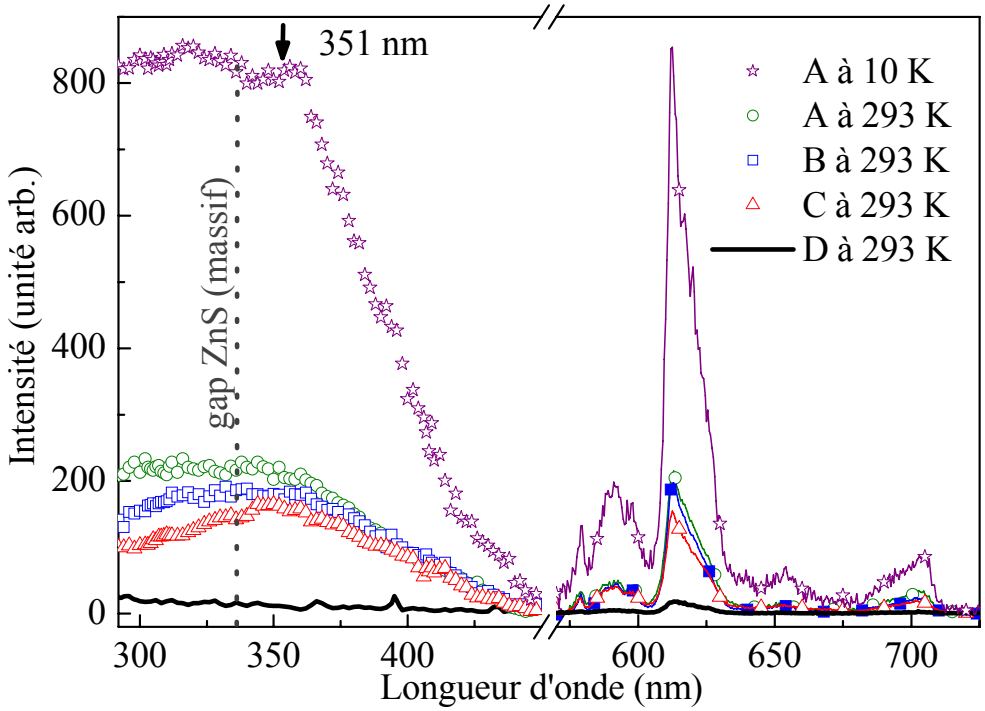


Figure V-14 : Spectres d'excitation (λ_{em} = 613 nm) et spectres d'émission (λ_{exc} = 351 nm) de films de ZrO_2 dopés (A) 15% ZnS – 5% Eu^{3+}, (B) 10% ZnS – 5% Eu^{3+}, (C) 5% ZnS – 5% Eu^{3+} et (D) 5% Eu^{3+} recuits à 400°C.

La figure V-14 présente les résultats obtenus à partir des mesures en spectroscopie d'excitation (PLE) à λ_{em} = 613 nm (à gauche) et en PL à λ_{exc} = 351 nm (à droite) pour différents films de zircone dopée 15% ZnS – 5% Eu^{3+} (A), 10% ZnS – 5% Eu^{3+} (B), 5% ZnS – 5% Eu^{3+} (C) et 5% Eu^{3+} (D). Si nous nous intéressons dans un premier temps à l'échantillon D, nous pouvons constater la présence des bandes d'absorption de l'ion Eu^{3+} dues aux transitions $^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ ~ 363 nm et $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ~ 395 nm [9] : ces bandes sont fines et peu intenses. Il est à noter également que cet échantillon présente un fond continu d'absorption négligeable en comparaison aux bandes d'absorption mesurées pour les échantillons co-dopés (A, B et C). Le profil de ces bandes (largeur, position) ressemble fortement au signal enregistré pour un film dopé 20% ZnS présenté à la figure IV-24. Nous pouvons donc affirmer que ces bandes trouvent leur origine dans l'absorption de l'onde excitatrice par les nanoparticules semi-conductrices de ZnS. Or, la longueur d'onde d'émission étudiée est bien celle de la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ à 613 nm de l'ion Eu^{3+}. Donc, d'un côté nous savons que l'absorption observée provient des particules de ZnS et de l'autre nous observons une

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

augmentation de l'émission de l'ion Eu^{3+}. Ces spectres sont par conséquent la preuve incontestable du transfert d'énergie entre les nanoparticules semi-conductrices et les ions de terre rare.

A 293 K, nous retrouvons bien en PLE les différences d'intensité émise déjà constatées en PL à λ_{exc} = 351 nm. Néanmoins, les profils diffèrent légèrement d'un échantillon à l'autre. Si nous nous intéressons de plus près à ces spectres (A, B et C), nous pouvons nous rendre compte que malgré leurs différences, ils peuvent être décomposés en deux voire trois gaussiennes autours de 3,50 eV, 3,90 eV et 4,20 eV (voir figure V-15 et tableau V-2). L'interprétation que nous faisons de ces bandes reste qualitative.

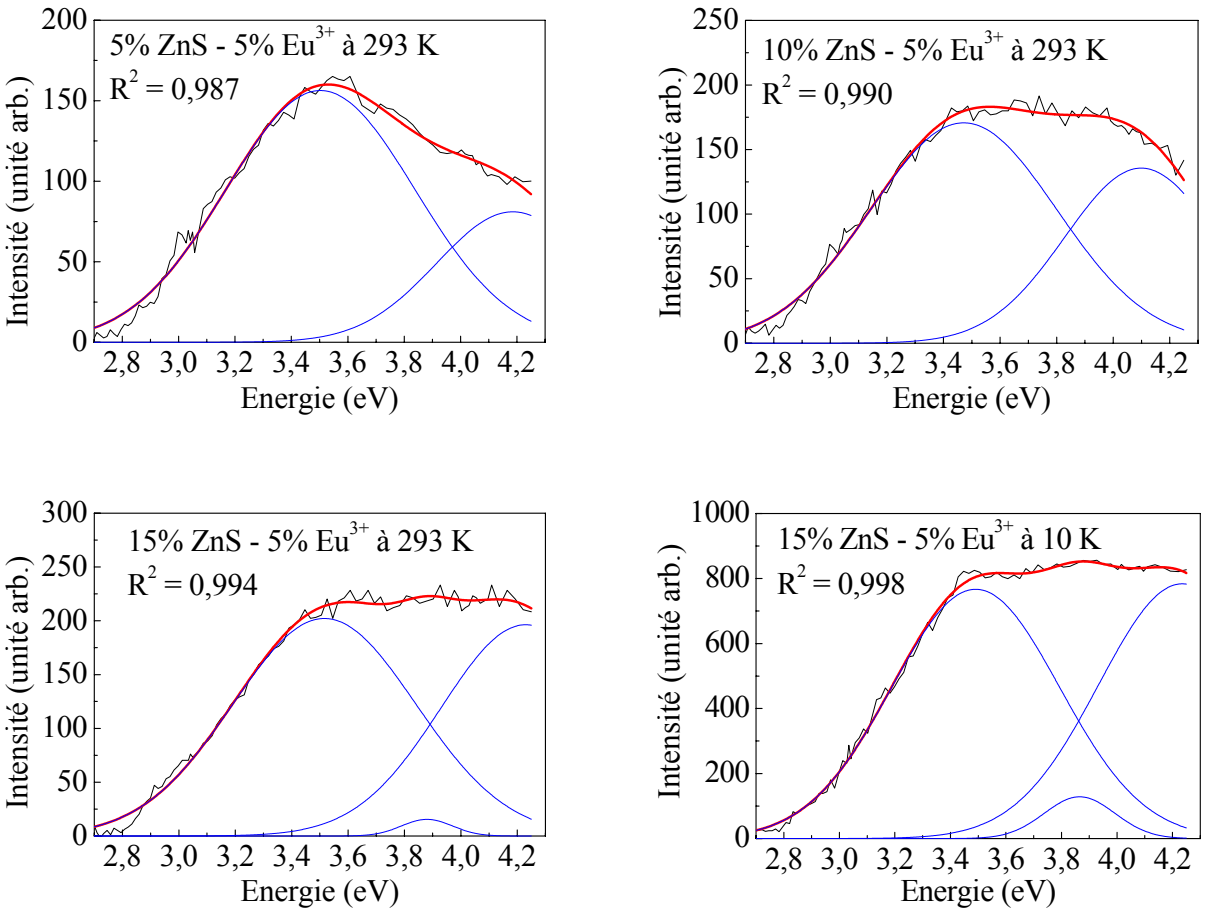


Figure V-15 : Décomposition des spectres d'excitation à partir de films de ZrO_2 co-dopés $ZnS:Eu^{3+}$.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Tableau V-2 : Tableau récapitulatif des positions et des largeurs à mi-hauteur des gaussiennes obtenues par décomposition des spectres d'excitation à la figure V-14.

Echantillons		Gaussienne 1	Gaussienne 2	Gaussienne 3
5% ZnS – 5%	E	3,50	4,18	-
Eu^{3+} à 293 K	w	0,67	0,54	-
10% ZnS – 5%	E	3,47	4,10	-
Eu^{3+} à 293 K	w	0,66	0,54	-
15% ZnS – 5%	E	3,52	4,23	3,88
Eu^{3+} à 293 K	w	0,65	0,60	0,18
15% ZnS – 5%	E	3,49	4,24	3,87
Eu^{3+} à 10 K	w	0,61	0,59	0,25

E : position en eV, w : largeur à mi-hauteur en eV

La contribution située à ~3,50 eV (~355 nm) semble provenir d'un niveau d'énergie dû à des états de défauts systématiques, quelque soit la concentration en dopant, étant donné qu'elle est moins énergétique que la valeur du gap du semi-conducteur massif (~3,7 eV).

La bande vers 4,20 eV (~295 nm) peut être attribuée à la présence d'un niveau d'énergie de l'exciton dans les nanoparticules de ZnS. Si nous nous reportons à la figure IV-17, nous pouvons constater que la longueur d'onde correspondante à cette énergie donne un diamètre d'environ 3 nm. De plus, comme le montre la figure V-16, la taille des particules observées en Microscopie Electronique en Transmission (MET) sur l'échantillon A est proche de 3 nm de diamètre. De plus, la figure V-17 représentant un spectre de microanalyse de la zone photographiée en MET, met en évidence les éléments caractéristiques du film co-dopé. Il s'agit bien d'un film de zircone contenant de l'europium, du zinc et du soufre. Ce résultat est donc cohérent et l'attribution de cette bande (~4,20 eV) peut s'expliquer par l'absorption directe des nanoparticules.

Enfin, la contribution à ~3,90 eV (~318 nm) qui n'est réellement visible qu'avec l'échantillon co-dopé 15% ZnS – 5% Eu^{3+} doit également provenir d'un niveau de défaut supplémentaire en-dessous du gap.

Il est important de souligner que les décompositions des spectres font apparaître des gaussiennes sensiblement aux mêmes positions. De plus, les largeurs à mi-hauteur obtenues pour les bandes liées à la formation de l'exciton valent entre 0,5 et 0,6 eV. Ces valeurs sont proches de celles rapportées dans la littérature par L. Sun et *al.* (0,5 eV) [16] et L. Chen et *al.* (0,6 eV) [17] dans le cas de spectres d'excitation de poudres de ZnS.

© 2007 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

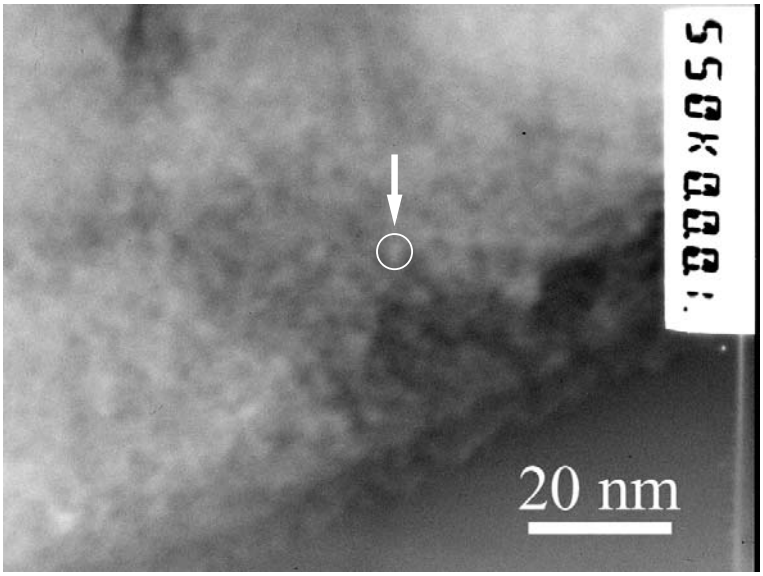


Figure V-16 : Photographie négative prise en MET d'un échantillon 15% ZnS – 5% Eu^{3+} recuit à 400°C.

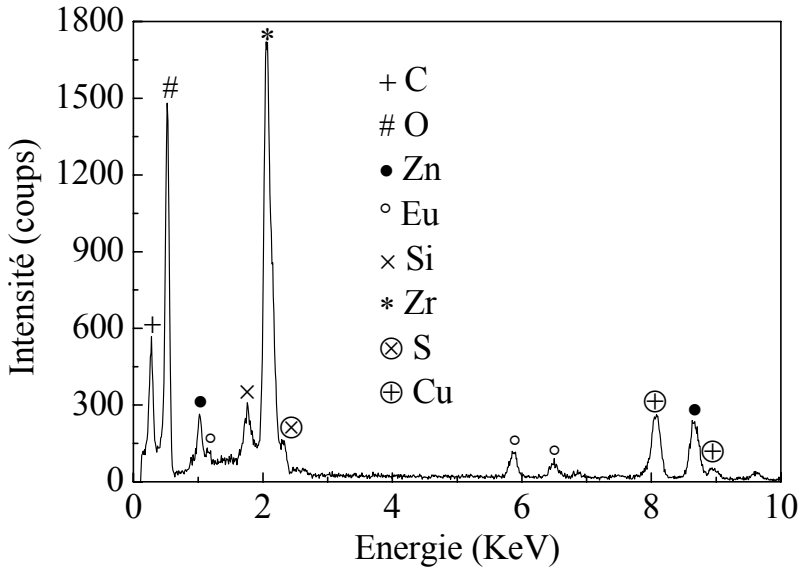


Figure V-17 : Spectre de microanalyse de la zone étudiée en MET à la figure V-15.

Grâce aux différentes expériences de photoluminescence effectuées sur nos couches minces, nous avons pu voir que le transfert d'énergie entre les nanoparticules semi-conductrices et les ions de terre rare se fait par la formation d'un exciton mais également par l'absorption des états de défaut. Toutefois, dans notre cas comme dans beaucoup d'autres, il reste des questions en suspens. Par exemple, la question de la localisation des ions Eu^{3+} dans le système ZrO_2 – ZnS – Eu^{3+} reste un problème ouvert.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

La réponse est loin d'être évidente. En effet, certaines équipes travaillant sur les phénomènes de transfert d'énergie essayent d'y répondre. Ainsi, comme le soulignent J. Bang et *al.* [11], dans le cas de la réalisation de films co-dopés à partir de précurseurs formant les espèces lors du recuit, il ne paraît pas simple de savoir si les ions europium sont localisés dans la matrice ou dans les nanoparticules semi-conductrices. C'est dans ce contexte que L. Sun et *al.* [16] et A.A. Bol et *al.* [18] ont synthétisé des poudres de ZnS dopées Eu^{3+}. L. Sun se pose la question de savoir si les ions de terre rare sont plutôt (1) placés au sommet du réseau des nanocristaux de ZnS à cause de leur taille et de leur valence ; (2) sont entourés par les nanocristaux de ZnS ; ou (3) sont physisorbés à la surface des nanocristaux de ZnS. Selon lui, la majorité des ions Eu^{3+} sont insérés dans les particules de ZnS (1 et 2), mais cela dépend tout de même de la concentration en ion Eu^{3+}. Il observe ainsi dans le spectre d'excitation des ions de terre rare, une bande d'absorption liée au ZnS indiquant le transfert d'énergie.

Selon A.A. Bol, l'absence de cette bande de transfert signifie que les ions Eu^{3+} ne sont pas dans les nanoparticules. Dans l'étude de ce dernier, la bande d'absorption n'est pas mise en évidence, il en conclut donc que les ions Eu^{3+} ne sont pas dans les particules. La seule possibilité qui reste est que ces ions sont physisorbés à la surface du semi-conducteur. Néanmoins, ce constat nous laisse perplexes et nous avons pour exemple les études menées par J. Bang. En effet, son travail consiste dans un premier temps à synthétiser des nanoparticules de ZnO par co-précipitation, puis à les insérer dans un sol de silice contenant des ions Eu^{3+}. Le matériau final est donc constitué d'une matrice de silice contenant d'un côté des particules semi-conductrices, et de l'autre, des ions de terre rare ne pouvant être dans ces dernières. Pourtant, l'étude des propriétés de luminescence de ce matériau permet bien l'observation d'une bande d'absorption en PLE liée au transfert d'énergie. Il n'est donc apparemment pas obligatoire d'avoir les ions de terre rare dans les nanoparticules semi-conductrices pour observer le phénomène de transfert. Toutefois, ce qui diffère entre ces deux études est la présence dans ce dernier cas d'une matrice hôte. Le raisonnement avancé par A.A. Bol et *al.* ne paraît plus si évident.

V.4 Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre qu'il était possible de transférer l'énergie des nanoparticules semi-conductrices vers des ions de terre rare. Les résultats les plus probants ont été observés dans des films de zircone co-dopée ZnS:Eu^{3+} élaborés à l'aide du précurseur

© 2007 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

de nitrate de zinc. Toutefois, l'étude concernant le couple CdS:Eu^{3+} nous a également permis de dégager des hypothèses concernant les mécanismes de transfert. En effet, nous avons pu mettre en évidence l'importance de la résonance des niveaux de défaut dans les nanoparticules semi-conductrices avec les états excités de l'ion de terre rare. De même, le transfert d'énergie semble bien suivre le modèle de Förster en privilégiant l'interaction entre dipôles électriques. Ainsi le transfert ne peut avoir lieu que sur le niveau $^5D_2$ (dipôle électrique) et non sur le niveau $^5D_1$ (dipôle magnétique). Il semblerait également que l'efficacité du transfert d'énergie soit reliée à la symétrie locale de l'ion europium. En effet, nous avons pu voir que dans le cas d'un transfert efficace, le rapport R était plus élevé.

Nous avons pu également observer l'influence de la température sur le transfert d'énergie. Ainsi, l'abaissement de la température a conduit à une augmentation de la luminescence de l'ion de terre rare dans le système co-dopé. Nous avons pu expliquer ce phénomène essentiellement par l'augmentation des populations des niveaux de défaut résonants.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

V.5 Bibliographie

[1] T. Schmidt, G. Müller, L. Spanhel, K. Kerkel, A. Forchel, *Activation of 1.54 µm Er^{3+} fluorescence in concentrated II-VI semiconductor cluster environments*, Chem. Mater. 10 (1998) 65.

[2] N. Mais, J.P. Reithmaier, A. Forchel, M. Kohls, L. Spanhel, G. Müller, *Er doped nanocrystalline ZnO planar waveguide structures for 1.55 µm amplifier applications*, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 2005.

[3] M. Morita, D. Rau, H. Fujii, Y. Minami, S. Murakami, M. Baba, M. Yoshita, H. Akiyama, *Photoluminescence of CdS:Mn^{2+} and Eu^{3+} nanoparticles dispersed in zirconia sol-gel films*, J. Lumin. 87-89 (2000) 478.

[4] R. Reisfeld, M. Gaft, T. Saridarov, G. Panczer, M. Zelner, *Nanoparticles of cadmium sulfide with europium and terbium in zirconia films having intensified luminescence*, Mater. Lett. 45 (2000) 154.

[5] S.T. Selvan, T. Hayakawa, M. Nogami, *Enhanced fluorescence from Eu^{3+}-doped silica gels by adsorbed CdS nanoparticles*, J. Non-Cryst. Solids 291 (2001) 137.

[6] M. Fujii, M. Yoshida, Y. Kanzawa, S. Hayashi, K. Yamamoto, *1.54 µm photoluminescence of Er^{3+} doped into SiO_2 films containing Si nanocrystals : evidence for energy transfer from Si nanocrystals to Er^{3+}*, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 1198.

[7] J.H. Shin, M-J. Kim, S-Y. Seo, C. Lee, *Composition dependence of room temperature 1.54 µm Er^{3+} luminescence from erbium-doped silicon : oxygen thin films deposited by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 1092.

[8] F. Gourbilleau, P. Chopinet, C. Dufour, M. Levalois, R. Madelon, J. Vicens, R. Rizk, M. Prassas, *Emission of Er- and Si-doped silicate glass films obtained by magnetron co-sputtering*, Mater. Sci. Eng., B 105 (2003) 44.

[9] G. Franzò, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Priolo, F. Iacona, *Er^{3+} ions-Si nanocrystals interactions and their effects on the luminescence properties*, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 2167.

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

[10] F. Wang, X. Fan, D. Pi, Z. Wang, M. Wang, *Hydrothermal synthesis and luminescence behavior of rare-earth-doped NaLa(WO4)2 powders*, J. Sol. State Chem. 178 (2005) 825.

[11] J. Bang, H. Yang, P.H. Holloway, *Enhanced luminescence of SiO2:Eu^{3+} by energy transfer from ZnO nanoparticles*, J. Chem. Phys. 123 (2005) 084709.

[12] Th. Förster, in: J.S. Kirby-Smith, J.L. Magee, M. Burton (Eds.), *Comparative effects of Radiation*, Wiley, New-York, 1960, p. 313.

[13] P.G. Kik, A. Polman, *Exciton-erbium energy transfer in Si nanocrystal-doped SiO_2*, Mater. Sci. Eng., B 81 (2001) 3.

[14] M. Morita, D. Rau, H. Fujii, Y. Minami, S. Murakami, M. Baba, M. Yoshita, H. Akiyama, *Photoluminescence of CdS:Mn^{2+} and Eu^{3+} nanoparticles dispersed in zirconia sol-gel films*, J. Lumin. 87-89 (2000) 478.

[15] F. Lucarz, *Silicon nanocrystals in erbium-doped silica for optical amplifiers*, PhD. Thesis, University College of London, United Kingdom, 2003.

[16] L. Sun, C. Yan, C. Liu, C. Liao, D. Li, J. Yu, *Study of the optical properties of Eu^{3+}-doped ZnS nanocrystals*, J. Alloys Compd. 275-277 (1998) 234.

[17] L. Chen, J. Zhang, S. Lu, X. Ren, X. Wang, *On the energy transfer from nanocrystalline ZnS to Tb^{3+} ions confined in reverse micelles*, Chem. Phys. Lett. 409 (2005) 144.

[18] A.A. Bol, R. Van Beek, A. Meijerink, *On the incorporation of trivalent rare earth ions in II-VI semiconductor nanocrystals*, Chem. Mater. 14 (2002) 1121.

© 2007 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé et caractérisé des couches minces de zircone. Le procédé sol-gel, qui a déjà prouvé son efficacité pour la préparation de guides d'onde planaires de qualité optique a été choisi pour l'élaboration de ces matériaux. Sur la base d'études antérieures, les conditions optimales ont été déterminées afin d'obtenir des sols homogènes et stables dans le temps. Cette étape est particulièrement délicate dans le cas de la zircone à cause de la grande réactivité du n-propoxyde de zirconium employé comme précurseur. A ces fins, nous avons mis au point une synthèse faisant intervenir un agent chelatant ainsi qu'un fort taux d'hydrolyse. L'ajout ensuite d'alcool nous a permis d'ajuster la viscosité et la concentration de nos sols afin de déposer des films minces par la technique de trempage-retrait. Des guides d'onde monomodes de bonne qualité optique ont ainsi pu être obtenus par dépôt d'une seule couche. Nous avons également pu réaliser des films multicouches exempts de craquelures et présentant dans ce cas jusqu'à deux modes de propagation TE et TM.

Les propriétés optogéométriques de ces guides ont été déterminées en utilisant les techniques de « m-lines » et d'ellipsométrie. L'épaisseur moyenne d'une couche est de 0,1 µm pour un indice pouvant aller jusqu'à 1,96 pour un film vitreux recuit à 400°C. Dans ces conditions, les pertes optiques mesurées à 632,8 nm sont de 0,29 $dB.cm^{-1}$.

De part la faible épaisseur des films déposés, une grande partie des analyses spectroscopiques ont été effectuées en configuration guidée. Ces dispositifs ont en effet permis de s'affranchir du signal provenant du substrat (SiO_2) et de n'obtenir que le signal provenant du film déposé.

Ainsi, nous avons utilisé la spectroscopie Raman en configuration guidée pour la caractérisation structurale de notre matériau et pour le suivi de l'ensemble des phénomènes qui accompagnent sa densification. Ces études ont été réalisées sur une large gamme de fréquences y compris dans le domaine des très basses fréquences.

L'analyse détaillée des spectres Raman en fonction de la température de traitement thermique nous a permis de caractériser les modifications structurales que subit le réseau au cours du processus de densification. Il a ainsi été montré qu'un recuit à 400°C était nécessaire afin d'éliminer les composés organiques de la matrice. De plus, nous avons pu observer que les propriétés optogéométriques, qui dépendent de la structure, étaient fortement liées à la

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

première température de recuit. Ainsi, plus cette température est élevée et plus la matrice est dense. Toutefois, un premier recuit trop élevé amène également une cristallisation avancée de celle-ci.

L'étude en spectroscopie Raman en fonction de la température nous a également permis d'étudier les transitions de phase de la zircone. Les spectres basses fréquences et l'AFM nous ont permis de comparer et d'estimer la taille des cristallites formées, leur évolution a pu être mise en parallèle avec la composition en phases monoclinique et quadratique du film. Ce rapprochement nous a apporté des renseignements quant aux mécanismes impliqués dans le comportement en température des films de zircone élaborés par voie sol-gel.

En utilisant l'ion Eu^{3+} pour ses propriétés de luminescence, nous avons pu décrire l'environnement de cet ion dans la matrice de zircone en suivant l'évolution de son spectre en fonction de sa concentration et de la température de recuit des guides. La transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ étant très sensible à la symétrie locale, nous avons constaté un retard à la cristallisation avec l'augmentation de la concentration en ions Eu^{3+}. Les mesures de dynamique de fluorescence ont montré la bonne dispersion des ions, jusqu'à 10%, dans la matrice de zircone par l'absence notable d'une extinction de la luminescence due à un phénomène de transfert d'énergie entre ions europium.

Ces mesures ont confirmé ce que les spectres Raman laissaient entrevoir au niveau des mécanismes de densification et de cristallisation. Nous avons alors pu réaliser des guides d'onde monomodes dopés à 5% en ions Eu^{3+}, présentant un indice de réfraction de 1,97 pour une épaisseur de 0,1 µm. La très bonne qualité optique de ces guides a été mise en évidence par la mesure d'un coefficient d'atténuation à 0,32 $dB.cm^{-1}$ pour un recuit à 400°C.

Nous nous sommes alors intéressés au dopage par des nanoparticules semi-conductrices de CdS et de ZnS. Nous avons montré que la technique *in situ*, par insertion de précurseurs dans le sol, permettait la formation de nanoparticules de CdS et de ZnS. Toutefois, il est évident que nous obtenons une distribution de taille assez étalée difficilement maîtrisable dans ces conditions. Les mesures d'ATG-MS et d'absorption UV-visible nous ont permis de constater la fragilité des particules formées en fonction de la température. Néanmoins, les mesures de photoluminescence nous ont fourni des informations sur les mécanismes mis en jeu dans ces phénomènes. Ainsi, nous avons pu constater l'absence d'émission excitonique, mettant en évidence l'importance des états de surface des nanoparticules. Dans les deux cas étudiés (CdS ou ZnS), la luminescence provient de niveaux électroniques supplémentaires résultant des défauts de stœchiométrie (sans doute un manque important de soufre pour le

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

ZnS) ou d'une interface mal définie entre la matrice et la nanoparticule. Pour éliminer ou utiliser ces niveaux à bon escient, il paraît nécessaire de déterminer leurs énergies, leurs durées de vie et leurs mécanismes de création. Si nous pouvions maîtriser ces paramètres, nous serions plus à même de les supprimer ou voire de les renforcer.

Dans la dernière partie de ce manuscrit, nous avons élaboré et caractérisé les systèmes co-dopés nanoparticules de semi-conducteur (CdS ou ZnS) et ions europium. L'objectif était l'étude des mécanismes de transfert d'énergie entre ces deux entités. Nous avons alors montré l'existence du transfert d'énergie entre les nanoparticules de CdS et l'ion Eu^{3+}. Néanmoins, notre travail ne nous a pas permis de reproduire les résultats observés dans la littérature malgré le respect de protocoles similaires. Nous avons tout de même conclu de cette étude que la faible exaltation de l'émission de l'ion europium (un facteur ×2), du au co-dopage, résulterait d'un mauvais recouvrement entre les états de défaut et les transitions dipolaires électriques de l'europium. Nous avons alors orienté notre recherche vers l'étude du ZnS qui présente un gap plus élevé que le CdS et qui pourrait avoir des états de défaut résonants avec les états excités de l'europium. L'étude expérimentale que nous avons menée semble confirmer l'hypothèse que nous avons formulée. Nous avons obtenu une augmentation de l'émission d'un facteur ×12 à température ambiante et d'un facteur ×42 à basse température. Nous pensons donc que pour nos systèmes, les états de défaut jouent un rôle très important dans les processus de transfert d'énergie. Ainsi, le contrôle de ces états de défaut par les méthodes de synthèses ou des procédés de traitement thermique permettrait vraisemblablement d'améliorer de manière notable les rendements du transfert d'énergie des nanoparticules vers les ions de terre rare.

© 2007 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Liste des figures et tableaux

Chapitre I

Figure I-1 : La transition sol-gel et ses produits. 18
Figure I-2 : Les deux modes d'élaboration de couches minces par voie sol-gel. 19
Figure I-3 : Méthodes de dépôt de couches minces par voie sol-gel : a) trempage-retrait (ou dip-coating), b) enduction centrifuge (ou spin-coating), c) enduction laminaire..... 19
Figure I-4 : Quelques types de guides d'onde. 21
Figure I-5 : Guide plan asymétrique. 21
Figure I-6 : Propagation d'une onde lumineuse dans un guide d'onde plan. 22
Figure I-7 : Le couplage par prisme. 25
Figure I-8 : Montage d'un guide d'onde pour une mesure en spectroscopie Raman. 27
Figure I-9 : Dispositif expérimental de photoluminescence à température ambiante et à basse température : M_1 et M_2 sont des miroirs, D est un diaphragme permettant d'obtenir un faisceau de meilleure qualité, L_1 est une lentille cylindrique, L_2 et L_3 sont des lentilles convergentes et PM est un photomultiplicateur. 28
Figure I-10 : Dispositif expérimental de spectroscopie d'excitation à température ambiante et à basse température : P est un prisme, M est un miroir, L_1 - L_2 - L_3 et L_4 sont des lentilles convergentes et PM est un photomultiplicateur. 29
Figure I-11 : Montage de la spectroscopie de luminescence basse température. Le faisceau passe par l'échantillon en bas du cryostat puis la lumière diffusée est collectée par les lentilles L2 et L3 avant d'entrer dans le spectromètre. 30
Figure I-12 : Montage expérimental de mesures des déclins de luminescence : L_1, L_2 et L_3 sont des lentilles convergentes, D est un diaphragme et PM est un photomultiplicateur. 31
Figure I-13 : Les différents types de pertes pour un guide d'onde plan (d'après [15]). 33
Figure I-14 : Schéma des modes dits de « contact » et de « contact intermittent » en AFM. 34
Figure I-15 : Montage expérimental de mesure de pertes..... 35
Figure I-16 : Principe de la spectroscopie m-lines..... 36
Figure I-17 : Principe de l'ellipsométrie. 37
Figure I-18 : Schéma représentant un MET. 39
Figure I-19 : Spectrométrie EDS. 40
Figure I-20: Représentation schématique d'une collision élastique entre un projectile de masse m et une masse cible M au repos. 41

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Figure I-21: Schéma de la rétrodiffusion de particules pour un angle θ dans un angle solide dΩ. 42
Figure I-22: Variation du facteur cinématique K en fonction de l'angle de rétrodiffusion θ et des atomes considérés dans l'échantillon pour un faisceau de particules α. 43
Tableau I-1 : Récapitulatif des techniques employées et des informations apportées dans la caractérisation des matériaux étudiés dans ce travail. 44

Chapitre II

Figure II-1 : Stabilisation par l'acétylacétone ou l'acide acétique. 50
Figure II-2 : Suivi de la viscosité du sol de ZrO_2. 51
Figure II-3 : a) présentation côte à côte du sol (à gauche) et du gel six mois après (à droite), b) et c) présentation du gel un an et demi après. 51
Figure II-4 : Principe d'élaboration d'un film de ZrO_2. 52
Figure II-5 : ATG d'un gel de ZrO_2, la perte de masse (ligne pleine) et la température (ligne pointillée) sont fonction du temps. 53
Figure II-6 : Spectres WRS d'un film de ZrO_2 recuit de 300°C à 550°C. 54
Figure II-7 : Spectres WRS d'un film de ZrO_2 après recuit entre 300°C et 450°C (zoom de la figure II-6), présence d'acétate de zirconium jusqu'à 400°C. 55
Figure II-8 : Spectres Raman de ZrO_2 montrant un début de cristallisation de la phase quadratique à partir de la phase amorphe à 450°C. 56
Figure II-9 : Cristallisation en phase quadratique (∗) à 600°C avec apparition progressive de la phase monoclinique (○). 57
Figure II-10 : Spectres Raman basse fréquence en intensité réduite. 59
Figure II-11 : Diamètre des cristallites calculées à partir des spectres Raman basses fréquences, de l'équation (II-3) et de la vitesse du son longitudinale en phase quadratique (Δ) et monoclinique (●). Les symboles (×) indiquent les diamètres moyens obtenus à partir des images AFM présentées à la figure II-14. 59
Figure II-12 : Positions des bandes Ag à 178 et 189 cm^{-1} en fonction de la taille des cristallites. 61
Figure II-13 : Proportion de phase monoclinique dans les films de ZrO_2 en fonction (a) de la température de recuit et (b) du diamètre moyen des cristallites. 63
Figure II-14 : Images AFM en contraste topographique de la surface de films de ZrO_2 recuits à différentes températures entre 300°C et 1000°C. 65

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Figure II-15 : Evolution de la rugosité apparente mesurée par AFM des films de ZrO_2 en fonction de la température de recuit. 66
Figure II-16 : Images prises avec la caméra CCD des guides d'onde après un recuit à (a) 300°C et (b) 400°C. 67
Figure II-17 : Atténuation de l'onde lumineuse dans un guide de ZrO_2 en fonction de la température de recuit (a) 300°C et (b) 400°C. 68
Figure II-18 : Transmission UV-visible d'un film de ZrO_2 (ligne pleine) déposé sur un substrat de silice pure (ligne pointillée), et courbe insérée montrant la détermination de l'énergie du gap optique (équation II-6). 69
Figure II-19 : Suivi de l'indice de réfraction de films de ZrO_2 en fonction de la température de recuit initiale à 300°C (☆), 350°C (○), 400°C (△) et 450°C (□) et du recuit final. 70
Figure II-20 : Spectres Raman de guides d'onde de ZrO_2 ayant pour première température de recuit a) 300°C, b) 400°C et c) 450°C en fonction de la température de recuit. 71
Figure II-21 : Spectres Raman de guides d'onde de ZrO_2 centrés sur la région des oxygènes non-pontants et ayant pour première température de recuit a) 300°C, b) 400°C et c) 450°C en fonction de la température de recuit. 72
Figure II-22 : Compositions chimique et stœchiométrique obtenues par RBS sur des films de ZrO_2 recuits à 300°C (·····), 400°C (- - -) et 800°C (—). 73
Tableau II-1 : Compositions stœchiométriques, densités atomiques et épaisseurs des films de ZrO_2 obtenues à partir des spectres simulés (RBS) et de l'ellipsométrie en fonction de la température de recuit. 74
Tableau II-2 : Valeurs de la porosité d'un film de ZrO_2 en fonction de la température de recuit. 75

Chapitre III

Figure III-1 : Schéma des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} inséré dans une matrice hôte [8]. 84
Figure III-2 : Images de la propagation de la lumière dans un guide non dopé et un guide dopé à 5% en ions Eu^{3+} après un recuit à 400°C. 87
Figure III-3 : Atténuation de la propagation d'une onde lumineuse (632,8 nm) dans un guide dopé à 5% en ions Eu^{3+} et recuit à 400°C. 87
Figure III-4 : Images AFM 2D et 3D de la surface des films non dopé et dopé 5% en europium après un recuit à 400°C. 88

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Figure III-5 : Spectres Raman en configuration guidée de films de ZrO_2 dopés de 0 à 10% en ions europium en fonction de la température de recuit entre 400°C et 550°C. 89
Figure III-6 : Spectre d'excitation (λem = 613 nm) de l'ion Eu^{3+} dans un gel massif de ZrO_2. 91
Figure III-7 : Spectres de photoluminescence guidée de film de ZrO_2 dopés de 0,2 à 10% en ions Eu^{3+} en fonction de la température de recuit (606 nm (○) : caractéristique de la phase quadratique - 614 nm (△) : caractéristique de la phase amorphe) 92
Figure III-8 : Spectre de luminescence en configuration guidée de films de ZrO_2 contenant différentes concentrations d'ions europium et recuits à 450°C 95
Figure III-9 : Déclins de luminescence de la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} en fonction de sa concentration pour des films de zircone recuits à 400°C 96
Tableau III-1 : Valeurs de R obtenues à partir des spectres de photoluminescence pour différentes concentrations en ions Eu^{3+} à différentes températures de recuit. 93
Tableau III-2 : Durées de vie mesurées pour l'ion Eu^{3+} en fonction de sa concentration dans des films minces de zircone recuits à 400°C. 96
Tableau III-3 : Durée de vie et paramètre β de la transition radiative $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} en fonction de la concentration en ions Eu^{3+} après des recuits supérieurs ou égaux à 450°C. 98

Chapitre IV

Figure IV-1 : Structure en bandes d'énergie pour un isolant, un semi-conducteur et un conducteur. 105
Figure IV-2 : Diagramme de bandes d'un semi-conducteur à transition directe de structure Zinc Blende autour du point Γ (centre de la première zone de Brillouin). 106
Figure IV-3 : Spectres d'absorption des sols de ZrO_2 (**- -**) non dopé, (**—**) 10% CdNO et (**·····**) 20% CdNO. 110
Figure IV-4 : Spectres d'absorption des sols de ZrO_2 (**- -**) non dopé, (**—**) 10% CdAc et (**·····**) 20% CdAc. 110
Figure IV-5 : Elargissement du gap et discrétisation des niveaux électroniques d'un semi-conducteur par effet de confinement quantique, où $\mathbf{K} = \mathbf{k_e} + \mathbf{k_h}$ [21]. 111
Figure IV-6 : Variation de la position du pic excitonique en fonction du diamètre des cristallites de CdS : (○) modèle de Lippens [25], (×) modèle de Nosaka [27], (△) modèle des masses effectives [24]. 113
Figure IV-7 : Analyses thermo-gravimétriques de gels de ZrO_2 non-dopé et dopés 20% en CdAc ou CdNO. 115

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Figure IV-8 : Spectres de masses obtenus à partir des gaz libérés lors de l'analyse thermo-gravimétrique d'un gel de ZrO_2 dopé à 20% en a) CdAc ou b) CdNO..... 116
Figure IV-9 : Films de ZrO_2 dopés 20% CdS recuit dans différentes conditions..... 117
Figure IV-10 : Spectres d'absorption UV-visible de films de ZrO_2 dopés à 20% CdS traités à 400°C dans l'air avec comme précurseur (**-··-**) CdAc ou (**- -**) CdNO, dans l'azote avec comme précurseur (**-··-**) CdAc ou (**·····**) CdNO..... 118
Figure IV-11 : Spectre de diffusion Raman d'un film de ZrO_2 dopé 20% CdS, la vibration phonon-LO à 306 cm^{-1} est caractéristiques du CdS. 119
Figure IV-12 : Spectres d'absorption UV-visible d'un film de ZrO_2 dopé 20% en CdS en fonction de la température de recuit pour les précurseurs a) CdAc et b) CdNO..... 120
Figure IV-13 : Comparaison du spectre RBS d'un film de ZrO_2 dopé 20% CdS recuit à 400°C et de la simulation obtenue à l'aide de RUMP..... 121
Figure IV-14 : Spectres d'absorption de films de ZrO_2 dopés 20% CdS précuits à 200°C, 250°C, 280°C ou 350°C sous oxygène avant d'être recuit à 350°C sous azote..... 122
Figure IV-15 : Spectres de photoluminescence de films de ZrO_2 recuit à 400°C dopés 20% CdS..... 123
Figure IV-16 : Schéma des niveaux d'énergie des nanoparticules semi-conductrices intervenant dans le mécanisme de photoluminescence..... 124
Figure IV-17 : Variation de la position du pic excitonique en fonction du diamètres des cristallites de (■) ZnS et de (▲) CdS selon le modèle de Lippens [25]. 125
Figure IV-18 : Spectres d'absorption des sols de ZrO_2 (**- -**) non dopé, (**—**) 10% ZnNO et (**·····**) 20% ZnNO. 126
Figure IV-19 : Spectres d'absorption des sols de ZrO_2 (**- -**) non dopé, (**—**) 10% ZnAc et (**·····**) 20% ZnAc. 127
Figure IV-20 : Analyses thermo-gravimétriques de gels de ZrO_2 dopés 20% en ZnAc ou ZnNO..... 128
Figure IV-21 : Spectres de masses obtenus à partir du suivi du gaz SO_2 lors de l'analyse thermo-gravimétrique d'un gel de ZrO_2 dopé à 20% en précurseurs de ZnS. 128
Figure IV-22 : Spectres en transmission (**—**) d'un substrat SiO_2, (**- -**) d'un film de ZrO_2 sur SiO_2 et (**·····**) d'un film de ZrO_2 dopé à 20% ZnS sur SiO_2..... 129
Figure IV-23 : Spectres de photoluminescence d'un film de ZrO_2 dopé 20% ZnS recuit à 400°C..... 130
Figure IV-24 : Spectre d'excitation (λ_{em} = 500 nm) d'un film de ZrO_2 dopé 20% ZnS et recuit à 400°C..... 131

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Figure IV-25 : Spectres de photoluminescence (λ_{exc} = 351 nm) d'un film de ZrO_2 dopé 20% ZnS recuit à 400°C en fonction de la température de mesure. 132
Figure IV-26 : Spectres de photoluminescence (λ_{exc} = 351 nm) de films dopés 20% ZnS recuit à 400°C en fonction du précurseur de zinc employé..... 133
Figure IV-27 : Schéma des niveaux d'énergie d'un semi-conducteur présentant des états de surface. 134
Figure IV-28 : Comparaison du spectre RBS d'un film de ZrO_2 dopé 20% ZnS recuit à 400°C et de la simulation obtenue à l'aide de RUMP..... 134
Figure IV-29 : Spectres de photoluminescence (λ_{exc} = 351 nm) d'un film de ZrO_2 dopé 20% ZnS (nitrate de zinc) en fonction de la température de recuit. 136
Figure IV-30 : Spectres de photoluminescence (λ_{exc} = 351 nm) de films de ZrO_2 dopés 20% ZnS en fonction du rapport Zn:S introduit à l'aide des précurseurs. 137
Tableau IV-1 : Valeurs des rayons de Bohr excitonique pour le CdS et le ZnS [22,23]..... 112
Tableau IV-2 : Pourcentages de cadmium et de soufre dans la matrice de ZrO_2 obtenus à partir des résultats RBS en fonction de la température de recuit et du précurseur employé.. 121
Tableau IV-3 : Pourcentages de zinc et de soufre dans la matrice de ZrO_2 obtenus à partir des résultats RBS en fonction de la température de recuit et du précurseur employé..... 135

Chapitre V

Figure V-1 : Schéma illustrant le recouvrement des niveaux d'énergie et le principe de transfert d'énergie entre une nanoparticule semi-conductrice et un ion de terre rare. 146
Figure V-2 : Spectres d'émission (λ_{exc} = 351 nm) de films de ZrO_2 recuits à 400°C dopés (—) 5% Eu^{3+} et co-dopés (—) 15%CdAc – 5% Eu^{3+}, (—) 15%CdNO – 5% Eu^{3+}..... 149
Figure V-3 : Superposition (—) du spectre d'excitation (λ_{em} = 613 nm) de l'ion Eu^{3+} dans ZrO_2 et (—) du spectre d'émission (λ_{exc} = 351 nm) de CdS dans ZrO_2. 150
Figure V-4 : Schéma de désexcitation radiative du semi-conducteur sans transfert d'énergie vers la terre rare..... 150
Figure V-5 : Spectres d'émission (λ_{exc} = 351 nm) de films de ZrO_2 recuits à 400°C dopés (—) 5% Eu^{3+} et co-dopés (—) 15% ZnNO – 5% Eu^{3+} ou (—) 15% ZnAc – 5% Eu^{3+}. 153
Figure V-6 : Spectres d'émission (λ_{exc} = 351 nm) des films de ZrO_2 recuits à 400°C dopés (—) 5% Eu^{3+} et co-dopés (—) 15% ZnNO – 5% Eu^{3+} corrigés et normalisés. 153
Figure V-7 : Spectres d'émission (λ_{exc} = 351 nm) des films co-dopés 15% ZnS – 5% Eu^{3+} et dopés 5% Eu^{3+} en fonction de la température de recuit. 155

© 2007 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Figure V-8 : Evolution de la photoluminescence (λ_{exc} = 351 nm) de films de ZrO_2 dopés Eu^{3+} et co-dopés ZnS:Eu^{3+} en fonction du rapport ZnS:Eu^{3+} : 10:2, 10:5 et 10:10. 156

Figure V-9 : Spectres de luminescence (λ_{exc} = 351 nm) de films de ZrO_2 dopés 5% Eu^{3+} et recuits à 400°C, en fonction de la concentration en ZnS. 157

Figure V-10 : Spectres de photoluminescence (λ_{exc} = 351 nm) de films de ZrO_2 co-dopés 15% ZnS – 5% Eu^{3+} recuits à 400°C en fonction du rapport Zn:S en précurseur dans le sol. 159

Figure V-11 : Spectres de photoluminescence (λ_{exc} = 351 nm) d'un film de ZrO_2 co-dopé 15%ZnS – 5% Eu^{3+} en fonction de la température de mesure 10 K et 293 K. 160

Figure V-12 : Spectres de photoluminescence (λ_{exc} = 351 nm) d'un film de ZrO_2 co-dopé 15%ZnS – 5% Eu^{3+} et d'un film dopé 5% Eu^{3+} en fonction de la température de mesure 10 K et 293 K. Les spectres ont été obtenus après décomposition à partir de la figure V-11. 160

Figure V-13 : Spectre de luminescence (λ_{exc} = 466 nm) d'un film de ZrO_2 dopé 5% Eu^{3+}.. 161

Figure V-14 : Spectres d'excitation (λ_{em} = 613 nm) et spectres d'émission (λ_{exc} = 351 nm) de films de ZrO_2 dopés (A) 15% ZnS – 5% Eu^{3+}, (B) 10% ZnS – 5% Eu^{3+}, (C) 5% ZnS – 5% Eu^{3+} et (D) 5% Eu^{3+} recuits à 400°C. 163

Figure V-15 : Décomposition des spectres d'excitation à partir de films de ZrO_2 co-dopés ZnS:Eu^{3+}. 164

Figure V-16 : Photographie négative prise en MET d'un échantillon 15% ZnS – 5% Eu^{3+} recuit à 400°C. 166

Figure V-17 : Spectre de microanalyse de la zone étudiée en MET à la figure V-15. 166

Tableau V-1 : Pourcentages de zinc, de soufre et d'europium dans la matrice de ZrO_2 obtenus à partir des mesures RBS en fonction des concentrations en précurseurs pour un recuit à 400°C. 158

Tableau V-2 : Tableau récapitulatif des positions et des largeurs à mi-hauteur des gaussiennes obtenues par décomposition des spectres d'excitation à la figure V-14. 165

© 2007 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Elaboration et caractérisation de films vitreux nanostructurés par voie sol-gel. Mise en évidence du transfert d'énergie entre les nanoparticules semi-conductrices de CdS ou de ZnS et les ions Eu^{3+}

Résumé

Ce travail concerne l'élaboration et la caractérisation de guides d'onde planaires de ZrO_2 non dopés et dopés par des nanoparticules semi-conductrices et/ou des ions de terre rare. Ces guides ont été préparés par voie sol-gel et déposés par la technique de trempage-retrait. Leurs propriétés optogéométriques ont été déterminées en utilisant la spectroscopie «m-lines» et en mesurant les coefficients d'atténuation.

La spectroscopie Raman en configuration guidée a été employée pour caractériser la structure de ces guides et pour étudier les mécanismes accompagnant leur densification. Cette étude a été complétée par le biais de différentes techniques expérimentales telle que la spectroscopie d'émission utilisant l'ion Eu^{3+} comme sonde structurale. La mise en évidence de l'influence du dopage par les ions Eu^{3+} se traduit par un ralentissement du processus de densification du réseau de zircone.

Un autre dopage a ensuite été opéré à l'aide de nanoparticules de CdS et de ZnS. Les précurseurs des métaux et du soufre ont été introduits directement dans le sol de ZrO_2 amenant à la précipitation *in situ* des particules lors du recuit. Leur taille et leurs propriétés d'émission ont été étudiées par les spectroscopies d'absorption UV-visible, d'émission et d'excitation.

Enfin, le transfert d'énergie a été caractérisé lors du co-dopage de ZrO_2 par $ZnS:Eu^{3+}$. La spectroscopie d'émission de l'ion Eu^{3+} par excitation dans l'UV nous a montré une exaltation de l'émission d'un facteur 42 à 10 K. La spectroscopie d'excitation de l'ion Eu^{3+} a confirmé l'existence du transfert par l'émergence d'une bande liée à l'absorption des particules.

Elaboration and characterization of nanostructured vitreous thin films by sol-gel way. Highlight of the energy-transfer between semiconducting nanoparticles of CdS or ZnS and Eu^{3+} ions

Abstract

This work concerns the elaboration and the characterization of ZrO_2 planar waveguides undoped and doped with semiconducting nanoparticles and/or rare-earth ions. These guides were prepared using sol-gel methods and deposited by dip-coating technique. Optical and geometrical properties were obtained using m-lines spectroscopy and by measuring the attenuation coefficients.

Waveguide Raman spectroscopy was used to characterize the structure of these guides and to study the mechanisms accompanying the sintering as a function of annealing temperature. This study was completed using various experimental techniques such as emission spectroscopy with the Eu^{3+} ion used as structural probe. The influence of dopent Eu^{3+} ions on the sintering of the guides was also considered and a retardation of the entire process was observed in the doped samples.

Another doping using nanoparticles of CdS and ZnS was then operated. The precursors of metals and sulphur were introduced directly into the ZrO_2 sol, yielding to an *in situ* precipitation of the particles during heat-treatment. Their size and their emission properties were studied by UV-visible absorption as well as by emission and excitation luminescence spectroscopies.

Lastly, the energy-transfer was characterized by co-doping ZrO_2 with $ZnS:Eu^{3+}$. The luminescence spectroscopy of Eu^{3+} ions using UV excitation showed an emission increased by a factor of 42 at 10 K. Excitation spectroscopy of the Eu^{3+} ions confirmed the existence of an energy-transfer by the emergence of a band related to the absorption of the particles.

Discipline : Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs

Laboratoire : Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, LASIR, CNRS UMR 8516, USTL, Bât. C-5, 59655 Villeneuve d'Ascq

© 2007 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl