

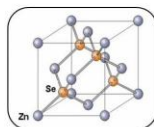
**Discours associé à la soutenance de thèse de Nicolas VIVET le 23
Octobre 2008 :**

**Elaboration et caractérisation de films minces nanostructurés
Cr²⁺:ZnSe pour la réalisation de microlasers émettant dans
l'infrarouge moyen [2-3 µm].**

La présentation est disponible librement au format .pps sur : <http://vivetnicolas.iffance.com/>



Elaboration et caractérisation de films minces nanostructurés Cr²⁺:ZnSe pour la réalisation de microlasers émettant dans l'infrarouge moyen [2-3 µm].



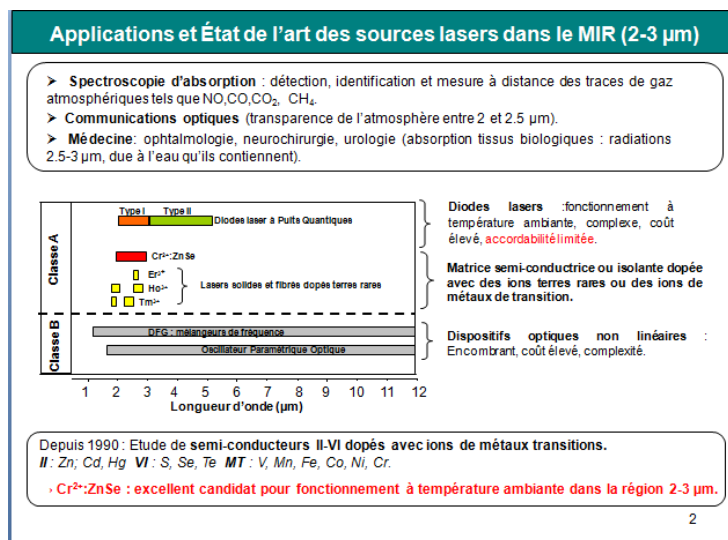
VIVET Nicolas



Dir. Thèse : M. Levalois, M. Morales.

Le 23 Octobre 2008

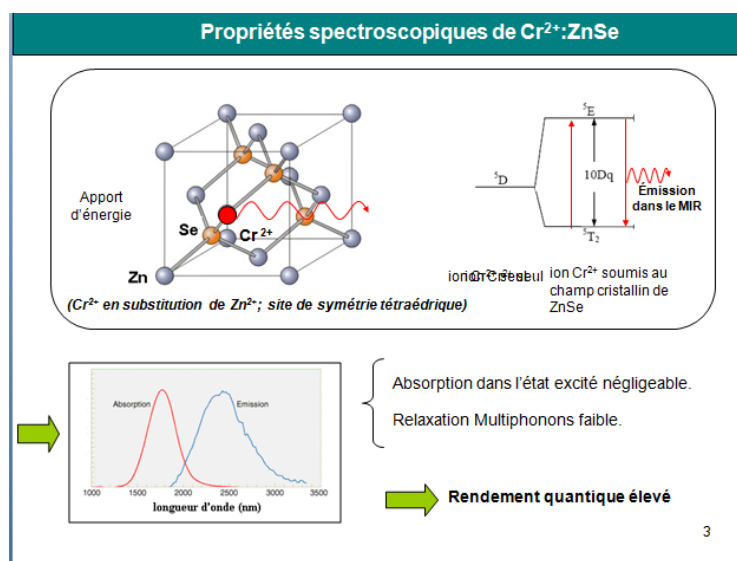
Mon travail de thèse a porté sur l'élaboration et la caractérisation d'un matériau le séléniure de zinc dopé chrome sous forme de films minces dans l'objectif de réaliser un dispositif laser **compact** émettant à température ambiante dans le moyen infrarouge (entre 2 et 3 µm).



En effet il existe actuellement une réelle demande pour de telles sources lasers pour différentes applications incluant la détection des constituants atmosphériques, les communications optiques et le domaine médical.

Sur cette figure sont représentées la plupart des sources lasers couvrant ce domaine spectral. Citons tout d'abord les dispositifs optiques à base de cristaux non linéaires tels que les oscillateurs paramétriques optiques, et les mélangeurs de fréquence, qui couvrent une gamme spectrale très large, mais qui sont encombrants et dont la complexité rend leur coût relativement élevé. Citons également les diodes lasers, et en particulier les diodes lasers à puits quantique qui peuvent fonctionner à température ambiante et émettre plusieurs centaines de mW, mais là encore leur complexité rend leur coût relativement élevé, de plus ces systèmes présentent une accordabilité relativement limitée. Enfin, les matrices semi-conductrices ou isolantes, dopées avec des ions de métaux de transition ou des terres rares couvrent également ce domaine spectral. En particulier les études effectuées dans les années 1990 sur des semi-conducteurs II-VI dopés avec des ions de métaux de transition ont permis d'établir que le sélénure de zinc dopé chrome ($\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$) était un excellent candidat comme matériau laser pour une émission à température ambiante dans le domaine 2-3 μm .

Voyons en quoi ce matériau est si exceptionnel !



Pour cela, considérons tout d'abord l'ion Cr^{2+} seul : il est caractérisé par son niveau électronique fondamental ^5D . Lorsque cet ion est inséré dans la matrice de ZnSe en substitution d'un ion Zn^{2+} , c'est-à-dire en site de symétrie tétraédrique, il est alors soumis au champ cristallin de la matrice de ZnSe , ce qui provoque une levée de dégénérescence de son niveau électronique fondamental en deux sous-niveaux : le niveau fondamental $^5\text{T}_2$ et le niveau excité ^5E . Une excitation optique ou électrique appropriée des ions Cr^{2+} provoque le passage dans l'état excité ^5E ; et le retour à l'état fondamental s'effectue par émission d'un photon dans le moyen infrarouge. La bande d'émission résultante est très large, comprise entre 2 et 3 μm (voir sur la figure en bleu), ceci résulte de la forte interaction qu'il existe entre l'ion Cr^{2+} et la matrice environnante de ZnSe . La bande d'absorption est également très large pour les mêmes raisons et est centrée vers 1.75 μm .

Outres ces bandes d'absorption et d'émission très larges, les niveaux électroniques de l'ion Cr^{2+} dans la matrice de ZnSe sont tels que l'absorption dans l'état excité à partir du niveau ^5E est négligeable. De plus, les énergies de phonons de la matrice de ZnSe sont suffisamment élevées pour que le taux de relaxation multiphonons soit négligeable dans ce matériau. En résumé les propriétés optiques de l'ion Cr^{2+} et les propriétés de la matrice de ZnSe sont tels que le rendement quantique de fluorescence, qui est défini comme le rapport du nombre de photons émis dans le moyen infrarouge sur le nombre de photons utilisé pour excité les ions Cr^{2+} est relativement élevé, et théoriquement égal à 1. Cette propriété fait du $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$, effectivement un excellent candidat comme matériau laser pour une émission à température ambiante dans le domaine spectral 2-3 μm .

Objectifs de cette thèse

> Monocristaux de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$:

- Laser continu, impulsionnel.
- Electroluminescence (mécanismes sujets à discussions).

> Films minces de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$:

- Épitaxie par jets moléculaires (310 °C).
- Ablation laser (510 °C).



Élaborer des films minces de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ nanocristallisés par pulvérisation magnétron radiofréquence.

- $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnS}$ nanocristaux : augmentation du rendement de fluorescence par rapport aux monocristaux → et pour $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ nano ???

- Technique facilement transposable à un niveau industriel.
- Croissance des films à température ambiante.



Déterminer les paramètres de dépôts optimums pour obtenir luminescence maximale dans le moyen IR.

4

Suite à la découverte de ce nouveau matériau, de nombreux travaux ont été réalisés sur des monocristaux de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$, et le fonctionnement laser en régime impulsionnel, continu et pompé par diode a été démontré. Les premiers résultats d'électroluminescence ont même été publiés récemment, mais les mécanismes d'excitation restent encore sujets à discussions. En résumé, la plupart des travaux ont été effectués sur des monocristaux de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$, et très peu de résultats ont été publiés sur des films minces de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$, hors mis ceux déposés par épitaxie par jets moléculaires et par ablation laser, pour lesquels l'émission dans le moyen infrarouge a été démontré.

L'originalité de ce travail de thèse consistait dans l'élaboration de films minces de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ nanocristallisés par pulvérisation magnétron radiofréquence. L'intérêt d'utiliser une matrice nanocristallisée de ZnSe dopé avec du chrome a été stimulée par les résultats obtenus sur des nanocristaux d'un matériau comparable : le $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnS}$, pour lesquels le rendement fluorescence était supérieur à celui du matériau massif. Dans l'objectif d'obtenir des films présentant des rendements de fluorescence élevés, nous avons utilisé la technique de pulvérisation magnétron radiofréquence : technique de dépôt depuis longtemps maîtrisée par le laboratoire CIMAP, et qui présente des avantages par rapport aux deux techniques citées précédemment : elle est facilement transposable à un niveau industriel en raison de sa simplicité et surtout elle permet la croissance de films à température ambiante.

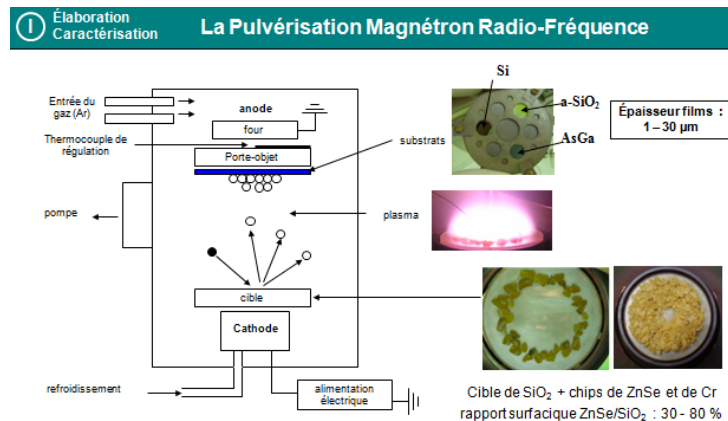
L'objectif de ce travail de thèse était de déterminer les paramètres de dépôts optimums de cette technique pour obtenir des films présentant une luminescence maximale dans le moyen infrarouge.

Le plan de mon exposé sera le suivant : Tout d'abord je présenterai rapidement les méthodes d'élaboration et de caractérisation des films. Puis j'évoquerai les principaux résultats qui ont menés à l'optimisation des paramètres de dépôt. Je détaillerai ensuite les propriétés structurales des films de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$. Puis je présenterai les propriétés optiques et en particulier les propriétés de luminescence des films de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$. Enfin, après une conclusion générale, j'évoquerai les perspectives de ce passionnant thème de recherche.

Plan de l'exposé

- I. Méthodes d'Élaboration et de Caractérisation des films.
- II. Optimisation des paramètres de dépôt.
- III. Propriétés structurales des films $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$.
- IV. Propriétés optiques des films $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$.
- V. Conclusion et Perspectives.

5



Les paramètres de dépôt :

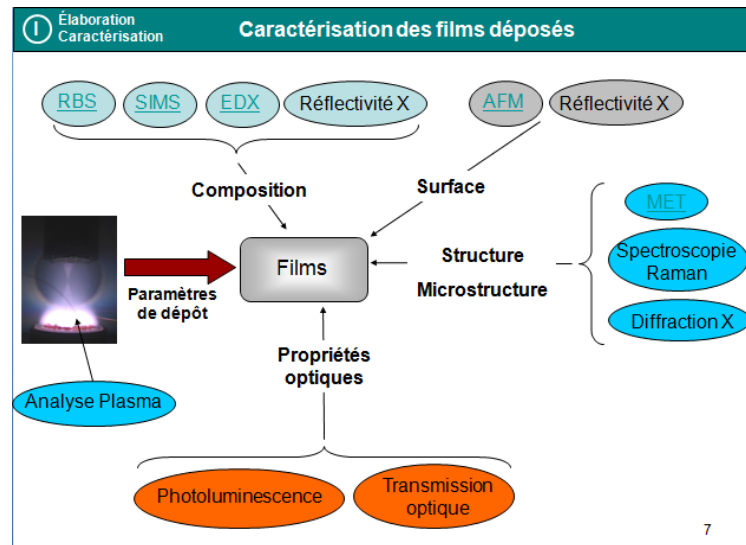
→ Température des substrats (T_d); Pression d'Argon (P_A); Puissance Radio-Fréquence (P_{RF});
Distance cible-substrats ($d = 7 \text{ cm}$); Rapport surfacique ZnSe/ SiO_2 ($f_{\text{ZnSe/SiO}_2}$); Quantité de Cr (M_{Cr}).

6

La technique de pulvérisation magnétron radiofréquence consiste à bombarder une cible d'un matériau à l'aide d'un gaz partiellement ionisé (Argon) afin de pulvériser les atomes la constituant pour qu'ils se déposent sur les substrats et forment un film d'épaisseur variant du nm au μm . La pulvérisation a lieu dans une enceinte placée au préalable sous vide, qui contient deux électrodes : la cathode sur laquelle repose le matériau à pulvériser, dans

notre cas une cible de SiO₂ recouverte de morceaux de ZnSe (chips) et de quelques centaines de mg de chrome. Et l'anode munie d'une résistance chauffante qui permet de contrôler la température des substrats qui se trouvent en dessous. Nous avons choisi de déposer nos films de Cr²⁺:ZnSe sur des substrats de Silicium, Arséniure de Gallium et SiO₂ amorphe.

Les paramètres de dépôt de cette technique sont : la température des substrats (T_d), la pression d'argon (P_{Ar}), la puissance radiofréquence (P_{RF}), la distance cible-substrat (d) qui a été fixée à 7 cm pour cette étude, le taux de recouvrement de la cible de SiO₂ par les morceaux de ZnSe (r_{ZnSe/SiO2}) et enfin la masse de chrome déposée sur la cible (M_{Cr}).



Passons maintenant aux techniques de caractérisation : Pour connaître la composition des films, nous avons eu recours aux techniques de Spectroscopie de Rétrodiffusion Rutherford (RBS), Spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) analyse élémentaire dispersive en énergie (EDX) utilisée sur un microscope électronique à balayage et enfin réflectivité X. L'état de surface des films a été étudié d'une part par microscopie à force atomique (AFM) et d'autre part par réflectivité X. Les techniques de microscopie électronique en transmission (MET), spectroscopie Raman et Diffraction des rayons X ont été utilisées pour caractériser la structure et la microstructure des films déposés. Certaines de ces analyses ont été corrélées à la composition du plasma déduites des analyses par spectroscopie d'émission d'optique. Enfin les propriétés optiques des films ont été étudiées par transmission optique et spectroscopie de photoluminescence.

Optimisation des paramètres de dépôt


→ pour obtenir des films:

- qui adhèrent au substrat.
- qui contiennent une grande proportion de ZnSe cristallisé, et du chrome (Cr^{2+}) incorporé.
- qui luminescent dans le MIR (2-3 μm).

→ Paramètres de dépôt

- r_{ZnSe/SiO_2} : 30 - 80 %
- P_{Ar} : 0.5 - 15 Pa
- T_d : T_a - 385 °C
- P_{RF} : 50 - 250 W
- M_{Cr} : 20 - 600 mg

→ Étude films $r_{ZnSe/SiO_2} = 30\%$ puis $r_{ZnSe/SiO_2} = 80\%$

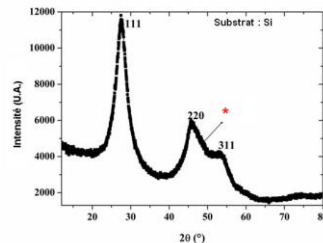


8

Passons maintenant à la deuxième partie de cet exposé qui concerne l'optimisation des paramètres de dépôt : Optimiser les paramètres de dépôt OUI, mais dans Quel Objectif et Comment ? L'Objectif est d'obtenir des films qui adhèrent au substrat, qui contiennent une grande proportion de ZnSe cristallisé, avec du chrome incorporé à l'intérieur sous forme Cr^{2+} , et enfin que ces films luminescent dans le moyen infrarouge. Pour cela, plusieurs séries de dépôt ont été réalisées en faisant varier les paramètres suivants (voir diapositive). Je vous présenterai tout d'abord les résultats obtenus avec un taux de recouvrement de la cible de SiO_2 par les morceaux de ZnSe de 30 % puis pour un taux de 80 %.

1/ Films déposés avec $r_{ZnSe/SiO_2} = 30\%$

- > RBS, EDX → Films composites ZnSe / SiO_2 (jusqu'à 80 % de ZnSe); SIMS → Cr incorporé.
- > Raman, DRX, MET → Films non texturés, ZnSe essentiellement cubique (petite quantité hexagonal*), nanograins [< 3 nm].



9

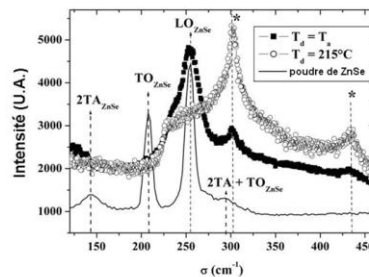
Les analyses élémentaires ont permis d'établir que les films déposés avec un taux de recouvrement de 30 % étaient composites, c'est-à-dire à la fois constitués de ZnSe et de SiO_2 . De plus les analyses de SIMS ont démontrées que du chrome a bien été incorporé dans ces films, sans en connaître toutefois l'état de valence.

Les analyses par diffraction des rayons X ont démontrées que les films déposés n'étaient pas texturés. Les spectres de diffraction X, comme celui-ci ont été majoritairement indexés dans la structure ZnSe cubique, on constate toutefois sur cette figure un épaulement de la réflexion 220 qui peut être attribué à la présence d'une petite quantité de ZnSe hexagonal au sein du film. Enfin les observations par microscopie électronique en transmission ont permis d'estimer la taille des cristallites entre 1 et 3 nm suivant les conditions de dépôt.

Nos études nous ont également permis d'établir qu'au-delà d'une température de dépôt de 215 °C, il y a de moins en moins de ZnSe dans les films. En effet, le sélénium est une espèce volatile qui s'évapore à 210 °C. Nous avons également constaté que cette diminution de la quantité de Se s'accompagnait d'une formation d'oxyde de zinc (ZnO) au sein des films, comme on peut le vérifier sur ce spectre Raman d'un film déposé à 215 °C (cercles) qui présentent deux pics centrés en 300 et 440 cm^{-1} et qui sont attribués au ZnO. En résumé, lorsque la température augmente, le Se s'évapore et le Zn se recombine alors avec l'O.

II Optimisation 1/ Films déposés avec $r_{\text{ZnSe}/\text{SiO}_2} = 30\%$

- RBS, EDX → Films composites ZnSe / SiO_2 (jusqu'à 80 % de ZnSe); SIMS → Cr incorporé.
- Raman, DRX, MET → Films non texturés, ZnSe essentiellement cubique (petite quantité hexagonal *), nanograins [< 3 nm].
- Pour $T_d \geq 215$ °C : moins de ZnSe dans les films (Se volatile), formation de ZnO (*).



9

En ce qui concerne les propriétés optiques de ces **nanstructures** de Cr:ZnSe, observe-t-on un rendement quantique de fluorescence élevé, comme cela a été constaté sur le matériau $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnS}$?

II Optimisation 1/ Films déposés avec $r_{\text{ZnSe}/\text{SiO}_2} = 30\%$

- RBS, EDX → Films composites ZnSe / SiO_2 (jusqu'à 80 % de ZnSe); SIMS → Cr incorporé.
- Raman, DRX, MET → Films non texturés, ZnSe essentiellement cubique (petite quantité hexagonal *), nanograins [< 3 nm].
- Pour $T_d \geq 215$ °C : moins de ZnSe dans les films (Se volatile), formation de ZnO (*).

Cr²⁺:ZnSe nano : augmentation du rendement de fluorescence par rapport aux monocristaux ?? (comme pour Mn²⁺:ZnS)

- Pas de signal de PL dans le MIR
 - Recombinaison Cr-O (Cr_2O_3).
 - Cr dans un état de valence différent de Cr^{2+} (Cr^+ , Cr^{3+} , Cr metal).
 - Cr ne peut être incorporé dans nanograins de ZnSe (< 3 nm) (#).

(#): S.C. Erwin et al. Nature 436, 91 (2005).

9

Et bien NON, puisque aucun signal de PL n'a été détecté pour les films déposés avec un taux de recouvrement de 30 %. Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer cette absence de signal : - une recombinaison du chrome avec l'oxygène, soit dans le plasma, soit directement dans les films pour former par exemple du Cr_2O_3 . - Ou alors le chrome présent

dans les films n'a pas été incorporé dans l'état de valence Cr^{2+} , condition indispensable à l'émission dans le moyen infrarouge, mais peut être sous forme Cr^+ , Cr^{3+} ou sous forme métallique. – Ou enfin, le chrome ne peut être tout simplement pas être inséré dans ces nanograins de ZnSe (taille < 3 nm), en effet il a été démontré dans la littérature que l'incorporation d'un dopant dans une nanostructure ne pouvait s'effectuer en dessous d'une taille limite du nanocristal.

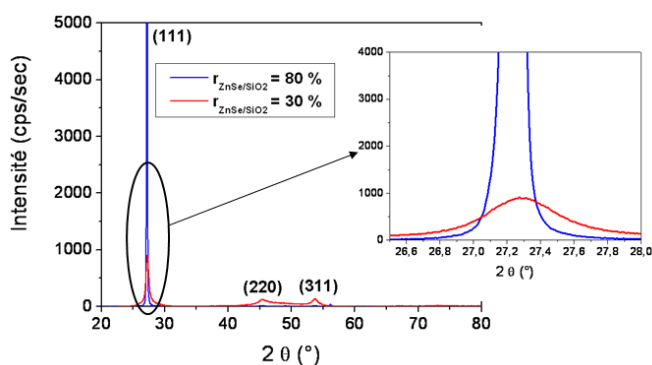
Pour conclure, afin d'éviter la formation de ZnO dans les films, il est préférable de déposer les films à température ambiante (T_a).

II Optimisation **2/ Films déposés avec $r_{\text{ZnSe/SiO}_2} = 80\%$** 

➤ EDX, RBS, MET → Films ne contenant pas de Si ou O.

➤ Raman, DRX → ZnSe essentiellement cubique, grains de plus grande taille que pour

$r_{\text{ZnSe/SiO}_2} = 30\%$.



Ces films luminescent dans le MIR

10

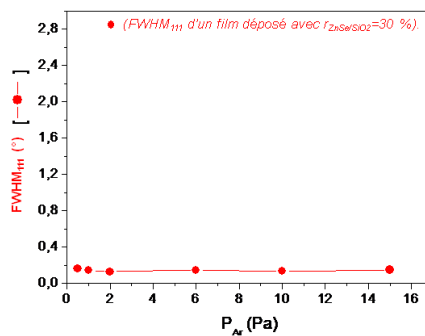
En augmentant progressivement le taux de recouvrement, nous avons constaté que les films contenaient de moins en moins de Si et d'O ; et pour un taux de recouvrement de 80 % les films correspondants ne contiennent plus du tout ces éléments. Les analyses par spectroscopie Raman et Diffraction des rayons X ont démontrées que les films déposés étaient majoritairement constitués de ZnSe cubique avec des tailles de cristallites supérieures à celle des films déposés avec un taux de recouvrement de 30 %. En effet comme on peut le constater sur ce spectre de diffraction X, le pic 111 est beaucoup moins large dans le cas du taux de recouvrement de 80 % que dans le cas du taux de recouvrement de 30 % indiquant la présence de cristallites de plus grandes tailles. En ce qui concerne les propriétés optiques de ces films, les analyses par spectroscopie de photoluminescence ont révélées que ces films luminescent dans le moyen infrarouge (ces propriétés seront développées dans la dernière partie de l'exposé).

Donc d'un coté nous avons obtenu des films qui luminescent dans le moyen infrarouge, mais de l'autre ces films sont constitués de cristallites de plus grande taille que dans le cas du taux de recouvrement de 30 %, nous n'avons donc plus ici à faire à des nanostructures de Cr:ZnSe. Dans l'objectif de diminuer cette taille de cristallite, tout en conservant la luminescence dans le moyen infrarouge, nous avons décidé d'augmenter la pression d'Argon en s'inspirant de résultats obtenus sur des films minces de ZnS déposés par la même technique.

II Optimisation 2/ Films déposés avec $r_{ZnSe/SiO_2} = 80 \%$ 

Objectif : Diminuer la taille de cristallites → Effet de P_{Ar} [0.5-15 Pa] :

➤ $FWHM_{111}$ (donc taille des cristallites) varie peu avec P_{Ar} (contrairement à films de ZnS déposés par pulvérisation).



11

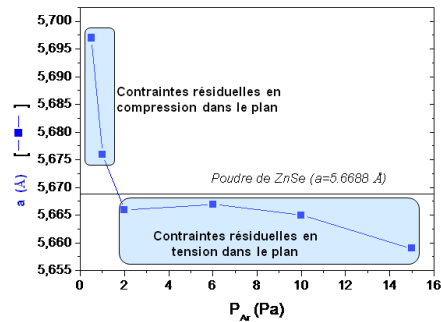
Or, comme on peut le constater sur cette figure, la largeur à mi hauteur de la réflexion 111 ($FWHM_{111}$) qui est liée à la taille des cristallites (inversement proportionnelle) varie très peu avec la pression d'Argon. De plus on constate que quelque soit la valeur de la pression d'Argon, ces valeurs de $FWHM_{111}$ sont beaucoup plus faibles que celle obtenue dans le cas d'un taux de recouvrement de 30 %, indiquant que les cristallites sont beaucoup plus gros.

II Optimisation 2/ Films déposés avec $r_{ZnSe/SiO_2} = 80\%$

Objectif : Diminuer la taille de cristallites → Effet de P_{Ar} [0.5-15 Pa] :

> FWHM₁₁₁ (donc taille des cristallites) varie peu avec P_{Ar} (contrairement à films de ZnS déposés par pulvérisation).

> $P_{Ar} \geq 2$ Pa : passage à un état de contraintes résiduelles en tension dans le plan → pas décollement des films.



11

D'autre part les analyses par diffraction X ont permis d'établir la présence du passage d'un état de contraintes résiduelles en compression dans le plan des films déposés pour une pression d'Argon inférieure à 2 Pa (qui ont parfois mené au décollement de ces films) à un état de contraintes résiduelles en tension dans le plan des films déposés pour une pression d'Argon supérieure à 2 Pa. Pour de telles pressions, les films correspondants présentent une bonne adhérence au substrat.

En résumé, les paramètres de dépôt optimums sont un taux de recouvrement de 80 %, une température de dépôt égale à température ambiante et enfin afin d'éviter tout problème de décollement, tout en conservant une vitesse de dépôt suffisamment élevée, nous avons fixé la pression d'Argon à 2 Pa.

Intéressons nous maintenant aux propriétés structurales des films déposés dans les conditions optimums définies précédemment et ce pour différentes valeurs de puissance radiofréquence comprise entre 50 et 250 W et différentes valeurs de masse de chrome comprises entre 20 et 600 mg.

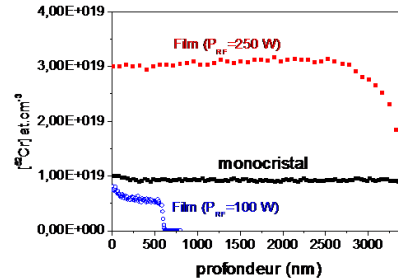
III Propriétés structurales des films Cr²⁺:ZnSe
Composition et état de surface des films

RBS → ZnSe stoechiométrique, Cr en dessous de la limite de détection ($n_{Cr^{2+}} = qq \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

Analyse SIMS

Profil de concentration du Cr (impossible de statuer sur état de valence).

- Concentration homogène sur l'épaisseur du film.
- L'augmentation de M_{Cr} et de P_{RF} favorise l'incorporation du Cr (en accord avec analyses plasma).



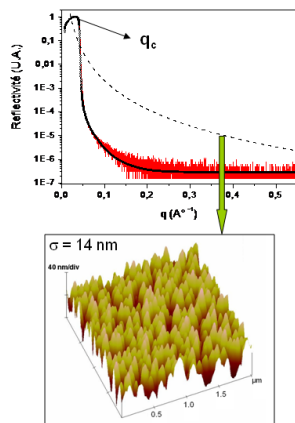
12

Les analyses de RBS ont révélées que les films étaient constitués de ZnSe stoechiométrique, cependant cette technique n'est pas suffisamment sensible pour détecter la présence de chrome dans les films. En revanche des analyses de SIMS ont permis d'obtenir pour quelques films les profils de concentration en élément Cr. Notons que cette technique ne permet pas de statuer sur l'état de valence de ce chrome, et qu'elle nécessite l'utilisation d'un échantillon de référence de concentration en chrome connue, dans notre cas un monocristal de Cr²⁺:ZnSe avec une concentration en ions Cr²⁺ de $1.10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$. Ces profils de concentration révèle que la concentration en élément chrome est relativement homogène sur toute l'épaisseur du film. Nous avons également constaté qu'en augmentant la puissance radiofréquence ou la masse de chrome sur la cible, la quantité de chrome incorporée dans les films augmente, ce qui est en accord avec les résultats de spectroscopie d'émission optique (analyse du plasma).

III Propriétés structurales **Composition et état de surface des films**

Affinement spectres Réflectivité

- Vecteur d'onde critique (q_c)
- Rugosité de surface σ

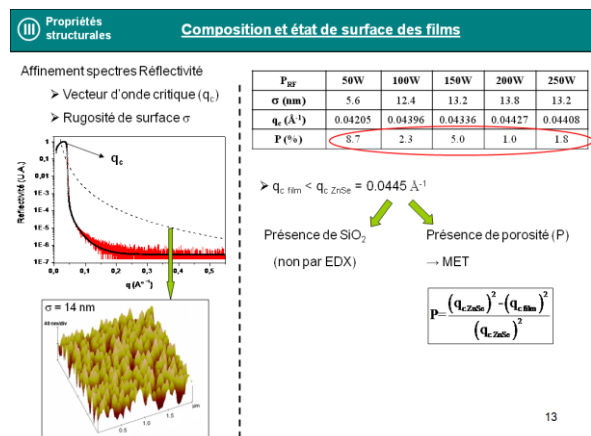
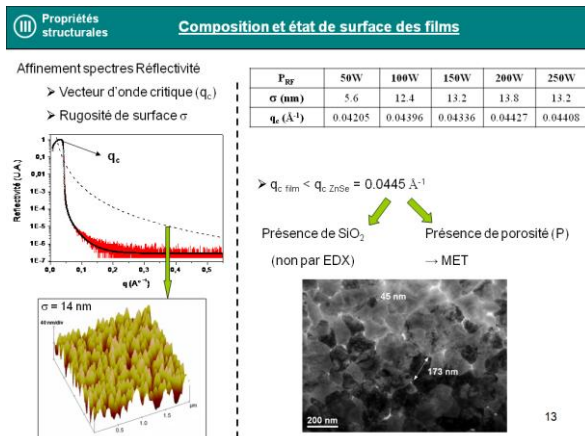


P_{RF}	50W	100W	150W	200W	250W
σ (nm)	5.6	12.4	13.2	13.8	13.2

- Rugosité de surface élevée (5.6 - 13.8 nm) qui augmente avec P_{RF} → corrélée à v_d élevée (distance de migration des adatoms faible).

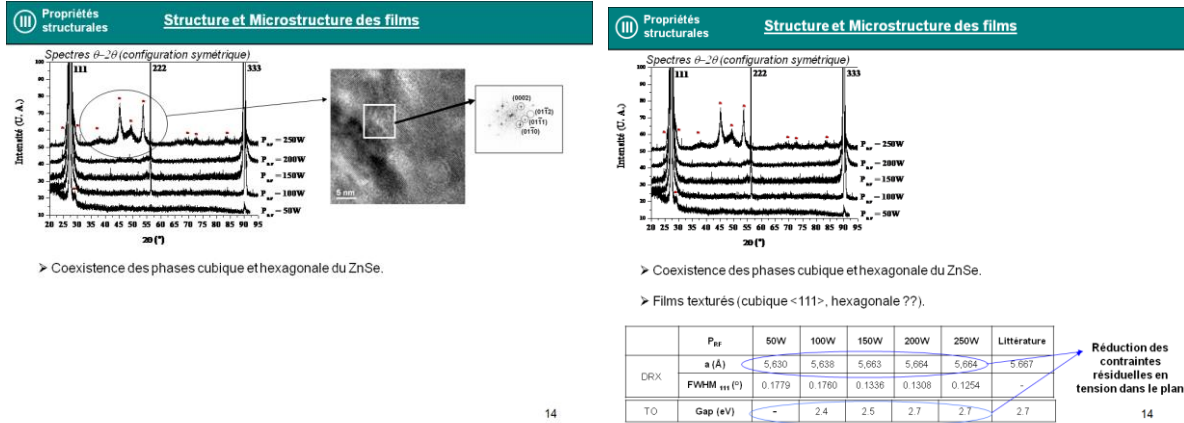
13

L'affinement des spectres de réflectivité des films correspondants a permis de déterminer d'une part leur vecteur d'onde critique (q_c), qui est relié à la densité électronique et d'autre part la rugosité de surface. Sur cette figure sont représentés, en rouge le spectre de réflectivité expérimental d'un film et en noir le spectre simulé correspondant; la courbe en pointillés correspond au spectre de réflectivité d'un échantillon idéal, de même q_c que le film étudié mais avec une rugosité de surface nulle. L'écart entre ces courbes révèle que le film étudié est relativement rugueux. Cette hypothèse a été vérifiée par les analyses de microscopie à force atomique (AFM), en effet on constate sur cette figure que la surface du film est relativement inhomogène, avec une rugosité de surface estimée à 14 nm. Les valeurs affinées avec le logiciel REFLEX sont en bon accord avec les valeurs estimées par AFM, et nous constatons que ces valeurs sont relativement élevées (entre 5 et 14 nm) et qu'elles ont tendance à augmenter lorsque la puissance radiofréquence augmente. Il semble que ces valeurs élevées de rugosité de surface sont corrélées à la vitesse de dépôt : en effet lorsque la vitesse de dépôt est faible, par exemple pour un film déposé à puissance radiofréquence de 50 W, les adatoms à la surface des substrats ont une distance de migration suffisante pour couvrir de manière homogène toute la surface du substrat, on obtient alors un film relativement peu rugueux. En revanche, lorsque la vitesse de dépôt est élevée, par exemple pour un film déposé à une puissance radiofréquence de 250 W, les adatoms n'ont plus suffisamment de temps pour diffuser à la surface du substrat, leur distance de migration est faible, le film résultant est relativement rugueux.



Quelque soit la puissance radiofréquence, nous avons également constaté que la valeur de q_c des films est systématiquement inférieure à celle reportée dans la littérature pour le ZnSe. Deux hypothèses peuvent expliquer cet écart : (i) la première c'est la présence de SiO_2 dans les films, en effet le SiO_2 a un q_c plus faible que celui de ZnSe, et donc la présence de SiO_2 dans les films pourrait se traduire par des valeurs de q_c plus faibles. Or les analyses élémentaires ont démontrées que ces films ne contenaient ni O ni Si. (2) la seconde hypothèse c'est la présence de porosité dans les films, hypothèse vérifiée par les observations par microscopie électronique, en effet sur cette image en vue plane, on distingue des zones plus claires entre les grains qui peuvent être attribuées à de la porosité.

Les valeurs de porosité sont déduites de cette formule et des valeurs de q_c des films, et sont comprises entre 1 et 8.7 %, elles ont tendance à diminuer lorsque la puissance radiofréquence augmente indiquant que les films deviennent de plus en plus compact.



Passons maintenant aux propriétés structurales proprement dites des films. Les spectres de diffraction ont été majoritairement indexés dans la structure ZnSe cubique, mais des pics moins intenses attribués à la structure hexagonale du ZnSe ont été détectés. Cette hypothèse a été vérifiée par les analyses de MET, comme on peut le vérifier sur cette image en haute résolution et sur le cliché de diffraction électronique correspondant. Ces spectres révèlent également une orientation préférentielle de la phase cubique dans la direction <111>, en revanche ces données de diffraction X obtenues pour une seule orientation du film (configuration symétrique : « Bragg-Brentano ») ne sont pas suffisantes pour caractériser une éventuelle texture de la phase hexagonale.

L'analyse de ces spectres de diffraction a permis d'extraire le paramètre de maille des films et la largeur à mi hauteur de la réflexion 111 (FWHM₁₁₁). On constate que lorsque la puissance radiofréquence augmente, le paramètre de maille augmente et se rapproche de la valeur reportée dans la littérature. Cette évolution est caractéristique d'une réduction des contraintes résiduelles en tension dans le plan de ces films. Cette hypothèse a été confirmée par les valeurs de gap déduites des spectres de transmission optique qui ont tendance à augmenter lorsque P_{RF} augmente.

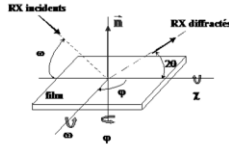
Nous constatons aussi que la largeur à mi hauteur de la réflexion 111 (FWHM₁₁₁) diminue lorsque P_{RF} augmente, indiquant la croissance de cristallites de plus grande taille.

Enfin, compte tenu des très faibles quantités de chrome incorporées dans les films, aucune différence significative n'a été constatée sur les propriétés structurales des films déposés pour différentes valeurs de masse de chrome comprise entre 20 et 600 mg.

Intéressons nous maintenant aux propriétés structurales d'un film en particulier déposés avec les paramètres de dépôts suivants.

III Propriétés structurales **Analyse combinée**

- Étude d'un film : $P_{RF} = 200 \text{ W}$, $T_d = T_a$, $P_{Ar} = 2 \text{ Pa}$, $d = 7 \text{ cm}$, $M_{C_1} = 0.17 \text{ g}$.
(Film texturé, présence de contraintes résiduelles, plusieurs phases...)
- Approche globale → L'analyse combinée pour résoudre simultanément la texture, la structure, la microstructure et les contraintes résiduelles (Programme d'affinement MAUD, L. Lutteroti).

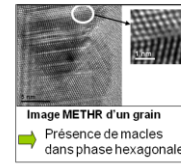
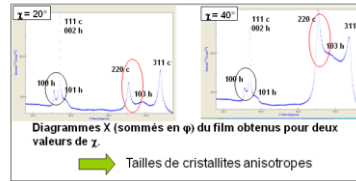


Intensité pics de diffraction indépendant de ϕ
→ Texture de fibre.

15

III Propriétés structurales **Analyse combinée**

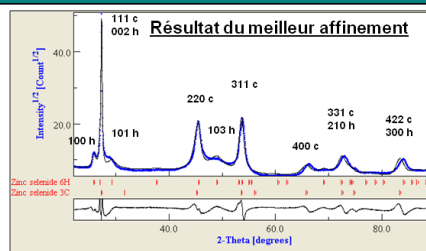
- Étude d'un film : $P_{RF} = 200 \text{ W}$, $T_d = T_a$, $P_{Ar} = 2 \text{ Pa}$, $d = 7 \text{ cm}$, $M_{C_1} = 0.17 \text{ g}$.
(Film texturé, présence de contraintes résiduelles, plusieurs phases...)
- Approche globale → L'analyse combinée pour résoudre simultanément la texture, la structure, la microstructure et les contraintes résiduelles (Programme d'affinement MAUD, L. Lutteroti).



15

Comme les précédents, ce film est texturé, présente des contraintes résiduelles et est composé des phases cubique et hexagonale du ZnSe. Ce cas de figure rend l'analyse des données de diffraction X relativement complexe, et rend indispensable le recours à une analyse globale des données de diffraction X afin de déterminer simultanément la texture, la structure, la microstructure et les contraintes résiduelles. C'est pourquoi nous avons utilisé le logiciel d'affinement MAUD pour étudier notre film. L'analyse des spectres de diffraction X obtenus pour différentes orientations du film (orientation définie par les angles ϕ et χ (voir figure)) ont révélées que pour un χ fixé, l'intensité des pics de diffraction était inchangée lorsqu'on tournait en ϕ , ce qui est caractéristique de la présence d'une texture de fibre au sein du film. Compte tenu de cette texture de fibre, nous avons sommé nos spectres en ϕ , et nous constatons que lorsqu'on tourne en χ , la largeur des pics de diffraction est modifiée, indiquant la présence de cristallites de tailles anisotropes. Enfin, les analyses de MET ont révélées que les films étaient constitués de fautes d'empilement, et en particulier de macles, essentiellement au sein de la phase hexagonale du ZnSe.

III Propriétés structurales **Analyse combinée**



Paramètres structuraux et microstructuraux :

Phase ZnSe	%	Paramètre de maille (Å)	Contraintes en tension dans le plan (MPa)	Tailles anisotropes (nm)			
				[111]	[100]	[110]	[103]
cubique	54.6	a=5.6497 (3)	263 (14)	11.2 (1)	11.7 (5)	8.5 (1)	-
hexagonale	45.4	a=3.9527 (6) c=6.7154 (8)	436 (25)	-	24.4 (1)	24.4(2)	2.0(2)

45.7 % de probabilité de présence de macles dans la phase hexagonale

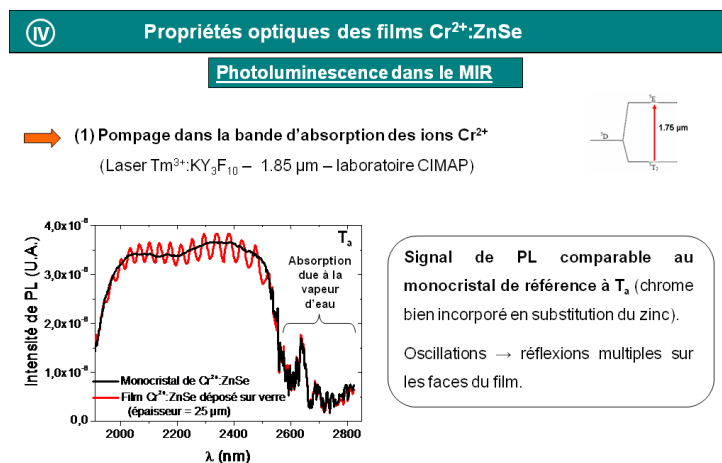
- % ZnSe hexagonal élevé.
- Taille de grain ($\leq 25 \text{ nm}$) ≠ formule Scherrer (97 nm).
- Contraintes résiduelles en tension dans le plan élevées.

16

Tous ces paramètres ont été pris en compte dans le logiciel d'affinement, et nous constatons sur cette figure qu'il y a un bon accord entre les spectres sommé en χ et ϕ

expérimentaux (noir) et les spectres simulés (bleu). Les paramètres structuraux et microstructuraux issus de cet affinement sont présentés dans le tableau ci dessous. Alors que les spectres de diffraction obtenu en configuration symétrique (pour une seule orientation du film) suggérait plutôt que nos films étaient constitués majoritairement de ZnSe cubique avec un petite quantité de ZnSe hexagonale, on constate ici que le pourcentage de la phase hexagonale atteint 45.4 %. On constate aussi que les tailles de cristallites anisotropes sont systématiquement inférieures à 25 nm, valeur qui contraste avec les 97 nm obtenu par application de la relation de Scherrer sur le pic 111 d'un spectre obtenu en configuration symétrique. Enfin, les valeurs de contraintes résiduelles en tension dans le plan des films atteignent plusieurs centaines de MPa pour les deux phases du ZnSe. En résumé, outre une meilleure connaissance de notre matériau, cette analyse illustre que lorsque un film est très texturé, il est indispensable de traiter simultanément la texture, la structure, la microstructure et les contraintes résiduelles au risque d'obtenir des résultats tout à fait erronés.

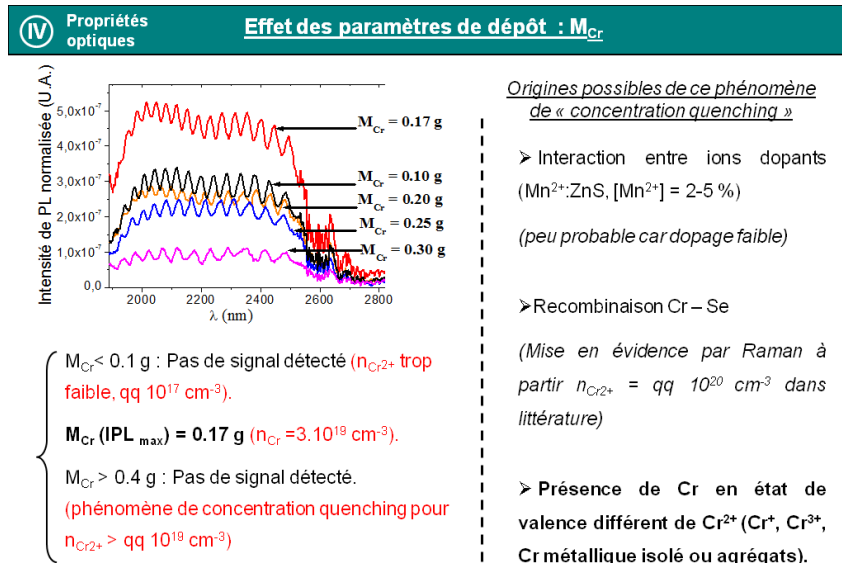
Passons maintenant à la dernière partie de cet exposé qui concerne les propriétés optiques, et en particulier les propriétés de luminescence des films dans le moyen infrarouge.



17

Les mesures de spectroscopie de photoluminescence ont tout d'abord été réalisées en excitant directement les ions Cr²⁺, c'est-à-dire en pompant au plus près de leur bande d'absorption qui est centrée vers 1.75 μm. Pour cela, nous avons utilisé un laser « maison » émettant à 1.85 μm ; les mesures ont été effectuées à température ambiante. Dans le cas du monocrystal de référence de Cr²⁺:ZnSe, nous avons détecté une bande de luminescence très large entre 1.9 et 2.5 μm ; notons que cette bande est un peu moins étendue que celle reportée dans la littérature (jusqu'à 2.8-3 μm en général), ceci résulte de la présence d'une bande d'absorption due à la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère lors des mesures. Dans le cas des films (certains), nous avons détecté un signal tout à fait comparable, aux oscillations près qui résultent des réflexions multiples sur les faces du film. La présence de ce signal de photoluminescence démontre donc que du chrome a bien été incorporé dans les films, dans l'état de valence 2+ en substitution des ions Zn²⁺.

Intéressons nous maintenant à l'effet des paramètres de dépôt puissance radiofréquence et masse de chrome sur l'intensité du signal de photoluminescence (PL).



18

Nos études nous ont permis d'établir que pour une masse de chrome (M_{Cr}) inférieure à 0.1 g aucun signal de PL n'était détecté. De plus le l'intensité du signal de PL est apparue maximale pour $M_{Cr} = 0.17 g$. Enfin pour des valeurs de M_{Cr} supérieure à 0.17 g, nous avons observé une diminution du signal de PL, jusqu'à la disparition du signal pour $M_{Cr} > 0.4 g$.

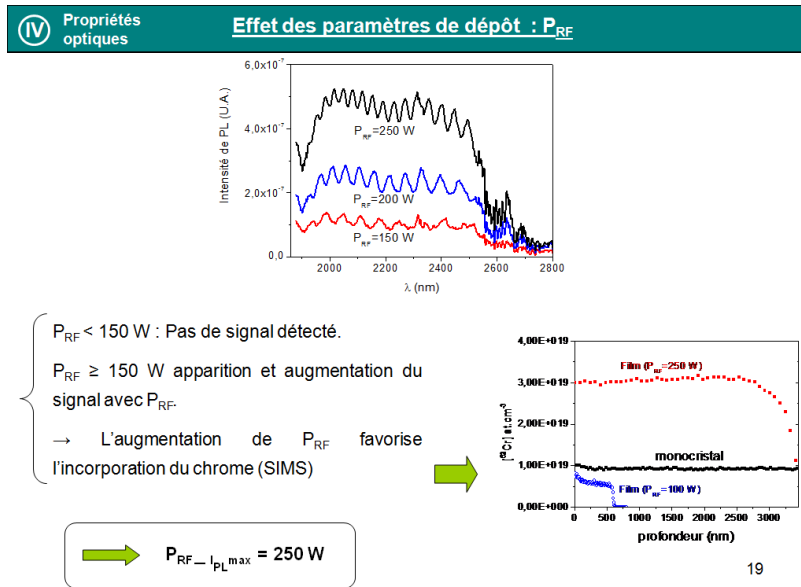
L'absence de signal pour $M_{Cr} < 0.1 g$ résulte probablement d'une quantité d'ions Cr^{2+} optiquement actifs trop faible dans les films correspondants. La diminution du signal de PL lorsque la quantité de chrome incorporée augmente a déjà été reportée dans la littérature, on parle parfois de phénomène de « concentration quenching ». Voyons les origines possibles de ce phénomène dans le cas de nos films.

La première possibilité est une interaction entre les ions dopants (Cr^{2+}), comme cela a été mis en évidence dans le cas de film de ZnS dopés Mn^{2+} ; ce mécanisme est d'autant plus probable que la concentration en ions dopants est élevée ; Or dans notre cas, la concentration en chrome est seulement de quelques $10^{19} at.cm^{-3}$, ce qui correspond à peine à un pourcentage atomique de 1/1000. Ce processus est donc peu probable dans notre cas.

L'incorporation importante de chrome dans les films pourrait favoriser la recombinaison de cet élément avec un autre, tel que le sélénium; comme cela a déjà été mis en évidence sur des monocristaux de $Cr:ZnSe$ fortement dopés. Cependant dans notre cas, les analyses par spectroscopie Raman n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de CrSe.

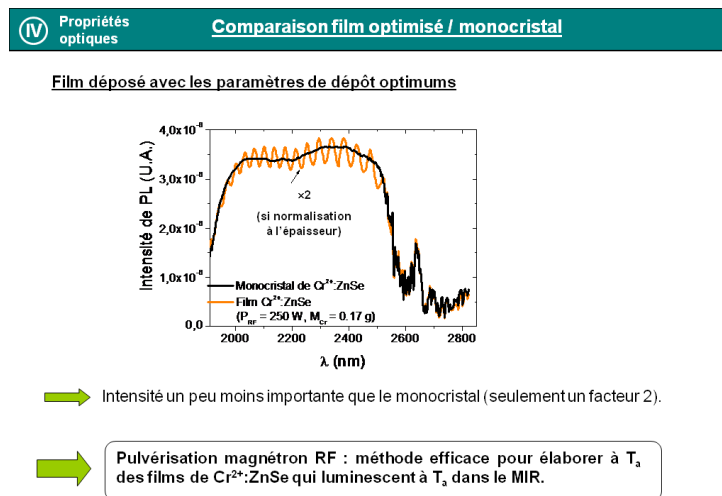
Enfin, l'hypothèse qui nous paraît la plus probable, est que l'incorporation du chrome dans les films ne s'effectue pas uniquement dans l'état de valence $2+$, mais peut s'effectuer sous forme Cr^+ , Cr^{3+} ou sous forme métallique (isolé ou agrégats). Ces éléments peuvent alors jouer le rôle de piège pour la luminescence dans le moyen infrarouge.

En résumé, la masse de chrome optimale qui permet d'obtenir une intensité de PL maximale est 0.17 g.

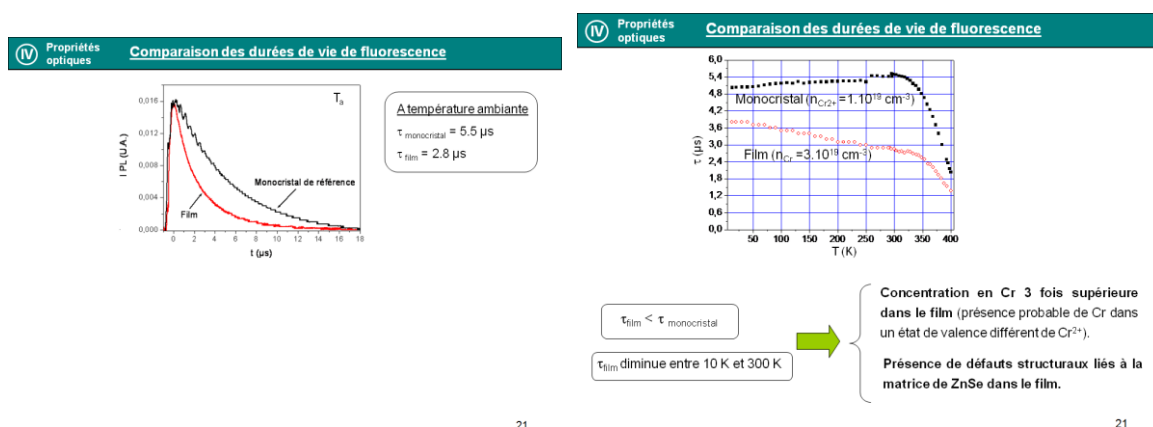


Pour cette masse de chrome optimale de 0.17 g, nous avons ensuite étudié l'effet de la puissance radiofréquence sur l'intensité du signal de PL. Pour $P_{RF} < 150$ W, aucun signal de PL n'a été détecté ; en revanche pour des valeurs de P_{RF} supérieures, nous avons constaté une augmentation de l'intensité du signal de PL avec P_{RF} . Ce résultat est à corrélérer aux analyses de SIMS qui ont démontrées que la masse de chrome incorporée dans les films augmente avec P_{RF} . En résumé, la puissance radiofréquence optimale qui permet d'obtenir une intensité de PL maximale est 250 W.

Les paramètres de dépôts optimums ayant été déterminés ($M_{Cr} = 0.17$ g, $P_{RF} = 250$ W), nous allons maintenant nous intéresser à la comparaison des propriétés optiques d'un film « optimisé » (déposé dans les conditions optimums) avec celle du monocristal de référence.



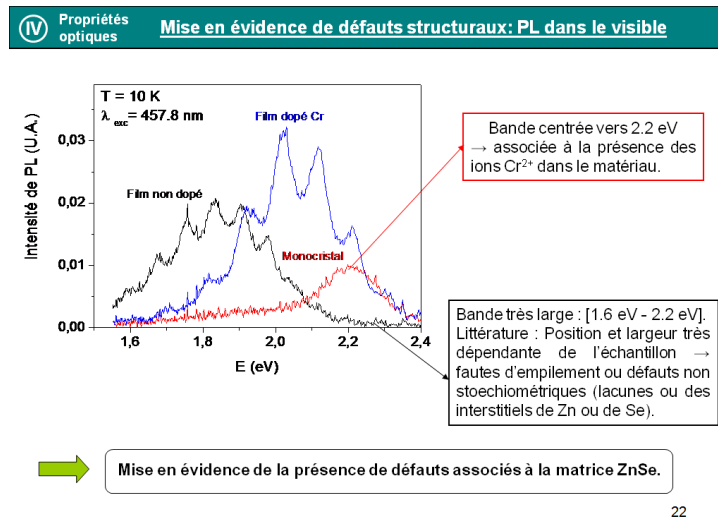
Nous constatons sur cette figure que l'intensité du signal de PL du film est 40 fois moins grande que celle du monocristal. En revanche, si on normalise ces signaux à l'épaisseur des échantillons, on constate qu'il y a seulement un facteur 2 entre le film « optimisé » et le monocristal. Je dis bien SEULEMENT, car d'un côté nous avons un monocristal qu'on pourrait caractériser de « parfait » et de l'autre un film polycristallins, constitués de joints de grains, et qui comme nous l'avons vu précédemment, est caractérisé par une structure tout à fait complexe... et finalement sans recuit du film, sans traitement post-dépôt, il y a seulement un facteur 2 entre ce film « optimisé » et le monocristal. En résumé, la technique de pulvérisation magnétron radiofréquence est donc une technique efficace pour élaborer à température ambiante des films de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ qui luminescent à température ambiante dans le moyen infrarouge.



Nous avons également comparé les durées de vie de fluorescence des deux échantillons, et ce grâce aux spectres de décroissance de la luminescence (voir figure). A température ambiante, la durée de vie de fluorescence du monocristal a été mesurée à $5.5 \mu\text{s}$, en bon accord avec la littérature, alors qu'elle est seulement de $2.8 \mu\text{s}$ pour le film.

Nous avons étudié l'évolution de cette grandeur en fonction de la température entre 12 K et 400 K, et nous constatons sur cette figure des différences notables entre les résultats obtenus sur les deux échantillons : tout d'abord la durée de vie de fluorescence du film est systématiquement inférieure à celle du monocristal, ensuite nous constatons que la durée de vie de fluorescence du monocristal varie peu entre 12 K et 300 K alors qu'elle diminue dans le cas du film « optimisé ». Afin d'identifier les origines possibles de ces écarts, il faut s'intéresser aux différences qu'il existe entre nos deux échantillons : (i) la première est apparente, c'est la quantité de chrome dans les deux échantillons. En effet, les analyses de SIMS ont démontrées que la concentration en chrome dans le film était 3 fois supérieure à celle du monocristal. Or nous avons évoqué précédemment que l'incorporation du chrome ne s'effectuait probablement pas uniquement dans l'état de valence Cr^{2+} , et par conséquent la présence d'une concentration relativement élevée de chrome dans un état de valence différent de Cr^{2+} dans le film pourrait justifier (en partie au moins) l'écart constaté sur la durée de vie de fluorescence par rapport au monocristal. (ii) l'autre différence importante existante entre nos deux échantillons c'est leur structure, et en particulier la présence de défauts structuraux liés à la matrice de ZnSe dans le film pourrait expliquer la diminution de la durée de vie de

fluorescence par rapport au monocristal, comme cela a été démontré pour des films de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ déposés par épitaxie par jets moléculaires.



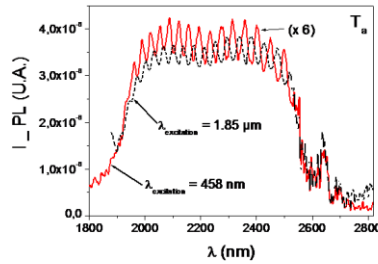
22

Dans l'objectif de vérifier cette hypothèse, des mesures de spectroscopie de PL dans le domaine visible ont été réalisées. Les mesures ont été effectuées à 10 K en utilisant un laser Argon (458 nm) comme source d'excitation. Nous avons détecté une bande de luminescence très large comprise entre 1.6 et 2.4 eV et qui peut être interprétée comme la superposition de deux contributions : (i) une première centrée vers 2.2 eV, comme celle détectée dans le cas du monocristal de référence, qui a déjà été mise en évidence dans la littérature et qui a été attribuée à la présence des ions Cr^{2+} dans le matériau. (ii) et une seconde plus large et plus intense, comme celle détectée dans le cas d'un film déposé dans les mêmes conditions que celui étudié mais non dopé chrome. De telles bandes de luminescence ont déjà été mise en évidence dans la littérature sur des échantillons de ZnSe (cristaux et films), et il a été clairement établi que la position et la largeur de ces bandes étaient largement dépendante de l'échantillon ; ces bandes ont été attribuées soit à des fautes d'empilement, soit à des défauts non stœchiométriques tels que des lacunes ou des interstitiels de Zn ou de Se. Notons que la présence de tels défauts pourrait être accentuée en raison de l'incorporation du chrome dans le film.

En résumé, ces analyses de PL dans le visible ont permis de démontrer la présence de défauts structuraux dans le film « optimisé » qui peuvent expliquer en partie les différences constatées sur la durée de vie de fluorescence (et son évolution avec la température) par rapport au monocristal

IV Propriétés optiques **Excitation indirecte des ions Cr²⁺**

➔ (2) Excitation indirecte des ions Cr²⁺ avec un laser Argon (458 nm)



➤ Signaux comparables, mais intensité de fluo. moins importante en excitation indirecte.

AVANTAGE : Disponibilité des lasers visibles, pompage par diode à moindre coût.

23

Les résultats de PL présentés jusqu'ici ont été obtenus en excitant directement les ions Cr²⁺, mais nous avons également effectué des tests à température ambiante en excitant avec un laser Argon (458 nm). Les résultats obtenus sont présentés sur cette figure. On constate que les signaux obtenus en excitation directe (noir) et en excitation « visible » (rouge) sont tout à fait comparables. Notons toutefois que l'intensité de PL en excitation visible est moins intense qu'en excitation directe. Ce résultat est très intéressant car il permet d'obtenir un signal de PL dans le moyen infrarouge à température ambiante en utilisant un laser visible, beaucoup plus courant qu'un laser émettant vers 1.75 μm ; de plus ceci ouvre la voie en vue d'un pompage par diode à moindre coût.

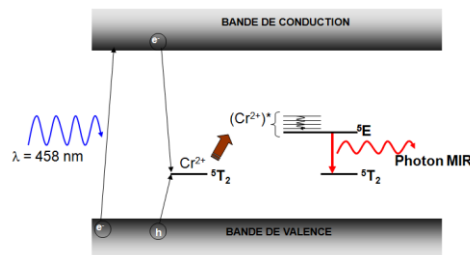
Voilà pour les résultats, passons maintenant au mécanisme d'excitation responsable de cette émission dans le moyen infrarouge. Compte tenu de l'énergie d'excitation légèrement supérieure au gap du matériau, parmi les nombreux mécanismes d'excitation possibles, deux ont retenus notre attention : dans le premier, un photon visible fait passer un électron de la bande de valence (BV) dans la bande de conduction (BC). L'exciton créé est ensuite capté par l'ion Cr²⁺, qui devient alors un ion Cr²⁺ excité, noté Cr^{2+*}. Il y a ensuite relaxation vers le premier niveau excité (⁵E) puis retour à l'état fondamental (⁵T₂) par émission d'un photon dans le MIR.

IV Propriétés optiques **Excitation indirecte des ions Cr²⁺**

Mécanismes d'excitation

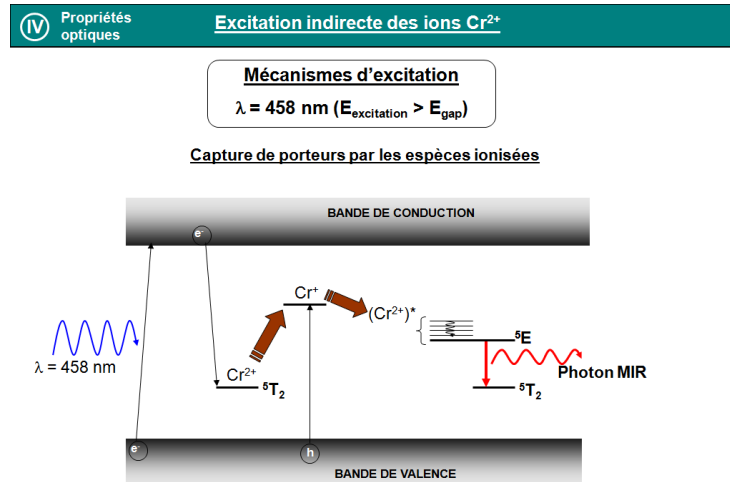
λ = 458 nm (E_{excitation} > E_{gap})

Capture d'un exciton par l'ion dopant



24

Dans le second : comme précédemment, un photon visible ($\lambda = 458 \text{ nm}$) fait passer un électron de la bande de valence dans la bande de conduction, puis cet électron est piégé par l'ion Cr^{2+} qui est alors ionisé dans l'état Cr^+ . A son tour, l'ion Cr^+ capte le trou de la bande de valence (h) et devient alors un ion Cr^{2+} dans l'état excité (Cr^{2+*}). Enfin, comme dans le mécanisme précédent, il y a ensuite relaxation vers le premier niveau excité (${}^5\text{E}$) puis retour à l'état fondamental (${}^5\text{T}_2$) par émission d'un photon dans le MIR.



Des analyses de spectroscopie plus précises devront être envisagées afin d'identifier le mécanisme d'excitation responsable de l'émission dans le MIR, en essayant par exemple de mettre en évidence l'éventuelle création d'ions Cr^+ .

CONCLUSION GENERALE

Films de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ déposés à T_a qui émettent dans le MIR à T_a .

Paramètres de dépôt optimisés : $r_{\text{ZnSe}/\text{SiO}_2} = 80 \%$, $P_{\text{Ar}} = 2 \text{ Pa}$, $T_d = T_a$, $P_{\text{RF}} = 250 \text{ W}$, $M_{\text{Cr}} = 0.17 \text{ g}$ (paramètre critique).

Films très bien cristallisés avec taille de grains $< 25 \text{ nm}$. Structure complexe déduite de l'analyse combinée.

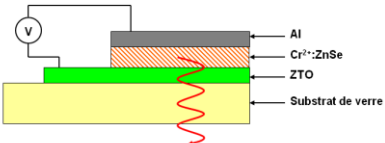
Propriétés optiques très comparables à celles du monocristal (différences \rightarrow excès de chrome et / ou défauts structuraux ZnSe).

26

En conclusion, un peu plus de trois ans après la construction de l'enceinte de pulvérisation dédiée à ce matériau par les équipes du CIMAP, nous sommes aujourd'hui capable de déposer à température ambiante des films de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ qui luminescent à température ambiante dans le moyen infrarouge. Une grande partie de ce travail de thèse a consisté à cerner l'effet des paramètres de dépôt sur les propriétés structurales et optiques des films pour en déduire les paramètres de dépôts optimums menant à un film présentant une luminescence maximale dans le moyen infrarouge.

Les films obtenus sont très bien cristallisés avec des tailles de cristallites systématiquement inférieures à 25 nm. Le recours à l'analyse combinée a permis de déterminer complètement la structure relativement complexe de ces films.

Enfin, les propriétés optiques des films sont apparues très comparables à celle du monocristal de référence, et les différences constatées sur la durée de vie de fluorescence et les signaux de PL dans le visible peuvent être attribués d'une part à un excès de chrome dans les films, probablement dans un état de valence différent de Cr^{2+} , et d'autre part par la présence de défauts structuraux dans les films.

V	PERSPECTIVES	V	PERSPECTIVES
	Dispositif <u>laser compact pompé électriquement</u> à base des films optimisés de $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$.		Dispositif <u>laser compact pompé électriquement</u> à base des films optimisés de $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$.
	- Tester les propriétés d'électroluminescence des films.		- Tester les propriétés d'électroluminescence des films.
			- Guidage de la lumière dans les couches.
			- Diminuer les tailles de cristallites (< 4 nm) pour obtenir des nanostructures de $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ plus efficaces.
			
	27		27

En ce qui concerne les perspectives de ce thème de recherche, elles sont de deux natures : Tout d'abord la réalisation d'un dispositif laser compact pompé électriquement à base de ces films minces de $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$. Toutefois nous sommes conscients que pour réaliser un tel dispositif, un certain nombre de verrous technologiques devront être surmontés :

Tout d'abord les propriétés d'électroluminescence des films devront être étudiées en utilisant par exemple ; un dispositif tel que celui-ci : qui consiste en une couche optiquement active de $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ disposée entre deux électrodes d'aluminium et de ZTO, dont la seconde est transparente dans le moyen infrarouge.

D'autre part, les films déposés devront pouvoir guider la lumière infrarouge afin d'envisager à plus long terme une amplification de la lumière puis un effet LASER.

Enfin, comme je l'ai évoqué à plusieurs reprises lors de cet exposé, il serait préférable d'utiliser des films nanostructurés de $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ afin d'obtenir des rendements de fluorescence encore plus élevés, cependant pour le moment les paramètres de dépôt menant à des films nanostructurés émettant dans le moyen infrarouge n'ont pas été déterminés.

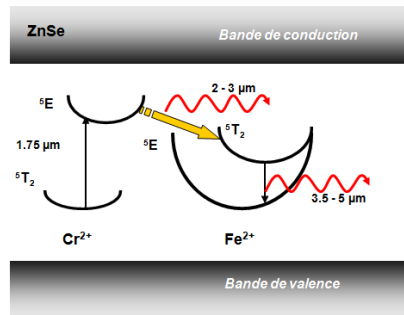
Le second type de perspectives concerne le codopage Fe^{2+} , Cr^{2+} du ZnSe.



PERSPECTIVES

Co-dopage $\text{Fe}^{2+}, \text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$

→ Émission 2.0 – 3.0 , 3.5 - 5 μm (transfert efficace $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$).



28

En effet une émission dans un domaine très vaste compris entre 2 et 5 μm a été obtenu sur des cristaux de ZnSe codopés Fe^{2+} et Cr^{2+} , et ce en raison d'un transfert d'énergie efficace des ions Cr^{2+} vers les ions Fe^{2+} . Comme nous l'avons démontré dans cet exposé, la technique de pulvérisation magnétron radiofréquence permet de contrôler facilement la composition des films en modifiant la nature de la cible, d'où l'idée de déposer des films $\text{Fe}^{2+}, \text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ dans l'objectif d'obtenir un dispositif compact émettant dans un domaine spectral très vaste compris entre 2 et 5 μm .

MERCI de votre attention.



Nicolas VIVET