



HAL
open science

**Elaboration et caractérisation de films minces
Cr²⁺:ZnSe nanostructurés pour la fabrication de
microlasers émettant dans le moyen infrarouge.**

Nicolas Vivet

► **To cite this version:**

Nicolas Vivet. Elaboration et caractérisation de films minces Cr²⁺:ZnSe nanostructurés pour la fabrication de microlasers émettant dans le moyen infrarouge.. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Caen, 2008. Français. NNT: . tel-00347093

HAL Id: tel-00347093

<https://theses.hal.science/tel-00347093>

Submitted on 9 Jan 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE DE CAEN BASSE-NORMANDIE

U.F.R. : SCIENCES

ECOLE DOCTORALE : STRUCTURE, INFORMATION, MATIERE ET MATERIAUX

THESE

Présentée par

Mr Nicolas VIVET

et soutenue

le 23 Octobre 2008

en vue de l'obtention du

DOCTORAT de L'UNIVERSITE DE CAEN

Spécialité : Milieux denses, matériaux et composants

(Arrêté du 07 août 2006)

Titre :

**Elaboration et caractérisation de films minces $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$
nanostructurés pour la fabrication de microlasers émettant dans
le moyen infrarouge.**

Membres du JURY :

Mme Anne-Marie JURDYC, Chargée de Recherches (CNRS), LPCML, Université de Lyon 1 (Rapporteur)

Mr Jean-Pierre LANDESMAN, Professeur, IMN, Université de Nantes (Rapporteur)

Mr Michel VERGNAT, Professeur, LPM, Université de Nancy I

Mr Riad HAIDAR, Chargé de Recherches, ONERA, Palaiseau

Mme Magali MORALES, Maître de conférences, CIMAP, Université de CAEN (Co-encadrant de thèse)

Mr Marc LEVALOIS, Professeur, CIMAP, Université de CAEN (Directeur de thèse)

Liste des publications :

Optimization of ZnSe–SiO₂ nanostructures deposited by radio-frequency magnetron sputtering: Correlations between plasma species and thin film composition, structural and microstructural properties.

M. Morales, N. Vivet, M. Levalois, J.F. Bardeau, Thin Solid Films 515 (2007) 5314–5323.

Photoluminescence properties of Cr²⁺:ZnSe films deposited by radio-frequency magnetron cosputtering.

N. Vivet, M. Morales, M. Levalois, J.L. Doualan, R. Moncorgé, Appl. Phys. Lett. 90, 181915, (2007).

Structural and photoluminescence properties of Cr²⁺ : ZnSe films deposited by radio-frequency magnetron co-sputtering for mid infrared microlaser applications.

N. Vivet, M. Morales, M. Levalois, X. Portier, J.L. Doualan, Material Science and Engineering B. 146, 236 (2008).

Conférences

ICL 2008 : International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, Lyon. Présentation par poster:

Optical properties of Cr²⁺:ZnSe films deposited by radio-frequency magnetron co-sputtering.

N. Vivet, M. Morales, M. Levalois, J.L. Doualan.

CLEO 2007: Conference on Lasers and Electro-Optics, Munich, Allemagne. Présentation orale :

Growth and luminescence study of Cr²⁺:ZnSe films deposited by radio-frequency magnetron co-sputtering.

N. Vivet, M. Morales, M. Levalois, X. Portier, J.L. Doualan, R. Moncorgé.

EMRS 2007: European Materials Research Society, Strasbourg. Présentation par poster:

Structural and photoluminescence properties of Cr²⁺:ZnSe films deposited by RF magnetron co-sputtering for mid IR micro laser applications.

N. Vivet, M. Morales, M. Levalois, X. Portier, J.L. Doualan.

JNCO 2007: Journées Nationales des Cristaux pour l'Optique, Grenoble. Présentation par poster :

Vers un laser Cr²⁺:ZnSe pompé électriquement émettant dans le Moyen Infrarouge.

N. Vivet, M. Morales, M. Levalois, X. Portier, J.L. Doualan, R. Moncorgé.

à Marcel qui nous manque tant.

Remerciements

Ils m'ont accueilli au laboratoire CIMAP, ils m'ont enseigné beaucoup sur les films minces et leurs caractérisation, ils m'ont appris à étudier scrupuleusement les résultats obtenus pour en extraire un maximum d'informations et bien comprendre ce qui se passe, ils ont été présents et ont fait leur possible dans les moments les plus difficiles, en contrepartie ils ont parfois bénéficié de mes talents culinaires (rochers coco et autres muffins...) : je veux bien sûr parler de Magali et Marc, mes directeurs de thèse que je remercie infiniment.

Je tiens tout particulièrement à remercier Jean Louis Doualan qui a supervisé et optimisé toutes les expériences de photoluminescence sur les films. Il m'a permis de découvrir cette technique de caractérisation et d'en interpréter les résultats avec la plus grande prudence. Merci Jean Louis pour ta disponibilité et ton extrême gentillesse.

Je souhaite remercier Mme JURDYC, Mr LANDESMAN, Mr VERGNAT et Mr HAIDAR d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Au cours de ma thèse j'ai eu l'occasion d'utiliser de nombreuses techniques pour élaborer et caractériser mes films, pour cela j'ai bénéficié de l'aide et de la formation de nombreux collègues :

Merci Marie Noëlle et Michaël pour les nombreux échantillons que vous avez passés en diffraction X, encore désolé pour les noms à rallonge de nos échantillons.

Merci Philippe pour ta formation en ellipsométrie, pour les bons moments passé à Strasbourg et pour les coups de pouce en enseignement.

Xavier je te remercie pour tous ces échantillons passé en MET, tu as vite compris que la préparation des échantillons n'était pas mon fort... mais tu as persévéré et nous avons quand même réussi à obtenir des résultats de grande importance

Merci Marie Pierre pour toute les après midi passées à configurer mon PC ou bien à optimiser l'AFM. Comment évoquer les problèmes informatiques sans remercier Seb qui a consacré énormément de temps sur des PC d'origine variées, atteints des pathologies diverses... Merci Seb.

Tous ces films minces n'auraient pu être obtenus sans l'aide indispensable des ingénieurs et techniciens spécialistes en bâti de pulvérisation : merci Patrick,

Sylvain, Stéphane et récemment Cédric qui a pris le relais pour les dépôts pendant cette étape de rédaction.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes qui ont collaborés pour caractériser nos matériaux : J.F. Bardeau, S. Charvet, I. Vickridge, F. Jomard.

Merci à « la Chausse » et à « Miss Bich » d'avoir partager mon bureau, que de bons moments passés en votre compagnie. Seb, je me rappellerai longtemps de la souris ...

Nous n'étions pas dans le même bureau, mais nous étions toujours ensemble pour discuter, faire la fête, s'occuper de « la ferme », s'instruire sur BeQuizz, traverser des océans... et surtout partager notre savoir dans « C'est Simple et on vous l'explique » ...Merci à vous Yves et Vivi pour tous ces bons moments passés pendant ce long séjour Caennais. Comment évoquer Yves sans citer Xavier que je remercie tout particulièrement de m'avoir laissé si souvent sa chaise et fait découvrir, avec d'autres LPCiens, le Discgolf.

La vie à Caen, loin de sa famille, c'est plus agréable quand on est bien entouré, merci à vous colocataires de la « Distillerie » (Anais, Brice, Sarah, Justine, Atchoum et tous les autres) d'avoir partagé tous ces bons moments et ces repas « presque diététiques » avec une mention particulière pour ma petite Flavie avec qui j'ai passé trois années inoubliables. Je tiens également à remercier Marcel et Geneviève qui m'ont gentiment accueilli pendant les derniers mois de ma thèse.

Merci à toute ma famille, mes amis (en particulier Boulboul et Hélo dits les « Kiwiss ») et ma belle famille pour tous les bons moments passés ensemble qui ont rendu cette thèse tellement plus agréable.

Je ne serai pas là sans eux, ils m'ont permis de réaliser mon rêve et de concrétiser mon projet professionnel, merci à mes parents que j'aime énormément.

Enfin, je te remercie ma Cécile, toi que j'aime tant. Au cours de cette thèse nous avons surmonté la vie loin l'un de l'autre, nous avons supporté les moments les plus difficiles et surtout profité de beaucoup de weekend très agréables au bord de la mer... Désormais, avec la naissance du fruit de notre amour, notre adorable petit Enzo, c'est un nouvelle période de notre vie qui démarre.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	<i>i-1</i>
I. Etat de l'art.....	1
1. Les sources lasers dans le moyen infrarouge.....	2
A. Potentialités d'applications.....	2
B. Lasers existants dans le moyen infrarouge.....	3
2. Du laser saphir Titane au laser Cr²⁺:ZnSe.....	6
3. Propriétés physiques du séléniure de zinc.....	8
4. Insertion du chrome dans la matrice ZnSe.....	11
a) Généralités.....	11
b) Les techniques d'incorporation du chrome dans ZnSe.....	11
5. Propriétés optiques de Cr²⁺:ZnSe.....	13
A. L'ion dans un champ cristallin statique.....	13
a) Hamiltonien et force du champ cristallin.....	13
b) Les niveaux d'énergie et les diagrammes de Tanabe et Sugano.....	14
B. L'ion dans un réseau dynamique.....	15
a) Hamiltonien de l'ion dans un réseau dynamique.....	15
b) Le diagramme de configuration et les transitions optiques.....	16
C. Les processus radiatifs et non-radiatifs dans Cr ²⁺ :ZnSe.....	18
a) La transition optique ⁵ E↔ ⁵ T ₂ dans le moyen infrarouge.....	18
b) Les autres transitions détectées.....	20
c) Les processus non radiatifs.....	22
6. Développement récents sur le matériau laser Cr²⁺:ZnSe.....	24
Annexe : Fiches JCPDS du ZnSe.....	30
II. Techniques expérimentales.....	34
1. Technique d'élaboration des couches minces : La pulvérisation magnétron réactive.....	35
A. Principe de la pulvérisation cathodique continue (<i>DC sputtering</i>).....	35
a) Mécanismes d'éjection des atomes de la cible.....	37
b) Rendement de pulvérisation.....	38
B. Utilisation de cibles isolantes : la pulvérisation radiofréquence.....	38
C. Cathodes utilisant un champ magnétique.....	39
2. Elaboration de couches minces composites ZnSe-SiO₂ et Cr²⁺:ZnSe.....	40
A. L'enceinte de pulvérisation.....	40
B. Matériaux et paramètres de dépôt pour l'élaboration des couches minces.....	41
a) Nature de la cible.....	41
b) Paramètres de dépôt.....	42
c) Nature et préparation des substrats.....	43

3. Techniques de caractérisation des films	44
A. La Spectroscopie de diffusion Raman	44
B. La Réflectivité Spéculaire des rayons X.....	46
C. Diffraction des rayons X.....	50
D. Microscopie électronique en transmission conventionnelle (MET) et haute résolution (METHR).....	52
E. La microscopie à force atomique : AFM	55
F. La spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford : RBS.....	56
G. La spectroscopie de masse d'ions secondaires : SIMS	58
H. Transmission Optique	61
I. La spectroscopie de photoluminescence.....	62
a) Acquisition des spectres de photoluminescence	62
b) Mesure de la durée de vie de fluorescence des ions Cr^{2+}	64
 III. Optimisation des paramètres de dépôt et propriétés structurales et microstructurales des couches composites ZnSe / SiO₂	66
1. Introduction	67
2. Détermination des paramètres de dépôt optimums : corrélations entre la composition du plasma et celle des films obtenus avec un rapport surfacique ZnSe/SiO₂ de 30 %	69
A. Etude simultanée de l'effet de T_d et P_{RF} pour $P_{Ar} = 0.5$ Pa et $d = 10$ cm.	69
B. Effet de la Pression d'Argon.....	74
C. Effet de la distance inter-électrodes	76
3. Composition et propriétés des films déposés avec un taux de recouvrement ZnSe/SiO₂ de 30 % à $P_{Ar} = 2$ Pa et $d = 7$ cm pour différentes valeurs de P_{RF} et de T_d 78	78
A. Composition et homogénéité des films.....	78
a) Spectroscopie de Rétrodiffusion Rutherford (RBS)	78
b) Réflectivité X et AFM	80
B. Propriétés structurales et microstructurales des films.....	83
a) Spectroscopie Raman	83
b) Diffraction X et Microscopie Electronique en Transmission	85
4. Reproductibilité des dépôts pour un rapport surfacique ZnSe/SiO₂ de 30 % ..	92
5. Effet de l'augmentation du rapport surfacique ZnSe/SiO₂ jusqu'à 80 % sur les propriétés des films déposés à $P_{Ar} = 2$ Pa et $d = 7$ cm	94
6. Conclusion	98

IV.	<i>Les propriétés structurales des couches $Cr^{2+}:ZnSe$</i>	100
1.	Introduction	101
2.	Effet des paramètres de dépôt	102
A.	Effet de la masse de chrome M_{Cr}	102
B.	Effet de la pression d'Argon P_{Ar}	102
C.	Effet de la puissance radiofréquence P_{RF}	107
a)	Composition et état de surface des films	107
b)	Structure et microstructure des films	114
3.	Analyse combinée de la texture, de la structure, de la microstructure et des contraintes résiduelles d'un film de $Cr^{2+}:ZnSe$ déposé sur substrat de verre	119
4.	Conclusion	128
	Annexe : L'analyse combinée dans le logiciel MAUD et la problématique de la texture et des contraintes résiduelles dans les films minces	129
A.	L'analyse combinée	129
B.	Détermination de contraintes résiduelles par diffraction X	134
a)	Analyses des contraintes résiduelles (macro-contraintes) par diffraction X	134
b)	Caractérisation des contraintes résiduelles dans les films	137
V.	<i>Les propriétés optiques des couches $Cr^{2+}:ZnSe$</i>	141
1.	Introduction	142
2.	La Transmission optique	142
A.	Modélisation par le modèle de Tauc-Lorentz	142
B.	Absorption due aux ions Chrome	147
a)	La transition $^5T_2 \rightarrow ^5E$ sur le monocristal de référence	147
b)	La bande d'absorption vers 600-1000 nm	148
3.	La Spectroscopie de Photoluminescence	149
A.	Photoluminescence dans le moyen-IR sous excitation directe des ions Cr^{2+}	150
a)	Présentation des propriétés de luminescence des films.	150
b)	Optimisation des paramètres de dépôts.....	151
i.	Effet du taux de recouvrement de la cible de SiO_2 par les morceaux de $ZnSe$	
ii.	Effet de la quantité de Cr	152
iii.	Effet de la puissance radiofréquence pour $M_{Cr} = 0.17$ g.....	155
iv.	Effet de la durée du dépôt	157
c)	Comparaison des propriétés de luminescence du film optimisé avec celles du monocristal.....	157
i.	Sur le signal de photoluminescence	157
ii.	Sur la durée de vie de fluorescence.....	160
B.	Photoluminescence dans le moyen-IR sous excitation indirecte des ions Cr^{2+}	167
a)	Résultats de PL en excitation indirecte	167
b)	Mécanismes d'excitation indirecte	168
4.	Conclusion	171
	Annexe : « Quenching thermique » : notion d'énergie d'activation.	172
	CONCLUSION GENERALE	c-1

INTRODUCTION

Depuis l'obtention d'une émission optique cohérente à partir du milieu $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ en 1960, des progrès n'ont cessé de se faire dans le domaine laser, couvrant petit à petit les fenêtres spectrales allant de l'ultraviolet à l'infrarouge (IR). Contrairement au domaine spectral du visible et du proche IR, peu de sources lasers émettant dans le domaine 2-3 μm du moyen-IR (MIR) existent. Or il existe une demande de plus en plus importante pour des sources laser bon marché émettant dans ce domaine spectral à température ambiante pour différentes applications incluant la détection des constituants atmosphériques, la communication optique et le domaine de la médecine.

Les lasers émettant dans le domaine 2-3 μm sont de trois types : (i) soit des dispositifs optiques à base de cristaux non linéaires, complexes et très coûteux ; (ii) soit des lasers semi-conducteurs qui nécessitent souvent un refroidissement cryogénique, dont la puissance de sortie est limitée par l'existence de recombinaisons non radiatives telles que l'effet Auger, et dont l'accordabilité est réduite à cause de la réabsorption des photons émis au sein du matériau actif ; (iii) soit des diodes laser à base de puits quantiques, fonctionnant à température ambiante, avec une puissance de sortie qui peut atteindre 1 Watt, mais dont l'accordabilité est limitée à quelques dizaines de nm

C'est pourquoi, depuis 1995, on observe un regain d'intérêt pour les composés II-VI dopés avec des ions de métaux de transition en tant que matériaux laser pour le MIR. En effet, ces matériaux laser dits « à ions optiquement actifs » ne sont pas affectés par les limitations intrinsèques définies précédemment dans le cas des lasers à semi-conducteurs, puisque tous les processus ne font intervenir que l'ion optiquement actif, et certains d'entre eux présentent un fort rendement quantique. Parmi cette famille, le composé $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ est apparu comme le candidat idéal pour une émission à température ambiante largement accordable dans la région 2-3 μm . Depuis cette découverte, de nombreux travaux effectués sur les propriétés optiques de cristaux de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ ont été publiés et la mise en évidence récente d'un signal d'électroluminescence dans le MIR dans des cristaux de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ ouvre des possibilités pour le pompage électrique de ces structures. Toutefois, les mécanismes d'excitation électrique (excitation directe par impact ou mécanisme d'ionisation) et optique des ions Cr^{2+} dans ZnSe sont encore sujets à de nombreux débats dans la littérature et très peu de résultats portent sur l'élaboration d'un tel matériau sous forme de films minces. De plus, les résultats obtenus dans le domaine visible sur des dispositifs électroluminescents à base de films minces de $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnS}$ ont permis de mettre en évidence que l'utilisation de films nanostructurés permet d'augmenter

le rendement quantique de fluorescence par rapport au matériau massif et de diminuer la tension de seuil d'alimentation de ces dispositifs.

C'est pourquoi, le travail de thèse présenté ici porte sur l'élaboration par pulvérisation magnétron radiofréquence à température ambiante et l'optimisation de films minces nanostructurés de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$, en vue de la réalisation à moyen terme, à partir de ces derniers, d'un micro-laser compact, pompé électriquement et émettant dans le MIR à température ambiante.

Ce manuscrit s'organise autour de 5 chapitres principaux.

Le premier chapitre est consacré tout d'abord à l'état de l'art sur les sources laser dans le MIR et à leurs utilisations. Les propriétés structurales du ZnSe sont ensuite développées pour mettre en évidence les avantages de cette matrice en vue de l'incorporation des ions Cr^{2+} . Les propriétés optiques du $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ et particulièrement l'émission dans le MIR sont ensuite présentées. Enfin, l'accent est mis sur les travaux les plus récents portant sur ce matériau prometteur.

Le second chapitre traite en détails de la technique de pulvérisation magnétron radiofréquence qui a été utilisée pour déposer les films minces composites ZnSe/SiO_2 et $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$, et présente les techniques de caractérisations structurales et optiques qui ont été utilisées.

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration de films composites ZnSe/SiO_2 par pulvérisation d'une cible de SiO_2 recouverte de morceaux de ZnSe (avec un rapport surfacique ZnSe/SiO_2 dans le domaine 30 % à 80 %). Les paramètres de dépôts tels que la puissance radiofréquence, la pression d'argon, la distance inter-électrode, le rapport surfacique ZnSe/SiO_2 et la température de dépôt ont été optimisés, afin obtenir des films contenant une proportion maximale de ZnSe quasi-stoechiométrique, avec des tailles nanométriques.

En utilisant les paramètres de dépôt optimums déterminés ci avant, et en ajoutant quelques centaines de mg de chrome métallique sur la cible de pulvérisation, des films de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ ont été ensuite déposés. Les propriétés structurales et microstructurales de ces couches sont étudiées dans le quatrième chapitre en corrélation avec les différents paramètres de dépôt envisagés. De plus, le recours nécessaire à "l'analyse combinée" des données de diffraction X, méthode présentée dans l'annexe de ce chapitre, a permis de résoudre simultanément la texture, la structure, la microstructure et les contraintes résiduelles de ces films dopés.

Enfin, le dernier chapitre de ce travail traite des propriétés optiques (indice de réfraction, gap, signal de photoluminescence, durée de vie de fluorescence) des films de ZnSe dopés ou non avec du chrome. L'effet des paramètres de dépôt sur les propriétés optiques des films de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ a été étudié afin d'obtenir le film présentant une luminescence maximale dans le MIR. Les propriétés optiques de ce film « optimisé » ont ensuite été comparées à celle d'un monocristal de référence. Les résultats et les mécanismes de l'excitation indirecte des ions Cr^{2+} , menant également à l'émission dans le MIR, sont ensuite présentés.

Enfin, les perspectives envisagées à l'issue de ce travail, telles que la réalisation de dispositifs électroluminescents et lasers à partir de ces films, ainsi que le codopage de ces films avec du Fe pour obtenir une émission simultanée dans le domaine 2-5 μm , seront présentées dans la conclusion.

I. Etat de l'art

I. Etat de l'art.....	1
1. Les sources lasers dans le moyen infrarouge	2
A. Potentialités d'applications	2
B. Lasers existants dans le moyen infrarouge.....	3
2. Du laser saphir Titane au laser $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$.....	6
3. Propriétés physiques du séléniure de zinc.....	8
4. Insertion du chrome dans la matrice ZnSe	11
a) Généralités.....	11
b) Les techniques d'incorporation du chrome dans ZnSe	11
5. Propriétés optiques de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$	13
A. L'ion dans un champ cristallin statique.....	13
a) Hamiltonien et force du champ cristallin	13
b) Les niveaux d'énergie et les diagrammes de Tanabe et Sugano	14
B. L'ion dans un réseau dynamique.....	15
a) Hamiltonien de l'ion dans un réseau dynamique.....	15
b) Le diagramme de configuration et les transitions optiques	16
C. Les processus radiatifs et non-radiatifs dans $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$	18
a) La transition optique ${}^5\text{E} \leftrightarrow {}^5\text{T}_2$ dans le moyen infrarouge	18
b) Les autres transitions détectées	20
c) Les processus non radiatifs	22
6. Développement récents sur le matériau laser $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$.....	24
Annexe : Fiches JCPDS du ZnSe.....	30

1. Les sources lasers dans le moyen infrarouge

A. Potentialités d'applications

Contrairement au domaine spectral du visible ou du proche infrarouge (IR), peu de sources lasers commerciales émettant dans le moyen infrarouge (MIR) sont disponibles [1]. Or, ce domaine spectral présente un intérêt pour diverses applications. Les bandes II et III de l'IR, qui couvrent respectivement les domaines spectraux allant de 3 à 5 μm et 8 à 12 μm , sont très convoitées car elles correspondent à des fenêtres de transparence de l'atmosphère.

Le domaine 2-3 μm (bande I de l'IR) n'en est pas moins intéressant. En effet, cette fenêtre spectrale présente une bonne transmission atmosphérique (Figure I-1) laissant apparaître de multiples applications qui relèvent, en particulier, des domaines de la défense telles que la détection à distance sans dommage oculaire (télémétrie) ou la vision nocturne [2,3].

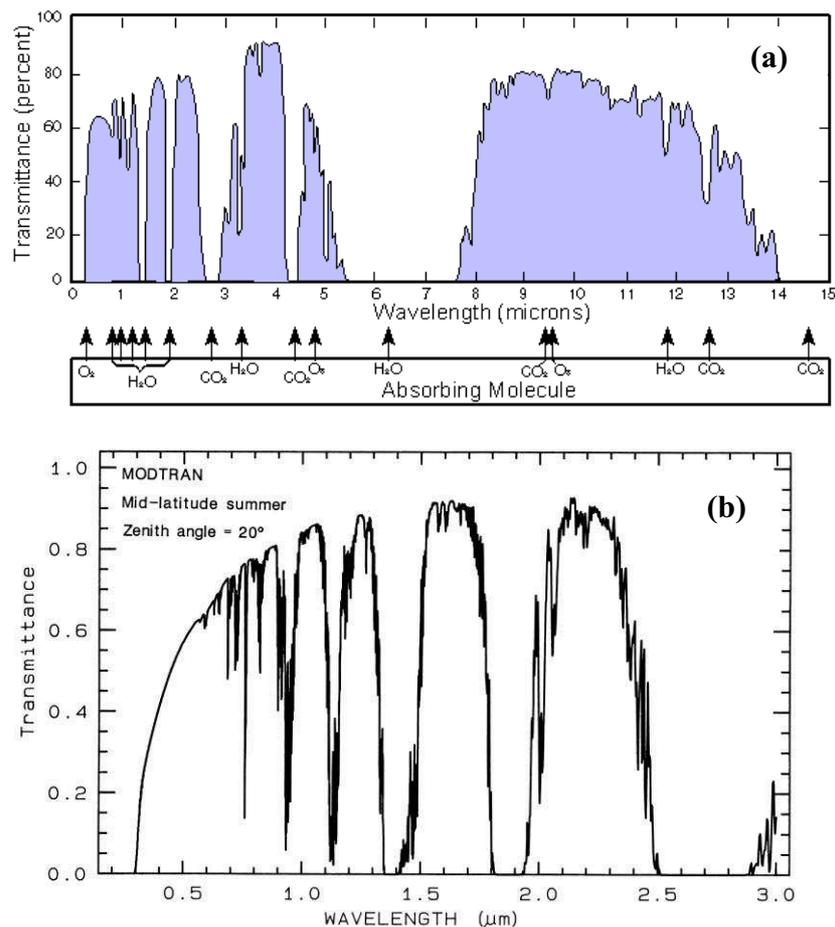


Figure I-1 : (a) Spectre de transmission de l'atmosphère dans la région 0.2-15 μm et positions des bandes d'absorption de nombreuses molécules. (b) Zoom de (a) dans la région 0.2-3 μm [4].

Ce domaine spectral est parfois appelé « région d’empreintes digitales du spectre électromagnétique » car il est caractérisé par la présence de modes de vibrations fondamentaux ou harmoniques de nombreuses molécules telles que les constituants de l’atmosphère. De plus, de nombreuses applications reposent sur la spectroscopie d’absorption des molécules gazeuses et ce phénomène est utilisé pour détecter, identifier et mesurer à distance des traces de gaz atmosphériques ou de polluants tels que l’oxyde d’azote (NO), le dioxyde d’azote (NO₂), le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄) ou certains acides. D’un point de vue économique, il a été estimé en Europe que le contrôle de la qualité de l’air et de l’eau s’élevait à 360 billions (10¹²) d’euros par an. L’utilisation d’un dispositif peu coûteux basé sur un laser émettant dans le MIR permettrait de réduire ce coût annuel et d’améliorer la qualité de vie en Europe.

Les sources lasers dans ce domaine spectral peuvent également être utilisées dans le domaine médical [5] (ophtalmologie, urologie, neurochirurgie) car les tissus biologiques, du fait de la présence d’eau, présentent un maximum d’absorption vers 2.9 μm.

Enfin, d’autres d’applications peuvent être envisagées en utilisant ce type de source comme pompe primaire de montages paramétriques tel que les oscillateurs paramétriques optiques (OPO).

B. Lasers existants dans le moyen infrarouge

Les sources lasers disponibles dans le MIR sont répertoriées dans la Figure I-2 et séparées en deux classes A et B [3].

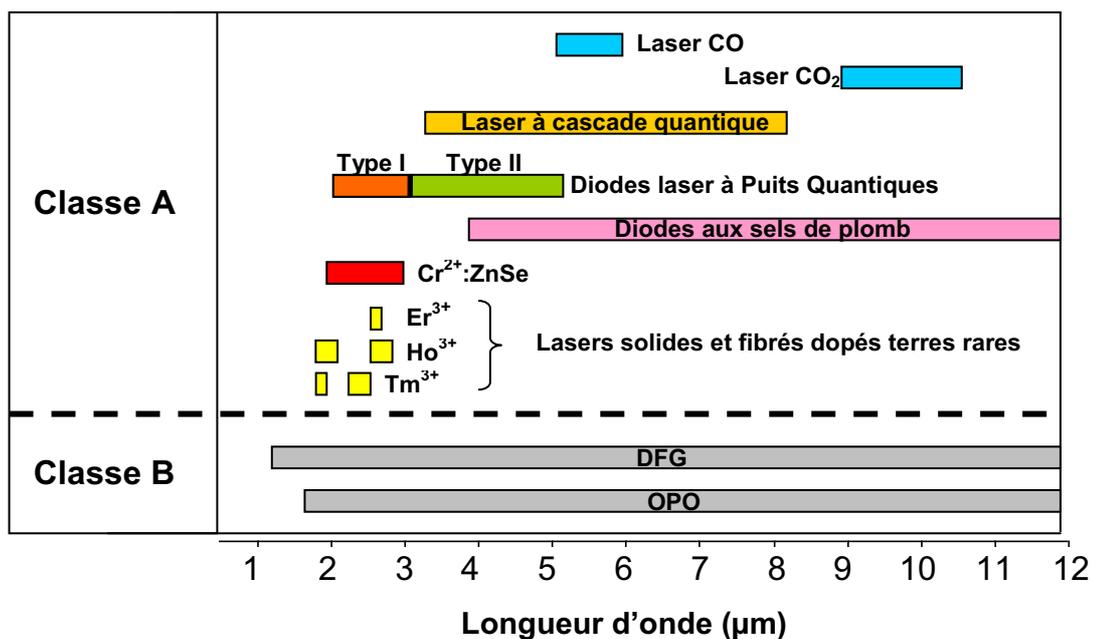


Figure I-2 : Sources lasers et leur domaine spectral correspondant.

La classe A regroupe les sources lasers qui produisent une radiation directement à partir d'un milieu amplificateur qui peut être (i) un gaz (CO, CO₂) dans lequel on produit une décharge électrique, (ii) un semi-conducteur (laser à cascade quantique [6], diode laser [7]), (iii) une matrice semi-conductrice ou isolante dopée avec des ions terres rares (Tm³⁺:YAG [8], Tm³⁺:YAP) ou des ions de métaux de transition (MT) (Cr²⁺:II-VI, Co²⁺:MgF₂, Ti³⁺:Al₂O₃).

Les dispositifs optiques de la classe B sont basés sur l'utilisation de cristaux non linéaires tels que les mélangeurs de fréquence (DFG) et les oscillateurs paramétriques optiques (OPO). Le domaine d'émission des DFG est compris typiquement entre 1.2 et 20 μm en utilisant des cristaux non linéaires tels que LiNbO₃, AgGaS₂ ou encore GaAs [9]. Les OPO sont robustes, compacts lorsqu'ils sont pompés par diode, offrent une grande accordabilité (émission comprise entre 1.5 et 10 μm environ, en utilisant un cristal de niobate de lithium à polarisation périodique (PPLN) [1]), un fonctionnement à température ambiante et une très faible largeur spectrale. Toutefois, malgré les améliorations dans ce domaine, ce type de dispositif reste souvent trop coûteux et complexe pour beaucoup d'applications [10]. Aussi, nous intéresserons nous ici uniquement aux dispositifs optiques de la classe A.

Dans la classe A, la plupart des lasers semi-conducteurs de type « sel de plomb » (PbTe, PbSe, PbSSe [9]) émettent dans le domaine 4-30 μm et nécessitent un refroidissement cryogénique. Cependant, leur puissance de sortie est limitée par l'existence de recombinaisons non radiatives telles que l'effet Auger, et leur accordabilité est réduite à cause de la réabsorption des photons émis au sein du matériau actif [11].

Le fonctionnement de diodes laser à base de puits quantiques de type I (InGaAsSb/AlGaAsSb), émettant à température ambiante dans le domaine 2.0-2.8 μm (suivant leur nature), a été mis en évidence avec une puissance de sortie supérieure à 1 Watt, malgré une accordabilité limitée (quelques dizaines de nm) [12,13,14].

Les lasers à cascade quantique connaissent depuis une vingtaine d'années un développement important. Cette technologie est déjà bien maîtrisée puisque une série de lasers à cascade quantique couvrant le domaine 3.5-17 μm est déjà commercialisée [15]. La longueur d'onde minimum d'émission dépend de la distance entre les bandes de conduction des matériaux de l'hétérostructure, qui est de 3.4 μm pour la technologie basée sur InP, et de 8 μm pour celle basée sur GaAs. Par conséquent la région 2-3 μm n'est pas accessible pour le moment par ces sources lasers [1].

Toutes ces diodes laser, bien qu'elles soient compactes et qu'elles présentent des rendements de conversion électrique/optique inégaux, ne peuvent pas être utilisées pour certaines applications, en particulier celles qui nécessitent une bonne qualité de faisceau et / ou des puissances de sortie importantes.

Enfin, au sein de la classe A, une importante sous-classe de lasers émettant dans le MIR est basée sur des milieux amplificateurs tels que certains ions de terres rares ou de métaux de transitions introduits dans une matrice semi-conductrice ou isolante. Ces lasers dits « à ions optiquement actifs » ne sont pas affectés par les limitations intrinsèques définies précédemment dans le cas des lasers à semi-conducteurs car tous les processus ne font intervenir que l'ion optiquement actif et certains d'entre eux ont un fort rendement quantique (théoriquement égal à 1 pour le $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ [9]).

- Des sources lasers à base d'isolants dopés avec des ions de terres rares émettant dans le MIR existent déjà ($\text{Tm}^{3+}:\text{YAG}$, $\text{Tm}^{3+}:\text{YAP}$, $\text{Tm}^{3+}:\text{Ho}^{3+}:\text{YAG}$ [9]). Cependant, dans de tels systèmes, l'interaction entre l'ion laser et la matrice hôte est faible à cause de l'écrantage des électrons 4f par les couches électroniques 5s et 5p. Ce qui se traduit par une accordabilité limitée (une centaine de nm environ). Les lasers fibrés présentent également des propriétés intéressantes pour des applications dans le MIR, en particulier dans le domaine de la microchirurgie. Par exemple, les fibres ZBLAN (mélange de fluorures de Zr, Ba, La, Al, Na) dopées avec des ions de terres rares (Tm^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+}) permettent de couvrir à température ambiante le domaine 2.1-2.9 μm en régime continu avec des puissances de plusieurs Watts [9].
- Dans le cas des semi-conducteurs (II-VI en particulier) dopés avec des ions de MT, l'interaction entre l'ion optiquement actif et la matrice hôte est forte, et se traduit, comme nous le verrons dans le paragraphe V, par des bandes d'absorption et d'émission relativement larges (plusieurs centaines de nm dans le cas de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$). Aussi, en utilisant ces matériaux, il est possible d'obtenir des lasers accordables à température ambiante, mais pas aussi largement que les OPO et délivrant quelques Watts. Ces lasers sont très attractifs d'un point de vue technologique grâce à leur simplicité et leur compacité, surtout quand ils sont pompés par diode.

2. Du laser saphir Titane au laser $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$

C'est en 1966 qu'apparaît le premier laser, dit « vibronique », utilisant des ions de MT (Ni^{2+} , V^{2+} , Co^{2+}) insérés dans des matrices fluorées et oxydes (MgF_2 , ZnF_2 , MgO) [16]. Ces lasers ne fonctionnent pas uniquement sur les transitions électroniques pures de l'ion, mais également sur les niveaux, dits « vibroniques », induits par l'interaction entre le champ cristallin de la matrice et les électrons de l'ion de MT (forte dans le cas des électrons 3d des ions de MT). Malheureusement, ils ne peuvent fonctionner qu'en dessous de 300 K, entre 1.1 et 1.8 μm . La première démonstration d'un laser « vibronique », opérant à température ambiante entre 700 et 900 nm, a été obtenue en 1974 avec l'ion chrome utilisé comme ion actif dans l'alexandrite (BeAl_2O_4) [17]. Plus tard, l'arrivée du laser saphir-Titane ($\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$) a permis d'obtenir une émission cohérente accordable entre 650 et 1050 nm à température ambiante [18]. Cette démonstration a marqué une avancée considérable dans le domaine des lasers solides à large bande et accordables à 300 K (Figure I-3).

Bien que la majorité des sources laser à base de matrices oxydes ou fluorures dopées avec des ions de MT donnent lieu à une émission dans le proche IR, la seule source commercialisée accordable dans le MIR (1.7-2.5 μm) est actuellement le $\text{Co}^{2+}:\text{MgF}_2$. Cependant, le fait que la durée de vie radiative des ions Co^{2+} diminue d'un facteur 40 entre 10 K et 300 K limite l'utilisation de ce laser à des faibles températures [19].

Au cours des années 1960-1970, des études spectroscopiques [20,21,22,23] ont également été menées sur des ions de MT insérés, non pas dans des matrices fluorées ou oxydes, mais dans des semi-conducteurs II-VI. A l'époque, ces combinaisons ions/hôte étaient surtout utilisées dans les dispositifs fluorescents [22]. De plus, les ions de MT qui produisaient des niveaux profonds dans la bande interdite du semi-conducteur, étaient considérés comme des impuretés indésirables qui réduisaient fortement la luminescence dans le domaine visible. Les travaux de recherches sur cette famille de matériaux comportaient une part importante de physique fondamentale (vérification des théories de champ cristallin). Aussi, il en a résulté une bibliographie importante concernant la position des niveaux d'énergie électronique de nombreux ions de MT dans des cristaux II-VI. En particulier, les transitions entre le premier état excité et le niveau fondamental des ions Cr^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} provoquent une bande de luminescence dans le MIR (Figure I-3).

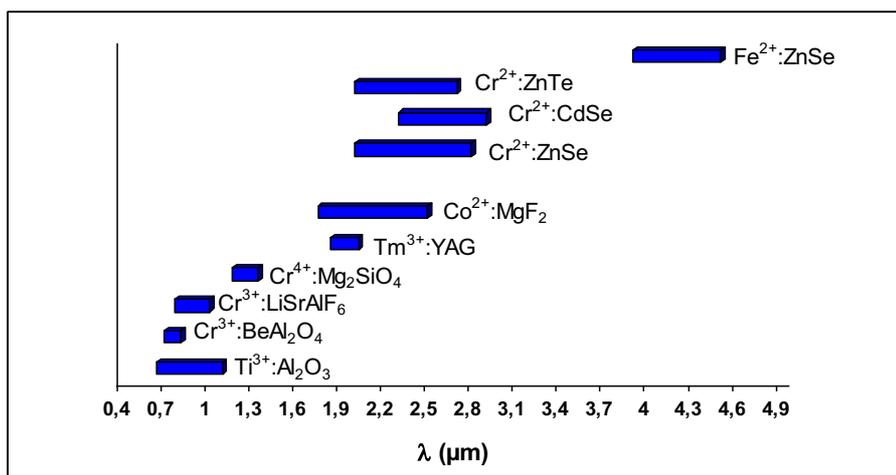


Figure I-3 : Domaine spectral d'émission de plusieurs sources lasers solides.

C'est seulement depuis 1995 que ces composés ont bénéficié d'un regain d'intérêt en tant que matériaux laser pour le MIR. Ainsi, des chercheurs du Lawrence Livermore Laboratory (qui ont utilisé les résultats précédents pour sélectionner leurs matrices et ions) ont étudié une nouvelle classe de matériaux laser, les chalcogénures de zinc (ZnSe, ZnS et ZnTe) dopés avec des ions de MT (Ni²⁺, Co²⁺, Cr²⁺ et Fe²⁺), afin d'évaluer leur potentialité pour la réalisation de sources lasers largement accordables à température ambiante dans le MIR (entre 2 et 5 μm). Un effet laser dans Cr²⁺:ZnSe et Cr²⁺:ZnS, vers 2.35 μm [24,25] à température ambiante, a été mis en évidence, et il est apparu que Cr²⁺:ZnSe était le candidat idéal pour une émission largement accordable dans la région 2-3 μm (Figure I-3).

Suite à cette découverte, des travaux ont porté sur d'autres composés binaires et ternaires II-VI dopés Cr²⁺, tels que Cr²⁺:CdSe [26], Cr²⁺:ZnTe [27,28] et Cr²⁺:Cd_{1-x}Mn_xTe dont le domaine spectral d'émission peut être ajusté en modifiant le paramètre x [29]. Ces composés émettent dans un domaine spectral légèrement décalé par rapport à celui du Cr²⁺:ZnSe, ce qui permet d'étendre le domaine de longueur d'onde accessible jusqu'à 3.1 μm (Figure I-3). Toutefois, ces matériaux présentent des propriétés optiques (durée de vie radiative plus grande) et thermiques moins favorables que le Cr²⁺:ZnSe, ce qui justifie un développement moins important. A plus grande longueur d'onde, le fonctionnement d'un laser Fe²⁺:ZnSe dans la région 3.9-4.5 μm a été mis en évidence [30,31]. Toutefois, cette émission n'a été observée qu'à basse température (180 K), car il existe une réduction importante de la fluorescence à température ambiante à cause d'un processus d'émission multiple de phonons.

D'autres composés II-VI dopés MT, tel que le $\text{Co}^{2+}:\text{ZnSe}$, présentent la même limitation et ne sont donc pas de bons candidats laser pour un fonctionnement à température ambiante. Toutefois grâce à leur section efficace d'absorption élevée et leur faible absorption dans l'état excité, ils peuvent être utilisés comme absorbants saturables dans des lasers impulsionsnels émettant vers $1.5 \mu\text{m}$ [32].

3. Propriétés physiques du séléniure de zinc

ZnSe est un semi-conducteur à gap direct de 2.67 eV à température ambiante. Le ZnSe intervient dans de nombreux dispositifs tels que les cellules solaires en film mince (pour remplacer le CdSe trop toxique) et les photo-détecteurs bleu-UV. Il est aussi utilisé directement en tant que lentille (pour les lasers IR), miroir diélectrique ou encore comme absorbant saturable pour les lasers impulsionsnels, grâce à une valeur de photorésistivité importante [33,34,35]. Durant les vingt dernières années, des efforts importants ont été déployés pour le développement de jonctions p-n de ZnSe émettrices de lumière et récemment une diode laser à base de ZnSe émettant dans le bleu a été réalisée [36]. Du ZnSe fortement dopé n, donc conducteur, a été obtenu avec différentes concentrations de dopants [37]. Cependant, le ZnSe dopé p avec une faible résistivité est plus complexe à synthétiser puisque avec les ions Li ou N, il est difficile d'obtenir des concentrations élevées de porteurs à cause de l'auto-compensation de ces derniers [38]. Un autre problème, qui réduit les performances de ces jonctions p-n, est la présence de niveaux d'énergie de centres profonds à l'intérieur de la bande interdite. Ces centres profonds fournissent une possibilité supplémentaire aux porteurs de se recombiner, provoquant l'émission d'un rayonnement de grande longueur d'onde (dans le domaine 2-3 μm pour le $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$), ce qui diminue l'efficacité de l'émission dans le bleu [39]. Cependant, avec des concentrations élevées de centres profonds ($10^{19} \text{at.cm}^{-3}$ pour le Cr dans notre cas), il est possible d'obtenir une émission cohérente de grande longueur d'onde au dépend de l'émission dans le domaine visible. Dans le cas de dopages très élevés (quelques $10^{20} \text{at.cm}^{-3}$), ZnSe et les semi-conducteurs II-VI en général, peuvent être utilisés pour la réalisation de semi-conducteurs dilués magnétiques qui présentent des propriétés ferromagnétiques, ou anti-ferromagnétiques suivant la nature du dopant [40,41], pour des applications dans le domaine de la spintronique.

En général, le matériau ZnSe cristallise dans le système cubique avec la structure « zinc blende » (groupe d'espace $F\bar{4}3m$). Chaque atome de Zn (Se) est entouré de 4 atomes de Se (Zn) voisins formant un tétraédre parfaitement régulier, et il y a 4 molécules de ZnSe dans chaque maille (Figure I-4). La forme wurzite (hexagonale) (groupe d'espace $P6_3mc$) du ZnSe, moins stable à température ambiante, a également été mise en évidence [42]. Les fiches JCPDS du ZnSe cubique et hexagonal sont présentées dans l'Annexe à la fin de ce chapitre.

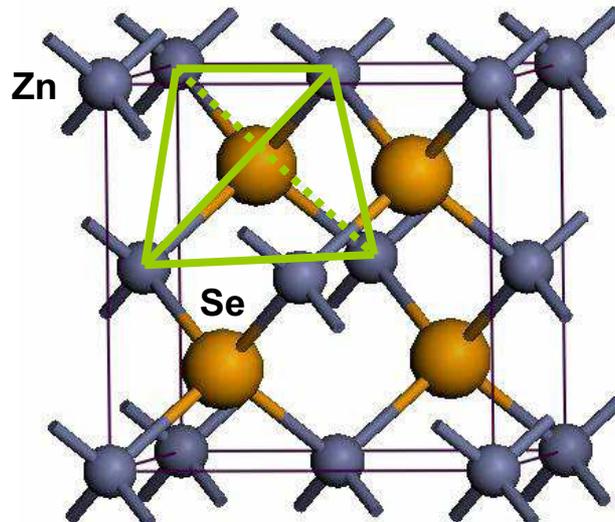


Figure I-4 : Structure cristallologique « zinc-blende » du ZnSe.

Les propriétés optiques et physiques pertinentes du ZnSe sont résumées dans le Tableau I-1. La conductivité thermique du ZnSe est relativement élevée, supérieure à celle du YAG (10 W/m K), mais inférieure à celle du Saphir (28 W/m K). Grâce à cette valeur élevée, les gradients de température induits au sein du matériau sont faibles.

Le coefficient thermo-optique correspond à la variation de l'indice de réfraction lorsque la température varie. L'effet thermo-optique induit la formation d'une lentille dans le milieu actif lorsqu'il est soumis à un gradient de température. Comparé aux autres matrices hôtes de référence (Saphir : $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et YAG : $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), le ZnSe présente un fort coefficient thermo-optique, et il faut donc, dans le cas où l'on cherche à réaliser une source opérant en régime continu, contrebalancer cet effet en développant un système de refroidissement (surtout à puissance élevée).

Paramètres de maille à 300 K	Cubique : $a=5.669 \text{ \AA}$ [43]. Hexagonal : $a=b=3.996 \text{ \AA}$ et $c=6.550 \text{ \AA}$ [44].
Densité (ρ)	Cubique : 5.263 g.cm^{-3} Hexagonal : 5.292 g.cm^{-3}
Gap (E_g) ZnSe cubique	2.67 eV (300 K) 2.82 eV (4 K)
Masse effective de l'électron	$0.13 - 0.17 m_0$
Masse effective du trou	$0.78 m_0$ (lourd) $0.145 m_0$ (léger)
Constante diélectrique	$\epsilon(0) = 9.6$ $\epsilon(\infty) = 6.2$
Indice de réfraction (n) à 632.8 nm et 10.6 μm	2.593 et 2.4
Energie de phonon optique maximum	31 meV (250 cm^{-1})
Energie de liaison des excitons	19 meV
Conductivité thermique	18 W/m K
Coefficient thermo-optique (dn/dT)	7.10^{-5} K^{-1} ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$)
Coefficient d'extension thermique linéaire	$77.10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Tableau I-1 : Résumé des propriétés générales des cristaux massifs de ZnSe. Sauf précision, les valeurs correspondent à des mesures à température ambiante [45] (m_0 est la masse de l'électron libre = $9.1 \cdot 10^{-30} \text{ kg}$).

La faible valeur d'énergie maximum de phonon optique dans ZnSe (31 meV, due à la présence de l'ion Se relativement lourd) induit une transparence de ce matériau dans l'infrarouge [500 nm-22 μm], et justifie son utilisation comme fenêtre optique dans ce domaine spectral.

Grâce à sa bonne stabilité chimique et mécanique, et avec toutes les caractéristiques présentées ci-dessus, il apparaît que le ZnSe est un bon candidat comme matrice hôte pour l'insertion des ions Cr^{2+} .

4. Insertion du chrome dans la matrice ZnSe

a) Généralités

Les métaux de transition du groupe du Fer tels que Cr, Fe, Co et Ni ont leur couche électronique 3d incomplète avec une configuration électronique $3d^n$ ($0 < n < 10$). Parmi ces MT, le chrome ($Z = 24$, et configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s$) est le plus étudié pour son insertion dans les chalcogénures de zinc. Il a été mis en évidence, par résonance paramagnétique électronique (RPE), que l'insertion du chrome dans la matrice ZnSe s'effectue par substitution des cations Zn^{2+} dans des sites de symétrie tétraédrique, où deux de ses électrons sont utilisés pour effectuer les liaisons covalentes avec le Se^{2-} [20,24]. L'état d'ionisation stable du chrome dans la matrice, est de ce fait l'état de valence $2+$. La couche externe de sa configuration électronique est par conséquent la sous-couche $3d^4$. Toutefois, trois états de valence (Cr^+ , Cr^{2+} et Cr^{3+}) [20,46,47,48] du chrome ont été observés dans le ZnSe, mais le second état apparaît le plus stable et le plus probable pour des concentrations de Cr inférieures à 4.10^{19} at.cm⁻³. L'état de charge des ions Cr^{2+} peut être modifié par l'intermédiaire d'un photon d'une certaine énergie (E) : par exemple, le transfert de charge $Cr^{2+} \rightarrow Cr^{1+}$ a été mis en évidence sous excitation lumineuse dans des cristaux de Cr:ZnSe par RPE ($E > 2$ eV)[49].

Le rayon ionique de l'ion Cr^{2+} en site tétraédrique dans ZnSe (0.80 Å) étant à peine plus grand que celui du Zn^{2+} (0.75 Å), l'incorporation du chrome se fait sans déformation de la matrice de ZnSe [50]. Dans le cas des cristaux de fluorures ou d'oxydes, le Cr est généralement incorporé sous forme tri ou tétravalente, alors que dans la matrice ZnSe l'incorporation se fait sans modification de charge ce qui se traduit par une déformation moins importante de la structure hôte.

b) Les techniques d'incorporation du chrome dans ZnSe

L'insertion de l'ion Cr^{2+} dans la matrice ZnSe peut s'effectuer, soit pendant la croissance de la matrice hôte (croissance à partir de la phase liquide [22], croissance en phase vapeur [51], ou épitaxie par jets moléculaires [52]), soit après la croissance du ZnSe (technique de diffusion thermique [53]). Comme nous allons le voir, les propriétés optiques et structurales des échantillons obtenus sont étroitement corrélées avec la technique utilisée.

- La technique de croissance à partir de la phase liquide de Cr^{2+} :II-VI, est une des techniques les plus utilisées [22,24,54,55,56]. Pour cela, un mélange de poudres de chrome et de ZnSe est placé dans un creuset, puis porté à une température légèrement supérieure à la température de fusion du Cr^{2+} :ZnSe (1525 °C). Dans la méthode Bridgman, la plus utilisée, le creuset est translaté doucement dans un gradient de température faisant passer son contenu de l'état liquide à l'état solide. Un germe peut être également placé au bas du creuset afin d'amorcer la nucléation dans une direction particulière [57]. Des études ont montré que les échantillons obtenus par cette technique sont fortement polycristallins, et contiennent des défauts tels que des inclusions ou des cavités. De plus, la concentration en dopant dans les échantillons est difficile à contrôler car elle n'est pas nécessairement identique à celle de départ, et s'avère parfois inhomogène (présence de gradients de concentrations) [24,55]. Enfin, la présence éventuelle d'impuretés dans le mélange initial de Cr et de ZnSe peut dégrader les propriétés optiques des échantillons obtenus [53].
- Des cristaux de Cr^{2+} :ZnSe de grande qualité optique et structurale ont été obtenus par croissance en phase vapeur à 950 °C. Cependant, les échantillons obtenus par cette technique présentent un dopage non uniforme [51,55,58].
- Une autre méthode, qui consiste à introduire les ions chrome dans ZnSe pendant la croissance, est l'épitaxie par jets moléculaires. Cette méthode permet la fabrication d'hétérostructures complexes et le contrôle précis de la concentration en chrome dans les échantillons. Toutefois, la vitesse de croissance est très faible (1 μm /heure typiquement), et la ségrégation du chrome à la surface des échantillons durant la croissance peut réduire considérablement leurs qualités optiques [52]. Des films minces de Cr^{2+} :ZnSe, présentant une luminescence dans le MIR (2-3 μm), ont également été obtenus par cette technique à 310 °C [59].
- Le dopage par diffusion thermique est la technique de dopage post-croissance la plus utilisée pour la préparation d'échantillons de Cr^{2+} :ZnSe. Cette technique consiste à disposer dans une ampoule, d'un côté un échantillon de ZnSe, et de l'autre une poudre de Cr ou CrSe. L'ampoule est ensuite scellée sous vide ($< 10^{-5}$ mbar), puis placée dans un four (en général 800–1100 °C) pour permettre la diffusion du chrome dans le ZnSe.

La concentration en dopant peut être contrôlée en ajustant simplement la température et / ou la durée de diffusion. Une méthode alternative consiste à déposer une couche mince de chrome par ablation laser [60], ou par pulvérisation magnétron [53] sur le ZnSe, puis à placer dans un four l'échantillon préalablement disposé dans une ampoule scellée. Par comparaison avec les méthodes mentionnées précédemment qui nécessitent des instruments sophistiqués et coûteux, cette technique offre une alternative simple, efficace et peu coûteuse. Toutefois, des inhomogénéités spatiales dans la concentration peuvent résulter des processus de diffusion. Enfin, les échantillons obtenus sont de moins bonne qualité optique que ceux obtenus par croissance en phase vapeur [61].

5. Propriétés optiques de $Cr^{2+}:ZnSe$

A. L'ion dans un champ cristallin statique

a) Hamiltonien et force du champ cristallin

Lorsqu'on place un ion dans un environnement cristallin, il en résulte une interaction entre les électrons de l'ion et le champ électrique inhomogène, créé par la distribution de charges autour de l'ion. On dit que l'ion est soumis au « champ cristallin ». L'importance relative, et les conséquences de cette interaction, dépendent de la configuration électronique de l'ion et de la symétrie de son environnement. En présence d'un champ cristallin l'hamiltonien de l'ion s'écrit [62,63,64]:

$$\begin{array}{ccccccccc}
 H & = & H_0 & + & H_{\acute{e}_e} & + & H_{SO} & + & H_{cc} & + & H_{SS} \\
 & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\
 & & \text{Ion} & & \text{Répulsion} & & \text{Couplage} & & \text{Champ} & & \text{Couplage} \\
 & & \text{libre} & & \text{Coulombienne} & & \text{Spin-Orbite} & & \text{Cristallin} & & \text{Spin-Spin}
 \end{array}$$

La présence des termes $H_{\acute{e}_e}$, H_{SO} , H_{SS} et H_{CC} provoque un abaissement de la symétrie de l'ion, qui se traduit par une levée de dégénérescence des niveaux énergétiques de l'ion libre. La façon dont intervient le terme de champ cristallin (H_{cc}) dépend de son importance relative par rapport aux termes de répulsion coulombienne ($H_{\acute{e}_e}$) et de couplage Spin-Orbite (H_{SO}). Deux cas de figure extrêmes méritent d'être cités :

- Lorsque $H_{SS} < H_{CC} < H_{SO} < H_{\dot{e}_{-e}}$, on se trouve dans une situation dite de « champ cristallin faible », comme dans le cas des ions de terre rares. En effet, ces ions possèdent des couches 4f partiellement remplies, alors que les couches 5s et 5p extérieures pleines forment un écran qui affaiblit l'effet du champ cristallin. Il s'ensuit que les ions terres rares ont généralement des niveaux d'énergie peu sensibles à la matrice hôte.
- Lorsque $H_{SS} < H_{SO} < H_{\dot{e}_{-e}} < H_{CC}$, on se trouve dans une situation dite de « champ cristallin fort », qui doit être considérée dans le cas des ions de métaux de transition. Dans notre cas, l'intérêt de la matrice II-VI est lié au site tétraédrique dont l'ion chrome bénéficie, contrairement au site octaédrique présent dans les matrices oxydes ou fluorées. La force du champ cristallin, créée par un site tétraédrique, est dans un rapport 4/9 par rapport à celle liée à un site octaédrique [68]. De ce fait, l'écart en énergie entre le niveau fondamental et le niveau excité est plus faible et permet ainsi, comme nous allons le voir, une émission dans le MIR.

b) Les niveaux d'énergie et les diagrammes de Tanabe et Sugano

L'utilisation de la théorie des groupes a permis à Tanabe et Sugano de calculer le nombre et la dégénérescence des niveaux de l'ion libre sous l'action du champ cristallin, et de les représenter dans des diagrammes qui portent leurs noms [62,65].

Le diagramme de Tanabe et Sugano trace E/B en fonction de Dq/B, où E est l'énergie des niveaux de l'ion, Dq le paramètre de champ cristallin et B l'un des paramètres de Racah caractéristique de la répulsion inter-électronique (plus il est grand, plus la répulsion est importante [66,67]). Les niveaux d'énergie de l'ion libre correspondent à Dq = 0 (le champ cristallin est nul) et leurs termes spectroscopiques sont notés ^{2S+1}L , où S et L représentent, respectivement, les moments angulaires de spin et orbital. Les valeurs de L peuvent être 0 (noté S), 1 (noté P), 2 (D), 3 (F) etc. La dégénérescence de ces niveaux est 2L+1. Sous l'action du champ cristallin (Dq ≠ 0), les niveaux d'énergies sont divisés en deux ou plusieurs niveaux qui sont notés $^{2S+1}X_j$, où X_j peut être A ou B (pas de dégénérescence), E (doublement dégénéré) ou T (triplement dégénéré). Le numéro en indice (j) indique certaines propriétés de symétrie. La Figure I-5 montre le diagramme obtenu pour une configuration 3d⁴ en site tétraédrique (ou pour une configuration 3d⁶ en site octaédrique).

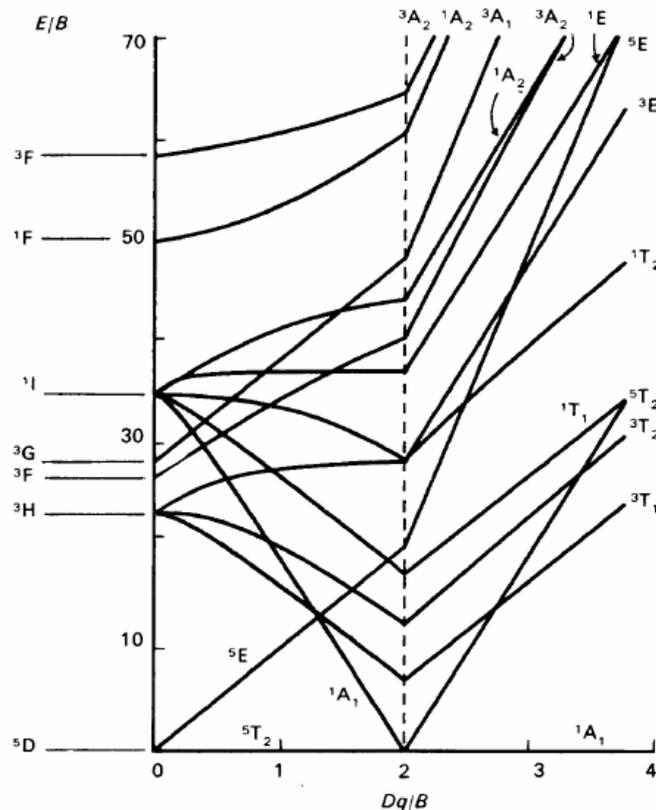


Figure I-5 : Niveaux d'énergie d'une configuration $3d^4$ en site tétraédrique. Les diagrammes de Tanabe et Sugano sont toujours tracés par rapport au niveau d'énergie le plus bas, c'est pourquoi une discontinuité apparaît pour $Dq/B=2$. En effet, pour cette valeur de Dq/B , le niveau 1A_1 devient le niveau de plus faible énergie, alors que c'était le niveau 5T_2 auparavant [68].

B. L'ion dans un réseau dynamique

a) Hamiltonien de l'ion dans un réseau dynamique

Si un ion optiquement actif est introduit dans un cristal, les vibrations du réseau (phonons) influencent les spectres d'émission et d'absorption de l'ion. Dans ce cas, un terme vient alors s'ajouter à l'Hamiltonien de l'ion. En général, on traite le problème en utilisant l'approximation adiabatique (Born Oppenheimer) qui découple les coordonnées ioniques et électroniques. En supposant que le mouvement des ions est moins rapide que celui des électrons, les états propres du système peuvent alors s'exprimer comme le produit des termes électronique et vibrationnel. Une simplification supplémentaire consiste à considérer un seul mode de vibration du réseau. Ce mode de vibration est le mode « respiration » ou « breathing mode A_{1g} » (Figure I-6), dans lequel le réseau vibre par rapport à l'ion optiquement actif.

La distance de cet ion actif au plus proche ion du réseau (ligand) est définie par la coordonnée configurationnelle Q . La valeur moyenne de Q peut être différente pour différents états de l'ion optiquement actif, et la fréquence de vibration du mode peut aussi être différente [69].

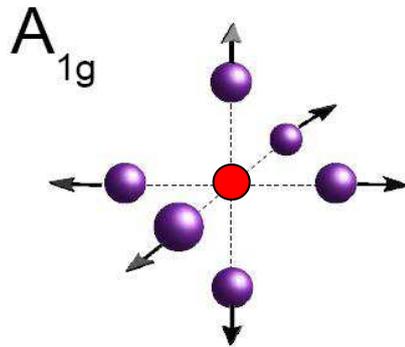


Figure I-6 : Mode « respiration » d'un ion optiquement actif (au centre) entouré de 6 ligands. Le réseau vibre par rapport à l'ion optiquement actif.

b) Le diagramme de configuration et les transitions optiques

La Figure I-7 présente les courbes d'énergie potentielle ionique pour les états électroniques **e** (état excité) et **g** (état fondamental) d'un système hypothétique ion + réseau dans l'approximation harmonique. L'énergie est tracée sur l'axe vertical et la valeur de Q est sur l'axe horizontal. Cette représentation, appelée diagramme de configuration, permet de déterminer de manière simple le couplage électron-phonon d'un système en utilisant le paramètre Q et une fréquence de vibration (celle du « breathing mode »).

Dans cette représentation, les niveaux vibrationnels sont représentés par des lignes horizontales. La variation de l'énergie électronique, lorsque Q varie à l'intérieur d'un même état vibrationnel, est négligée. Les flèches verticales indiquent que la valeur de Q est supposée la même pour l'état initial et final (principe de Franck-Condon [63]) et représentent les transitions optiques. Un écart important entre les positions d'équilibre des deux états **e** et **g** ($Q'_0 - Q_0$) correspond à un couplage électron-phonon important.

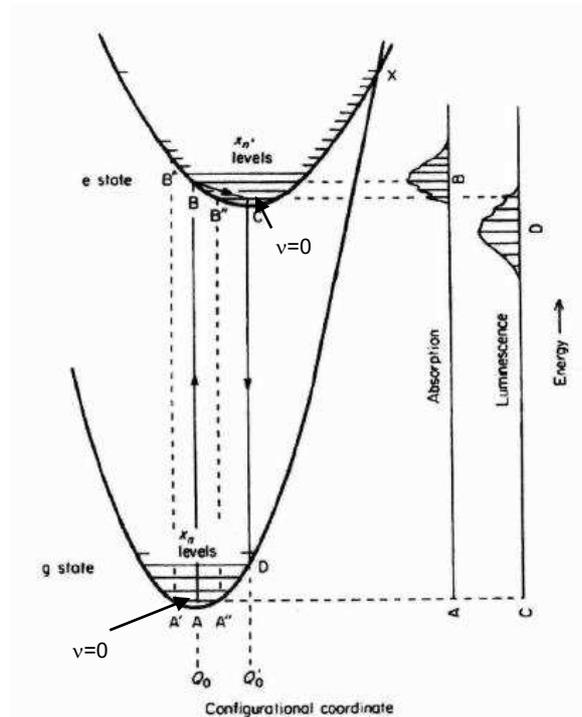


Figure I-7 : Diagramme de configuration pour analyser les transitions entre les états électroniques g et e. Les énergies, et spectres théoriques, des transitions d'absorption et de luminescence sont représentés à droite [69,70].

Quand le système est à basse température, seul le niveau vibrationnel 0 ($v=0$) de l'état fondamental g est occupé. La transition $A \rightarrow B$ correspond à la transition de plus forte probabilité, qui est associée au pic d'énergie de la bande d'absorption (point B sur l'axe Absorption). L'amplitude de probabilité pour $v = 0$ a ses minima en A' et A'' , leur probabilité de transition vers les états excités correspondants ($A' \rightarrow B'$ et $A'' \rightarrow B''$) sont faibles. Leurs énergies de transition donnent les limites supérieure et inférieure de la bande d'absorption. Quand le système {ion+réseau} est excité lors d'une absorption (ex : transition AB), les niveaux vibrationnels les plus énergétiques de l'état excité e sont peuplés. Cette énergie vibrationnelle est transmise au réseau par émission de phonons jusqu'à ce que le niveau vibrationnel $v = 0$ de la parabole de l'état excité soit atteint ($B \rightarrow C$). Le système {ion+réseau} est alors dans un état excité relaxé. En suivant l'analyse faite pour $A \rightarrow B$, la transition $C \rightarrow D$ (la désexcitation) a la plus grande probabilité avec son pic associé dans la bande d'émission. Le décalage entre les bandes d'absorption et d'émission est donc dû à l'énergie de relaxation du réseau via la participation des phonons. Ce décalage est appelé « décalage de Stokes » et permet au photon émis de s'échapper facilement du matériau sans être réabsorbé.

C. Les processus radiatifs et non-radiatifs dans $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$

a) La transition optique ${}^5\text{E} \leftrightarrow {}^5\text{T}_2$ dans le moyen infrarouge

Le niveau fondamental de l'ion libre Cr^{2+} ($3d^4$) est caractérisé par le terme spectroscopique ${}^5\text{D}$. D'après le diagramme de Tanabe et Sugano (Figure I-5), on constate que sous l'effet du champ cristallin du site tétraédrique de symétrie T_d , le niveau fondamental ${}^5\text{D}$ se subdivise en un niveau doublement dégénéré ${}^5\text{E}$, qui est l'état excité, et un niveau triplement dégénéré, l'état fondamental ${}^5\text{T}_2$. La séparation entre les deux niveaux a été estimée expérimentalement à 5550 cm^{-1} [22,24].

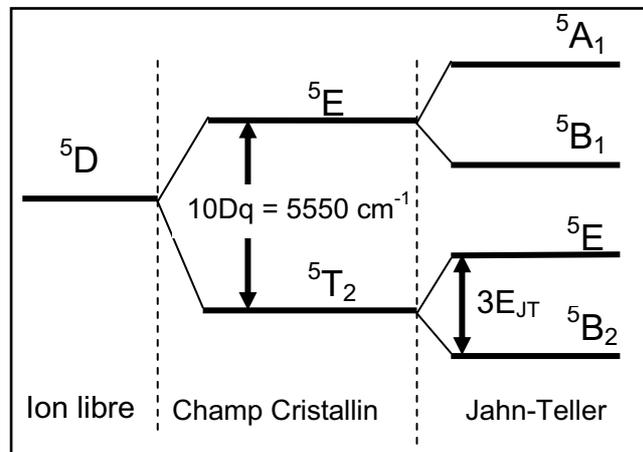


Figure I-8: Niveaux de l'ion Cr^{2+} en symétrie tétraédrique dans ZnSe (l'effet du couplage spin orbite n'a pas été représenté).

D'après les règles de sélection, les transitions dipolaires électriques ne sont permises qu'entre configurations de parité opposée (règle de Laporte). Par conséquent, les transitions entre les niveaux de la configuration électronique $3d$ sont des transitions dipolaires électriques interdites. Cependant, dans le cas d'un site tétraédrique, l'absence de centre d'inversion autorise un mélange entre niveaux de parité différente (p et d), et ainsi la transition dipolaire électrique devient partiellement permise [71].

La **seule** transition dipolaire électrique qui respecte les règles de sélection sur le spin ($\Delta S=0$) s'effectue entre les états ${}^5\text{T}_2$ et ${}^5\text{E}$, et donne lieu à une large bande d'absorption centrée vers 1750 nm et une bande d'émission très large située entre 2000 et 3000 nm (Figure I-9).

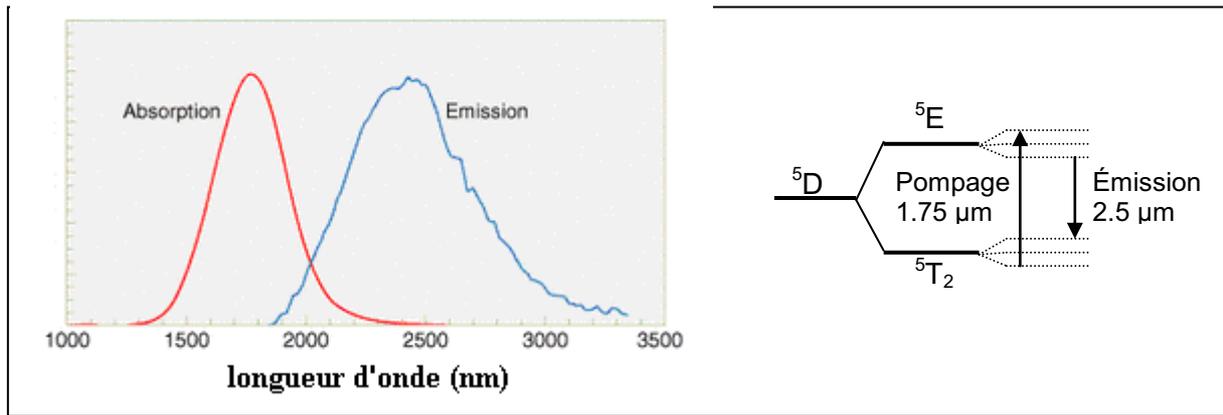


Figure I-9 : Spectres à température ambiante d'absorption et d'émission d'un cristal de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ et le diagramme d'énergie correspondant. Sur le schéma de droite, les sous niveaux d'énergie représentés correspondent à des niveaux vibrationnels, à ne pas confondre avec les sous niveaux Jahn-Teller.

Pour rendre compte de la largeur importante de la transition principale ${}^5\text{T}_2 \leftrightarrow {}^5\text{E}$, les résultats issus du diagramme de Tanabe et Sugano ne suffisent plus. Il est alors nécessaire de tenir compte d'un couplage entre les orbitales et les modes vibratoires du réseau : l'effet Jahn-Teller [23,72]. Cet effet traduit l'influence des modes de vibrations du réseau sur les états électroniques. La présence des modes de vibrations provoque une déformation des sites tétraédriques qu'occupent les ions Cr^{2+} , ce qui se traduit par une baisse de la symétrie des sites des ions actifs, et par une levée de dégénérescence des états électroniques des ions Cr^{2+} . La distorsion Jahn-Teller a été sujette à de nombreuses investigations, et il a été montré que la symétrie des sites des ions Cr^{2+} est réduite à D_{2d} (au lieu de tétraédrique initialement) et que l'interaction est plus importante sur le niveau ${}^5\text{T}_2$ que sur le niveau ${}^5\text{E}$. A ce propos, les mesures optiques et de RPE suggèrent que l'état ${}^5\text{T}_2$ est fortement couplé à un mode de vibration de symétrie E [23].

- Le niveau ${}^5\text{T}_2$ est alors séparé en un niveau fondamental non dégénéré ${}^5\text{B}_2$, et un niveau de plus haute énergie doublement dégénéré ${}^5\text{E}$ (Figure I-8). L'écart en énergie de ces deux niveaux est noté $3 E_{\text{JT}}$, où E_{JT} est appelé l'énergie Jahn-Teller. L'absorption de ${}^5\text{B}_2$ vers ${}^5\text{E}$ a été observée pour $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ dans la région 500-2000 cm^{-1} à 5 K, ce qui donne $E_{\text{JT}} = 370 \text{ cm}^{-1}$ [73].
- Bien que plus faible, l'effet Jahn-Teller sur l'état ${}^5\text{E}$ doit aussi être pris en considération afin d'expliquer la forme spectrale d'absorption et de luminescence observée dans le cas de la transition ${}^5\text{T}_2 \leftrightarrow {}^5\text{E}$: le niveau ${}^5\text{E}$ est alors séparé en états ${}^5\text{A}_1$ et ${}^5\text{B}_1$ (Figure I-8).

L'effet Jahn-Teller a pour conséquence d'élargir la bande d'émission associée à la transition ${}^5E \leftrightarrow {}^5T_2$, grâce aux transitions entre les sous niveaux ${}^5B_1 \leftrightarrow {}^5B_2$ et ${}^5A_1 \leftrightarrow {}^5E$. Notons qu'à température ambiante (Figure I-9), on ne sépare pas clairement ces transitions, mais qu'elles sont facilement discernables à basse température (cf. Chapitre V page 159).

Cette large bande d'émission, associée à un décalage de Stokes important, permet d'obtenir une large bande de gain optique, donc de générer des pulses ultracourts, et a fortiori d'envisager la réalisation d'un laser largement accordable.

Grâce au mélange des orbitales p et d, la force d'oscillateur de la transition ${}^5E \leftrightarrow {}^5T_2$ est importante (de l'ordre de 5.10^{-4}) et entraîne ainsi une probabilité de transition radiative et des sections efficaces d'absorption et d'émission (de l'ordre de 1.10^{-18} cm² à température ambiante) plus élevées que dans le cas d'une symétrie octaédrique.

Enfin, la durée de vie de fluorescence des ions Cr^{2+} dans ZnSe (dans le niveau 5T_2) est estimée à 8 μ s à $T = 10$ K et 11 μ s à 300 K. Cette faible variation implique que la durée de vie de fluorescence à température ambiante est essentiellement gouvernée par la décroissance radiative. Au-delà de 350 K, la durée de vie de fluorescence décroît exponentiellement [24]. Dans le cas d'autres ions de métaux de transitions tels que le Cobalt, la durée de vie radiative est de l'ordre de la ms et le fonctionnement ne peut s'effectuer qu'à basse température à cause de la forte décroissance non-radiative. Toutefois, cette durée de vie relativement faible du Cr^{2+} dans ZnSe limite la quantité d'énergie que peut stocker le cristal, et par conséquent l'énergie disponible lors d'un fonctionnement en régime impulsionnel [74].

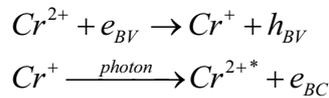
b) Les autres transitions détectées

En plus de la transition ${}^5E \leftrightarrow {}^5T_2$, plusieurs autres transitions d'absorption ou d'émission ont été détectées sur des échantillons de Cr^{2+} :ZnSe et ont été associées à la présence du chrome.

- Par exemple, une bande d'absorption large a été mise en évidence vers 1 μ m et a été attribuée à la présence du chrome, cependant son origine est encore sujette à discussion et certains auteurs l'associent à une transition de l'ion Cr^{2+} [22,75] alors que d'autres pensent qu'elle est due aux ions Cr^+ [76].
- Une bande d'absorption intense à 680 nm, avec un pic satellite vers 610 nm, a été reportée pour des échantillons de Cr^{2+} :ZnSe fortement dopés ($n_{Cr^{2+}} > 5.10^{18}$ at.cm⁻³) [22,77,78]. L'origine de cette bande n'est pas clairement identifiée. Des études suggèrent qu'elle peut être due à la transition 5T_2 (5D) \rightarrow 3T_1 (3H) de Cr^{2+} [77], alors que d'autres travaux suggèrent que cette bande pourrait être due à l'absorption par des

paires d'ions Cr^{2+} plutôt que par des ions isolés, comme le suggère l'évolution du coefficient d'absorption proportionnel à $(n_{Cr^{2+}})^{1.7}$ au lieu d'être linéaire avec $n_{Cr^{2+}}$ [78].

- Comme nous l'avons vu au paragraphe 4, le chrome peut exister dans des états de charges différents de l'état divalent. L'état de charge du chrome peut être modifié ($Cr^{2+} \rightarrow Cr^+$) par l'intermédiaire d'un photon d'énergie appropriée. Grâce aux résultats de mesures de résonance de spin électronique et d'absorption optique, l'équipe de Godlewski a pu identifier la bande d'absorption associée à ce transfert de charge et a montré qu'elle se situait juste en dessous du gap entre 2 et 2.5 eV environ [49]. Le transfert de charge peut donc s'effectuer avec un photon d'énergie supérieure à 2 eV. Le modèle qui a permis de décrire ce processus comporte deux étapes (qui seront illustrées au chapitre V) :



Avec BC et BV les bandes de conduction et de valence respectivement, et Cr^{2+*} représente l'état excité de Cr^{2+} (5E).

A partir de ces deux équations, on constate que les électrons et trous peuvent être créés avec une excitation d'énergie inférieure au gap (2.7 eV à T_{ambiante}). Les mesures de photoconductivité ont permis de prouver que des porteurs libres pouvaient être créés par une excitation d'énergie inférieure au gap [79]. Le processus à deux étapes décrit précédemment a été utilisé pour justifier la présence d'une bande de luminescence Anti-Stockes vers 2.692 eV ($E_{\text{excitation}} = 2.41$ eV) dans des cristaux de $Cr^{2+}:ZnSe$ [79,80,81]. Ces travaux ont permis d'évaluer la position des niveaux Cr^+ et Cr^{2+} à 1.24 et 2.26 eV respectivement en dessous de la bande de conduction [49]. Par conséquent, l'émission dans le MIR de l'ion Cr^{2+} peut être observée, lorsque celui-ci retourne dans son état fondamental (5T_2).

Ces résultats ont été confortés, plus tard, par des mesures de photoluminescence effectués par l'équipe de Bhaskar [82,83] sur des cristaux de $Cr^{2+}:ZnSe$. Ils ont mis en évidence deux bandes de luminescence à température ambiante centrées vers 1.4 eV et 2,2 eV qui ont alors été associées, respectivement, aux processus de transfert de charge : $Cr^{1+} \rightarrow BV$, et $BC \rightarrow Cr^{2+}$ [49,84]. (cf. Chapitre V).

En résumé, l'émission dans le MIR peut donc être obtenue, soit par une excitation d'énergie supérieure au gap, soit grâce à une excitation d'énergie inférieure au gap en pompant dans la bande de transfert de charge ou enfin en pompant directement dans la bande d'absorption des ions Cr^{2+} centrée vers 1.75 μm (cf. Chapitre V).

c) Les processus non radiatifs

En général, il existe de nombreux processus non radiatifs qui sont susceptibles de réduire l'efficacité de luminescence d'une transition optique. Nous aborderons ici l'absorption dans l'état excité, la relaxation multiphonon et les interactions entre ions dopants.

- Dans les milieux amplificateurs solides, il arrive que la population du niveau supérieur (premier niveau excité) ne mène pas uniquement à l'amplification de la lumière par émission stimulée, mais également à des processus d'absorption, soit du faisceau de pompe, soit de l'émission laser, auquel cas les ions sont alors excités vers un niveau d'énergie supérieur. Cette perte supplémentaire peut provoquer une augmentation de l'énergie de seuil de pompage et diminuer l'efficacité quantique. Cependant, tous les niveaux excités de l'ion Cr^{2+} sont, soit des états singulets, soit des états triplets (Figure I-5). Par conséquent, les transitions d'absorption du premier état excité (niveau ^5E – état quintet) vers un autre niveau excité ne respectent pas la règle de sélection sur le spin et sont donc interdites (Figure I-10). On peut alors considérer que les pertes par absorption dans l'état excité (à partir du niveau ^5E) sont négligeables, ou quasiment inexistantes dans ce système [85,86].
- En général, pour les ions de métaux de transition, une proportion importante de la décroissance non radiative s'effectue via un processus d'émission multiple de phonons (Figure I-10). La probabilité de cette relaxation multiphonon, dépendante du centre actif et de la matrice hôte, est décrite par $W_{multi_phonon} \approx \exp\left(-\beta \frac{\Delta E}{\hbar\omega}\right) = \exp(-\beta p)$, où ΔE est la différence d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental de la transition, $\hbar\omega$ est l'énergie du phonon et β une constante. Le rapport $\frac{\Delta E}{\hbar\omega}$, généralement noté p , correspond au nombre de phonons nécessaires pour franchir le gap ΔE . Lorsque p augmente (typiquement au-delà de 5), la transition non radiative devient négligeable [64]. Dans le cas de la transition ($^5\text{E} \rightarrow ^5\text{T}_2$) des ions Cr^{2+} dans ZnSe , ΔE vaut environ 560 meV alors que l'énergie maximum de phonon du ZnSe est de 31 meV (250 cm^{-1}), ce qui correspond à $p = 18$ et permet donc d'établir que la relaxation multiphonon est négligeable dans $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$.

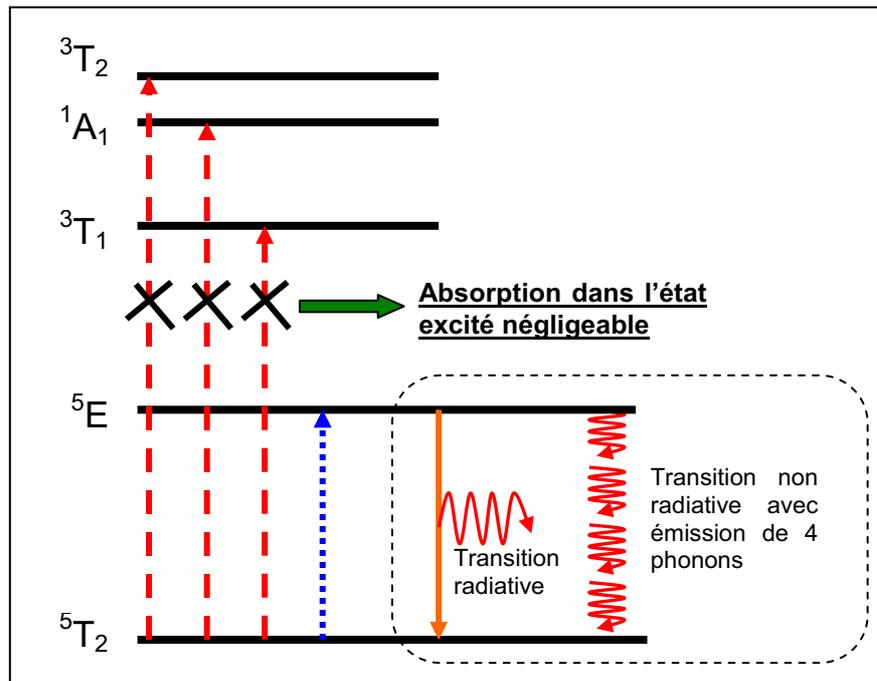


Figure I-10 : Diagramme partiel des niveaux d'énergie de Cr^{2+} dans ZnSe. Seule la transition d'absorption de $^5\text{T}_2$ vers ^5E (en pointillés) respecte la règle de sélection sur le spin. Les autres transitions d'absorption vers les autres états excités (en tirets) sont interdites. Dans l'encadré en pointillés, illustration de la compétition existante lors d'une transition entre deux états : à gauche la transition radiative menant à l'émission d'un photon et à droite la transition non-radiative qui s'effectue par une émission multiple de phonons.

- Sur des cristaux massifs de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$, il a été reporté que pour des concentrations en ions Cr^{2+} ($n_{\text{Cr}^{2+}}$) supérieures à $1.10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$, le signal de photoluminescence dans le MIR et la durée de vie radiative décroissent exponentiellement [83,87,88,89]. Le même comportement a été observé sur des couches minces obtenues par MBE [90] où $n_{\text{Cr}^{2+}} > 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$, indiquant par conséquent que ce phénomène est propre au matériau $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ et indépendant de la technique d'élaboration utilisée. Les causes exactes de ce phénomène d'extinction de la luminescence, pour des concentrations élevées, ne sont toujours pas clairement identifiées, mais une interaction entre ions Cr^{2+} est souvent évoquée. Nous aborderons en détails ce phénomène, et ses causes éventuelles, dans le chapitre V.

Un système dans son état excité se désexcite, soit radiativement en émettant un certain nombre de photons, soit non radiativement via l'un des processus cité précédemment. La probabilité totale par unité de temps de désexcitation d'un niveau s'écrit alors $P = P_{\text{rad}} + P_{\text{non-rad}}$, où P_{rad} et $P_{\text{non-rad}}$ sont les probabilités par unité de temps de désexcitation radiative et non radiative. L'équation précédente peut être écrite en terme de durée de vie : $\frac{1}{\tau_{\text{mesuré}}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + P_{\text{non-rad}}$, où $\tau_{\text{mesuré}}$ est la durée de vie de fluorescence du niveau excité accessible expérimentalement lorsque le niveau est émetteur et τ_{rad} la durée de vie radiative du niveau. Aussi, la présence des processus non radiatifs décrits précédemment peut donc se traduire par une diminution de la durée de vie de fluorescence mesurée.

De part ses grandes sections efficaces d'absorption et d'émission, sa faible absorption dans l'état excité, son faible taux de relaxation multiphonon, son rendement de fluorescence élevé et son large spectre d'émission, il apparaît finalement que $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ est un excellent candidat pour la réalisation d'un laser émettant à température ambiante dans le MIR.

6. Développement récents sur le matériau laser $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$.

Après les travaux initiateurs de Page et ses collaborateurs en 1996 [25], un fonctionnement laser a été prouvé dans de nombreux systèmes lasers utilisant des cristaux de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$, que nous résumons dans le Tableau I-2 ci-dessous.

Fonctionnement	Précisions	Réf
Mode pulsé	efficacité : 45 %	[32]
Mode continu	P=1.8 W, efficacité : 63 %	[91]
Mode continu – haute puissance	refroidi par eau ; P_{max} : 18 W	[92]
Pompage par 2 diodes lasers telecom InGaAsP-InP (1.6 μm).	Emission : 2250-2650 nm P=70 mW, efficacité:17.5 %.	[74]
Pompage diode (1.9 μm).	P > 100 mW	[93]
Micro puce, mode continu	P = 500 mW à 2320 nm ; Efficacité : 53 %	[94,95]
Mode bloqué	4 ps – 400 mW	[96]
Cr:ZnSe Monomode (150 mW; 2.5 μm)	Application : études spectroscopiques des transitions ro-vibrationnelles des bandes ν_3 et ν_1 de H_2O	[93]

Tableau I-2 : Différents modes de fonctionnement des lasers $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ démontrés (l'efficacité correspond à l'efficacité laser optique-optique, c'est-à-dire le rapport de l'énergie lumineuse émise sur l'énergie lumineuse de pompe).

Notons également qu'un laser $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ (fonctionnement continu à température ambiante, pompé par diode ou par fibre Tm^{3+} émettant à $1.9 \mu\text{m}$, puissance maximale délivrée 6 W , efficacité = 40% , accordable entre 2.2 et $2.8 \mu\text{m}$) est désormais disponible sur le catalogue d'une société américaine (<http://www.dmphotonics.com/CrZnSe/index.htm>).

Nous ne détaillerons pas tous les résultats du Tableau I-2, mais nous allons nous focaliser sur les développements les plus récents :

- Un des avantages du $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ est sa possibilité d'être synthétisé sous forme de céramique à moindre coût en utilisant par exemple la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Le matériau obtenu est polycristallin avec des tailles de cristallites submicroniques. Le fonctionnement de laser à base de céramique $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ a été démontré en mode continu, et pompé par diode [74]. Ce type de laser permet non seulement une réduction du coût de production du dispositif, mais aussi une augmentation de la puissance de sortie en produisant des céramiques de grande taille et de forme arbitraire. Des développements similaires sont déjà en cours sur des lasers solides à base de céramiques dopées avec des ions terres rares (Nd^{3+} et Yb^{3+}) [97].
- Le pompage du matériau $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ s'effectue en général par une excitation optique directe des ions Cr^{2+} , c'est-à-dire dans la bande d'absorption située aux environs de $1.75 \mu\text{m}$. Cependant, de telles sources d'excitation sont rares et coûteuses (fibres dopées Er^{3+} ou Tm^{3+} ; $\text{Tm}^{3+}:\text{YAG}$; $\text{Tm}^{3+}:\text{YALO}$, $\text{Co}^{2+}:\text{MgF}_2$, diodes GaSb [1,9]). La réalisation d'une source laser compacte pompée électriquement serait donc idéale pour la réalisation de dispositifs portables émettant dans le MIR.

L'excitation électrique ou optique des ions Cr^{2+} dans la matrice ZnSe peut s'effectuer de différentes manières résumées sur la Figure I-11 [59,98] :

- a) Le premier processus consiste en la capture d'un exciton (e-h) par l'impureté (ion de MT). Dans la plupart des cas, les excitons capturés se recombinent non-radiativement et l'énergie est transférée vers les états de l'impureté. Le transfert d'énergie résulte alors en une excitation interne (Cr^{2+*}) et non en une ionisation de l'ion dopant.

- b) Le second processus possible est une excitation de l'ion dopant due à un transfert d'énergie d'une paire donneur (D) accepteur (A) vers l'ion dopant. Comme dans le cas précédent, nous avons à faire à une excitation interne et non une ionisation.
- c) Dans le troisième processus, une paire donneur-accepteur se recombine non-radiativement en transférant son énergie aux ions Cr^{2+} , en provoquant leur ionisation. Ce processus Auger « à trois centres » [99] est suivi de la capture d'un électron par l'espèce ionisée Cr^+ [59,79].
- d) Un quatrième processus est lié au fait que les porteurs (électrons e et trous h) capturés par les impuretés ionisées peuvent transiter vers les états excités de Cr^{2+} , résultant en une émission interne de ces ions dopants.
- e) L'ionisation par impact direct de l'ion actif est également possible. Lors de l'impact, un électron du niveau fondamental de Cr^{2+} est envoyé dans la bande de conduction du ZnSe, puis est capturé par le niveau excité du chrome (Cr^{2+})*.
- f) Enfin, le mécanisme qui est le plus fréquemment rencontré dans les terres rares est l'excitation directe par impact sur l'ion actif. Dans le cas de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$, l'impact d'un électron « chaud » (dont l'énergie est élevée) dans la bande de conduction provoque le passage d'un électron de l'état fondamental (Cr^{2+}) à l'état excité (Cr^{2+})*.

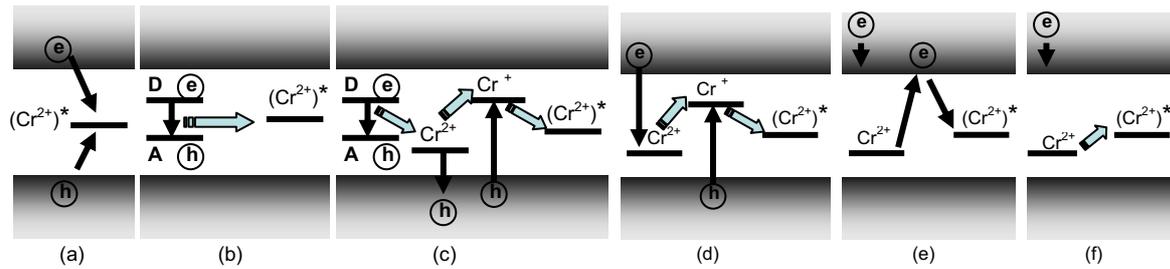


Figure I-11 : Schéma des principaux mécanismes d'excitation possibles des ions Cr^{2+} . (a) capture d'un exciton par l'ion dopant ; (b) transfert d'énergie issue d'une paire donneur-accepteur ; (c) ionisation du Cr^{2+} par recombinaison Auger ; (d) capture de porteurs par les espèces ionisées ; (e) ionisation par impact direct de l'ion actif ; (f) excitation directe par impact sur l'ion dopant. A et D représentent des niveaux accepteur et donneur, respectivement.

Dans $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnSe}$, il a été démontré que le processus d'excitation principal est l'excitation par impact direct des ions manganèse [100]. En revanche, dans $\text{Fe}^{2+}:\text{InP}$, les mécanismes d'excitation directe et d'ionisation par impact ont été observés suivant la valeur de la tension électrique d'excitation [101].

Récemment, un signal d'électroluminescence dans le MIR à température ambiante a été mis en évidence dans des cristaux massifs de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ [102,103]. Le signal obtenu dans le domaine 1800-2800 nm est en bon accord avec celui de la fluorescence des ions Cr^{2+} obtenu par excitation optique. Pour le moment, le mécanisme d'excitation est encore sujet à discussion. Cette découverte importante permet d'envisager la réalisation de lasers pompés électriquement émettant dans le MIR.

- Un des développements les plus intéressants dans les lasers $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ est la démonstration d'une émission laser à partir d'une poudre de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$, constituée de cristaux de tailles submicrométriques (200 nm en moyenne) [74,104]. Ce laser présente un seuil de fonctionnement comparable à celui d'un matériau massif, ce qui fait de lui un candidat idéal pour une utilisation dans les circuits photoniques intégrés, ou pour une incorporation dans les fibres ou les guides d'ondes.
- Dans le cadre du développement de nanostructures, des travaux ont été réalisés sur des particules de quelques nanomètres, afin de tirer profit des propriétés spécifiques observées dans de telles structures, que nous allons rappeler ci dessous.

En physique du solide, on considère en général que l'on a en première approximation un cristal infini, et en faisant cette hypothèse on est capable de prévoir assez bien les propriétés optiques et thermiques du matériau. Dans le cas des nanocristaux, l'hypothèse n'est plus tenable et les dimensions réelles du cristal doivent être prises en compte ainsi que la composition de la surface. Il s'en suit que toutes les excitations élémentaires d'un solide (phonons, plasmons...) sont confinées dans le nanocristal (phénomène de confinement quantique) et deviennent plus sensibles à la surface de la nanoparticule.

Depuis une vingtaine d'années des études portent sur les propriétés optiques des particules dont la taille est de l'ordre du rayon de Bohr de l'exciton (a_B) : les Quantum Dots (QD). Dans un cristal, le rayon de Bohr de l'exciton, correspondant à la séparation physique naturelle entre un électron de la bande de conduction et le trou qu'il laisse dans la bande de valence, est déterminé par la relation suivante :

$$a_B = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{e^2 \mu}, \text{ avec } \mu \text{ la masse réduite de la paire électron-trou } \left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_t^*} \right), \varepsilon \text{ la}$$

constante diélectrique et e la charge de l'électron ; a_B vaut 3.9 nm pour ZnSe . Dans un QD le confinement de l'orbite de l'électron ou du trou influence les niveaux d'énergie de la manière suivante : le gap du semi-conducteur augmente rapidement lorsque la taille du nanocristal se rapproche du rayon de Bohr de l'exciton.

Des études ont été réalisées sur des QD II-VI de CdSe, CdS et ZnS et dans de telles structures. Le rapport surface / volume élevé induisant une contribution non-radiative des états de surface très importante, il est alors nécessaire d'effectuer une passivation pour augmenter l'efficacité de luminescence. De nombreuses techniques de passivation existent mais sont souvent difficiles à contrôler expérimentalement [105].

Parallèlement, en 1994, Bhargava proposa d'introduire une impureté dans les QD pour diminuer les recombinaisons non-radiatives de surface. En incorporant cette impureté dans une structure quantique confinée, la recombinaison électron-trou peut être transférée des états de surface vers les états d'impureté. Si la transition induite par l'impureté peut être localisée, comme dans le cas des ions de métaux de transition, l'efficacité radiative de l'émission issue de l'impureté augmente significativement et

ceci d'autant plus que la taille des QD est petite, et tout cela sans changer la structure électronique des niveaux de l'impureté. Autrement dit, la longueur d'onde de la fluorescence caractéristique de l'impureté est indépendante de la taille des QD alors que les propriétés spectroscopiques telles que la force d'oscillateur et l'intensité de fluorescence de la transition peuvent être modulées par le confinement quantique. Bhargava et Tanaka ont mis en évidence ce phénomène avec des QD de $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnS}$ dont l'efficacité de luminescence était supérieure d'un facteur 8 au matériau massif [106,107]. Les mécanismes de transfert des nano-particules de ZnS vers les impuretés Mn^{2+} sont encore sujets à discussion. Des différences notables ont également été mises en évidence sur l'évolution de la fluorescence en fonction de la température entre le cristal massif et les QD de $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnS}$. Entre 10 K et 300 K, l'intensité de photoluminescence diminue d'un facteur 33 pour le cristal, alors qu'elle est seulement divisée par 2 dans le cas des QD [107].

En général, les lasers à base de cristaux II-VI dopés Fe^{2+} peuvent fonctionner avec un rendement de fluorescence élevé uniquement à basse température, car à température ambiante les recombinaisons non-radiatives deviennent prépondérantes. Aussi, en considérant que le $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ présente un comportement comparable au $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnS}$, on peut espérer obtenir un effet laser à température ambiante à partir d'un matériau II-VI nanostructuré dopé Fe^{2+} [102].

Ces travaux ont donc prouvé que l'utilisation de structure nanométrique pouvait permettre d'augmenter l'efficacité de luminescence des impuretés introduites dans les semi-conducteurs, grâce à un transfert d'énergie efficace du matériau nanostructuré vers l'impureté, tout en réduisant l'effet de la température sur ce signal de fluorescence.

Récemment des QD (3-11 nm) ont été déposés par ablation laser, à partir d'une solution liquide dans laquelle ont été dispersés des polycristaux de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ [92]. Le spectre d'émission obtenu est comparable à celui des cristaux massifs, toutefois aucune comparaison quantitative de l'efficacité de luminescence n'a été réalisée.

- Enfin, la recherche sur les systèmes $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ a été étendue aux films minces : des films polycristallins de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ ont été obtenus par la technique d'épitaxie par jets moléculaires (MBE) à une température de 310 °C et leurs propriétés optiques sont comparables à celles du massif, avec toutefois une durée de vie de fluorescence de l'état excité inférieure (2.6 μs au lieu de 6.4 μs pour le monocristal massif) [59,90].

Annexe : Fiches JCPDS du ZnSe

Fiche JCPDS 05-0522 et 15-0105					
ZnSe cubique (GP : (216))			ZnSe hexagonal (GP : (186))		
hkl	2θ	Intensité	hkl	2θ	Intensité
111	27.247	100	100	25.977	100
200	31.558	<1	002	27.443	90
220	45.273	70	101	29.282	70
311	53.696	44	102	37.999	60
222	56.265	<1	110	45.417	100
400	65.972	9	103	49.540	80
331	72.808	13	112	53.832	70
420	74.954	<1	202	60.644	10
422	83.645	15	203	69.471	60
511	90.015	8	210	72.227	30
440	100.624	4	105	78.228	40
531	107.215	8	300	83.921	40
600	109.485	<1	213	87.092	60
620	118.767	4	302	90.343	40
533	126.267	2	106	95.437	20
622	128.895	<1	220	100.873	30
444	140.933	2	222	107.492	50
551	152.434	3	206	113.280	20
			313	122.814	20
			401	128.20	10

Fiches JCPDS du ZnSe cubique (n°05-0522) et hexagonale (n°15-0105).

Références du chapitre I

- ¹ A. Godard, C.R. Physique (2007), C. R. Physique **8**, 1100 (2007).
- ² R. W. Waynant, I. K. Ilev, and I. Gannot, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A **359**, 635 (2001).
- ³ F.K. Tittel, D. Richter, A. Fried ([http://www.ece.rice.edu/lasersci/Chapter%2011%20\(Mid-IR%20laser%20applications%20in%20spectroscopy\).pdf](http://www.ece.rice.edu/lasersci/Chapter%2011%20(Mid-IR%20laser%20applications%20in%20spectroscopy).pdf))
- ⁴ Source des figures : <http://speclab.cr.usgs.gov>.
- ⁵ R.W. Waynant, I.K. Ilev, I. Gannot, Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A **359**, 635 (2001).
- ⁶ L.Hvozdar, N. Pennington, M. Kraft, M. Karlowatz, B. Mizaikoff, Vibr. Spectroscopy **30**, 53 (2002).
- ⁷ C. Sirtori, J. Faist, F. Capasso, D.L. Sivco, A.L. Hutchinson, A.Y. Cho, IEEE Photon. Technol. Lett. **9**, 294 (1997).
- ⁸ C. Bollig, W.A. Clarkson, R.A. Hayward, D.C. Hanna, Opt. Comm. **154**, 35 (1998).
- ⁹ I. T. Sorokina and K. L. Vodpyanov, Solid state mid infrared laser sources, Springer Topics in Applied Physics, (2003).
- ¹⁰ Z.W. Quan, Opt. Comm. **252**, 179 (2005).
- ¹¹ M. Tacke, Trans. Roy. Soc. London Ser. A **359**, 547 (2001).
- ¹² J.G. Kim, L. Shterengas, R.U. Martinelli, G.L. Belenky, D.Z. Garbuzov, W.K. Chan, Appl. Phys. Lett. **81** -17 3146 (2002).
- ¹³ L. Shterengas, G. Belenkiy, M.V. Kisin, D. Donetsky, Appl. Phys. Lett. **90**, 011119 (2007).
- ¹⁴ A. Joullié, P. Christol, C.R. de Physique **4**, 621 (2007).
- ¹⁵ Par exemple la Société ALPES.
- ¹⁶ L.F. Johnson, H.G. Guggenheim, R.A. Thomas, Phys. Rev. **149**, 179 (1966).
- ¹⁷ J.C. Walling, H.P. Jensesen, R.C. Morris, E.W. O'Dell, O.G. Peterson, Opt. Lett. **4**, n°6 (1979).
- ¹⁸ P.F. Moulton, J. Opt. Soc. Am. B, **3**, n°1 (1986).
- ¹⁹ A. Di Lieto, Opt. And Lasers in Eng. **39**, 309 (2003).
- ²⁰ M. Baranowski, J.W. Allen, G.L. Pearson, Phys. Rev. **160**, 627 (1967).
- ²¹ A. Weakliem, J. Chem. Phys. **36**, 2117 (1962).
- ²² J. T. Vallin, G. A. Slack, S. Roberts, and A. E. Hughes, Phys. Rev. B **2**, 4313 (1970).
- ²³ M. Kaminska, J. M. Baranowski, S. M. Uba, and J. T. Vallin, J. Phys. C **12**, 2197 (1979).
- ²⁴ L. D. DeLoach, R. H. Page, G. D. Wilke, S. A. Payne, and W. F. Krupke, IEEE J. Quantum Electron. **32**, 885 (1996).
- ²⁵ R. H. Page, K. I. Schaffers, L. D. DeLoach, G. D. Wilke, F. D. Patel, J. B. Tassano, S. A. Payne, W. F. Krupke, K. T. Chen, and A. Burger, IEEE J. Quantum Electron. **33**, 609 (1997).
- ²⁶ J. McKay, K.L. Schepler, G.C. Catella, Opt. Lett. **24**, 1575 (1999).
- ²⁷ M. Luo, B.L. VanMil, R.P. Tompkins, T.H. Myers, N.C. Giles, J. Appl. Phys. **97**, 013518 (2005).
- ²⁸ M. Luo, N.C. Giles, U.N. Roy, Cui, Yunlong, A. Burger, J. Appl. Phys. **98**, 083507 (2005).
- ²⁹ J.T. Seo, U. Hommerich, S.B. Trivedi, R.J. Chen, S. Kutcher, Opt. Comm. **153**, 267 (1998).
- ³⁰ J.J. Adams, C. Bibeau, R.H. Page, D.M. Krol, L.H. Furu, S.A. Payne, Opt. Lett. **24**, 1720 (1999).
- ³¹ J. Kernal, V.V. Fedorov, A. Gallian, S.B. Mirov, V.V. Badikov, Opt. Express **13** (26) 10608 (2005).
- ³² A.V. Podlipensky, V.G. Shcherbitsky, N.V. Kuleshov, V.P. Mikhailov, V.I. Levchenko, V.N. Yakimovich, Opt. Lett. **24**, 960 (1999).
- ³³ S. Venkatachalam, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass, K. Kim, J. Yi, Physica B **358**, 27 (2005).
- ³⁴ B. Xiang, H.Z. Zhang, G.H. Li, F.H. Yang, F.H. Su, R.M. Wang, J. Xu, G.W. Lu, X.C. Sun, Q. Zhao, D.P. Yu, Appl. Phys. Lett. **82** (19), 3330 (2003).
- ³⁵ A. Kathalingam, T. Mahalingam, C. Sanjeeviraja, Mater. Chemistry and Physics **106**, 215 (2007).
- ³⁶ M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt, H. Cheng, Appl. Phys. Lett. **59**, 1272 (1991).
- ³⁷ Z. Zhu, H. Mori, and T. Yao, Appl. Phys. Lett. **61**, 2811 (1992).
- ³⁸ T. Yao, K. Okada, Jpn. Appl. Phys. Part 1 **25**, 821 (1986).
- ³⁹ B. Clerjaud, J. Phys. C: Solid State Phys. **18**, 3615 (1985).
- ⁴⁰ M. Jouanne, J.F. Morhange, E. Dynowska, E. Lusakowska, W. Szuszkiewicz, L.W. Molenkamp, G. Karczewski, J. of Alloys and Compounds **382**, 92 (2004).
- ⁴¹ W. Mac, A. Twardowski, P.J.T. Eggenkamp, H.J.M. Swagten, Y. Shapira, M. Demianiuk, Phys. Rev. B **50**, 14144 (1994).
- ⁴² C.X. Shan, Z. Liu, X.T. Zhang, C.C. Wong, S.K. Hark, Nanotechnology **17**, 5561 (2006).
- ⁴³ Fiche JCPDS n° 05-0522 _ ZnSe cubique.
- ⁴⁴ Fiche JCPDS n° 15-0105 _ ZnSe hexagonal.
- ⁴⁵ Thèse : Transition-Metal Ions in II-VI Semiconductors: ZnSe and ZnTe, Ming Luo, Morgantown, West Virginia, 2006

http://kitkat.wvu.edu:8080/files/4630/Luo_Ming_dissertation.pdf#search=%22Ming%20Luo%20II%20VI%20.pdf%22.

- ⁴⁶ R.S. Title Phys. Rev. **131** (2), 623 (1963).
- ⁴⁷ R.S. Title Phys. Rev. **133** (6A), A1613 (1964).
- ⁴⁸ J.T. Vallin, G.D. Watkins Phys. Rev. B **9** (5), 2051 (1974).
- ⁴⁹ M. Godlewski, M. Kaminska, J. Phys. C: Solid St. Phys. **13**, 6537 (1980).
- ⁵⁰ K.L. Schepler, S. Kuck, L. Shiozawa, J. Lumin. **72-74**, 116 (1997).
- ⁵¹ C.-H. Su, S. Feth, M.P. Volz, R. Matiyi, M.A. George, K. Chattopadhyay, A. Burger, S.L. Lehoczky, J. of Crystal Growth **207**, 35 (1999).
- ⁵² B.L. VanMil, A.J. Ptak, L. Bai, L. Wang, M. Chirila, N.C. Giles, T.H. Myers, L. Wang, J. of Electronic Materials **31**, 77 (2002).
- ⁵³ J.O. Ndap, O.O. Adetunji, K. Chattopadhyay, C.I. Rablau, S.U. Egarievwe, X. Ma, S. Morgan, A. Burger, J. of Crystal Growth **211**, 290 (2002).
- ⁵⁴ S.B. Trivedi, S.W. Kutcher, C.C. Wang, G.V. Jagannathan, U. Hommerich, A. Bluiett, M. Turner, J.T. Seo, K.L. Schepler, B. Schumm, P.R. Boyd, G. Green, J. of Electronic Materials **30**, 728 (2001).
- ⁵⁵ U.N. Roy, O.S. Babalola, J. Jones, Y. Cui, T. Mounts, A. Zavalin, S. Morgan, A. Burger, J. of Electronic Materials **34**, 19 (2005).
- ⁵⁶ U. Hommerich, J.T. Seo, A. Bluiett, M. Turner, D. Temple, S.B. Trivedi, H. Zong, S.W. Kutcher, C.C. Wang, R.J. Chen, B. Schumm, J. Lumin. **87-89**, 1143, (2000).
- ⁵⁷ Cristaux massifs et en couches minces pour l'optique, Elaboration et caractérisation, B. Boulanger, EDP Sciences (2005).
- ⁵⁸ U.N. Roy, O.S. Babalola, Y. Cui, M. Groza, T. Mounts, A. Zavalin, S. Morgan, A. Burger, J. of Crystal Growth **265**, 453 (2004).
- ⁵⁹ A. Gallian, V. V. Fedorov, J. Kernal, J. Allman, S. B. Mirov, E. M. Dianov, A. O. Zabezhaylov, and I. P. Kazakov, Appl. Phys. Lett. **86**, 091105 (2005).
- ⁶⁰ S.B. Mirov, S. Wang, V.V. Fedorov, R.P. Camata, « Pulse laser deposition growth and spectroscopic properties of chromium doped ZnS crystalline thin films » presented at Advanced Solid State Photonics, Santa Fe, NM (2004).
- ⁶¹ G.J. Wagner, T.J. Carrig, R.H. Jarman, R.H. Page, K.I. Schaffers, J.-O. Ndap, X. Ma, A. Burger, « High-efficiency, broadly-tunable, continuous-wave, Cr²⁺:ZnSe laser », presented at Advanced Solid-State Photonics, Boston 1999.
- ⁶² Projet de théorie des Groupes « Action d'un champ cristallin sur les niveaux d'énergie d'un système atomique » N.VIVET et A.HAJAJI (2005) (http://vivetnicolas.ifrance.com/Projet_theorie_des_groupes.doc).
- ⁶³ G.F. Imbusch, Luminescence Spectroscopy, M.D. Lumb Editions, Academic Press, New York, 1 (1978).
- ⁶⁴ Thèse de Marcus True : « Fine structure in d-f and f-f transitions of Tm³⁺ and systematic investigation of 3d⁵ - 3d⁴4s absorption of Mn²⁺ doped fluorides; Hamburg 2004 (http://vivetnicolas.ifrance.com/these_%20Marcus_True.pdf).
- ⁶⁵ S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, Multiples of transition-metal Ions in Crystal, Academic Press, New York (1970).
- ⁶⁶ J.S. Griffith, The theory of transition-metal ions, Cambridge University press (1964).
- ⁶⁷ J.C. Slater, The quantum theory of atomic structure, Mc Graw-Hill (1960).
- ⁶⁸ B. Henderson, G.F. Imbusch, Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, Clarendon Press, Oxford (1989).
- ⁶⁹ G.F. Imbusch, Luminescence Spectroscopy, M.D. Lumb Editions, Academic Press, New York, 1 (1978).
- ⁷⁰ Thèse : Transition-Metal Ions in II-VI Semiconductors: ZnSe and ZnTe, Ming Luo, Morgantown, West Virginia, 2006 (http://kitkat.wvu.edu:8080/files/4630/Luo_Ming_dissertation.pdf#search=%22Ming%20Luo%20II%20VI%20.pdf%22).
- ⁷¹ **Mélange des états p et d** : Etant donné que ZnSe ne possède pas de centre de symétrie d'inversion, le champ cristallin possède une composante impaire qui permet le mélange des états de différentes parités (p et d). (car l'opérateur d'interaction dipolaire électrique est impair : $W_{DE} = -D \cdot E$ avec D le moment dipolaire électrique associé à l'électron : $D=q \cdot R$ (R : position, opérateur impair) ; et nous savons qu'un opérateur impair ne peut coupler que des états de parité différentes)
- ⁷² G. Goetz, H. Zimmermann, H.-J. Schulz, Z. Phys. B **91**, 429 (1993).
- ⁷³ B. Nygren, J.T. Vallin, G.A. Slack, Solid State Comm. **11**, 35 (1972).
- ⁷⁴ I.T. Sorokina, E. Sorokin, Appl. Phys. Lett. **80**, 3289 (2002).
- ⁷⁵ U. Mu. Lehr, B. Litzenburger, J. Kreissl, U.W. Pohl, H.R. Selber, H.J. Schultz, A. Klimakov, L. Worschech, J. Phys. : Condens. Matter. **9**, 753 (1997).
- ⁷⁶ H. Pradella, U.W. Pohl, Phys. Stat. Sol. (b) **141**, K143 (1987).
- ⁷⁷ G. Grebe, G. Roussos, H.-J. Schulz, J. Phys. C **9**, 4511 (1976).

- ⁷⁸ C.I. Rablau, J.O. Ndap, X. Ma, A. Burger, N.C. Giles, J. Elec. Mater. **28**, 678 (1999).
- ⁷⁹ V. Yu. Ivanov, Yu.G. Semenov, M. Surma, M. Godlewski, Phys. Rev. B **54** (7), 4696 (1996).
- ⁸⁰ V. Yu. Ivanov, Yu.G. Semenov, M. Surma, M. Godlewski, J. of Lumin. **72-74**, 101 (1997).
- ⁸¹ V. Yu. Ivanov, A.A. Shagov, A. Szczerbakow, M. Godlewski, Physica B **308-310**, 942 (2001).
- ⁸² B.K. Rai, R.S. Katiyar, K.T. Chen, A. Burger, J. Appl. Phys. **83** (11), 6011 (1998).
- ⁸³ S. Bhaskar, P.S. Dopal, B.K. Rai, R.S. Katiyar, H.D. Bist, J.-O. Ndap, A. Burger, J. Appl. Phys. **85** (1), 439 (1999).
- ⁸⁴ G. Grebe, G. Roussos, H.-J. Schulz, J. Phys. C **9**, 4511 (1976).
- ⁸⁵ A.V. Podlipensky, V.G. Shcherbitsky, N.V. Kuleshov, V.I. Levchenko, V.N. Yakimovich, M. Mond, E. Heumann, G. Huber, H. Kretschmann, S. Kuck, Appl. Phys. B Lasers and Optics **72**, 253 (2001).
- ⁸⁶ V.E. Kisel, V.G. Shcherbitsky, N.V. Kuleshov, V.I. Konstantinov, V.I. Levchenko, E. Sorokin, I.T. Sorokina, Opt. And Spectroscopy. **99** (4), 698 (2005).
- ⁸⁷ A. Sennaroglu, U. Demirbas, N. Vermeulen, H. Ottevaere, H. Thienpont, Opt. Comm. **268**, 115 (2006).
- ⁸⁸ A. Burger, K. Chattopadhyay, J.-O. Ndap, X. Ma, S.H. Morgan, C.I. Rablau, C.-H. Su, S. Feth, Ralph H. Page, Kathleen I. Schaffers, Stephen A. Payne, J. Cryst. Growth **225**, 256, (2001).
- ⁸⁹ U. Hommerich, J.T. Seo, A. Bluiett, M. Turner, D. Temple, S.B. Trivedi, H. Zong, S.W. Kutcher, C.C. Wang, R.J. Chen, B. Schumm, J. Lumin. **87-89**, 1143, (2000).
- ⁹⁰ Thèse Brenda VanMil, "Doping and electron stimulated desorption of zinc selenide grown by molecular beam epitaxy", Morgantown - West Virginia (2002) (https://eidr.wvu.edu/files/2290/VanMil_Brenda_thesis.pdf).
- ⁹¹ G. J. Wagner, T. J. Carring, R. H. Page, K. I. Schaffers, J.-O. Ndap, X. Ma, A. Burger, Opt. Lett. **24**, 19 (1999).
- ⁹² S.B. Mirov, V.V. Fedorov, I.S. Moskalev, D. Martyshkin, "Recent progress in transition metal doped II-VI mid-IR lasers" (<http://www.dmp Photonics.com/Business%20Development/Recent%20progress%20in%20transition%20metal%20doped%20II%20-VI%20lasers.pdf>).
- ⁹³ M. Mond, D. Albretch, E. Heumann, G. Huber, S. Kuck, V.I. Levchenko, V.N. Yakimovich, Opt. Lett. **27**, 1034 (2002)
- ⁹⁴ S.B. Mirov, V.V. Fedorov, K. Graham, I.S. Moskalev, V. Panyutin, Opt. Lett. **22**, 909 (2002).
- ⁹⁵ S.B. Mirov, V.V. Fedorov, K. Graham, I.S. Moskalev, I.T. Sorokina, E. Sorokin, V. Gapontsev, D. Gapontsev, V.V. Badikov, V. Panyutin, IEE Optoelectron. **150** (4), 340 (2003).
- ⁹⁶ V.L. Kalashnikov, E. Sorokin, I.T. Sorokina, IEEE J. Quantum Electron. **39**, 323 (2003).
- ⁹⁷ J. Lu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, Y. Akiyama, A.A. Kaminskii, J. Alloys Compd. **341**, 220 (2002).
- ⁹⁸ R. Boyn, Physica Status Solidi (b), **148**, 11 (1988).
- ⁹⁹ H. Przybylinska, M. Godlewski, Phys. Rev. B **36** (3), 1677 (1987).
- ¹⁰⁰ J.W. Allen, J. of Lumin. **23**, 127 (1981).
- ¹⁰¹ G. Scamarcio, F. Capasso, A.L. Hutchinson, T. Tanbun-Ek, J. App. Phys. Lett. **68**, 1374 (1996).
- ¹⁰² V.V. Fedorov, A. Gallian, I. Moskalev, S.B. Mirov J. Lumin. **125**, 184 (2007).
- ¹⁰³ J. Jaeck, R. Haidar, E. Rosencher, M. Caes, M. Tauvy, S. Collin, N. Bardou, J. L. Pelouard, F. Pardo, and P. Lemasson, Opt. Lett. **31**, 3501 (2006).
- ¹⁰⁴ I.T. Sorokina, Opt. Mater. **26**, 395 (2004).
- ¹⁰⁵ R.N. Bhargava, J. Lumin. **70**, 85 (1996).
- ¹⁰⁶ R.N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko, Phys. Rev. Lett. **72** (3), 416 (1994).
- ¹⁰⁷ M. Tanaka, J. of Lumin. **100**, 163 (2002).

II. Techniques expérimentales

II. Techniques expérimentales.....	34
1. Technique d'élaboration des couches minces : La pulvérisation magnétron réactive.....	35
A. Principe de la pulvérisation cathodique continue (<i>DC sputtering</i>).....	35
a) Mécanismes d'éjection des atomes de la cible	37
b) Rendement de pulvérisation	38
B. Utilisation de cibles isolantes : la pulvérisation radiofréquence	38
C. Cathodes utilisant un champ magnétique.....	39
2. Elaboration de couches minces composites ZnSe-SiO₂ et Cr²⁺:ZnSe.	40
A. L'enceinte de pulvérisation	40
B. Matériaux et paramètres de dépôt pour l'élaboration des couches minces	41
a) Nature de la cible	41
b) Paramètres de dépôt	42
c) Nature et préparation des substrats.....	43
3. Techniques de caractérisation des films	44
A. La Spectroscopie de diffusion Raman.....	44
B. La Réflectivité Spéculaire des rayons X	46
C. Diffraction des rayons X	50
D. Microscopie électronique en transmission conventionnelle (MET) et haute résolution (METHR)...	52
E. La microscopie à force atomique : AFM	55
F. La spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford : RBS	56
G. La spectroscopie de masse d'ions secondaires : SIMS	58
H. Transmission Optique	61
I. La spectroscopie de photoluminescence	62
a) Acquisition des spectres de photoluminescence.....	62
b) Mesure de la durée de vie de fluorescence des ions Cr ²⁺	64

1. Technique d'élaboration des couches minces : La pulvérisation magnétron réactive

Utilisée de nos jours pour le dépôt de matériaux dans différents domaines (les composants électroniques, les transducteurs pour capteurs, l'optique, la décoration et la protection des surfaces), la technique de pulvérisation est basée sur un phénomène qui a été observé pour la première fois en 1852 par Grove, et un peu plus tard par Plücker. Il s'agit de la décharge électrique entre deux électrodes placées dans une enceinte où règne une pression réduite de gaz inerte, qui conduit à l'apparition sur l'anode d'une couche mince du matériau constituant la cathode. Ce phénomène, longtemps perçu comme l'effet limitatif de la durée de vie des tubes à gaz, ne fut repris qu'en 1877 par Wright pour déposer des films minces. Cependant son idée ne rencontra que peu de succès à l'époque. En effet, les vitesses de dépôt alors obtenues étaient peu élevées et l'on observait fréquemment une contamination des couches à cause de la mauvaise qualité du vide qui régnait dans les chambres de dépôt. C'est pourquoi, il a fallu attendre le milieu du XX^{ème} siècle et l'essor des circuits intégrés pour voir la communauté scientifique s'intéresser à cette méthode d'élaboration.

A. Principe de la pulvérisation cathodique continue (DC sputtering)

Le principe consiste à bombarder une cible d'un matériau, à l'aide d'un gaz partiellement ionisé, afin de pulvériser les atomes la constituant pour qu'ils se déposent sur un substrat et forment un film mince d'épaisseur variant du nm au μm . En général, si l'on souhaite que le gaz n'interagisse pas avec le dépôt, on utilise un gaz rare tel que l'Argon (c'est le plus souvent utilisé pour des raisons de coût et d'efficacité), sinon on ajoute un autre gaz tel que H_2 ou O_2 qui interagit avec le dépôt, on parle alors de pulvérisation réactive.

La pulvérisation se déroule dans une enceinte (Figure II-1) placée au préalable sous un vide de quelques 10^{-5} Pa, et qui comporte deux électrodes (anode et cathode) placées en regard l'une de l'autre. Une pression d'Argon de quelques Pa est ensuite introduite dans l'enceinte. Le matériau à pulvériser (cible) repose sur la cathode refroidie par eau, alors que les substrats sont fixés à l'anode (reliée à la masse) qui est munie d'une résistance chauffante (four) permettant de contrôler leur température. La distance substrat-cible est ajustable.

L'application d'une différence de potentiel entre les électrodes provoque l'apparition d'un plasma contenant des espèces neutres (Ar), et autant de charges positives (Ar^+) que de charges négatives (e^-). La luminosité rosée du plasma observée dans l'espace inter-électrode provient des désexcitations radiatives des ions Ar^+ dans le visible (Figure II-1).

Par l'intermédiaire du champ électrique, les ions Ar^+ sont accélérés vers la cible. D'une part, des atomes de la cible sont arrachés, prennent place dans le plasma, puis se déposent sur les substrats. D'autre part, des électrons (appelés électrons secondaires) sont éjectés de la cible, se déplacent vers l'anode, et entretiennent le plasma.

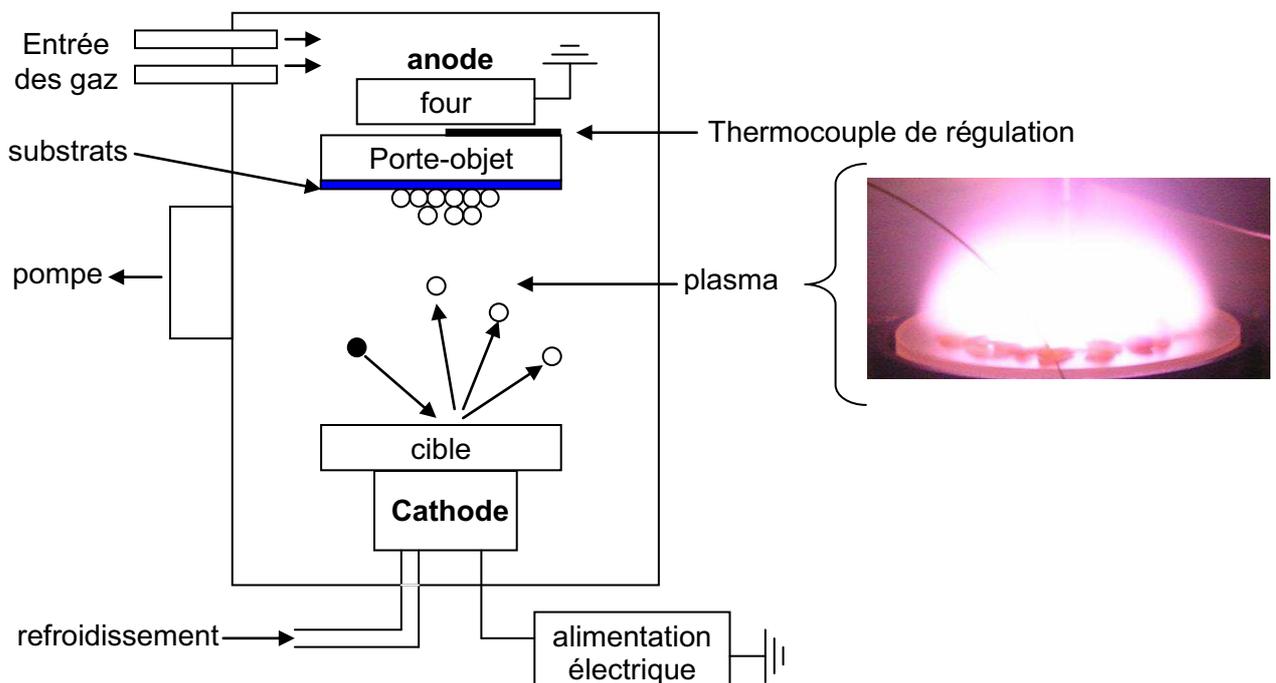


Figure II-1: Schéma général d'un bâti de pulvérisation et plasma rosé observé lors de la pulvérisation de la cible.

Si la tension appliquée entre les électrodes est continue, la distribution des espèces chargées n'est pas homogène dans le plasma. Irrémédiablement des ions Ar^+ s'accablent au niveau de la cible, et dressent un écran électrostatique qui peut entraîner l'arrêt de la pulvérisation. C'est ce qui se produit dans le cas des cibles isolantes qui sont dans l'incapacité de neutraliser les charges de surface car dépourvues d'électrons libres.

a) Mécanismes d'éjection des atomes de la cible

Le mécanisme, qui conduit à l'éjection de matière à partir de la cible sous l'impact d'un ion, résulte de la combinaison de différents effets. Par exemple, l'élévation de la température locale entraîne la volatilisation du matériau en surface sur quelques distances inter-atomiques et le transfert de l'énergie de l'ion vers les atomes de la cible. Comme schématisé sur la Figure II-2, l'ion incident peut, soit rebondir à la surface ($\{A\}$), soit transmettre son énergie par collisions en cascade à partir des atomes de la surface jusqu'à l'atome éjecté en $\{D\}$ via les atomes intérieurs ($\{B\}$, $\{C\}$). La distribution des directions dans lesquelles sont éjectés les atomes est uniforme pour des cibles amorphes ou polycristallines, mais se retrouve centrée sur les directions de plus grandes densités atomiques pour des cibles monocristallines.

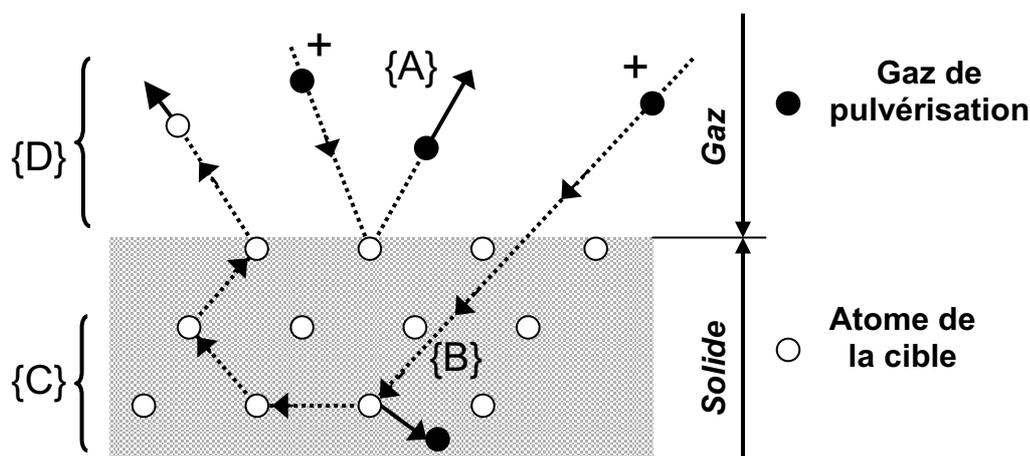


Figure II-2: Mécanismes d'éjection des atomes de la cible.

Les espèces, qui sont éjectées de la cible et qui se retrouvent dans le plasma, sont des atomes, (ou paquets d'atomes lorsque les énergies mises en jeu sont importantes), des produits de réaction entre le gaz du plasma et la cible ou une autre espèce du plasma, des ions positifs (moins de 1 % du total, ils sont en outre redirigés vers la cible par le champ électrique) et enfin des ions négatifs. Ces derniers, accélérés par le champ électrique vers l'anode, bombardent les substrats en provoquant une rétropulvérisation ou « gravure » du matériau déposé.

Toutes ces espèces acquièrent une énergie pouvant atteindre plusieurs dizaines d'eV, énergie supérieure à celle obtenue par la technique d'évaporation, conférant ainsi à la pulvérisation des vitesses de dépôt importantes.

b) Rendement de pulvérisation

Pour une cible constituée d'un matériau donné, le rendement de pulvérisation, défini comme le nombre d'atomes éjectés par ion incident, dépend de la masse et de l'énergie de l'ion incident, ainsi que de l'angle d'incidence. Il est insensible à la température de la cible, ainsi qu'à l'état de charge de l'ion incident.

Le gaz inerte le plus souvent utilisé est l'argon, moins lourd et donc moins efficace que le krypton par exemple, mais beaucoup moins coûteux. Cependant, quand la masse de l'ion devient inférieure à celle d'un atome de la cible, l'ion a une forte chance de rebondir à la surface de la cible. Le rendement de pulvérisation s'améliore quand on augmente l'énergie des ions incidents, mais atteint une valeur de saturation avant de chuter brusquement pour les ions très énergétiques qui s'implantent dans la cible.

B. Utilisation de cibles isolantes : la pulvérisation radiofréquence

Comme souligné plus haut, la pulvérisation en régime continu est inopérante pour une cible non conductrice. Pour s'affranchir de la difficulté d'une accumulation de charges, une tension alternative est alors appliquée pour diriger séquentiellement les charges vers l'une ou l'autre des électrodes. La fréquence utilisée est relativement élevée (13,56 MHz), afin d'éviter aux éléments déposés pendant une demi période d'être pulvérisés par les ions durant la demi période suivante. En effet, les ions, plus lourds que les électrons, n'ont alors pas le temps d'atteindre les électrodes pendant la durée d'une alternance, alors que les électrons plus mobiles s'éloignent des ions pour établir au sein du plasma une tension continue négative, dite tension d'autopolarisation V_0 . C'est cette tension qui va accélérer les ions vers la cathode et provoquer la pulvérisation.

Les phénomènes qui entrent en jeu dans ce processus ont été étudiés par Swann [1]. Le plasma qui s'établit lors de la décharge radiofréquence (RF) entre deux électrodes couplées au générateur par un condensateur, peut être représenté du point de vue électrique par sa caractéristique courant/tension, qui est celle d'une diode où circuleraient des porteurs de mobilités différentes [2].

C. Cathodes utilisant un champ magnétique

Pour augmenter le rendement de pulvérisation, et donc la vitesse de dépôt, des aimants permanents sont disposés sous la cathode, et donc sous la cible afin de créer un champ magnétique qui va favoriser indirectement l'ionisation du gaz (Figure II-3). En effet, les électrons primaires produits dans le plasma, ou secondaires issus du bombardement de la cible, voient ainsi leurs trajectoires s'enrouler de façon hélicoïdale autour des lignes de champ magnétique. Le parcours de chaque électron dans le gaz va donc à la fois s'allonger et rester confiné près de la cathode. On assiste alors à une augmentation de la probabilité de collision avec un atome du gaz. En outre, les électrons étant confinés près de la cathode, on réduit le bombardement électronique des films déposés.

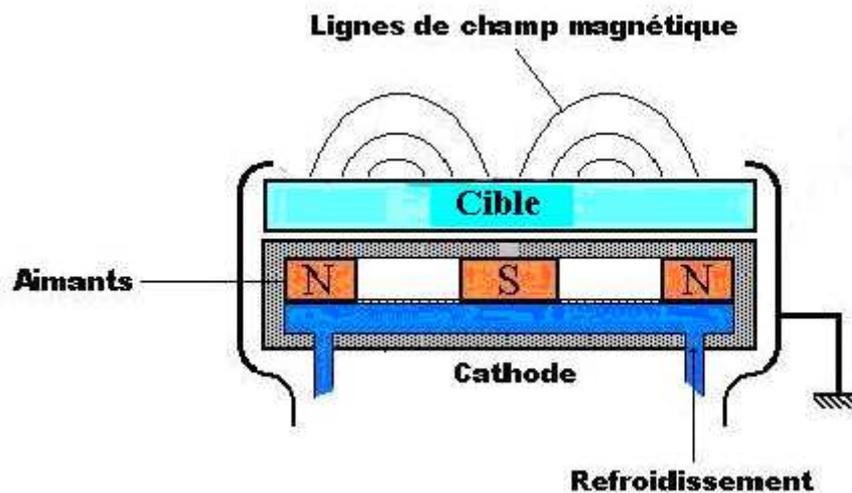


Figure II-3 : Schéma d'une cathode magnétron.

En ce qui concerne les ions, leurs masses beaucoup plus importantes que celle des électrons les empêchent de s'enrouler autour des lignes de champ. Cependant, le rayon de courbure de leur trajectoire dans le champ magnétique est suffisant pour leur donner une incidence plus oblique sur la surface de la cible, ce qui améliore le rendement de pulvérisation, comme souligné plus haut.

L'ionisation efficace du gaz conduit à des vitesses de dépôt 5 à 20 fois supérieure à celles observées pour une cathode conventionnelle en continu, et jusqu'à 3 fois supérieure, pour le cas d'une cathode RF sans magnétron.

2. Elaboration de couches minces composites ZnSe-SiO₂ et Cr²⁺:ZnSe.

A. L'enceinte de pulvérisation

La disposition des électrodes dans l'enceinte est présentée sur la Figure II-1. L'ensemble four/porte-objet constitue l'anode, qui est en réalité relié avec le reste de l'enceinte à la masse, la cathode étant seule portée à un potentiel négatif et connectée à un boîtier d'adaptation d'impédance automatique. Le porte-objet peut recevoir plusieurs substrats de différentes natures (selon les techniques de caractérisations mises en œuvre après dépôt), maintenus sur celui-ci par une grille en molybdène.

La température stable du porte-objet est assurée par un système de régulation régi par le thermocouple chromel-alumel placé à l'arrière du porte-objet (Figure II-1). La température réelle, à laquelle sont portés les substrats exposés au plasma et donc recevant le dépôt, est différente de celle lue par le thermocouple protégé derrière le porte-objet. C'est pourquoi une calibration de la température réelle de dépôt s'impose et a été effectuée pour chaque jeu de paramètres utilisé. L'écart entre ces deux températures, celle du thermocouple et celle de la surface du substrat, est fortement dépendant de la nature et de la pression du gaz, de la puissance RF et de l'écartement inter-électrodes. Cette calibration est réalisée à l'aide d'un second thermocouple disposé en lieu et place des substrats sur le porte-objet, et donc en regard du plasma. On peut mentionner qu'au cours des dépôts dits « à température ambiante » (température de consigne = 20 °C), $P_{Ar} = 2 \text{ Pa}$, $d = 7 \text{ cm}$ et durée = 2 heures, la température lue augmentait jusqu'à 72 °C, 110 °C et 122 °C respectivement pour des puissances de 50 W, 100 W et 150 W. Le système de pompage dynamique de l'enceinte principale (pompe à palettes + pompe turbomoléculaire avec un débit de $500 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$) permet d'atteindre et d'entretenir un vide initial de quelques 10^{-8} Torr, mesuré par une jauge Penning et une jauge Bayard-Alpert plus précise. Le gaz très pur, servant à alimenter le plasma (Argon N60), est injecté dans l'enceinte via un débitmètre massique. Son acheminement se fait par des canalisations maintenues en surpression pour éviter toute contamination et la pression est mesurée par une jauge Baratron (jauge primaire à membrane non perturbée par le champ RF appliqué).

L'enceinte utilisée ne disposant pas d'un sas d'isolement pour le chargement des substrats, nous sommes donc contraints d'ouvrir l'enceinte après chaque dépôt et d'effectuer le transfert des échantillons à travers un hublot de chargement. Cette spécificité impose des durées de pompage d'environ 24 heures entre chaque dépôt.

Afin de réaliser une analyse in-situ des espèces ionisées présentes dans le plasma, nous avons eu recours à la **spectroscopie d'émission optique**. Pour cela une fibre optique, munie d'un dispositif manuel de réglage en hauteur, a été installée dans l'enceinte et reliée via un passage sous vide à un spectromètre placé à l'extérieur. La détection des espèces repose sur leur désexcitation radiative par émission d'un photon d'énergie $E = \frac{h c}{\lambda}$. Le spectre d'émission optique est constitué par l'ensemble de ces photons émis (Figure II-4), et ce dans un domaine de longueur d'onde s'étendant de l'ultra violet à l'infrarouge (100-950 nm). Les espèces radiatives, présentes dans le plasma, peuvent donc être identifiées à partir des longueurs d'onde de désexcitation qui sont pour la plupart tabulées [3,4]. La normalisation des spectres par le temps d'acquisition du spectromètre permet, grâce à l'intensité des pics, de comparer la présence relative de chaque espèce dans le plasma d'un dépôt à l'autre.

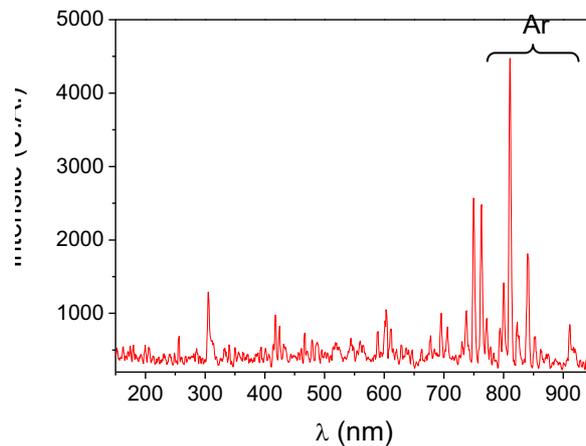


Figure II-4 : Spectre d'émission optique obtenu lors d'un dépôt, les pics les plus intenses correspondent à l'Argon.

B. Matériaux et paramètres de dépôt pour l'élaboration des couches minces

a) Nature de la cible

Deux types de cible ont été utilisés :

- Une cible de SiO₂ de 10 cm de diamètre et de 0.6 cm d'épaisseur (société Neyko) recouverte de morceaux (« chips ») de ZnSe (société CERAC, pureté 99.999 % de taille comprise entre 3 et 6 mm). Plusieurs valeurs de rapport surfacique ZnSe/SiO₂ ont été testées entre 30 % (Figure II-5.a)) et 80 % (Figure II-5.b)) menant chacune à des films présentant des propriétés structurales et optiques différentes. Pour les films dopés Cr, des morceaux de chrome métallique (30 mg chacun) ont été ajoutés parmi les morceaux de ZnSe.

- Une cible massive de ZnSe (société CERAC, ZnSe pureté 99.99 %, 10 cm de diamètre et 0.6 cm d'épaisseur). Cette cible est beaucoup plus onéreuse que les morceaux de ZnSe utilisés pour la cible précédente. Pour le dopage au chrome des films, des morceaux de chrome métallique ont été ajoutés sur la surface de la cible (Figure II-5.c)).

Etant donné que la présence d'aimants sous la cible fait que la pulvérisation a lieu préférentiellement sur une couronne dite « anneau de garde », nous avons donc décidé de disposer nos chips de ZnSe et de chrome uniformément sur cet anneau (Figure II-5).

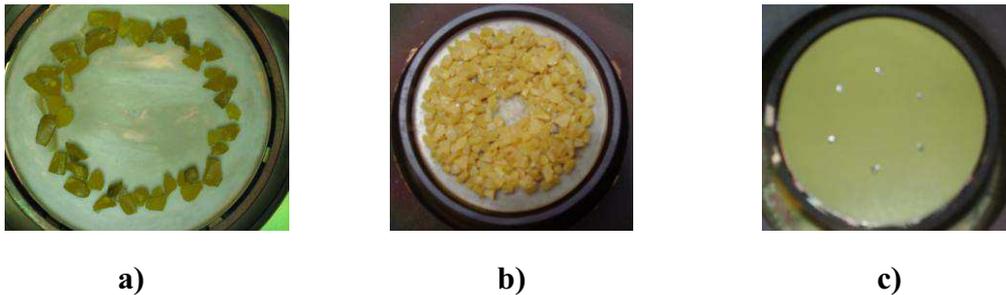


Figure II-5 : Photos des cibles utilisées, a) cible de SiO₂ recouverte de chips de ZnSe (rapport surfacique ZnSe/SiO₂ = 30 %) ; b) cible de SiO₂ recouverte de chips de ZnSe et de Cr (rapport surfacique ZnSe/SiO₂ = 80 %) ; c) cible de ZnSe massive recouverte de chips de Cr.

b) Paramètres de dépôt

Le seul gaz introduit dans l'enceinte est l'Argon, car en présence d'hydrogène dans le plasma, il y aurait formation de H₂Se, gaz hautement explosif. Des précautions ont été prises (utilisation d'un masque) lors du chargement du porte substrat, du fait du caractère toxique de SeO₂ susceptible de se former lors de la pulvérisation de la cible.

Afin de cerner les conditions optimales de dépôt, nous avons décidé de réaliser différents dépôts en faisant varier les paramètres suivants :

- la température des substrats (T = 20 °C - 385 °C).
- la puissance radiofréquence (P_{RF} = 50 W – 250 W).
- la pression d'Argon dans l'enceinte (P_{Ar} = 0,5 Pa -15 Pa).
- la distance cible-substrat (d = 7 cm - 14 cm).
- Durée (5 min – 14 h).

Avant de démarrer le dépôt, on effectue systématiquement une prépulvérisation de la cible avec un cache afin de nettoyer sa surface qui aurait pu être contaminée lors de l'ouverture de l'enceinte.

c) Nature et préparation des substrats

Les substrats utilisés pour cette étude sont principalement tributaires des techniques de caractérisation mises en œuvre et des applications futures. Le porte-objet peut accueillir jusqu'à 4 carrés de 1 cm de côté lors d'un même dépôt. L'utilisation d'un cache, muni de trous carrés (Figure II-6 (a)) maintenu à l'aide de trois pattes vissées sur le support, permet d'obtenir des dépôts ne recouvrant pas entièrement nos substrats (Figure II-6 (b)).

Pour chacun de nos dépôts, on utilise trois types de substrat:

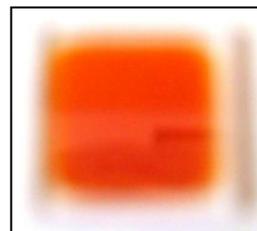
- des carrés de 1 cm de côté de SiO_2 amorphe (a- SiO_2) et de 1 mm d'épaisseur (société MCSE).
- des carrés de 1 cm de côté de Silicium (Si) mono-cristallin orienté [100], obtenus à partir de disques de 5 cm de diamètre, polis industriellement sur les deux faces, de 300 μm d'épaisseur environ ; dopé Bore (p) à 10^{15} at.cm^{-3} [Institute Of Electronic Materials Technology]
- des carrés de 1 cm de côté de l'Arséniure de Gallium (GaAs) orienté [100], obtenus à partir de disques de 5 cm de diamètre, polis sur une face, de 300 μm d'épaisseur environ ; dopé Te 10^{18} at.cm^{-3} [Institute Of Electronic Materials Technology].

Avant de positionner les substrats, ces derniers ont été nettoyés en suivant la procédure suivante :

- 1) bain chaud de dichlorométhane pendant trois minutes.
- 2) bain chaud d'acétone pendant trois minutes, puis pour le a- SiO_2 et le Si, passage dans la cuve à ultrasons pendant 5 min.
- 3) bain chaud d'alcool isopropylique pendant trois minutes.
- 4) Séchage à l'air.



(a)



(b)

Figure II-6 : Photographies (a) du porte substrat utilisé et (b) d'un film de ZnSe (couleur jaune-orangé) déposé sur substrat de verre.

3. Techniques de caractérisation des films

A. La Spectroscopie de diffusion Raman

La spectroscopie Raman est une technique permettant l'observation des états vibrationnels (et également rotationnels dans le cas de gaz) d'une molécule, et plus généralement d'un matériau. Lorsqu'on éclaire un cristal par un faisceau de lumière monochromatique, cette radiation excitatrice peut être transmise, réfléchi, absorbée ou diffusée par le milieu. Parmi la fraction des photons incidents diffusés, on peut observer principalement trois types d'ondes :

- Des photons qui ont exactement la même énergie que les photons incidents, on parle alors de **diffusion Rayleigh** (diffusion élastique).
- Une petite fraction de la lumière (1 photon sur 10^7 photons) est diffusée avec des fréquences optiques différentes que celle des photons incidents, on parle alors de **diffusion Raman** (diffusion inélastique). Quelque soit la nature de la diffusion, le photon incident excite un électron dans un état vibrationnel « virtuel » de plus haute énergie (qui n'est pas état propre de la molécule et qui a un temps de vie très court $\approx 10^{-14}$ s), puis cet électron retourne dans un état vibrationnel de plus basse énergie en émettant un photon diffusé.

□ Lorsque l'état vibrationnel final possède une énergie supérieure à celle de l'état initial, le système pendant l'interaction gagne un quantum d'énergie vibrationnelle (E_s), autrement dit, il y a création d'un phonon. Cette énergie a été cédée par la lumière incidente, qui est diffusée à une fréquence inférieure, c'est la **diffusion Stokes** (Figure II-7b).

□ Au contraire, si l'état vibrationnel final possède une énergie inférieure à celle de l'état initial, le système perd un phonon et la lumière est diffusée à une fréquence supérieure, on parle de **diffusion anti-Stokes** (Figure II-7c).

D'après la statistique de Bose-Einstein, la diffusion Anti-Stokes, obtenue à partir d'un niveau excité, est moins probable que la diffusion Raman Stokes, qui est la plus souvent obtenue à partir du niveau fondamental. L'observation expérimentale montre en effet que les raies anti-Stokes sont beaucoup moins intenses que les raies Stokes (Figure II-7 (d)).

De plus, il faut noter que compte tenu du faible ordre de grandeur des distances interatomiques pour la longueur d'onde excitatrice, la spectroscopie Raman ne permet d'étudier que les modes de vibration de centre de zone de Brillouin. Ces modes seront actifs

en Raman, seulement s'il y a variation de la polarisabilité du matériau étudié (couplage électrique du faisceau monochromatique et des vibrations atomiques).

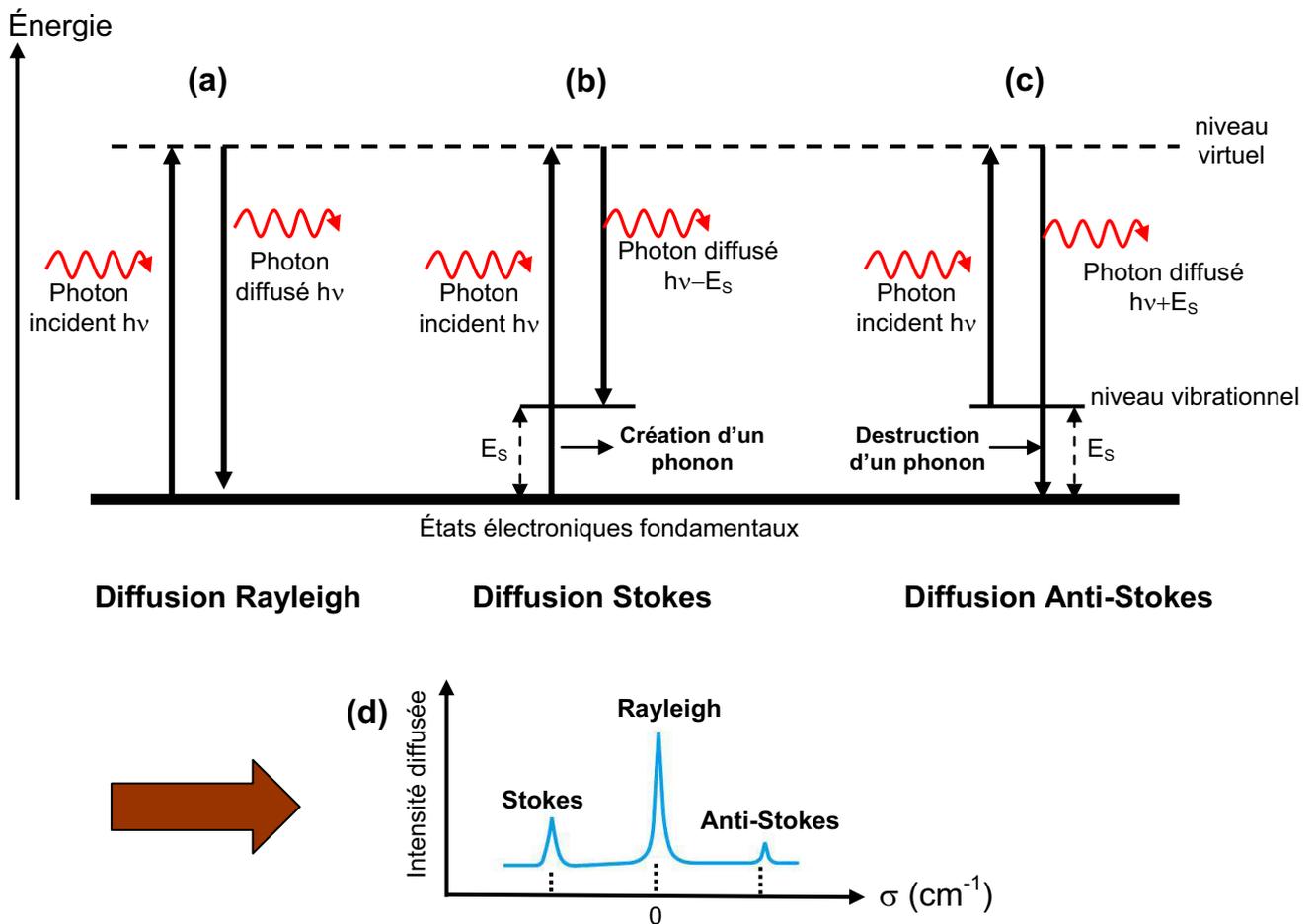


Figure II-7 : Diagramme schématisé des processus de diffusion Rayleigh (a), Stokes (b) et anti-Stokes (c) et spectre de diffusion correspondant (d).

Les spectres Raman sont donc constitués d'un ensemble de raies dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Position à relier à la fréquence du mode de vibration. Par commodité, les spectres Raman sont gradués en nombre d'onde σ relatifs repérés par rapport à la raie Rayleigh (en cm^{-1}).
- Intensité de la raie liée au nombre de molécules diffusantes et au mode de vibration.
- Largeur de la raie qui augmente comme \sqrt{T} , lorsque T augmente.

L'étude de ces spectres de diffusion Raman permet d'attribuer (grâce aux règles de sélection) les raies observées aux différentes représentations irréductibles prévues par la théorie des groupes. Les modes de vibrations des phases cubique et hexagonale du ZnSe sont très proches, ils sont donnés dans le Tableau II-1, seul le mode E_1 (TO) à 176 cm^{-1} est caractéristique de la phase hexagonale.

phase	Cubique /Hexagonale				Hexagonale
mode	LO	TO	2TA	2TA+TO	E_1 (TO)
en cm^{-1}	255.0	212.6	167.0	270	176

Tableau II-1 : Principaux modes de vibrations du ZnSe [5,6]

Les mesures de diffusion Raman ont été réalisées au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé (LPEC) de l'Université du Maine au Mans sur un spectromètre *Jobin-Yvon T64000* utilisant un laser Argon comme source d'excitation monochromatique (458 nm ou 514,5 nm). La puissance lumineuse mesurée au niveau de l'échantillon était de l'ordre de 20 mW, afin d'éviter tout phénomène d'échauffement local du film. L'excitation ainsi que la collection de la lumière diffusée se font à travers un objectif $\times 100$ d'un microscope optique confocal conventionnel *Olympus*. Afin de s'affranchir au maximum de la diffusion Rayleigh très intense, le faisceau diffusé passe par un triple monochromateur avant d'être détecté par une caméra CCD. Ces spectres ont été enregistrés à partir de films minces déposés sur substrats de quartz, Si ou GaAs. La reproductibilité des mesures a été vérifiée par l'enregistrement lors de chaque série d'acquisition du spectre d'une référence de silicium monocristallin dont la position du pic est attendue à $521,4 \text{ cm}^{-1}$.

B. La Réflectivité Spéculaire des rayons X

Des mesures de réflectivité X ont été réalisées afin d'obtenir des informations concernant l'épaisseur, la densité électronique et les rugosités de surface et d'interface de nos films. Cette technique consiste à envoyer un faisceau de rayons X monochromatique sur un échantillon sous incidence faible (angle θ inférieur à 2°) et à détecter le faisceau réfléchi.

Le vecteur de diffusion \vec{q} défini comme la différence des vecteurs d'ondes réfléchi et incident ($\vec{q} = \vec{k}_r - \vec{k}_i$) est normal à la surface de l'échantillon lorsqu'on parle de réflectivité spéculaire (Figure II-8) et s'écrit $\vec{q} = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \vec{n}$, avec \vec{n} la normale à l'échantillon.

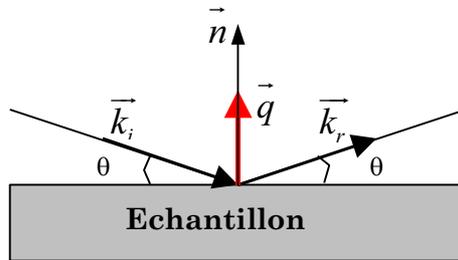


Figure II-8 : Réflectivité spéculaire : le vecteur de diffusion est normal à la surface de l'échantillon.

L'acquisition des courbes de réflectivité a été effectuée à l'aide du diffractomètre Philips X-Pert du laboratoire, en utilisant la radiation du cuivre $\lambda_{Cu\ K\alpha\ moyen} = 1.54184 \text{ \AA}$. Le diffractomètre a été utilisé dans la configuration symétrique dite de « Bragg Brentano » ($\theta - 2\theta$), en faisant varier l'angle d'incidence et de détection pas à pas de 0 à 2° avec un pas de 0.001° .

On définit la réflectivité R comme le rapport de l'intensité réfléchie sur l'intensité incidente. La réflectivité s'écrit alors comme le module au carré du coefficient de réflexion en amplitude : $R = \left| \frac{A_{réfléchie}}{A_{incidente}} \right|^2 = |r|^2$. Les spectres mesurés $R(\theta)$ ont une forme qui dépend notamment de la densité électronique du matériau étudié et qui est indépendante de son état, c'est à dire cristallisé ou amorphe.

- **Dans le cas d'un échantillon massif** : comme on peut le voir sur la Figure II-9, dans le cas d'un échantillon massif, la courbe de réflectivité présente trois régions :
 - un plateau de réflexion totale ($R = 1$) pour $q < q_c$ (q_c est le vecteur d'onde critique, relié à la densité électronique du matériau par la relation $\rho_e = 711 q_c^2$, valable pour $\lambda_{Cu\ K\alpha\ moyen} = 1.54184 \text{ \AA}$).
 - une décroissance très rapide pour $q_c < q < 3 q_c$

➤ une décroissance plus lente en $\frac{q_c^4}{16q^4}$ (loi asymptotique) à partir de $q > 3q_c$ [7].

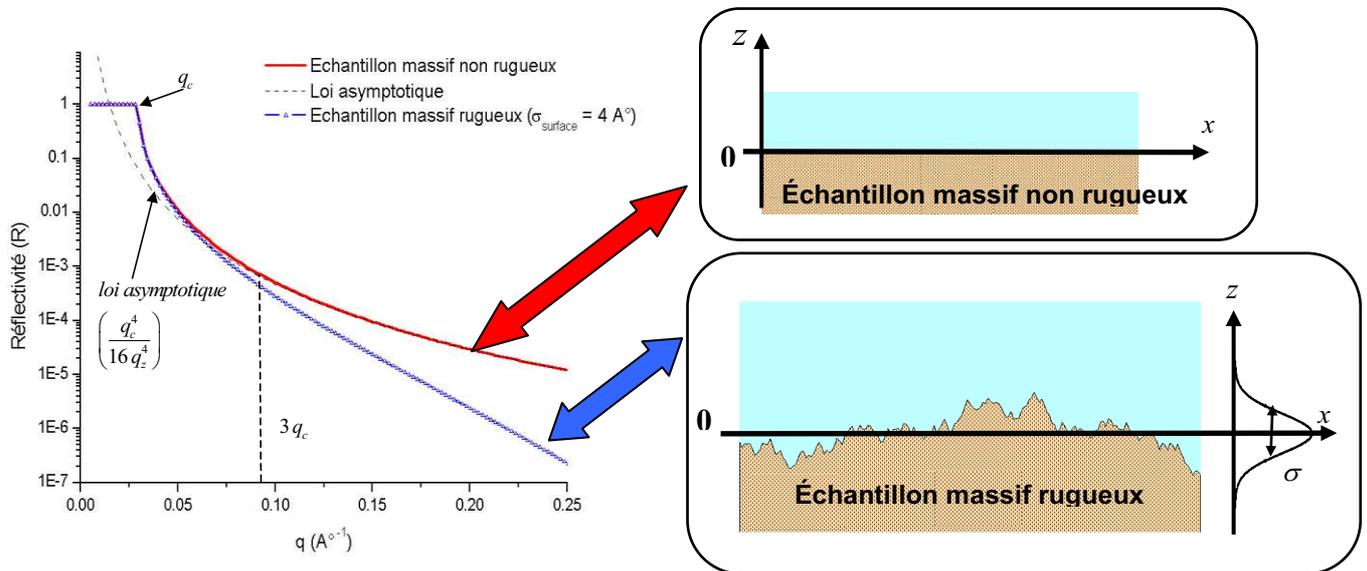


Figure II-9 : Courbes de réflectivité calculées pour un échantillon massif rugueux et non rugueux de a-SiO₂ ($q_c = 0.0294 \text{ \AA}^{-1}$) et sa loi asymptotique.

Dans le cas d'une rugosité de surface (σ_{surface}), c'est-à-dire de fluctuations de densité en profondeur, la décroissance de $R(q)$ (pour $q \geq q_c$), dépendra de la valeur moyenne de z^2 notée $\langle z^2 \rangle$ [7,8]. L'effet de la rugosité sur le faisceau réfléchi entraîne une décroissance

exponentielle (facteur de Debye-Waller) de $R(q)$: $R(q) \times \left(e^{-\frac{q^2 \langle z^2 \rangle}{2}} \right)$ (Figure II-9). Dans

l'hypothèse d'une distribution de probabilité Gaussienne, on a

$$\langle z^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} z^2 \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{z^2}{2\sigma^2}} \right) dz = \sigma^2 \text{ avec } \sigma \text{ le paramètre de dispersion de la Gaussienne qui définit}$$

dans ce cas la rugosité de surface du film.

- **Cas d'un substrat recouvert d'une ou plusieurs couche(s) mince(s):** Les interférences entre les ondes X réfléchies par les deux faces (surface, interface substrat-film) d'une couche mince d'épaisseur e font apparaître sur la courbe de réflectivité, pour $q > q_c$ des oscillations, appelées franges de Kiessig, dont la période

vaut : $\Delta q = \frac{2\pi}{e}$ (Figure II-10). La mesure de cette période permet donc de déterminer avec une précision de l'ordre de 1 % l'épaisseur de la couche mince.

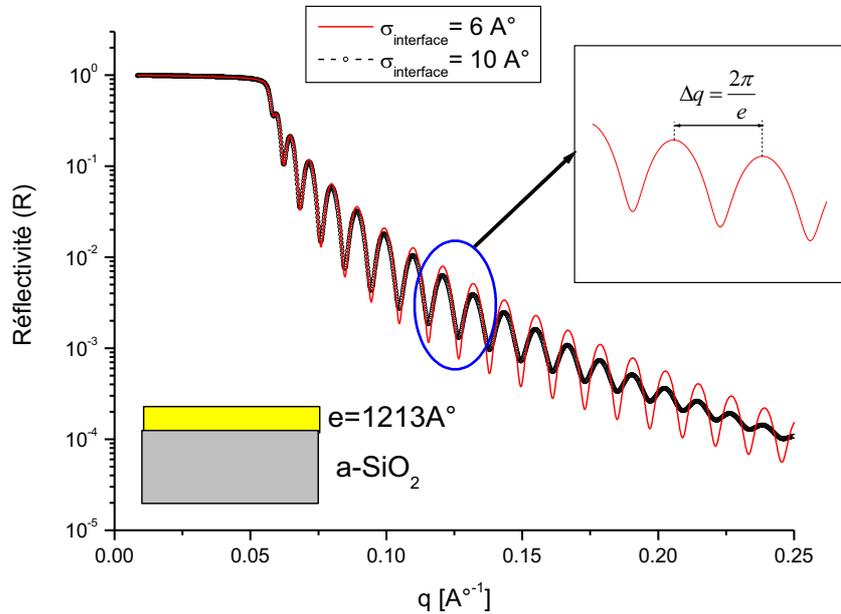


Figure II-10 : Courbes de réflectivité simulées d'un film de a-SiO₂ ($q_c = 0.0294 \text{ \AA}^{-1}$) recouvert d'une couche de 1213 Å ($q_c = 0.0372 \text{ \AA}^{-1}$) avec une rugosité d'interface ($\sigma_{\text{interface}}$) de 6 Å (trait plein rouge) et 10 Å (pointillés noirs).

A la rugosité de surface, qui entraîne une décroissance exponentielle de $R(q)$, viennent s'ajouter une ou des rugosités d'interface, qui vont atténuer l'amplitude des franges de Kiessig (voir courbe en pointillés noirs de la Figure II-10).

Dans le cas d'un substrat recouvert de deux couches minces d'épaisseurs respectives e_1 et e_2 , il apparaît [7]:

- des oscillations qui correspondent aux interférences entre les ondes réfléchies par les dioptries air-couche 2 et couche 1-substrat, et dont la période en q vaut : $\frac{2\pi}{e_1 + e_2}$.

- et un battement de ces oscillations avec une période plus grande, inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche la moins épaisse $\left(\frac{2\pi}{e_2}\right)$.

Nous avons utilisé le logiciel d'affinement Reflex_2000 [9], qui recherche par une méthode des moindres carrés les paramètres densité, épaisseur et rugosité permettant le meilleur accord entre la courbe expérimentale et celle calculée.

Lorsque la courbe de réflectivité ne présente pas d'oscillations (épaisseur du film supérieure à environ 300 nm), pour avoir accès à la valeur du q_c et de la rugosité de surface, on fixe dans le programme d'affinement l'épaisseur de la couche à celle trouvée en profilométrie. Cette technique consiste à mesurer l'épaisseur des couches grâce au déplacement d'une pointe de diamant sur le film. Cette pointe est reliée à un capteur piézo-électrique qui permet de convertir le déplacement, vertical et horizontal, de la pointe en signal électrique. L'épaisseur de la couche correspond à la hauteur de la marche réalisée au préalable sur le film. Compte tenu du porte échantillon utilisé, il n'a pas été nécessaire de graver nos films pour obtenir cette marche.

C. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés au laboratoire sur un appareil de type *Philips X'pert MRD* utilisant la radiation $\lambda_{Cu\ K\alpha\ moyen} = 1.54184 \text{ \AA}$ délivrant les raies K_{α_1} ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) et K_{α_2} ($\lambda = 1,5444 \text{ \AA}$) (même appareillage que pour la réflectivité X). Chaque acquisition est réalisée dans la configuration Bragg-Brentano ($\omega = \theta$) sur une gamme 2θ variant entre 10 et 90° par pas de 0,01° (Figure II-11).

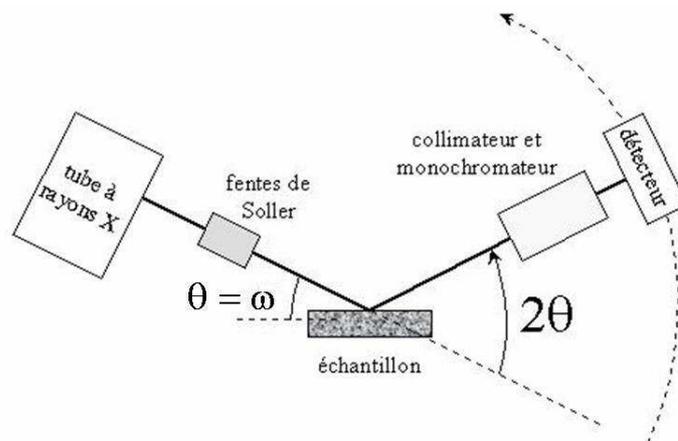


Figure II-11 : Dispositif expérimental de diffraction des rayons X.

La comparaison de ces spectres avec ceux d'une poudre de ZnSe démontre que certains de nos films présentent des orientations préférentielles (texture). En effet, les intensités intégrées relatives des pics de diffraction ne sont pas dans les rapports de celles d'une poudre aléatoirement répartie (cf. fiche JCPDS en Annexe du chapitre I).

Lorsqu'un échantillon présente une texture, il faut pouvoir résoudre la fonction de distribution des orientations cristallines (FDOC). Cette dernière est mesurée sous la forme de plusieurs figures de pôles $P_{hkl}(\chi, \varphi)$, les angles χ et φ étant définis sur la Figure II-12. Ces figures fournissent, pour une orientation de l'échantillon (χ, φ) donnée, la répartition des normales $[hkl]^*$ aux plans réticulaires (hkl) qui diffractent et permettent ainsi de représenter aisément les orientations préférentielles des cristallites constituant le polycristal.

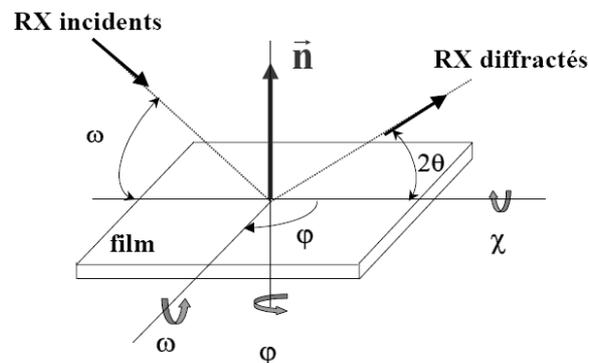


Figure II-12: Définition des angles χ , φ et θ par rapport à la surface du film repérée par sa normale \vec{n} .

Afin d'extraire la texture de ces films, nous avons utilisé un goniomètre quatre cercles (Figure II-13) composé d'un goniomètre classique θ - 2θ , et d'un cercle d'Euler possédant les rotations χ et φ , permettant d'explorer toutes les directions de l'espace (laboratoire CRISMAT).

Ce dispositif est muni d'un détecteur courbe à localisation de position (CPS) permettant l'enregistrement de toutes les figures de pôles simultanément sur un domaine angulaire de 120° en 2θ (évitant ainsi des temps de comptage rédhibitoires) avec une résolution de 0.03° . Les figures de pôle $P_{hkl}(\chi, \varphi)$ ont été mesurées en faisant varier par pas de 5° l'angle de tilt du goniomètre, χ , de 0 à 45° , et l'angle azimuthal, φ , entre 0 et 360° , sous un angle d'incidence $\omega = 13.6^\circ$ correspondant à l'angle de Bragg de la raie 111 du ZnSe-cubique.

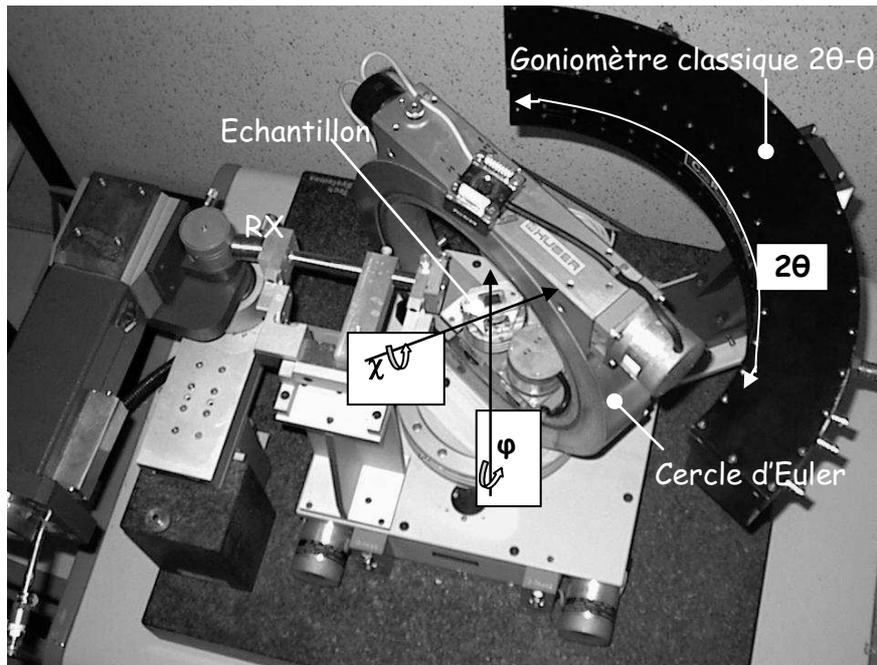


Figure II-13 : Vue de dessus du goniomètre quatre cercles du laboratoire CRISMAT.

Afin d'estimer la taille des cristallites selon la direction [111], nous avons utilisé la formule de Scherrer [10] pour la raie (111) qui se trouve en position symétrique :

$$D_{111} = \frac{K \lambda}{\Delta(2\theta_{111}) \cos(\theta_{111})}$$

où θ_{111} est l'angle de Bragg pour la réflexion de la famille de plans (111), $\Delta(2\theta_{111})$ est la largeur angulaire à mi-hauteur de ce pic (en radians), K est une constante égale à $\frac{2}{\pi}$, et λ la longueur d'onde des photons X incidents ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$). Notons que la formule de Scherrer ne fait intervenir que la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction et ne prend donc pas en compte la contribution des petits grains (située dans le pied de ces pics). Ainsi, la taille obtenue doit-elle être considérée comme une taille maximale de grain selon la direction [111].

D. Microscopie électronique en transmission conventionnelle (MET) et haute résolution (METHR)

Le principe de cette technique d'observation de la structure morphologique ou atomique de nos films minces repose sur la formation d'une image par les électrons diffusés élastiquement, et par ceux ayant faiblement interagi avec le matériau traversé. Après un amincissement approprié, les échantillons sont placés sous un faisceau parallèle d'électrons

monocinétiques accélérés par une tension de quelques centaines de kV. En microscopie conventionnelle, deux principaux types de contraste peuvent être obtenus sur un écran placé dans le plan image de la lentille objectif, selon que l'on sélectionne le faisceau transmis ou l'un des faisceaux diffractés, à l'aide du diaphragme placé dans le plan focal (Figure II-14(a)). Dans le cas où seuls les électrons transmis sont conservés, l'image est dite en champ clair. Par contre, lorsque l'on ne conserve que les électrons diffractés dans une direction particulière, l'image est dite en champ noir ou champ sombre.

Pour réaliser les observations en haute résolution (METHR), on sélectionne à la fois le faisceau transmis et quelques faisceaux diffractés (Figure II-14(b)). Pour un matériau dont la structure est périodique (cristalline), et si les faisceaux sélectionnés donnent lieu à des interférences, l'image formée dans le plan image de la lentille de l'objectif est constituée de franges dont l'espacement reproduit la structure du cristal. Le cliché de diffraction correspond alors à la figure formée dans le plan focal de la lentille de l'objectif (Figure II-14 (c)), et qui est constituée d'un ensemble de taches correspondant à des nœuds du réseau réciproque.

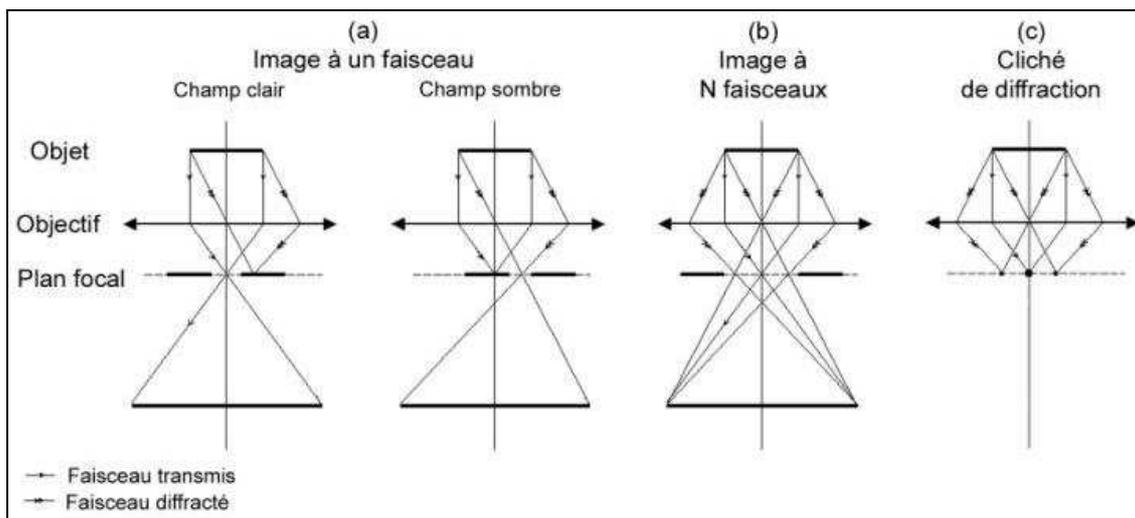


Figure II-14: Formation des différents modes d'observations en microscopie électronique.

L'examen des images METHR, et des clichés de diffraction obtenus à partir de nos couches, nous a notamment renseignés d'une part sur la structure, le type de croissance rencontré et sur la microstructure qui en a résulté, et d'autre part sur la forme des cristallites. A cet effet, les observations ont été effectuées en grande majorité sur des sections transverses, c'est-à-dire dans la direction perpendiculaire à celle de la croissance du film.

Pour cela il est nécessaire au préalable d'amincir nos films : deux lamelles ($5 \times 2 \text{ mm}^2$) sont donc découpées dans l'échantillon (ensemble film + substrat) puis collées l'une sur l'autre, film contre film. Comme illustré sur la Figure II-15, l'ensemble est ensuite inséré dans un support cylindrique en laiton ({A}). Après étuvage à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (séchage de la colle), l'assemblage est découpé en rondelles d'une épaisseur de $200 \mu\text{m}$ ({B}), lesquelles sont ensuite amincies jusqu'à une épaisseur de $100 \mu\text{m}$ ({C}). Une cavité hémisphérique centrée sur la région à observer est alors érodée sur chacune des faces de la rondelle tournant sur elle-même à l'aide d'un petit disque en rotation et d'une pâte abrasive diamantée jusqu'à obtenir une épaisseur de 5 à $10 \mu\text{m}$ au centre de cette cuvette ({D}). Celle-ci est enfin soumise à un amincissement ionique (faisceau rasant d'ions Ar^+ accélérés à 5 kV) afin de percer et obtenir un biseau sur les bords du trou ({E}).

Des échantillons ont été observés en section plane, c'est-à-dire en examinant ces derniers dans une direction perpendiculaire à la surface du film. Ce type d'observation nous a permis d'examiner les zones séparant les colonnes de croissance. Il demande une préparation d'échantillon semblable à celle réalisée pour les sections transverses, excepté les étapes de collage et l'érosion de la cuvette au « dimpler » qui se font du côté substrat uniquement.

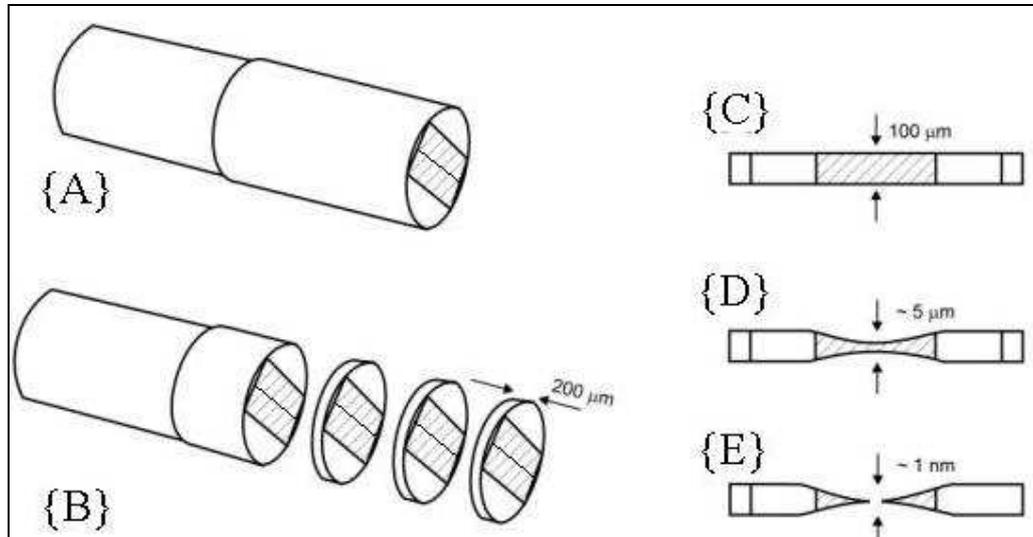


Figure II-15 : Préparation des échantillons pour la microscopie électronique.

Ces observations ont été réalisées sur un appareil de type JEOL 2010 FEG opérant à 200 kV muni d'un analyseur dispersif en énergie (en anglais EDX pour Energy Dispersive X-ray Spectrometry) qui permet de déterminer la constitution élémentaire de l'échantillon étudié. En effet, l'impact d'un électron primaire de haute énergie peut exciter un atome constitutif de l'échantillon et la désexcitation de celui-ci se produit alors avec émission de photons X. C'est

l'analyse des ces photons X qui permet d'obtenir des informations sur la composition chimique de l'atome. Il est important de rappeler que la profondeur de pénétration des électrons dans le matériau lors de cette analyse dépend de leur énergie et de la nature du matériau. Dans notre cas nous avons une profondeur de pénétration d'environ 1.25 microns. Les compositions obtenues ne sont donc représentatives que du premier μm de l'échantillon.

E. La microscopie à force atomique : AFM

Nous avons utilisé cette technique pour étudier la rugosité de surface de nos couches. Le principe de la microscopie à force atomique repose sur le potentiel répulsif qui se crée entre deux atomes lorsque ceux-ci sont très proches l'un de l'autre. Ce phénomène est en pratique observé lorsqu'on approche de la surface de l'échantillon une pointe métallique extrêmement fine, supposée être idéalement constituée d'un seul atome. Dans une position de quasi contact, les atomes de la pointe et ceux de la surface de l'échantillon se repoussent naturellement. Les vibrations de la tête qui se déplace sur l'échantillon sont alors transformées en variations lumineuses par réflexion d'un faisceau laser sur le bras du levier. Ces variations sont à leur tour détectées par un récepteur photosensible qui les traduit en impulsions électriques (Figure II-16). Le système d'acquisition informatique couplé au microscope permet de former une image de la surface de l'échantillon.

Pour cette étude, les observations en *AFM* ont été réalisées au laboratoire sur un appareil de type *Nanoscope III Extended Multimode AFM* de *Digital Instruments*. La tête utilisée est une pointe de silicium micro-usinée (100) en mode « *tapping* » qui convient mieux à ce type d'analyse (plus rigide, moins sensible à l'humidité...) que la pointe Si_3N_4 généralement utilisée. Le mode de fonctionnement consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Quand la pointe interagit avec la surface (essentiellement de façon répulsive), l'amplitude décroît du fait du changement de la fréquence de résonance. La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier, alors qu'en mode « *contact* » la rétroaction s'effectue sur la mesure de la direction de la déviation.

Ces analyses permettent, en particulier, d'extraire la déviation standard des cotes z de la pointe, notée σ_{RMS} (ou R_q) qui est définie par la relation suivante : $\sigma_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum (z - \bar{z})^2}$ où \bar{z} représente la valeur moyenne de z et N est le nombre de points de mesure (Figure II-16).

Cette estimation de la rugosité des films, effectuée sur des surfaces de 1 à 10 μm^2 avec une résolution de 0,2 nm est complémentaire des résultats obtenus par réflectivité X.

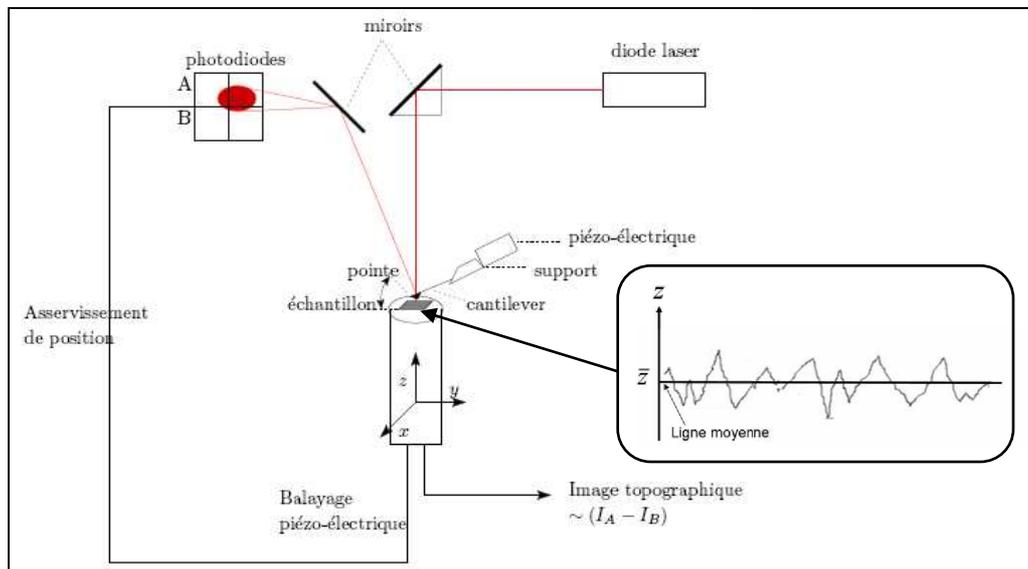


Figure II-16 : Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique [11].

F. La spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford : RBS

Pour connaître la composition et établir le profil de concentration en profondeur de nos échantillons, des mesures de rétrodiffusion Rutherford (RBS) ont été effectuées sur l'équipement SAFIR de l'Institut des Nanosciences de Paris.

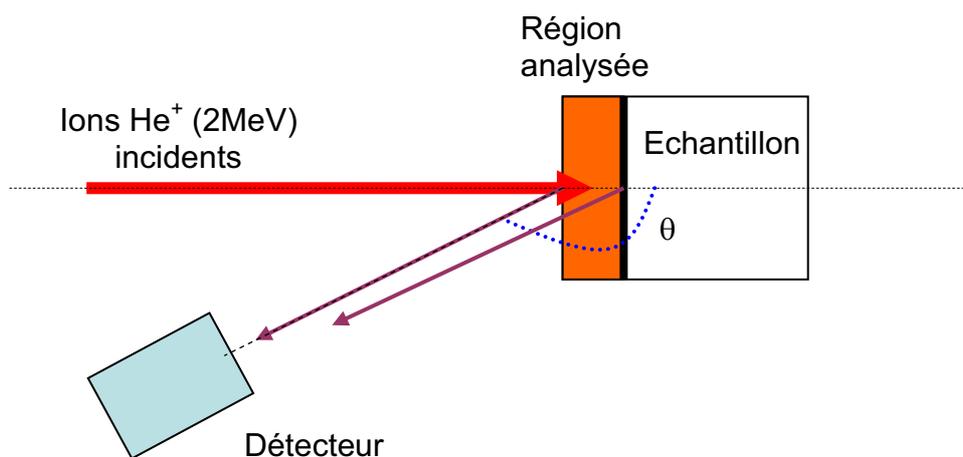


Figure II-17 : La technique RBS.

La RBS est une technique non destructive qui utilise un faisceau d'ions $^4\text{He}^+$ rapides (2 MeV) pour sonder un échantillon, appelé « cible », en mesurant l'énergie des particules alpha rétrodiffusées (Figure II-17). Elle repose sur la diffusion élastique de l'ion incident due à l'interaction coulombienne (électrostatique) entre le noyau du projectile et celui de l'atome-cible. Pour un angle de diffusion donné θ (dans notre cas 165° par rapport à la direction du faisceau), l'énergie des ions diffusés est caractéristique de la masse du noyau-cible au travers d'un paramètre appelé le facteur cinématique K [12]. La probabilité, ou section efficace, de la diffusion est régie par la loi de Rutherford, elle est proportionnelle à $Z^2 E^{-2} [\sin(\theta/2)]^{-4}$, où Z est le numéro atomique de l'atome-cible et E l'énergie des ions incidents. La technique est donc appropriée à l'analyse des éléments intermédiaires ou lourds ($Z > 5$) dans une matrice légère.

Le spectre obtenu avec une cible épaisse présente une forme particulière constituée de marches successives ayant un front à une énergie caractéristique de chaque élément constitutif et une hauteur en première approximation proportionnelle à la concentration atomique de l'élément.

Le spectre RBS contient intrinsèquement une information sur la distribution en profondeur des éléments constitutifs de la cible, du fait de la perte d'énergie de l'ion incident dans le trajet aller, et de celle de l'ion diffusé dans le trajet retour. Ces deux quantités sont déterminées à partir de tables de données, et sont prises en compte dans les codes de traitement des spectres comme le logiciel RUMP [13]. Ce programme simule la diffusion de particules alpha sur des cibles constituées de multicouches supposées homogènes en composition, et ajuste le spectre simulé au spectre expérimental (Figure II-18). Ce logiciel d'affinement ne permet pas d'extraire directement un pourcentage d'erreur sur les compositions obtenues, toutefois en modifiant progressivement les compositions affinées, on peut estimer qu'au-delà d'une variation de 1 % des pourcentages affinés, il y a un net désaccord entre les courbes expérimentales et simulées. Un échantillon étalon de composition parfaitement connue ($5,6 \times 10^{15}$ at.cm⁻² de Bi implanté dans un film de Si) permet d'établir la correspondance entre le canal et la valeur en énergie, et de déterminer l'angle solide du détecteur.

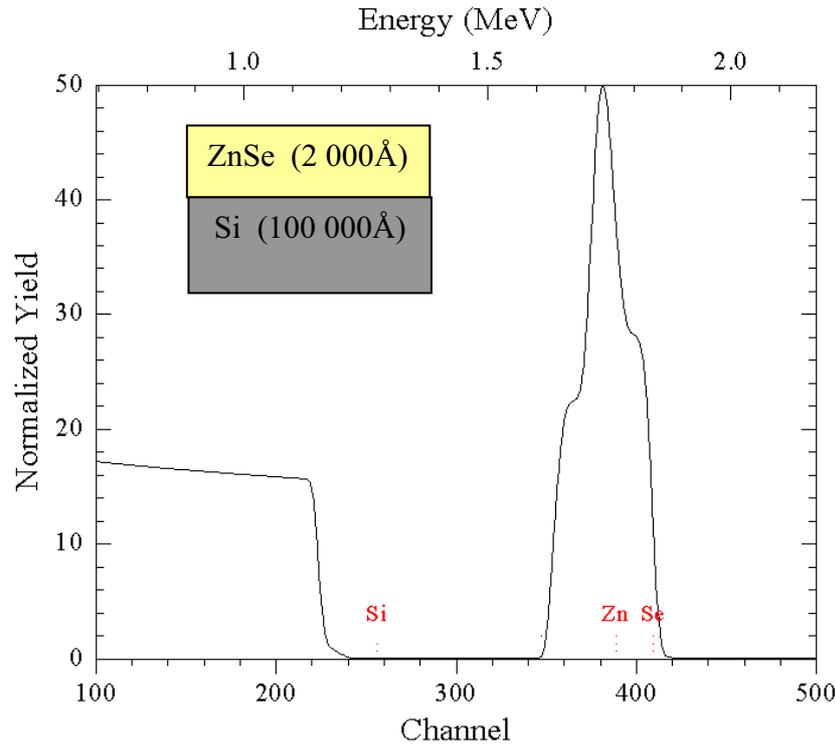


Figure II-18 : Spectre de RBS simulé d'un film de ZnSe (2000 Å) déposé sur substrat de Si (logiciel RUMP).

Cette technique n'est pas applicable directement pour des couches déposées sur substrat de verre (isolant) car comme dans le cas de l'analyse EDX, il y a accumulation de charges à la surface de l'échantillon, et il est alors nécessaire de réaliser au préalable un dépôt irréversible d'or sur la surface de l'échantillon.

G. La spectroscopie de masse d'ions secondaires : SIMS

La spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) est une technique partiellement destructrice utilisée pour déterminer la composition atomique d'un échantillon de matériau solide. La principale caractéristique de cette technique est son extrême sensibilité : dans certains cas, il est possible de détecter un atome d'impureté pour plusieurs milliard d'atomes de la matrice (soit une concentration de 10^{13} at.cm⁻³).

Le principe de cette technique est de bombarder un échantillon avec un faisceau primaire d'ions (Cs⁺ ou O₂⁺) très énergétiques (1-30 keV) pour en arracher des atomes suite à une série de collisions en cascade. Le faisceau primaire balaye la zone à étudier et creuse alors progressivement un cratère de forme carrée à la surface de l'échantillon (typiquement de 10 à 500 µm de côté). Une faible proportion des atomes pulvérisés, dit « ions secondaires », est

chargée positivement ou négativement. Ces ions secondaires sont détectés, puis analysés par un spectromètre de masse afin de connaître les éléments chimiques présents dans l'échantillon. La mesure du nombre d'ions secondaires détectés, pour une masse donnée, permet aussi d'obtenir le profil de concentration d'une espèce étudiée en fonction de la profondeur analysée (avec une résolution qui peut atteindre quelques nm pour certaines structures). Enfin, le fonctionnement de l'instrument en mode « imagerie ionique » fournit une cartographie bidimensionnelle de la présence d'un élément à la surface du matériau (l'intensité de chaque pixel d'une image est proportionnelle à la concentration) (Figure II-19).

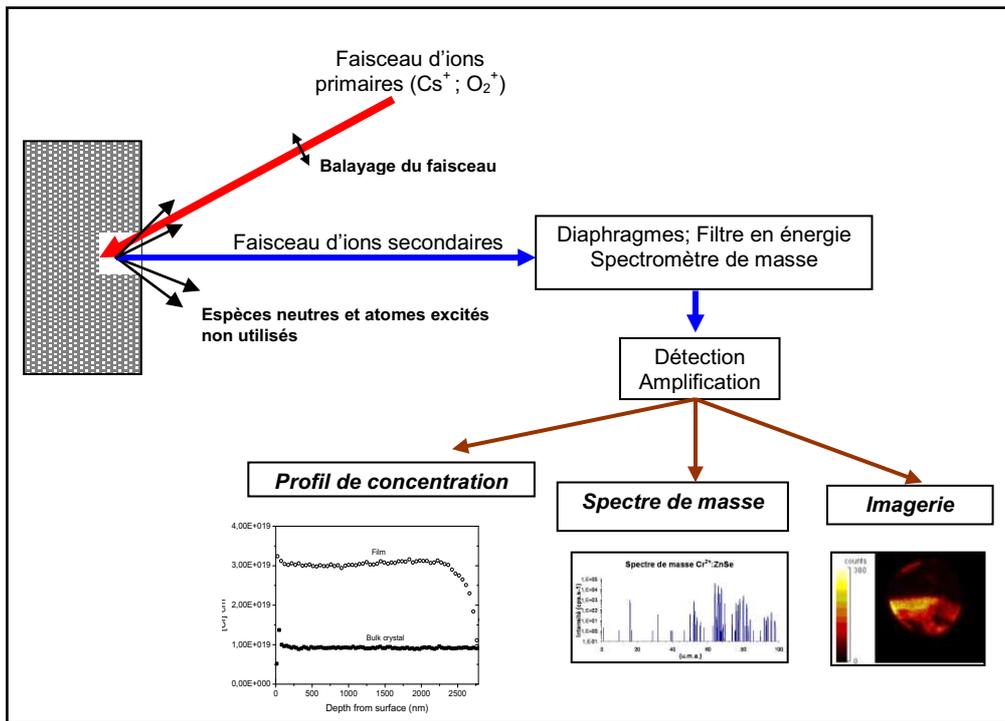


Figure II-19 : Principe de la spectroscopie de masse d'ions secondaires.

La détermination des profils de concentration dépend de la nature de l'espèce étudiée. On distingue en général les espèces minoritaires (impureté, dopant), dont la concentration est typiquement inférieure à 1 % du nombre d'atomes total, des espèces majoritaires qui constituent la matrice.

Pour une espèce **minoritaire**, on considère que le signal est proportionnel à la concentration dans le matériau. La détermination de cette concentration nécessite un échantillon étalon (référence) dont la matrice possède la même composition que la matrice de l'échantillon à analyser, et à l'intérieur duquel la concentration de l'élément recherché est connue. En mesurant les signaux de la même façon dans l'échantillon à analyser, et dans

l'échantillon étalon, on détermine la valeur d'un coefficient nommé RSF (pour Relative Sensitivity Factor) qui permet ensuite de calculer la concentration $C(Z)$ d'un élément Z dans l'échantillon à analyser grâce à la formule suivante : $C(Z) = RSF \cdot \frac{S(Z)}{S(ref)}$ avec $S(Z)$ l'intensité du signal relatif à l'élément Z et $S(ref)$ l'intensité du signal relatif à une espèce de référence composée d'atomes de la matrice.

Pour une espèce **majoritaire**, la détermination de la concentration est plus difficile en raison des effets de matrice. En effet, le taux d'ionisation des atomes est fortement dépendant de leur environnement à l'intérieur de l'échantillon. Par conséquent le signal associé à une espèce majoritaire n'est pas proportionnel à sa concentration.

La méthode ci-dessus permet d'obtenir des profils de concentration d'éléments minoritaires en fonction du temps de pulvérisation. En mesurant la profondeur du cratère à l'aide par exemple d'un profilomètre, et en supposant constante la vitesse de pulvérisation, on peut obtenir un profil de concentration en fonction de l'épaisseur.

Enfin, notons que la sensibilité de la détection et la résolution en profondeur et en masse sont très dépendantes des conditions d'analyse (nature, énergie et incidence des ions primaires..) et de l'espèce étudiée.

Les mesures de SIMS ont été effectuées au laboratoire GEMAC (Meudon-Paris) sur un instrument CAMECA Ims3/4f en utilisant un faisceau d'ions O_2^+ accélérés sous une tension de 10 kV et en mode de détection d'ions secondaires positifs. Afin d'évacuer correctement la charge électrique formée sur les échantillons analysés, ces derniers ont été métallisés (couche d'or de 30 nm environ) et bombardés constamment par un faisceau d'électrons. Afin de déterminer les profils de concentration du chrome dans nos films, un profilomètre (Dektak 8) a été utilisé pour mesurer les profondeurs des cratères, et un cristal de $Cr^{2+}:ZnSe$ (1.10^{19} at.cm⁻³) a servi de référence.

H. Transmission Optique

Un rayonnement de longueur d'onde fixée (400-2600 nm) est séparé en deux faisceaux, le premier traverse l'échantillon à étudier sous incidence normale, son intensité est alors mesurée (I_1) à l'aide d'un détecteur placé derrière le porte échantillon. Cette intensité est ensuite divisée par celle d'un second faisceau (I_2) qui « n'a rencontré aucun obstacle ». On en extrait alors le coefficient de transmission ($T=I_1 / I_2$). Cette opération est répétée pour chacune des longueurs d'onde de l'intervalle choisi par l'utilisateur. Ces mesures ont été effectuées au laboratoire sur un instrument de type PERKIN ELMER Lambda 9 UV/VIS/NIR Spectrophotometer.

La courbe de transmission optique, caractéristique des films déposés, présente des oscillations résultant des phénomènes d'interférences dues aux réflexions multiples de la lumière entre la surface du film et l'interface film/substrat (Figure II-20).

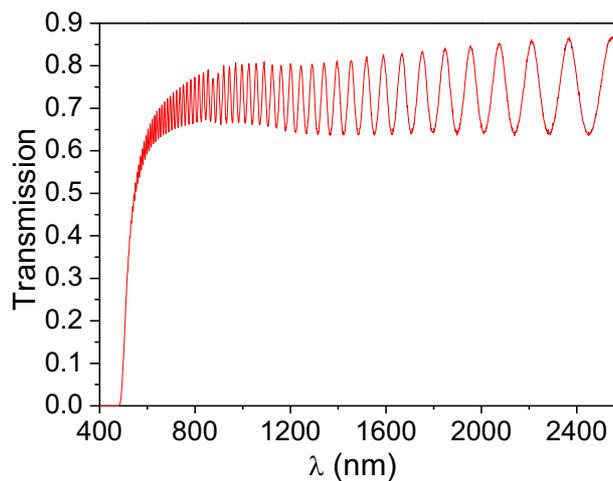


Figure II-20 : Spectre de transmission optique d'un film ($e = 7 \mu\text{m}$) de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$.

Un logiciel d'ajustement des courbes de transmission optique a également été utilisé pour déterminer l'indice, l'épaisseur et le gap des films déposés en utilisant le modèle de dispersion dit de Tauc-Lorentz (cf. Chapitre V) [14].

I. La spectroscopie de photoluminescence

Cette technique consiste à focaliser un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon, à étudier et à analyser la lumière émise.

a) Acquisition des spectres de photoluminescence

La bande d'absorption du $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ est centrée vers $1.75 \mu\text{m}$ [cf. Chapitre I, page 19], aussi pour une excitation directe des ions Cr^{2+} , il est nécessaire d'utiliser une source d'excitation émettant dans ce domaine de longueur d'onde. Toutefois, les sources laser disponibles dans ce domaine spectral sont peu nombreuses [15,16], et c'est pour cette raison que nous avons utilisé un dispositif spécifique élaboré au laboratoire. La source utilisée est un laser $\text{Tm}^{3+}:\text{KY}_3\text{F}_{10}$ [17] pompé par un laser saphir Titane (780 nm) (lui-même pompé par un laser Argon) dont l'émission est centrée vers $1.85 \mu\text{m}$, avec une puissance mesurée avant l'échantillon de l'ordre de 200 mW. Un filtre passe-haut coupant les longueurs d'onde inférieures à 850 nm a été utilisé pour s'affranchir des radiations issues des lasers Argon et Saphir-Titane de pompe.

Afin d'étudier les mécanismes d'excitation des ions Cr^{2+} dans ZnSe, un laser Argon (458, 488, 496 et 514 nm) a également été utilisé comme source d'excitation avec une énergie voisine de celle du gap, nous parlerons alors d'excitation « indirecte » des ions Cr^{2+} .

Le faisceau de pompe est ensuite envoyé sur l'échantillon. La luminescence est collectée à l'aide d'une lentille, focalisée à l'entrée d'un monochromateur, puis envoyée vers un détecteur InSb (1900-2800 nm) refroidi à l'Azote (77 K). La faible intensité du signal nécessite, en plus d'un détecteur refroidi, une amplification et un système de détection synchrone afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. Le signal de sortie du détecteur est ainsi injecté vers l'entrée de la détection synchrone (fréquence d'une centaine de Hz), dont la sortie est reliée à un ordinateur. Un interfaçage de l'expérience permet de commander le pas du déplacement du réseau du monochromateur, et d'enregistrer ainsi pas à pas les valeurs du signal de sortie. La majorité des mesures ont été effectuées à température ambiante, mais pour des mesures à basse température, nous avons pu placer nos échantillons dans un cryogénérateur. La Figure II-21 résume le montage utilisé.

La sensibilité du détecteur et l'intensité diffractée par le monochromateur dépendent de la longueur d'onde. Pour connaître l'intensité réellement émise par l'échantillon, nous avons déterminé la courbe de réponse du système à l'aide d'une lampe de tungstène, dont le profil spectral d'émission était connu (du type émission du corps noir). Tous les spectres de photoluminescence (PL) présentés dans ce manuscrit ont été corrigés de cette réponse du montage.

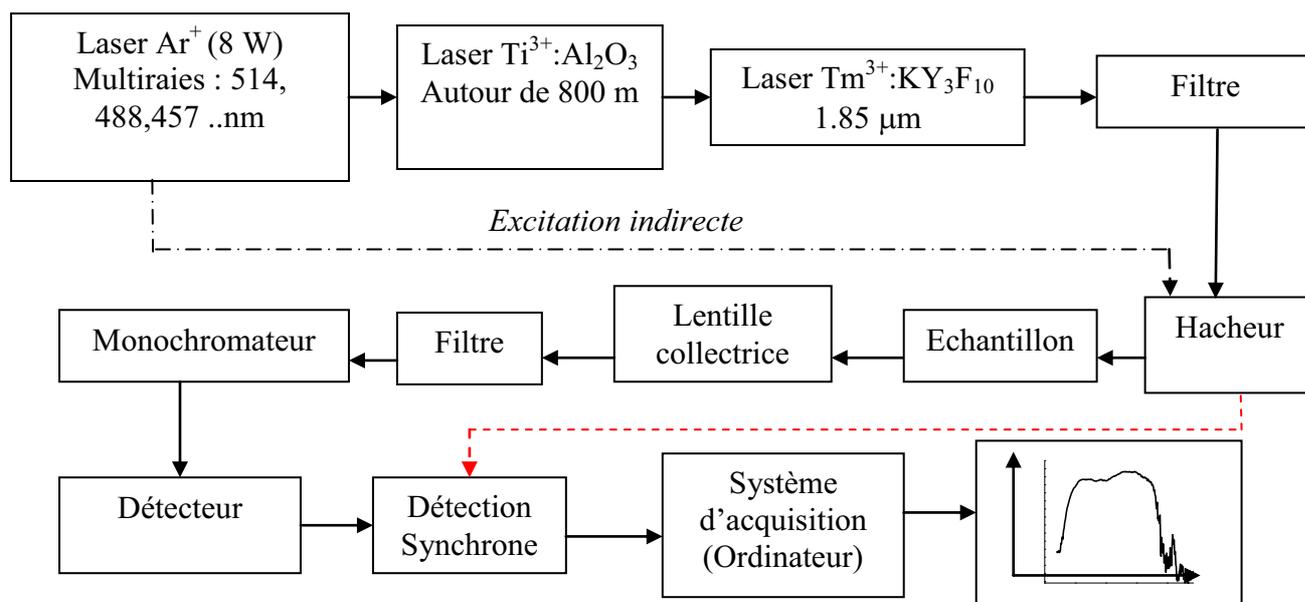


Figure II-21 : Diagramme du montage expérimental pour la photoluminescence IR par excitation directe (trait plein) et indirecte (pointillés) des ions Cr²⁺. (Les pointillés indiquent que le hacheur est connecté à la détection synchrone)

Des mesures de photoluminescence ont également été réalisées dans le domaine visible pour étudier les bandes associées aux impuretés présentes dans nos couches, ainsi que les bandes de luminescence associées aux mécanismes d'excitation indirecte des ions Cr²⁺ via le niveau Cr⁺ dans le domaine 400-800 nm (cf. Chapitre V). Le schéma du montage est semblable à celui de la Figure II-21 en utilisant toutefois un laser Argon (458 – 514 nm) pour le pompage optique. Pour la détection du signal, un photomultiplicateur de référence Hamamatsu R3896 a été utilisé.

b) Mesure de la durée de vie de fluorescence des ions Cr^{2+}

Cette grandeur caractéristique d'une transition laser correspond à la durée de vie des états électroniques excités avant de retourner à l'état fondamental. Ce type de donnée permet d'effectuer des comparaisons avec le cristal de référence.

La source excitatrice utilisée dans le montage est un Oscillateur Paramétrique Optique (GWU OPO-C355, cristal de $\beta\text{:BaB}_2\text{O}_4$). Un laser Nd:YAG (SL400) triplé en fréquence émettant à 355 nm en régime impulsif (10 Hz) avec une largeur d'impulsion de 6-8 ns sert de source primaire pour l'OPO. Ce dernier est accordé (en modifiant l'orientation du cristal de BBO) pour émettre un faisceau à la longueur d'onde optimisée de 1660 nm, correspondant au domaine d'absorption des ions Cr^{2+} dans ZnSe. Le signal de luminescence est ensuite filtré pour s'affranchir des signaux de pompe, puis envoyé vers le monochromateur (Réseau 300 traits/mm) dont la longueur d'onde de sortie a été optimisée (2050 nm environ). Puis il est dirigé sur un détecteur InGaAs (non refroidi) dont le maximum de sensibilité est compris entre 2000 et 2200 nm. Enfin, le signal électrique est amplifié puis envoyé vers un oscilloscope couplé à un ordinateur pour l'enregistrement des spectres (résolution temporelle du système de détection < 700 ns) (Figure II-22).

Un cryogénérateur a été utilisé pour effectuer les mesures de durée de vie pour des températures d'échantillons comprises entre 10 K et 293 K. Pour les mesures à des températures supérieures à l'ambiante, nous avons utilisé un dispositif en cuivre muni d'une résistance chauffante (4.7Ω), et d'une sonde de température, sur lequel nous avons collé l'échantillon pour atteindre une température maximum d'environ 400 K.

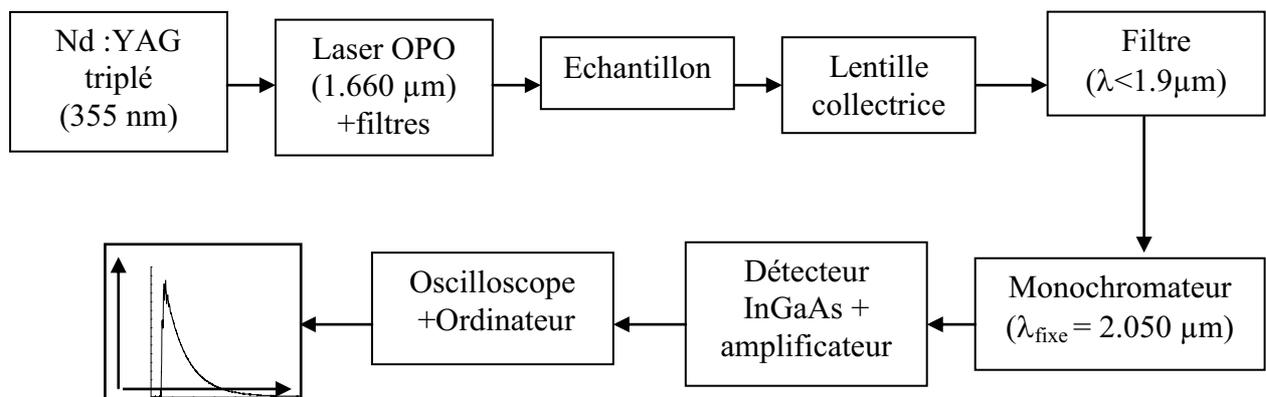


Figure II-22 : Montage expérimental pour la mesure de la durée de vie de fluorescence.

Références du chapitre II

-
- ¹ S. Swann, Phys. Technol., **19**, 67 (1988).
 - ² Thèse S.Kerdiles, LERMAT, Caen (2000).
 - ³ R.W.B. Pearse, A.S. Gaydon, "The identification of molecular spectra", 4th edition, Chapman and Hall, London (1984).
 - ⁴ [NIST](#) : National Institute of Standards and Technology; Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data
 - ⁵ B. K. Rai, R. S. Katiyar, K. T. Chan, A. Burger, J. Appl. Phys. **83** (**11**), 6011 (1998).
 - ⁶ C.X. Shan, Z. Liu, X.T. Zhang, C.C. Wong, S.K. Hark, Nanotechnology **17**, 5561 (2006).
 - ⁷ A. Gibaud, in: J. Daillant, A. Gibaud (Eds.), X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications, Springer, Berlin, (1999).
 - ⁸ L. Nénot, P. Croce, Revue de Physique Appliquée, **15**, 761 (1980).
 - ⁹ G. Vignaud, A. Gibaud, logiciel REFLEX (2000).
 - ¹⁰ L. Alexander, H. P. Klug, J. Appl. Phys. **21**, 137 (1950).
 - ¹¹ Source de l'image : [Wikipedia](#).
 - ¹² Site Internet traitant de la technique RBS : <http://lyoinfo.in2p3.fr/ace/techniques/rbs.html>
 - ¹³ L.R. Doolittle, Nucl. Inst. Meth. **B9**, 344 (1985).
 - ¹⁴ Logiciel commercial "SCOUT", société W.Theiss (www.mtheiss.com).
 - ¹⁵ A. Sennaroglu, U. Demirbas, N. Vermeulen, H. Ottevaere, H. Thienpont, Opt. Commun. **268**, 151 (2006).
 - ¹⁶ I.T. Sorokina, Opt. Materials **26**, 395 (2004).
 - ¹⁷ A. Braud, P.Y. Tigréat, J.L. Doualan, R. Moncorgé, Appl. Phys. B: Lasers Opt. **72**, 909 (2001).

III. Optimisation des paramètres de dépôt et propriétés structurales et microstructurales des couches composites ZnSe / SiO₂

III. Optimisation des paramètres de dépôt et propriétés structurales et microstructurales des couches composites ZnSe / SiO₂	66
1. Introduction	67
2. Détermination des paramètres de dépôt optimums : corrélations entre la composition du plasma et celle des films obtenus avec un rapport surfacique ZnSe/SiO₂ de 30 %	69
A. Etude simultanée de l'effet de T _d et P _{RF} pour P _{Ar} = 0.5 Pa et d = 10 cm.	69
B. Effet de la Pression d'Argon	74
C. Effet de la distance inter-électrodes	76
3. Composition et propriétés des films déposés avec un taux de recouvrement ZnSe/SiO₂ de 30 % à P_{Ar} = 2 Pa et d = 7 cm pour différentes valeurs de P_{RF} et de T_d	78
A. Composition et homogénéité des films	78
a) Spectroscopie de Rétrodiffusion Rutherford (RBS)	78
b) Réflectivité X et AFM	80
B. Propriétés structurales et microstructurales des films	83
a) Spectroscopie Raman	83
b) Diffraction X et Microscopie Electronique en Transmission	85
4. Reproductibilité des dépôts pour un rapport surfacique ZnSe/SiO₂ de 30 %	92
5. Effet de l'augmentation du rapport surfacique ZnSe/SiO₂ jusqu'à 80 % sur les propriétés des films déposés à P_{Ar} = 2 Pa et d = 7 cm	94
6. Conclusion	98

1. Introduction

Dans la littérature, l'élaboration de couches minces de ZnSe a déjà été réalisée grâce à de nombreuses techniques telles que l'épitaxie par jets moléculaires (MBE) [1], la pulvérisation magnétron radiofréquence [2,3], l'ablation laser (PLD) [4], le dépôt en phase vapeur (PVD [5,6], MOCVD [7]), l'évaporation sous vide [8], la méthode sol-gel [9,10] ou encore l'électrodéposition [11]. Dans le cadre de l'élaboration de ces films, deux « filières » sont présentes avec :

(1) les couches minces contenant uniquement du ZnSe pour des applications telles que les cellules photovoltaïques ou encore les diodes électroluminescentes émettant dans le bleu (cf. chapitre I).

(2) les films contenant des nanograins de ZnSe dans une matrice isolante [2,3].

En effet de nombreuses études sur les matériaux nanocristallisés « enrobés » dans une matrice diélectrique ont indiqué que l'isolement des nanograins par un matériau diélectrique offre un meilleur confinement quantique [12,13]. Comme nous l'avons précisé dans le chapitre I, lorsqu'un ion de transition est incorporé dans une telle structure confinée, son efficacité radiative d'émission augmente significativement grâce à ce confinement quantique.

Notamment, citons les études réalisées par Hayashi et al. par co-pulvérisation d'une cible de SiO₂ recouverte de chips de ZnSe (rapport surfacique ZnSe/SiO₂ entre 9 et 32 %) sous une pression d'Argon de 0.5 Pa qui ont montré qu'il était possible d'obtenir des films composites ZnSe / SiO₂ contenant des nanograins de ZnSe dont la taille est comprise entre 0.4 et 4 nm suivant les valeurs de puissance radiofréquence et la température de substrat utilisées [14].

C'est pourquoi, afin de bénéficier de l'effet d'un éventuel confinement quantique, avant de doper nos films avec des ions Cr²⁺, nous avons cherché à déterminer les conditions optimales de dépôt de films minces composites de ZnSe/SiO₂ et contenant une grande proportion de nanograins de ZnSe stoechiométriques. Pour cela, nous avons utilisé la technique de pulvérisation magnétron radiofréquence, technique de dépôt facilement transposable à un niveau industriel et présentant de nombreux avantages par rapport aux méthodes citées précédemment : la croissance des films peut s'effectuer à température ambiante avec des vitesses de dépôt élevées, les films obtenus présentent une bonne adhérence sur les substrats et surtout, la composition des films peut être ajustée très simplement en modifiant les paramètres de dépôt.

Pour élaborer nos films, nous avons eu recours à la co-pulvérisation d'une cible de SiO₂ recouverte de morceaux de ZnSe avec différents rapports surfaciques ZnSe/SiO₂ compris entre 30 % et 80 %, et qui est beaucoup moins onéreuse qu'une cible de ZnSe massive (cf. chapitre II). Les dépôts ont été effectués sur trois types de substrats de [100]-GaAs, [100]-Si monocristallins et sur verre (a-SiO₂) simultanément. En effet, les films de ZnSe sont en général déposés sur substrat de GaAs car son paramètre de maille (cubique) est très proche de celui du ZnSe (5.6688 Å pour ZnSe contre 5.6533 Å pour GaAs à température ambiante, soit un désaccord de maille de 0.27%). Le Silicium, peu coûteux, est parfois utilisé pour des raisons de compatibilité avec les technologies actuelles. Toutefois, le désaccord de paramètre de maille élevé (4.4%) avec le ZnSe induit des défauts lors de la croissance du film tels que des dislocations ou des fautes d'empilement [15]. De nombreuses techniques ont été mise en place pour réduire ces défauts comme le dépôt d'une couche d'InSe [16] ou de ZnO [7] à l'interface Si/ZnSe, ou encore le traitement du substrat avec du N₂ [17]. Enfin, pour les mesures de transmission optique un substrat transparent dans le domaine visible-moyen IR tel que a-SiO₂ s'est avéré nécessaire. De plus, pour les affinements des spectres de réflectivité, l'écart entre les vecteurs de diffusion critiques (q_c) du verre (0.0294 Å⁻¹) et du Si (q_c Si = 0.0316 Å⁻¹) avec celui du ZnSe (0.0445 Å⁻¹) a permis une distinction claire entre la contribution du substrat et de la couche.

Afin d'établir les corrélations existant entre la composition, l'homogénéité, les propriétés structurales et microstructurales des films déposés et la composition du plasma, nous avons étudié l'influence des différents paramètres de dépôt suivants :

- Distance inter-électrode : $d = 10$ et 7 cm.
- Pression d'Argon dans l'enceinte $P_{Ar} = 0.5$ Pa puis 2 Pa.
- Puissance radiofréquence P_{RF} comprise entre 50 et 150 W.
- Température de dépôt T_d comprise entre 20 °C (T_a) et 385 °C.
- Durée des dépôts : 2 heures.

L'influence de ces différents paramètres sur la composition du plasma a été étudiée par spectroscopie d'émission optique (SEO) et les échantillons obtenus ont été caractérisés à l'aide de nombreuses techniques expérimentales telles que les analyses EDX et RBS, la profilométrie et la réflectivité des rayons X pour l'épaisseur et la composition des couches, et enfin la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X, et la MET pour leur caractérisation structurale et microstructurale.

L'analyse du plasma a été effectuée en considérant plusieurs bandes d'émission atomiques et moléculaires caractéristiques, sélectionnées sur la base des deux critères suivants : une intensité aussi importante que possible et pas de recouvrement avec d'autres bandes en particulier celles intenses de l'Argon (Tableau III-1). Les longueurs d'ondes utilisées et figurant dans le Tableau III-1 sont celles des photons émis lors de la transition entre l'état ionisé (première ionisation) et l'état « fondamental » (ex : $\text{Se}^+ \rightarrow \text{Se} + \text{photon} [\lambda = 199 \text{ nm}]$) et sont issues de la référence [18].

Espèces	Se		Zn		Se + Zn	SiO ₂	O		Si	
λ (nm)	199	893	209	621	206	447	777	822	505	702

Tableau III-1: Bandes d'émission atomiques et moléculaires (1^{ère} ionisation) qui ont été choisies pour les études de SEO.

Pour les films peu épais déposés à $P_{RF} = 50 \text{ W}$, la mesure de l'épaisseur des couches a été effectuée par affinement des spectres de réflectivité. Lorsque l'épaisseur du film est supérieure à 300 nm environ, étant donné qu'on atteint les limites de la technique de réflectivité X, l'épaisseur a été déterminée par profilométrie avec une précision de 10 nm. Cette valeur sera utilisée et sera un paramètre fixe dans l'affinement des spectres de réflectivité X correspondants.

2. Détermination des paramètres de dépôt optimums : corrélations entre la composition du plasma et celle des films obtenus avec un rapport surfacique ZnSe/SiO₂ de 30 %

A. Etude simultanée de l'effet de T_d et P_{RF} pour $P_{Ar} = 0.5 \text{ Pa}$ et $d = 10 \text{ cm}$.

Dans l'objectif d'optimiser la température des substrats T_d pour chaque valeur de P_{RF} , les corrélations entre les caractéristiques du plasma et la composition des films a été étudiée pour des films déposés pour un rapport surfacique ZnSe/SiO₂, $r_{\text{ZnSe/SiO}_2}$ de 30 %, $P_{Ar} = 0.5 \text{ Pa}$ et $d = 10 \text{ cm}$ avec une température T_d et une puissance radiofréquence variant respectivement dans les intervalles T_d -385 °C et 50-150 W.

La composition des films déposés déduite des analyses EDX et les intensités mesurées des espèces Zn et Se du plasma sont présentées dans le Tableau III-2.

P_{RF}	T_d (°C)	substrat	EDX						Pics SEO (U.A.)			
			% Zn	% Se	% O	% Si	O/Si	Se/Zn	Se	Zn	O	Si
50 W	T_a	Si	0.77	-	17.99	81.25	-	-	-	-	-	-
		GaAs	4	-	15.63	80.47	0.19	-	-	-	-	-
	115	Si	0.49	-	16.9	82.61	-	-	261	60	673	249
		GaAs	3.8	-	14.25	81.95	0.17	-	-	-	-	-
	215	GaAs	1.89	-	16.51	81.6	0.20	-	285	83	627	139
	315	GaAs	1.85	-	15.02	83.13	0.18	-	309	97	694	181
385	GaAs	1.64	-	17.55	80.81	0.22	-	359	72	715	157	
100 W	T_a	Si	21.32	9.92	49.23	19.525	-	0.47	-	-	-	-
		GaAs	27.94	12.63	59.42	11.59	0.20	0.45	-	-	-	-
	115	GaAs	24.42	16.58	44.03	14.96	0.34	0.68	338	118	700	106
	215	GaAs	12.73	9.27	63.88	14.11	0.22	0.73	386	126	814	147
	315	GaAs	6.36	11.82	66.77	15.05	0.23	1.86	436	174	862	209
	385	GaAs	3.57	1.91	76.03	18.49	0.24	0.54	430	171	822	244
150 W	T_a	Si	26.16	20.81	30.72	22.31	-	0.79	-	-	-	-
		GaAs	25.18	24.72	34.5	15.2	0.44	0.98	-	-	-	-
	115	Si	24.3	24.64	34.79	16.28	-	1.01	275	83	579	87
		GaAs	32.45	24.64	31.4	10.7	0.34	0.76	-	-	-	-
	215	Si	18.83	21.18	39.95	20.05	-	1.12	276	96	588	116
		GaAs	19.73	22.11	39.27	18.88	0.48	1.12	-	-	-	-
315	Si	8	7.62	47.88	36.54	-	0.95	286	87	508	83	
	GaAs	7.66	9.01	58.75	24.57	0.41	1.17	-	-	-	-	
385	Si	2.19	0.31	43.72	53.79	-	0.14	336	97	762	171	
	GaAs	3.88	1.62	71.8	22.7	0.32	0.41	-	-	-	-	

Tableau III-2 : Evolution de la composition (EDX) des films déposés sur substrat d'AsGa et de Si à $P_{Ar} = 0.5$ Pa et $d = 10$ cm pour différentes valeurs de T_d et P_{RF} et des pics d'émission optique correspondant aux espèces Zn, Se O et Si. L'erreur sur les pourcentages de composition est de 0.06 %.

L'évolution de la vitesse de dépôt v_d , déterminée à partir des valeurs d'épaisseurs déduites des affinements de réflectivité X ($e < 300$ nm environ) ou des mesures de profilométrie, en fonction de la température de dépôt est présentée sur la Figure III-1.

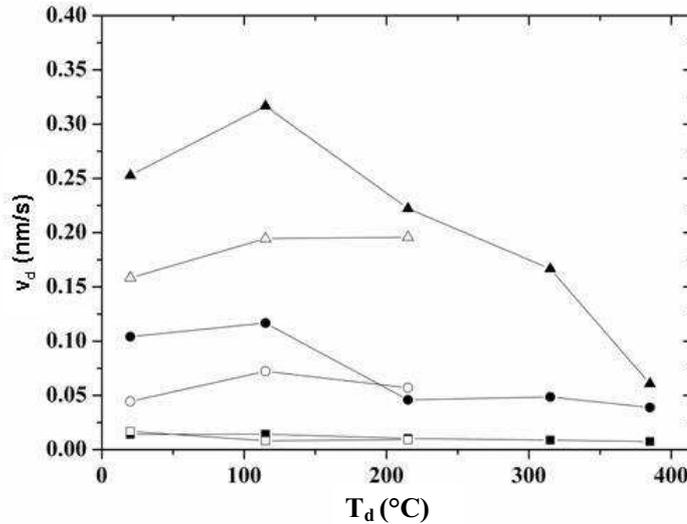


Figure III-1: Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de T_d pour les films déposés à $d = 10$ cm, $P_{Ar} = 0.5$ Pa (symboles pleins) et 2 Pa (symboles ouverts) à différentes $P_{RF} = 50$ W (carrés), 100 W (cercles) et 150 W (triangles). Les barres d'erreurs sont inférieures à la taille des symboles ($\frac{\Delta v_d}{v_d} = 0.1$ % et 0.01 % respectivement pour $P_{RF} = 50$ W et $P_{RF} > 50$ W).

Quelle que soit P_{RF} , la vitesse de dépôt v_d est maximale pour $T_d = 115$ °C, et on constate que l'augmentation de la température entre T_a et 385 °C provoque une diminution importante de v_d , d'un facteur 2 pour $P_{RF} = 50$ W et d'un facteur 2.7 et 4 respectivement pour $P_{RF} = 100$ W et 150 W.

Pour $P_{RF} = 50$ W (Tableau III-2), les espèces O et Se dans le plasma sont maximales pour $T_d = 385$ °C alors que le Si et le Zn le sont respectivement à T_a et 315 °C. Quelle que soit T_d , les analyses EDX correspondantes révèlent que la quantité de Zn incorporée dans les films est faible (4% au maximum) et que celle de Se est nulle, et enfin que les films sont composés d'environ 80 % de Si. L'augmentation de T_d a donc tendance à réduire considérablement la quantité de Zn dans les films.

Les espèces Zn, Si et Se dans le plasma sont maximales à $T_d = 385$ et 315 °C pour $P_{RF} = 100$ et 150 W respectivement, alors que l'espèce O l'est pour 315 et 215 °C respectivement. Pour $P_{RF} > 50$ W, les analyses EDX révèlent aussi une incorporation plus importante des espèces Se et Zn dans les films, et lorsque P_{RF} augmente de 100 à 150 W, la quantité de Se dans les films augmente d'un facteur 2 pour $T_d = T_a$. Quelle que soit $P_{RF} > 50$ W, les analyses EDX révèlent que l'augmentation de T_d provoque une diminution importante des espèces Zn et Se dans les films, alors que les quantités de Si et O augmentent. La déficience en Se pour

des températures supérieures à 250 °C a également été observée pour des films de ZnSe déposés par évaporation [19]. De plus, les films pour lesquels le rapport Se/Zn est maximum avec $T_d = 315$ °C, à savoir 1.86 pour $P_{RF} = 100$ W et 1.17 pour $P_{RF} = 150$ W, présentent des pourcentages de Zn et Se relativement faibles (environ 7 et 11 % respectivement).

L'affinement des spectres de réflectivité X de ces films a permis de déterminer les valeurs de vecteur d'onde critique q_c (lié à la densité électronique par la relation $\rho_e = 711 q_c^2$ pour la longueur d'onde utilisée) et qui sont présentées dans le Tableau III-3. Avec l'augmentation de T_d , les valeurs affinées des q_c des films tendent vers celle du SiO₂ quasi pur ($q_c \text{ SiO}_2 = 0.0294 \text{ \AA}^{-1}$). Il semble donc, en accord avec les analyses EDX, que l'augmentation de température favorise la formation de SiO₂ dans nos films, et ce au détriment du ZnSe.

$q_c (\text{\AA}^{-1})$		$P_{Ar} = 0.5 \text{ Pa et } d = 10 \text{ cm}$				
		T_a	115	215	315	385
$P_{RF} \text{ (W)}$	50	0.0349 (2)	0.0338 (5)	0.0325 (2)	0.0322 (1)	0.0326 (5)
	100	0.0394 (1)	0.038 (1)	0.0378 (4)	0.0373 (2)	0.030 (1)
	150	0.0398 (2)	-	0.0375 (1)	-	0.0324 (2)

Tableau III-3 : Evolution du vecteur de diffusion critique q_c déduite des affinements de réflectivité en fonction de P_{RF} et T_d pour les films déposés à $P_{Ar} = 0.5 \text{ Pa}$ et $d = 10 \text{ cm}$ sur substrat de a-SiO₂. Les nombres entre parenthèses correspondent à l'erreur sur le dernier digit.

En général, les films de semi-conducteurs déposés par les techniques de pulvérisation à basse température de substrat T_d sont caractérisés par de grandes densités de défauts structuraux en comparaison avec les films déposés à plus haute température et qui présentent une structure proche de celle du matériau massif constituant la cible. Cependant, l'augmentation de T_d peut aussi provoquer une déficience d'espèces volatiles dans le film. Les principaux mécanismes responsables de l'adsorption et de la croissance des films sont représentés sur la Figure III-2 et peuvent être résumés de la manière suivante :

- Les espèces du plasma transfèrent de l'énergie cinétique au réseau du substrat et deviennent des adatoms faiblement liés.
- Ces adatoms diffusent sur la surface en échangeant de l'énergie avec le réseau du substrat et avec d'autres espèces adsorbées jusqu'à ce qu'ils soient désorbés par évaporation, éjectés par rétro-pulvérisation (c'est-à-dire éjecté par les atomes arrachés de la cible qui viennent se déposer sur les substrats, on parle parfois de phénomène de gravure), ou encore piégés sur des sites de basses énergies.
- S'ils sont piégés sur des sites de basses énergies, des îlots vont ensuite se développer et se rejoindre pour former une couche continue (coalescence), et la couche mince commence alors à croître.

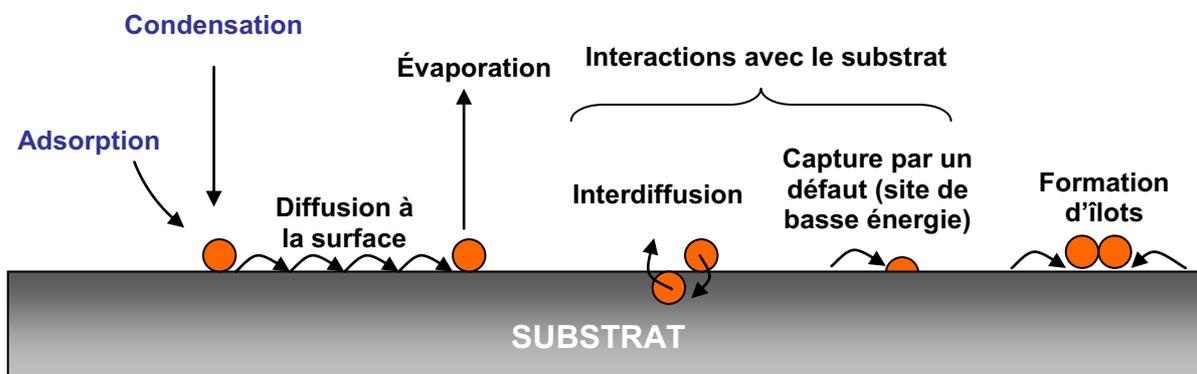


Figure III-2 : Schéma des différents processus intervenant dans la croissance des films.

Les espèces Se et Zn s'évaporent à des températures de 170 et 250 °C respectivement pour une pression de 0.1 Pa [20]. Bien que quelle que soit P_{RF} ces espèces soient maximales dans le plasma pour $T_d \geq 315$ °C, les films résultants présentent une faible proportion de Zn et de Se (Tableau III-2), et il apparaît que l'espèce la plus sensible à la température est le Se. Il semblerait donc que dans notre cas pour $T_d > 115$ °C et quelle que soit P_{RF} , la désorption par évaporation du Zn et du Se est trop rapide pour que ces espèces puissent atteindre des sites de basses énergies pour y être piégées; ce qui se traduit de plus par une diminution de la vitesse de dépôt v_d . Un comportement similaire a été observé pour des films de ZnSe déposés par épitaxie par jets moléculaires (MBE) sur substrat d'AsGa à des températures de 350 à 400 °C [21,22]. La température optimale de dépôt pour les couches déposées par MBE est de 260 °C alors qu'elle a été estimée à 300 °C pour des dépôts par ablation laser [23].

Pour $T_d < 215$ °C, l'augmentation de la P_{RF} à 100 W puis 150 W provoque une augmentation de v_d d'un facteur 8 et 20 respectivement (Figure III-1) avec une plus grande quantité de Zn et Se incorporée dans les films (Tableau III-2). Les analyses EDX révèlent

aussi que pour $T_d \leq 215$ °C les films sont constitués d'un pourcentage maximum de Zn et de Se avec un rapport Se/Zn proche de 1. Les valeurs de q_c correspondantes, supérieures à celles obtenues pour $P_{RF} = 50$ W, sont comprises entre celle du ZnSe pur ($q_c \text{ ZnSe} = 0.0445 \text{ \AA}^{-1}$) et celle du SiO_2 ($q_c \text{ SiO}_2 = 0.0294 \text{ \AA}^{-1}$) (Tableau III-3). Enfin, comme dans le cas des dépôts à $P_{RF} = 50$ W, l'augmentation de T_d provoque une diminution des valeurs de q_c , qui se rapprochent de la valeur de celle du SiO_2 pur (Tableau III-3).

L'augmentation de P_{RF} provoquant une ionisation plus importante du gaz de pulvérisation (l'Argon), le nombre d'espèces éjectées de la cible avec des énergies plus élevées est alors plus important, ce qui favorise la migration des adatoms vers les sites de basses énergies, en limitant ainsi la désorption du Zn et du Se observée pour $P_{RF} = 50$ W. Pour $T_d > 215$ °C, cet effet est atténué car la désorption par évaporation de ces espèces devient plus efficace, ce qui se traduit par des valeurs de v_d plus faibles, des quantités de Zn et Se également plus faibles et une incorporation du Si et O qui est favorisée.

D'après ces résultats, afin de déterminer la pression d'Argon P_{Ar} et la distance d optimales pour le dépôt des films composites ZnSe/ SiO_2 , nous avons décidé de nous limiter à des températures de dépôt $T_d \leq 215$ °C.

B. Effet de la Pression d'Argon

Pour $d = 10$ cm et pour P_{Ar} multipliée par 4 (2 Pa), v_d diminue significativement (divisée par 1.7 au maximum) sauf pour $P_{RF} = 50$ W à $T_d = T_a$, et pour $P_{RF} = 100$ W à $T_d = 215$ °C (Figure III-1). En effet, l'augmentation de P_{Ar} réduit le libre parcours moyen des espèces pulvérisées dans le plasma, car leur probabilité d'entrer en collision avec d'autres espèces augmente. La perte partielle d'énergie des espèces résultante, en réduisant leur possibilité d'atteindre la surface du substrat, provoque donc une diminution de v_d pour $P_{Ar} = 2$ Pa. Toutefois les analyses EDX (Tableau III-4) et les valeurs de q_c (Tableau III-5 à comparer avec le Tableau III-3) révèlent qu'en augmentant P_{Ar} , il y a plus de ZnSe incorporé dans les films.

La vitesse de dépôt d'un film de SiO_2 par pulvérisation magnétron RF d'une cible de SiO_2 sous plasma 100 % Argon ($P_{Ar} = 2$ Pa) est environ 10 fois plus faible que celle d'un film de ZnSe déposé dans les mêmes conditions [24]. Le taux de pulvérisation du ZnSe est donc beaucoup plus élevé que celui du SiO_2 . Lorsque la pression d'Argon augmente, il y a donc plus d'espèces Zn et Se que de Si ou O dans le plasma et par conséquent la quantité de ZnSe

incorporée dans les films est plus importante. L'augmentation de la pression d'Argon favorise donc l'incorporation du ZnSe au détriment du SiO₂ tout en réduisant la vitesse de dépôt.

Dans le plasma, les espèces Zn et Se sont maximales pour T_d = 215 °C avec P_{RF} = 50 W et 100 W, et pour T_d = 115 °C avec P_{RF} = 150 W (Tableau III-4) alors que dans les films, la quantité de Zn est maximale à T_a pour P_{RF} = 50 W, et à 115 °C pour P_{RF} = 100 W et reste presque constante avec T_d pour P_{RF} = 150 W. Concernant le Se, il est maximum pour T_d = T_a à P_{RF} = 50 W et pour T_d = 115 °C à P_{RF} = 100 et 150 W. Le Se est donc toujours l'espèce la plus sensible à la température, particulièrement pour des valeurs de P_{RF} faibles. Pour P_{RF} = 150 W, comme les espèces Se sont plus énergétiques dans le plasma, leur désorption par évaporation apparaît nettement réduite.

P _{RF}	T _d (°C)	substrat	EDX						Pics SEO (U.A.)	
			% Zn	% Se	% O	% Si	Si/O	Se/Zn	Se	Zn
50 W	Ta	Si	1.16	0.66	15.67	82.61	-	0.57	269	97
		GaAs	5.48	10.53	76.04	7.83	0.10	1.92		
	115	Si	0.49	-	12.42	87.09	-	-	443	174
		GaAs	4.76	-	81.1	14.14	0.17	-		
	215	GaAs	4.5	-	80.23	15.23	0.19	-	472	172
100 W	Ta	Si	15.48	10.67	33.98	39.88	-	0.69	211	76
		GaAs	22.11	20.17	50.64	7.08	0.14	0.91		
	115	Si	23.56	16.92	25.39	34.13	-	0.72	237	79
		GaAs	30.61	27.79	34.56	7.03	0.20	0.91		
	215	Si	0.65	-	27.38	71.97	-	-	303	103
		GaAs	29.94	18.54	43.92	7.59	0.17	0.62		
150 W	Ta	Si	41.21	29.57	24.6	4.63	0.19	0.72	406	148
		GaAs	40.85	30.18	24.28	4.7	0.19	0.74		
	115	Si	40.7	30.46	24.46	4.43	0.18	0.75	425	196
		GaAs	41.95	30.62	22.76	4.66	0.20	0.73		
	215	Si	40.9	20.99	32.07	6.05	0.19	0.51	343	129
		GaAs	43.32	22.67	28.82	5.2	0.18	0.52		

Tableau III-4: Evolution des pics d'émission optique correspondant aux espèces Zn, Se O et Si, et de la composition (EDX) des films déposés sur substrat de GaAs et de Si à P_{Ar} = 2 Pa pour d = 10 cm pour différentes valeurs de T_d et P_{RF}. L'erreur sur les pourcentages de composition est de 0.06 %.

$q_c (\text{\AA}^{-1})$	$P_{Ar} = 2 \text{ Pa et } d = 10 \text{ cm}$			
	T_d	115	215	
$P_{RF} (\text{W})$	50	0.0372 (3)	0.0358 (2)	-
	100	0.0405 (3)	0.0407 (2)	0.0426 (1)
	150	-	-	0.0424 (1)

Tableau III-5 : Evolution du vecteur de diffusion critique q_c déduite des affinements de réflectivité en fonction de P_{RF} et T_d pour les films déposés à $P_{Ar} = 2 \text{ Pa}$ et $d = 10 \text{ cm}$ sur substrat de $\alpha\text{-SiO}_2$. Les nombres entre parenthèses correspondent à l'erreur sur le dernier digit.

C. Effet de la distance inter-électrodes

Pour la même P_{Ar} (2 Pa), mais pour une distance substrat-cible de $d = 7 \text{ cm}$, et quelle que soit P_{RF} , v_d augmente respectivement d'un facteur 2 pour $P_{RF} = 50 \text{ W}$ et d'un facteur 3 pour $P_{RF} = 100$ et 150 W (Figure III-3) par rapport à $d = 10 \text{ cm}$. Ces vitesses de dépôt élevées ($v_d = 0.628 \text{ nm.s}^{-1}$ au maximum) sont supérieures à celle obtenues par ablation laser (0.172 nm.s^{-1}) [4] ou par sublimation (0.033 nm.s^{-1}) [25].

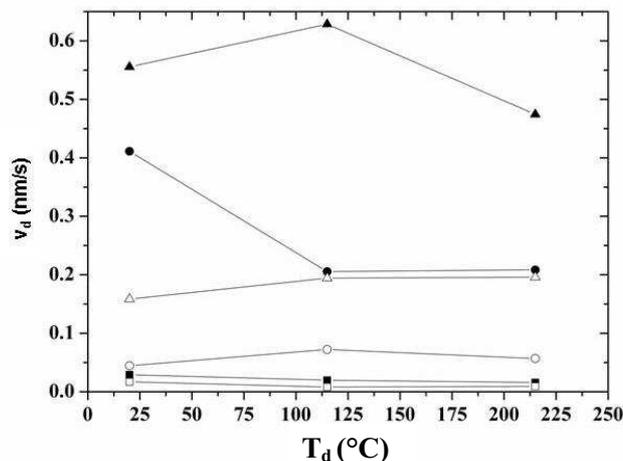


Figure III-3 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température pour les films déposés à $P_{Ar} = 2 \text{ Pa}$ et $d = 10 \text{ cm}$ (symboles ouverts) et 7 cm (symboles fermés) à différentes $P_{RF} = 50 \text{ W}$ (carrés), 100 W (cercles) et 150 W (triangles). Les barres d'erreurs sont inférieures à la taille des symboles ($\frac{\Delta v_d}{v_d} = 0.1 \%$ et 0.01% respectivement pour $P_{RF} = 50 \text{ W}$ et $P_{RF} > 50 \text{ W}$).

Cette vitesse de dépôt élevée est caractéristique de la technique de pulvérisation utilisée. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre II, l'utilisation d'une cathode magnétron permet d'augmenter de manière significative l'ionisation du gaz de pulvérisation et donc la vitesse de dépôt puisque les particules pulvérisées ont des énergies cinétiques bien supérieures à celles obtenues par d'autres techniques, et ont donc une probabilité plus élevée de se déposer sur le substrat.

Les analyses de réflectivité (Tableau III-8 page 81, à comparer avec le Tableau III-5) et de EDX (Tableau III-6) révèlent que pour cette distance il y a plus de Zn et Se incorporés dans les films. En effet, une distance inter-électrodes plus faible diminue la probabilité de collision des espèces dans le plasma, favorisant ainsi leur dépôt sur les substrats. Dans le plasma (Tableau III-6), quelle que soit P_{RF} , les espèces Zn et Se sont maximales à T_a , et la quantité de Se dans les films correspondants est également maximale pour cette température. La quantité de Zn déduite des analyses EDX est également maximum à T_a pour $P_{RF} = 50$ W alors qu'elle reste presque constante avec T_d (environ 43 %) à $P_{RF} = 100$ et 150 W.

P_{RF}	T_d (°C)	substrat	EDX						Pics SEO (U.A.)	
			% Zn	% Se	% O	% Si	Si/O	Se/Zn	Se	Zn
50 W	T_a	Si	1.93	0.54	24.1	73.43	-	0.28	341	113
		GaAs	7.69	7.29	74.84	10.18	0.14	0.95		
	115	Si	1.62	0.05	25.18	73.15	-	0.03	321	101
GaAs	6.51	2.29	81.28	9.92	0.12	0.35				
100 W	T_a	Si	44.77	36.38	16.7	2.15	0.13	0.81	342	109
		GaAs	45	36.12	16.67	2.23	0.13	0.80		
	115	Si	43.78	30.34	23.08	2.8	0.12	0.69	360	111
GaAs	43.51	31.45	22.53	2.5	0.11	0.72				
150 W	T_a	Si	42.5	37	16.25	4.25	0.26	0.87	406	164
		GaAs	42.06	36.59	17.32	4.03	0.23	0.87		
	115	Si	40.8	37.1	17.72	4.38	0.25	0.91	320	133
GaAs	41.65	37.21	16.85	4.30	0.26	0.89				
150 W	T_a	Si	41.83	34.98	18.57	4.62	0.25	0.84	276	116
		GaAs	43.27	35.81	17.49	4.42	0.25	0.83		
	215	Si	41.83	34.98	18.57	4.62	0.25	0.84	276	116
GaAs	43.27	35.81	17.49	4.42	0.25	0.83				

Tableau III-6: Evolution des pics d'émission optique correspondant aux espèces Zn, Se O et Si, et de la composition (EDX) des films déposés sur substrat de GaAs et de Si à $P_{Ar} = 2$ Pa pour $d = 7$ cm pour différentes valeurs de T_d et P_{RF} . L'erreur sur les pourcentages de composition est de 0.06 %.

Il apparaît donc que les paramètres de dépôts optimums qui permettent d'obtenir les plus grandes quantités de Se et de Zn, un rapport Se/Zn le plus proche de 1 et les plus grandes valeurs de q_c dans les films correspondants sont $P_{Ar} = 2 \text{ Pa}$ et $d = 7 \text{ cm}$.

L'étude des propriétés structurales et microstructurales des films résultants va permettre de déterminer ci-après les températures T_d et les P_{RF} optimales afin obtenir des couches homogènes contenant une proportion maximale de ZnSe stoechiométrique.

3. Composition et propriétés des films déposés avec un taux de recouvrement ZnSe/SiO₂ de 30 % à $P_{Ar} = 2 \text{ Pa}$ et $d = 7 \text{ cm}$ pour différentes valeurs de P_{RF} et de T_d

A. Composition et homogénéité des films

Les techniques de RBS, réflectivité X et AFM ont été utilisées en parallèle pour caractériser la composition et l'homogénéité des films déposés pour $P_{Ar} = 2 \text{ Pa}$, $d = 7 \text{ cm}$, un rapport surfacique ZnSe/SiO₂ de 30 % et pour différentes valeurs de P_{RF} et T_d .

a) Spectroscopie de Rétrodiffusion Rutherford (RBS)

L'ajustement des spectres de RBS des films déposés dans les conditions optimales décrites précédemment a été effectué à l'aide du logiciel RUMP et les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III-7. Sur les spectres de RBS, lorsque l'épaisseur des films est supérieure à environ 1 μm , les marches correspondant aux espèces Zn et Se deviennent très larges et occultent les signaux caractéristiques des espèces O et Si. Par conséquent, les quantités de O et Si n'ont pas pu être déterminées pour les films déposés à $P_{RF} = 100$ et 150 W. Pour $P_{RF} \geq 100 \text{ W}$ les films présentent une composition homogène en épaisseur alors que pour $P_{RF} = 50 \text{ W}$ deux couches de composition différentes ont été nécessaires pour l'affinement des spectres de RBS (Tableau III-7). En effet, pour le film déposé à $P_{RF} = 50 \text{ W}$ et T_a sur substrat de Si (Figure III-4), une couche à la surface du film d'environ 25 nm est évidente et présente un excès de Zn et un rapport Se/Zn quatre fois plus faible que la couche la plus épaisse (170 nm) à l'interface du substrat. Du ZnSe quasi-stœchiométrique a pu être obtenu pour $P_{RF} \geq 100 \text{ W}$ et on constate également que le rapport Se/Zn diminue lorsque la température augmente, ce qui confirme que l'espèce la plus sensible à la température est le sélénium.

P _{RF}	T _d (°C)	Substrat	Couche	RBS					
				Épaisseur (nm)	Composition				
					% Zn	% Se	% O	% Si	Se/Zn
50 W	T _a	Si	supérieure	25	61.9	4.3	13.0	20.7	0.07
			inférieure	170	23.2	5.3	58.0	13.5	0.23
	115	GaAs	supérieure	48	11.9	16.7	59.5	11.9	1.4
			inférieure	168	27.3	4.5	45.5	22.7	0.16
	215	Si	/	170	22	3.0	58	17	0.14
			/	169	19	4.0	59.9	17.1	0.21
215	GaAs	supérieure	85	19	2.2	57.1	21.7	0.12	
		inférieure	62	19.6	6.4	53.8	20.2	0.33	
100 W	T _a	Si	/	/	44	41	/	/	0.93
			GaAs	/	/	45	39	/	/
	115	Si	/	/	44	33	/	/	0.75
			GaAs	/	/	45	33.5	/	/
	215	Si	/	/	46	28	/	/	0.61
			GaAs	/	/	42	26	/	/
150 W	T _a	Si	/	/	47	44	/	/	0.94
			GaAs	/	/	44	44	/	/
	115	Si	/	/	45	39	/	/	0.87
			GaAs	/	/	42.5	39	/	/
	215	Si	/	/	45	37	/	/	0.82
			GaAs	/	/	44.3	38.0	/	/

Tableau III-7 : Composition des films déduite des affinements de RBS. L'incertitude sur ces dernières a été estimée à moins de 1 %.

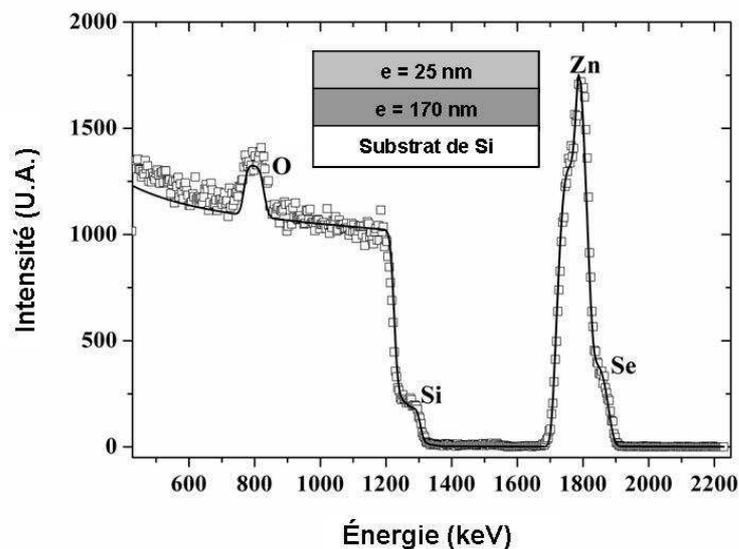


Figure III-4 : Spectre expérimental de RBS pour un film déposé sur substrat de Si à P_{RF} = 50 W, T_d = T_a, et d = 7 cm (carrés) et son affinement associé réalisé avec le logiciel RUMP (en trait plein) (cf. Tableau III-7).

b) Réfectivité X et AFM

Les valeurs de q_c affinées autour de 0.042 \AA^{-1} pour les films déposés à $d = 7 \text{ cm}$ (Tableau III-8) sont proches de celle du ZnSe massif ($q_c = 0.0445 \text{ \AA}^{-1}$). Les légères différences observées entre le q_c des films déposés et celle du ZnSe massif peuvent s'expliquer par le fait que dans nos films nous avons du ZnSe et du SiO_2 , et / ou par la présence éventuelle de porosité. En effet, la présence de porosité dans un matériau provoque une diminution de sa densité électronique et donc une réduction de la valeur du q_c théorique [26]. Etant donné qu'aucune porosité n'a été mise en évidence dans nos analyses MET (en section transverse et en vue plane), les valeurs affinées de q_c inférieures à celle du q_c du ZnSe massif sont en fait dues essentiellement à la présence d'un certain pourcentage de SiO_2 dans nos films.

Pour les films constitués de ZnSe quasi-stoechiométrique (rapport $\text{Se/Zn} > 0.86$), c'est-à-dire ceux déposés à $P_{\text{RF}} = 150 \text{ W}$ et celui déposé à $P_{\text{RF}} = 100 \text{ W}$ à T_a , les valeurs de q_c déterminées par réflectivité peuvent donc s'écrire comme une moyenne pondérée des valeurs des q_c de ZnSe et de SiO_2 : $q_c \text{ affinée} = p_{\text{ZnSe}} q_c \text{ ZnSe} + (1-p_{\text{ZnSe}}) q_{c \text{ SiO}_2}$ où p_{ZnSe} représente le

pourcentage de ZnSe dans les films ; on a alors:
$$p_{\text{ZnSe}} = \frac{q_c \text{ affinée} - q_{c \text{ SiO}_2}}{q_{c \text{ ZnSe}} - q_{c \text{ SiO}_2}}$$

Les valeurs de p_{ZnSe} ainsi obtenues (Tableau III-8), sont supérieures à 73 % confirmant, en accord avec les résultats de RBS, que les films sont constitués d'une très grande proportion de ZnSe et ceci quel que soit le substrat considéré.

Pour $d = 7 \text{ cm}$ à $P_{\text{RF}} = 100$ et 150 W et ce quelle que soit T_d (sauf pour $T_d = T_a$ et $T_d = 215 \text{ }^\circ\text{C}$ à 100 W), nos affinements de réflectivité révèlent que les films sont constitués de deux couches avec une couche fine en surface de 3 à 9 nm avec des valeurs de q_c plus faibles que celles de la couche plus épaisse à l'interface avec le substrat (Tableau III-8). De plus, lorsque P_{RF} augmente de 100 W à 150 W , les rugosités de surface et d'interface augmentent, atteignant une valeur maximum de 7.21 nm à $T_d = T_a$ et 1.37 nm à $T_d = 215 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivement (Tableau III-8). Au cours de la croissance d'un film, comme nous l'avons illustré à la Figure III-2, les adatoms diffusent sur la surface en échangeant de l'énergie avec d'autres espèces adsorbées jusqu'à ce qu'ils soient désorbés par évaporation, éjectés par rétro-pulvérisation, ou encore piégés sur des sites de basses énergies. Si la vitesse de dépôt est faible, les adatoms ont une distance de migration suffisante pour couvrir de manière homogène la surface du film et les films résultants sont alors peu rugueux.

P_{RF} (W)	Substrat	T_d (°C)	v_d (nm.s ⁻¹)	q_{e1} (Å ⁻¹)	e_1 (nm)	q_{c2} (Å ⁻¹)	e_2 (nm)	$q_{c-moyen}$	p_{ZnSe} (%)	$\Gamma_{interface}$ (nm)	$\Gamma_{surface}$ (nm)	σ_{RMS} (AFM) (nm)
50	a-SiO ₂	T_a	0.029	0.0384 (1)	210 (2)	-	-	0.0384 (1)	-	1.54 (2)	1.61 (2)	2.0 (2)
			0.020	0.0369 (4)	142 (2)	-	-	0.0369 (4)	-	0.53 (2)	1.34 (2)	1.5 (3)
			0.016	0.0363 (2)	115 (2)	-	-	0.0363 (2)	-	1.77 (3)	1.22 (2)	1.4 (3)
100	a-SiO ₂	T_a	0.411	0.0410 (4)	290 (2)	-	-	0.0410 (4)	76.8	0.8 (2)	3.05 (3)	3.0 (3)
			0.206	0.04168 (2)	1480 (1)	0.03705 (5)	4.0 (3)	0.04168	81.3	0.21 (5)	1.27 (3)	1.6 (3)
			0.198	0.04145 (5)	1480 (2)	0.0377 (1)	9.9 (2)	0.04145	79.8	0.41 (7)	1.39 (1)	1.3 (3)
150	a-SiO ₂		0.208	0.04168	1383	-	-	0.04168 (2)	81.3	0.6	1.6	1.4 (3)
			0.556	0.04051 (1)	> 1700	0.03946 (6)	2.7 (2)	0.04051	73.6	0.59 (1)	7.21 (2)	6.8 (3)
			0.628	0.04207 (1)	> 1700	0.04143 (5)	8.7 (1)	0.04207	83.9	0.89 (2)	4.06 (5)	3.8 (3)
		0.474	0.04122 (5)	> 1700	0.03992 (2)	4.9 (2)	0.04122	78.2	1.37 (5)	2.22 (7)	2.8 (3)	

Tableau III-8 : Valeurs affinées des q_c , des épaisseurs et des rugosités déduites des analyses de réflectivité et d' AFM pour des films inhomogènes déposés à $P_{Ar} = 2$ Pa et $d = 7$ cm sur substrat de a-SiO₂ et Si (pour $P_{RF} = 100$ W seulement). p_{ZnSe} est le pourcentage de ZnSe dans les films quasi-stoechiométriques. Les couches inférieure et supérieure sont respectivement nommées 1 et 2. La valeur de $q_{c-moyen}$ donnée dans le tableau correspond à une moyenne pondérée des valeurs des q_c des deux couches. Les nombres entre parenthèses correspondent à l'erreur sur le dernier digit.

Au contraire, si la vitesse de dépôt est élevée, les adatoms n'ont pas suffisamment de temps pour diffuser à la surface du film, leur distance de migration est faible, et les films résultants présentent une rugosité élevée. La rugosité de surface des films est donc largement dépendante de la vitesse de dépôt. De plus, compte tenu que la vitesse de dépôt croît avec P_{RF} (Tableau III-8), il est cohérent d'observer une augmentation de la rugosité de surface avec P_{RF} . D'autres auteurs ont également reporté une augmentation de la rugosité de surface sur des films de ZnS déposés par évaporation lorsque l'épaisseur des films augmentait, et qui a été corrélée à une augmentation de la taille des cristallites [27].

Ces valeurs affinées de rugosité de surface sont en bon accord avec celles déterminées par AFM. Ainsi, pour un film déposé à $P_{RF} = 150$ W, $T_d = 115$ °C une rugosité de 4.06 nm a été obtenue par simulation du spectre de réflectivité (Figure III-5 (a)), alors que des analyses AFM effectuées sur plusieurs zones de $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ révèlent que la rugosité de surface moyenne de ce film est d'environ 3.5 nm (Figure III-5 (b)) avec une surface très inhomogène (Figure III-5 (c)).

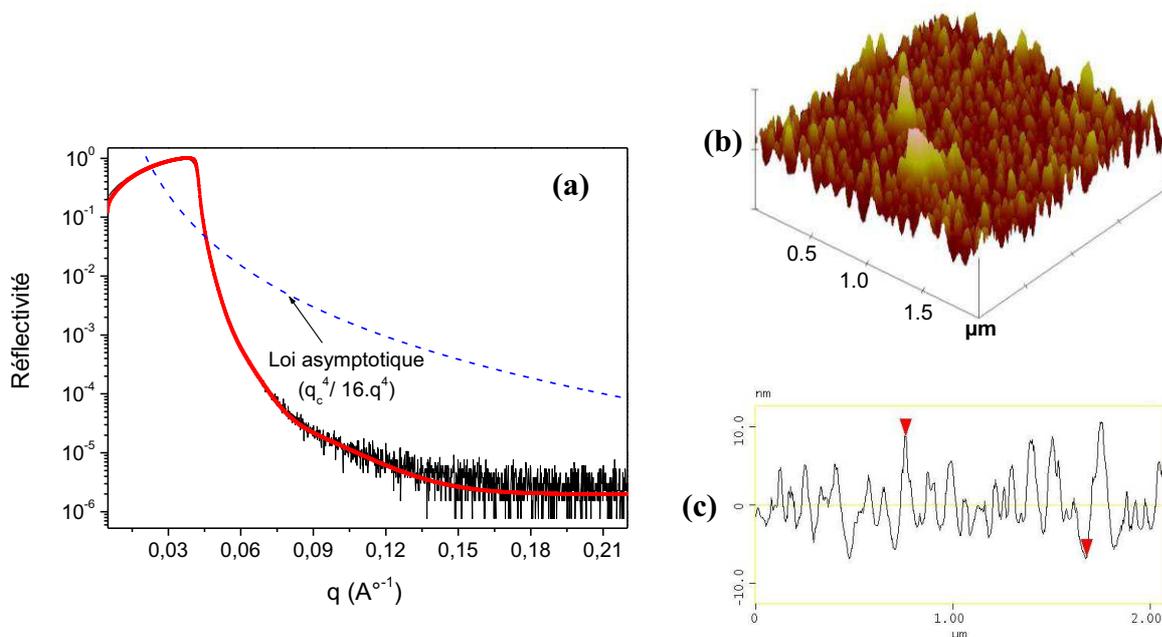


Figure III-5 :(a) Spectres de réflectivité expérimental (noir) et simulé (rouge) d'un film déposé à $P_{RF} = 150$ W, $T_d = 115$ °C sur substrat de a-SiO₂. La position du spectre expérimental par rapport à la loi asymptotique (échantillon idéal sans rugosité) indique que la rugosité de surface du film est élevée. (b) Micrographie AFM-3D du même film, la rugosité de surface de cette zone a été estimée à 3.5 nm. (c) L'analyse d'une section de la micrographie illustre le caractère très inhomogène de la surface du film avec des variations maximales de la côte de la pointe allant jusqu'à 15 – 20 nm.

L'augmentation du flux d'espèces pulvérisées résultant de l'augmentation de P_{RF} , la vitesse de dépôt élevée et la distance très faible entre la cible et les substrats sont les principaux responsables de l'inhomogénéité et des rugosités de surface élevées des films ainsi obtenus. Toutefois, l'augmentation de la température de substrat provoque une réduction de la rugosité de surface d'environ 5 nm pour $P_{RF} = 150$ W, ce qui a déjà été observé pour des films obtenus par électrodéposition [28]. En effet, lorsque la température de dépôt augmente, la vitesse de dépôt est réduite (Tableau III-8), ce qui se traduit, comme nous l'avons vu précédemment, par une plus grande distance de migration des adatoms et donc par une diminution de la rugosité de surface du film déposé et des inhomogénéités.

B. Propriétés structurales et microstructurales des films

L'exploitation des spectres de réflectivité X nous a permis de déterminer les valeurs de q_c (donc la densité électronique de nos couches) et d'en déduire le pourcentage de ZnSe contenu dans nos couches. Cependant cette technique ne permet en aucun cas de statuer sur l'état de cristallisation de nos films : le ZnSe peut être amorphe, partiellement ou totalement cristallisé. Pour cette raison, des techniques complémentaires telles que la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X, et la microscopie électronique en transmission ont été utilisées pour caractériser les propriétés structurales des films déposés.

a) Spectroscopie Raman

La comparaison des spectres Raman du film déposé à $P_{RF} = 50$ W et $T_d = T_a$ (Figure III-6) et d'une poudre de ZnSe de référence a permis l'identification du mode de vibration longitudinal optique (LO) du ZnSe (255 cm^{-1}) et qui coïncide avec celui de la poudre. Comme dans le cas des nanoparticules de ZnSe déposées par phase vapeur [29], le mode de vibration transverse optique (TO) à 210 cm^{-1} n'a pas été détecté. De plus, le mode LO du ZnSe du film déposé à T_a est élargi de manière asymétrique pour les basses valeurs de décalage Raman, ce qui est caractéristique de la présence de particules de taille nanométrique dans nos films [30,31].

Les positions des modes LO et TO pour les phases hexagonale et cubique du ZnSe étant quasiment identiques, il est difficile de statuer sur la nature de la phase du ZnSe présente dans nos films [32]. Toutefois, le mode E_1 (TO) qui a été attribué à la phase hexagonale du ZnSe situé vers 176 cm^{-1} [32] n'a pas été détecté dans nos films, ce qui suggère que nos films

sont en majorité constitués de ZnSe cubique, comme nous pourrions le vérifier ci-après par les analyses de diffraction X.

Lorsque T_d augmente jusqu'à 215 °C, une diminution importante de l'intensité du mode LO du ZnSe est constatée (Figure III-6), alors que deux autres modes Raman sont observés à 305 et 432 cm^{-1} . En accord avec l'excès de Zn et de O, et le fort déficit en Se observé par analyse RBS dans nos films, ces deux modes peuvent être attribués à une structure ZnO hexagonale [33]. La présence de ZnO dans des films de ZnSe obtenus par dépôt chimique en solution (Chemical Bath Deposition : CBD) et par méthode photochimique à haute température (400 °C) a déjà été reportée [34,35]. L'augmentation de la température de dépôt jusqu'à 215 °C se traduit donc par l'apparition de ZnO au détriment du ZnSe, ce qui justifie la diminution de l'intensité du mode LO du ZnSe.

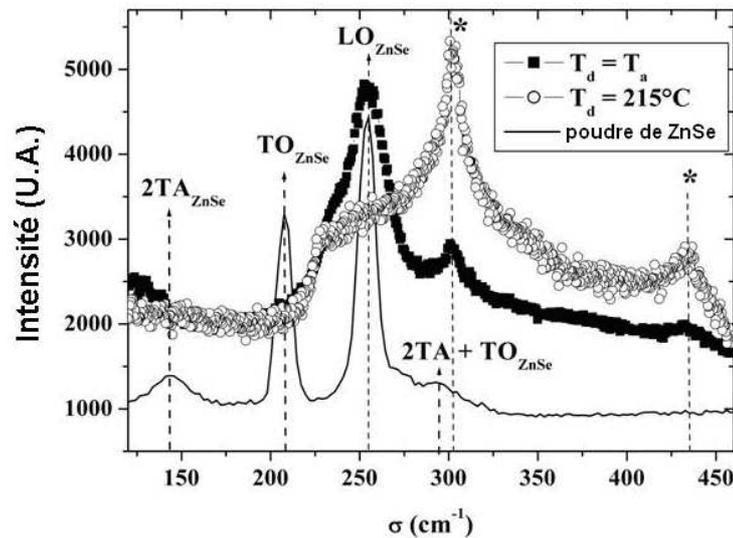


Figure III-6 : Spectres Raman de films déposés à $P_{RF} = 50$ W avec $d = 7$ cm à $T_d = T_a$ (carré noirs) et à $T_d = 215$ °C (cercles blancs) comparé à celui d'une poudre de ZnSe de référence (en trait plein). Le changement de la structure ZnSe en ZnO est visible pour $T_d > T_a$ et le symbole * indique la position des modes de vibrations du ZnO.

Quel que soit le substrat, pour des P_{RF} plus élevées (100 W ou 150W), les modes précédents attribués au ZnO ne sont plus présents (Figure III-7) et les trois modes Raman observés à 255.0 cm^{-1} (LO), 212.6 cm^{-1} (TO), 167.0 cm^{-1} (2 Transverse Acoustique (2TA)) sont la signature de la structure cubique du ZnSe [36]. Le mode 2TA+TO à 270 cm^{-1} n'est pas visible, mais il est probablement présent sous forme d'épaulement du mode LO. Ces résultats pour $P_{RF} > 50$ W sont en accord avec la quantité importante de ZnSe quasi-stœchiométrique

présente dans ces couches et qui a été mise en évidence par les analyses de réflectivité et de RBS.

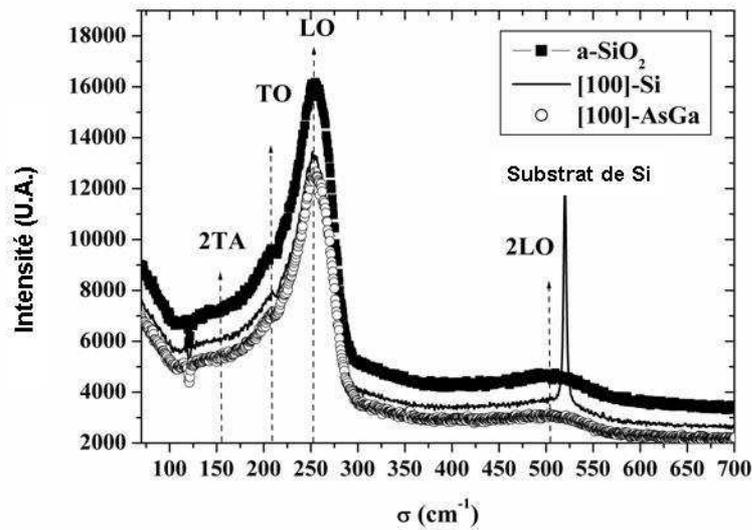


Figure III-7 : Spectres Raman de films déposés sur différents substrats à $P_{RF} = 150 \text{ W}$ avec $d = 7 \text{ cm}$ et $T_d = T_a$.

b) Diffraction X et Microscopie Electronique en Transmission

Un spectre typique de diffraction X en configuration asymétrique $\omega-2\theta$ avec $\omega = 13.65^\circ$ d'un film déposé pour $P_{RF} > 50 \text{ W}$ est présenté dans la Figure III-8. Quels que soient le substrat et les valeurs de P_{RF} et de T_d considérés, avec les rotations d'angle χ et ϕ aucune variation de l'intensité des pics de diffraction et aucun décalage de ces pics n'a été observé. Les films de ZnSe/SiO₂ sont donc non texturés et exempts de contraintes résiduelles, contrairement à ce qui a été observé par d'autres auteurs [37,38]. Il semble donc que ce soit la présence de la matrice de SiO₂ dans nos films qui rend la croissance de nos films quasiment indépendante du choix du substrat, et ce qui se traduit, de plus, par des valeurs d'épaisseur comparables sur les trois types de substrat ([100]-GaAs, [100]-Si, verre).

Pour $P_{RF} = 50 \text{ W}$, seule une contribution amorphe est observée sur les spectres de diffraction X. En effet des analyses de MET montrent que pour $P_{RF} = 50 \text{ W}$, les films sont constitués essentiellement de nanograins de taille inférieure à 1 nm. Pour $P_{RF} > 50 \text{ W}$, trois pics de diffraction sont clairement visibles (Figure III-8) et peuvent être indexés dans la maille ZnSe cubique. Les valeurs de paramètre de maille a correspondantes sont toujours plus faibles dans nos films que celle du ZnSe massif (5,667 Å), avec une variation $\frac{\Delta a}{a}$ de 0.3 % à 1.4 %.

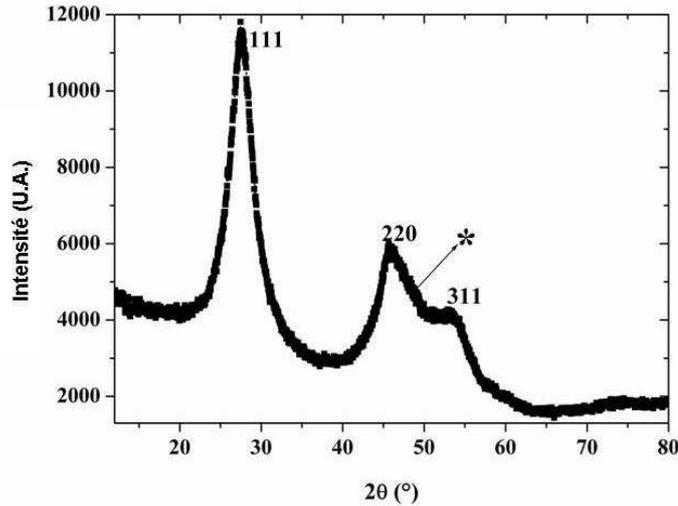


Figure III-8 : Spectre de diffraction X (ω - 2θ) obtenu pour des films déposés à $P_{RF} > 50$ W avec $d = 7$ cm et $P_{Ar} = 2$ Pa avec $\chi = 0^\circ$ et un angle d'incidence de $\omega = 13.65^\circ$ correspondant à la réflexion 111 de la structure ZnSe cubique. Tous les pics de diffraction observés ont été indexés dans la structure ZnSe cubique. Le symbole * à $2\theta = 49.2^\circ$ environ correspondant à la réflexion hexagonale 103, indique la présence d'une petite quantité de ZnSe hexagonal.

Etant donné que nos films sont non texturés, et dans l'objectif de comparer les spectres de diffraction pour différents substrats, valeurs de P_{RF} et T_d , tous les spectres ont été normalisés à leur épaisseur. Avec un détecteur de géométrie CPS, en considérant un angle d'incidence ω , l'intensité observée y au $i^{\text{ème}}$ point, y_i , est corrigée de l'absorption et du volume de l'échantillon par la relation $y_i = \frac{G}{M(\omega, \theta_i) \cdot \mu \cdot \sin \theta_i} (1 - e^{-\mu \cdot T \cdot M(\omega, \theta_i)})$ où T est l'épaisseur du film, μ le coefficient linéaire d'absorption (valeur choisie en première approximation à $\mu_{ZnSe} = 0.292 \text{ cm}^{-1}$), $M(\omega, \theta_i) = \frac{1}{\sin \theta_i} + \frac{1}{\sin(2\omega - \theta_i)}$ est un facteur tenant compte de l'asymétrie de la mesure et G est une constante dépendante de la géométrie [39]. Par conséquent, on normalise pour chaque film l'intensité mesurée par le terme $(1 - e^{-\mu \cdot T \cdot M(\omega, \theta_i)})$ avec $\omega = 13.6^\circ$ dans notre cas. Pour $P_{RF} = 100$ W et quel que soit le substrat, une contribution amorphe du SiO_2 (am- SiO_2) a été détectée. Pour les films déposés sur substrat de verre a- SiO_2 (Figure III-9), cette signature est plus marquée à cause de la contribution supplémentaire due au substrat.

Lorsque T_d augmente, on observe une augmentation importante de la contribution de am- SiO_2 dans les spectres de diffraction X des films déposés sur substrat a- SiO_2 (Figure III-9)

alors que cette contribution varie peu pour les dépôts réalisés sur les substrats de Si et GaAs monocristallins. En effet, comme l'épaisseur des films diminue lorsque T_d augmente, la contribution due au substrat de a-SiO₂ est plus intense et se superpose à celle de am-SiO₂. Puisque pour un même angle ω d'incidence, le volume sondé englobe alors le film et le substrat, pour les films déposés à $P_{RF} = 150$ W l'épaisseur étant plus importante, cette contribution amorphe est alors à peine visible (Figure III-10).

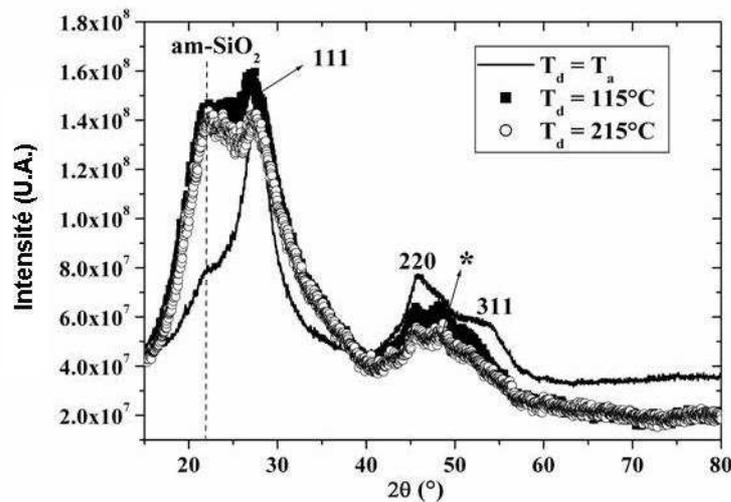


Figure III-9 : Spectres de diffraction X asymétriques normalisés pour des films déposés sur substrat de a-SiO₂ à $P_{RF} = 100$ W, $d = 7$ cm et T_d comprise entre T_a et 215 °C. La contribution amorphe du substrat (am-SiO₂) est d'autant plus marquée que T_d augmente.

La largeur relativement importante des pics de diffraction pour $P_{RF} > 50$ W indique la présence de nanograins de ZnSe dans nos films. La largeur à mi-hauteur du pic 111 permet d'estimer la taille isotrope des cristallites D_{111} dans nos films [40] en utilisant la formule de Scherrer. Les valeurs de D_{111} sont présentées dans le Tableau III-9 sauf pour les films déposés sur substrat de a-SiO₂ à $T_d = 115$ °C et 215 °C et $P_{RF} = 100$ W, pour lesquels la faible intensité du pic 111 ne permet pas de déterminer avec précision cette valeur. Les valeurs obtenues sont de l'ordre de 2 à 3 nm et sont un peu inférieures à celles obtenues par d'autres auteurs pour des films composites ZnSe/SiO₂ déposés par pulvérisation magnétron ($3.2 \leq D_{111} \leq 4.3$ nm) avec $P_{Ar} = 0.5$ Pa [14]. En effet, lorsque la pression d'Argon est plus élevée (2 Pa dans le cas des films étudiés ici), la probabilité de collision des espèces éjectées de la cible avec les espèces neutres du plasma augmentant, les espèces pulvérisées qui arrivent sur le substrat sont alors moins énergétiques, et la mobilité des adatoms est réduite. Par conséquent, la probabilité de coalescence des cristallites et donc la taille des grains diminue.

P_{RF}		100 W			150 W		
T_d		T_a	115	215	T_a	115	215
D_{111} (nm)	Si	2.36 (2)	1.68 (2)	1.62 (3)	2.07 (2)	2.33 (4)	2.88 (3)
	GaAs	2.19 (2)	1.59 (3)	1.54 (3)	1.98 (2)	2.41 (2)	2.60 (3)
	a-SiO ₂	1.98 (6)	-	-	1.73 (1)	1.96 (2)	2.42 (2)

Tableau III-9 : Tailles moyennes D_{111} issues de la relation de Scherrer pour $P_{RF} > 50$ W. Les nombres entre parenthèses correspondent à l'erreur sur le dernier digit.

Quelles que soient P_{RF} et T_d , on a toujours $D_{Si} \geq D_{AsGa} \geq D_{a-SiO_2}$ indiquant que les films déposés sur a-SiO₂ ont une taille de grain plus petite, comme dans le cas de dépôts réalisés par ablation laser [4]. Cependant, l'écart maximum observé entre les tailles D_{AsGa} et D_{a-SiO_2} est seulement de 0.45 nm alors que dans le cas des films de ZnSe pur déposés à 400 °C par ablation laser elle était comprise entre 37 et 47 nm. Cette différence résulte de la présence de la matrice de SiO₂ qui rend la qualité cristalline de nos films quasiment indépendante du substrat utilisé.

Avec des valeurs de T_d plus élevées, pour $P_{RF} = 100$ W (Figure III-9), l'intensité des trois pics de diffraction diminue beaucoup et les tailles de cristallites sont de l'ordre de 1.6 nm, alors que pour $P_{RF} = 150$ W (Figure III-10), ces intensités augmentent (avec de petites différences entre T_a et 115°C) et D_{111} atteint des valeurs dans le domaine 1.96-2.88 nm. Il apparaît donc qu'avec l'augmentation de T_d il y a bien une compétition entre la désorption des espèces Zn et Se du plasma et la croissance des cristallites de ZnSe. Pour $P_{RF} = 150$ W, à cause des vitesses de dépôt très élevées et du grand nombre d'espèces éjectées de la cible, l'évaporation du ZnSe avec l'augmentation de température est largement diminuée par rapport à $P_{RF} = 100$ W, ce qui permet le dépôt de films avec une plus grande quantité de ZnSe et la croissance de cristallites de taille un peu supérieure pour $T_d > T_a$.

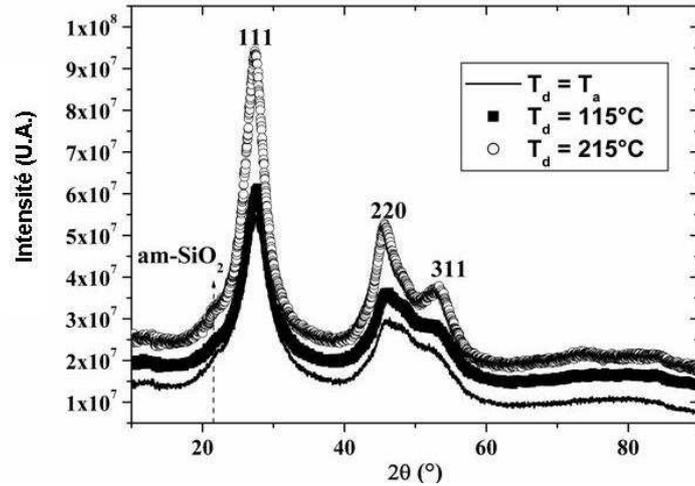


Figure III-10 : Spectres de diffraction X asymétriques normalisés pour des films déposés sur substrat de a-SiO₂ à P_{RF} = 150 W, avec d = 7 cm et T_d compris entre T_a et 215 °C.

Cependant ces vitesses de dépôt très élevées étant à l'origine d'inhomogénéités dans la croissance de la couche (cf. résultats de réflectivité X), elles peuvent être à l'origine également d'inhomogénéités dans les tailles des nanograins (du fait de la trop grande quantité de matière arrivant sur le substrat). En effet, sur le cliché de microscopie électronique haute résolution du film déposé pour T_d = T_a et P_{RF} = 150 W présenté à la Figure III-11, on distingue deux zones avec une première zone adjacente au substrat de 12 nm environ d'épaisseur, pour laquelle la taille de grains est de l'ordre d'une dizaine de nm, et une seconde constituée de grains plus petits (environ 3-4 nm en moyenne).

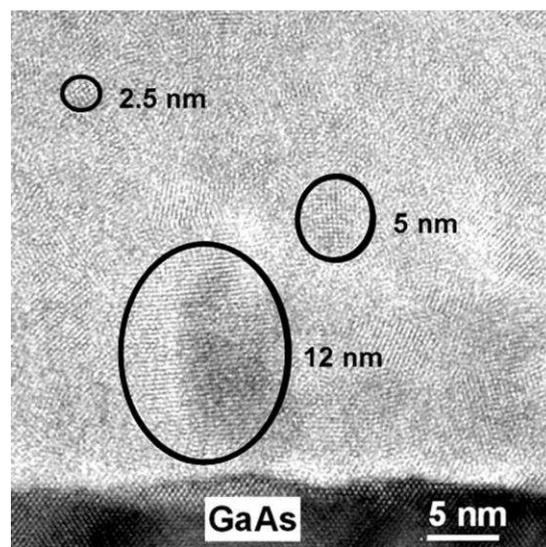


Figure III-11 : Image HRTEM d'un film déposé sur substrat de GaAs à P_{RF} = 150 W, d = 7 cm, P_{Ar} = 2 Pa et T_d = T_a montrant la distribution inhomogène des tailles de grains.

Pour caractériser la microstructure de ce film, une image haute résolution d'un grain d'environ 7 nm se situant dans la partie haute du film a été étudiée plus précisément. La transformée de Fourier (FFT) de l'image a été filtrée par un masque concentrique en forme d'anneau incluant toutes les tâches correspondant aux plans cristallographiques {111}. Après application de la FFT inverse, l'image a été tournée afin d'orienter les plans {111} horizontalement pour obtenir finalement l'image présentée à la Figure III-12.

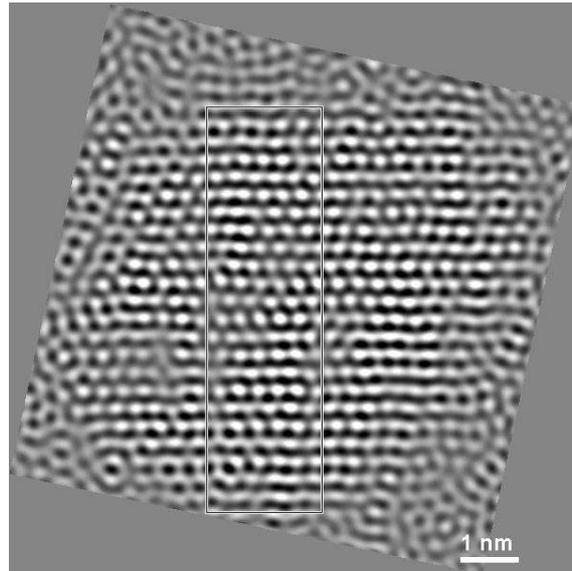


Figure III-12 : Image haute résolution du grain de 7 nm après traitement de l'image initiale. Le détail de la partie encadrée est représenté Figure III-13.

L'observation détaillée d'une partie de cette image révèle la présence des structures hexagonale et cubique au sein du même nanograin (Figure III-13). L'apparition de la phase cubique lors de la croissance de ce nanograin de ZnSe de structure hexagonale et de grande taille résulte de fautes d'empilement basales des couches de tétraèdres c'est-à-dire l'insertion d'une séquence C dans l'empilement AB AB (Figure III-13). De plus, ces fautes ont plus de probabilité d'être rencontrées lorsque T_d augmente puisqu'on favorise alors la croissance de nanograins de plus grande taille.

Ce grain est un peu particulier dans la mesure où il comporte une très grande proportion de ZnSe hexagonal, alors que nos spectres de diffraction X suggèrent plutôt que films sont majoritairement constitués de ZnSe cubique avec une faible quantité de ZnSe hexagonal.

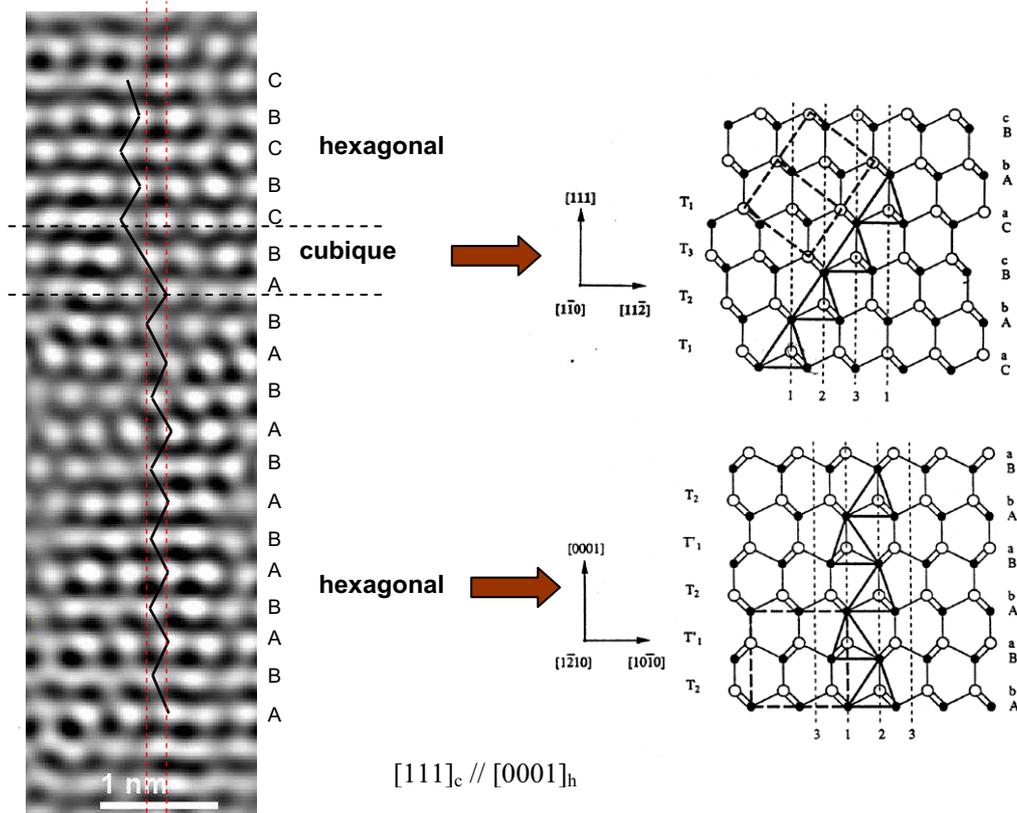


Figure III-13 : Image de MEHR représentant les structures et défauts rencontrés au sein du grain. Sur la partie droite de la figure, la structure wurtzite est projetée selon $[1\bar{2}10]$ alors que la structure zinc-blende est projetée selon $[1\bar{1}0]$. Les mailles primitives sont représentées en gras.

En effet, l'asymétrie du pic 220, d'autant plus marquée lorsque T_d augmente, ne peut s'expliquer que par la présence d'une petite quantité de ZnSe sous forme hexagonale dans nos films (Figure III-8) [37]. L'apparition de la phase hexagonale dans des films de ZnSe déposés par CBD dès 300 °C a également été reportée [35,37], alors que dans le ZnSe massif la transition entre la structure cubique et hexagonale s'effectue à 1425 °C [41]. En général, le ZnSe massif cristallise à basse température dans la structure zinc-blende (cubique); néanmoins la différence d'énergie entre les structures wurtzite (hexagonale) et zinc-blende est seulement de 5.3 meV/atome. Cette valeur beaucoup plus faible que dans le Si ou GaAs (> 10 meV/atome) justifie qu'il soit fréquent de mettre alors en évidence une petite proportion de ZnSe hexagonal dans les films de ZnSe. Les collisions des espèces du plasma avec le film en croissance peuvent être à l'origine d'un échauffement local important, permettant le passage de la structure cubique à la structure hexagonale.

4. Reproductibilité des dépôts pour un rapport surfacique ZnSe/SiO₂ de 30 %

Afin d'évaluer la reproductibilité de notre technique de dépôt, nous avons effectué des dépôts dans des conditions strictement identiques à différents moments.

Inhomogénéité d'épaisseur : Dans un premier cas ($P_{RF} = 100$ W, $T_d = T_a$, $P_{Ar} = 2$ Pa, $d = 7$ cm) nous avons réalisé un dépôt juste après la mise en place de chips (morceaux) de ZnSe neuves, son épaisseur était de $e = 29\ 600$ Å, puis 7 jours plus tard ($e = 10\ 500$ Å) et 18 jours après ($e = 10\ 650$ Å). L'épaisseur est divisée par trois au bout d'une semaine (cela correspond à environ 10 heures de dépôt) puis se stabilise ensuite. Pour ces échantillons, la composition élémentaires (EDX) est comparable (environ 13 % d'O, 3% de Si, 48 % de Zn et 36 % de Se). Notons à ce propos qu'au bout d'une trentaine d'heures de dépôt, la diminution de la tailles des chips de ZnSe favorise la pulvérisation du SiO₂, ce qui se traduit par un pourcentage de ZnSe moins important dans les films déposés.

Inhomogénéité de composition : Nous avons réitéré l'expérience avec d'autres conditions de dépôt ($P_{RF} = 50$ W, $T_d = T_a$, $P_{Ar} = 2$ Pa, $d = 10$ cm) : le premier a été réalisé peu de temps après un changement des chips de ZnSe, alors que le second l'a été trois semaines plus tard. Contrairement à ce qui a été observé précédemment, l'épaisseur de ces deux dépôts est quasiment identique : 1261 Å pour le premier et 1213 Å pour le second. Toutefois la comparaison des courbes de réflectivité révèle des différences notables entre ces deux dépôts: Pour le premier dépôt (chips de ZnSe neuves), la courbe de réflectivité (Figure III-14 (a)) présente un battement dans l'amplitude des franges de Kiessig, caractéristique de la présence d'une couche supplémentaire. L'affinement montre que le substrat est recouvert de deux couches :

- La première de densité électronique élevée ($q_c = 0.04322$ Å⁻¹) d'épaisseur 167 Å et contenant 91.5 % de ZnSe
- La seconde (qui recouvre la première) de densité électronique beaucoup moins grande ($q_c = 0.03536$ Å⁻¹) et d'épaisseur 1094 Å contenant 39.5 % de ZnSe.

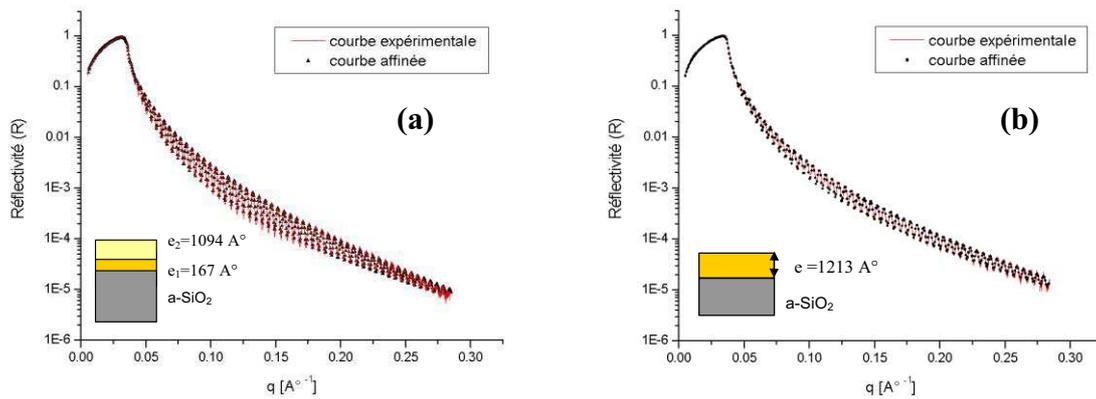


Figure III-14 : Courbes de réflectivité expérimentales et simulées du premier (a) et du second (b) dépôt réalisés dans les mêmes conditions à trois semaines d'intervalle.

La présence de ces deux couches a été confirmée par des images en section transverse de microscopie électronique en transmission sur l'échantillon élaboré dans les mêmes conditions mais sur substrat d'AsGa, la préparation d'échantillon pour le TEM étant impossible avec un échantillon déposé sur substrat de verre. Sur la Figure III-15 (a) on distingue le substrat d'AsGa recouvert d'une couche très mince suivie d'une autre nettement plus épaisse. La différence de contraste sur l'image montre que la couche la plus fine à l'interface est beaucoup plus dense que l'autre avec la présence plus importante de nanograins dans cette couche fine (Figure III-15 (b)).

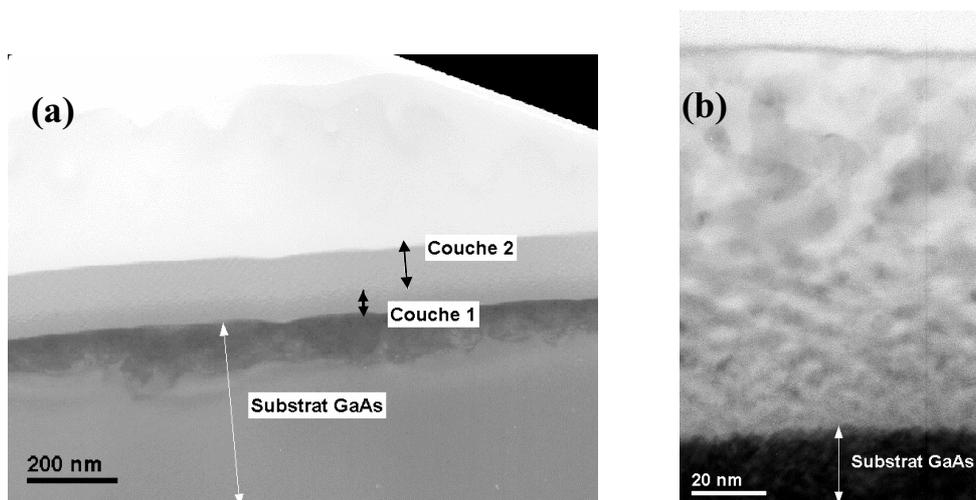


Figure III-15: Photographie de microscopie électronique en transmission (a) et image haute résolution (b) du dépôt réalisé sur substrat d'AsGa dans les mêmes conditions que le premier dépôt.

Quant à la courbe de réflectivité du même dépôt réalisé trois semaines plus tard (Figure III-14 (b)), elle ne présente pas de battements dans l'amplitude des franges de Kiessig et l'affinement de cette courbe montre que le film est constitué d'une seule couche homogène d'épaisseur 1213 Å contenant 50 % de ZnSe.

Afin de s'affranchir de ces éventuelles inhomogénéités d'épaisseur et / ou de composition, nous avons décidé d'effectuer une pré-pulvérisation de la cible sans effectuer de dépôt pendant 2 à 3 heures après chaque changement de chips.

5. Effet de l'augmentation du rapport surfacique ZnSe/SiO₂ jusqu'à 80 % sur les propriétés des films déposés à P_{Ar} = 2 Pa et d = 7 cm

En augmentant progressivement le rapport surfacique ZnSe/SiO₂ (r_{ZnSe/SiO_2}) jusqu'à 80 %, nous avons constaté des modifications importantes sur la composition et les propriétés structurales des films déposés.

Les analyses EDX de ces films ont révélé qu'en augmentant r_{ZnSe/SiO_2} , la quantité de ZnSe incorporée était plus importante alors que celles de Si et O diminuaient. Notamment, pour $r_{ZnSe/SiO_2} = 80$ % (la cible de SiO₂ est presque complètement recouverte), les films déposés contiennent uniquement les espèces Zn et Se dans des proportions quasi stoechiométriques (52 % et 48 % respectivement). Comme on peut le voir sur la Figure III-16, contrairement aux films composites ZnSe/SiO₂ déposés avec $r_{ZnSe/SiO_2} = 30$ %, aucune trace d'Oxygène ou de Silicium n'a été détecté sur ces films déposés avec $r_{ZnSe/SiO_2} = 80$ %. Ce résultat indique donc que la cible de SiO₂ n'est plus du tout pulvérisée, au profit des chips de ZnSe qui la recouvrent presque complètement.

Les mesures des épaisseurs des films par profilométrie ont permis d'établir que l'augmentation de r_{ZnSe/SiO_2} se traduisait aussi par des vitesses de dépôt plus élevées. Notamment v_d est d'environ 1.7 nm.s⁻¹ pour $r_{ZnSe/SiO_2} = 80$ % alors qu'elle était d'environ 0.6 nm.s⁻¹ pour $r_{ZnSe/SiO_2} = 30$ % pour un film déposé à P_{RF} = 150 W. Etant donné que les films déposés pour $r_{ZnSe/SiO_2} > 30$ % sont composés de plus en plus de ZnSe (au détriment du SiO₂), cette augmentation de la vitesse de dépôt avec la valeur de r_{ZnSe/SiO_2} résulte du fait que le taux

de pulvérisation du ZnSe est beaucoup plus élevé que celui du SiO₂ [24] comme évoqué ci avant (page 74).

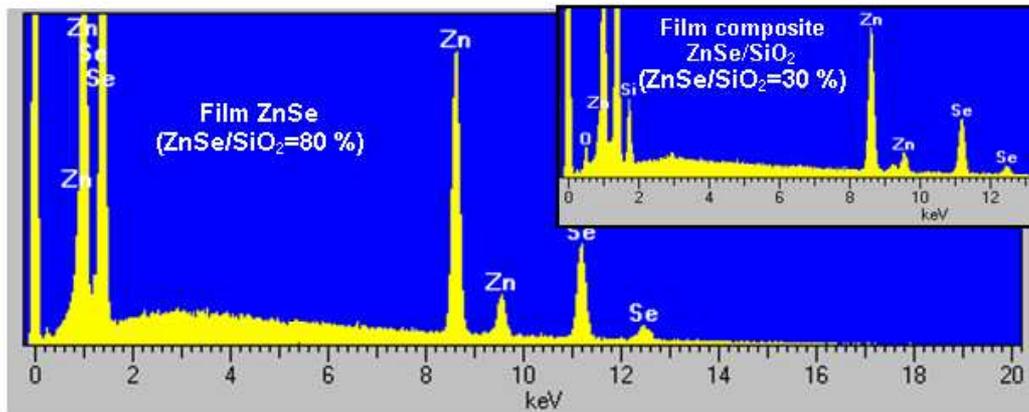


Figure III-16 : Spectre EDX d'un film de ZnSe ($r_{ZnSe/SiO_2} = 80\%$) sur substrat de GaAs, on distingue uniquement les raies K et L associées zinc et au sélénium. Pour comparaison le spectre d'un film composite ZnSe/SiO₂ (rapport ZnSe/SiO₂ = 30%) est présenté dans l'encadré à droite, on distingue alors clairement les raies K attribuées à l'Oxygène et au Silicium.

Des tests ont également été effectués en co-pulvérisant la cible de SiO₂ recouverte avec des morceaux de ZnSe un peu plus gros (taille de 5 à 10 mm au lieu de 3 à 6 mm auparavant). Malgré une valeur de r_{ZnSe/SiO_2} de 80 %, les analyses élémentaires EDX ont révélées la présence de Si et O dans les couches déposées. En effet, en utilisant des morceaux de ZnSe plus gros, les interstices entre les morceaux sont de plus grande taille, ce qui favorise la pulvérisation de la cible de SiO₂ qui se trouve en dessous. La taille des morceaux de ZnSe et le rapport surfacique sont donc deux paramètres qui modifient considérablement la composition des films.

Pour ce qui est de leur structure et microstructure, lorsque $r_{ZnSe/SiO_2} > 56\%$, les films obtenus sont fortement texturés avec des tailles de cristallites selon la direction $\langle 111 \rangle$ de plus en plus grandes lorsque r_{ZnSe/SiO_2} augmente, comme nous le verrons ci-après.

Dans la perspective de déposer des couches de ZnSe dopés Cr²⁺, nous avons donc décidé de conserver $r_{ZnSe/SiO_2} = 80\%$ et des morceaux de ZnSe de taille de 3 à 6 mm afin d'obtenir des films contenant uniquement du ZnSe stoechiométrique, et sans présence d'oxygène. En effet, la présence d'oxygène dans les films de Cr²⁺:ZnSe peut être

préjudiciable pour les propriétés optiques des films car l'oxygène risque de se recombinaison avec le chrome pour former du Cr_2O_3 (le chrome est alors dans l'état de valence Cr^{3+}) réduisant alors la luminescence des ions Cr^{2+} dans le moyen infrarouge. De plus, étant donné que, comme nous le verrons dans les chapitres IV et V, l'augmentation de la puissance RF à une valeur maximum de 250 W favorise considérablement l'incorporation du chrome dans les films, nous nous intéresserons ci-après surtout aux films déposés avec $r_{\text{ZnSe}/\text{SiO}_2} = 80\%$ et des valeurs de P_{RF} élevées (200 et 250 W).

Un spectre typique de diffraction X ($\theta-2\theta$) d'un film déposé à $P_{\text{RF}} = 200\text{ W}$ ($r_{\text{ZnSe}/\text{SiO}_2} = 80\%$, $T_d = T_a$, $P_{\text{Ar}} = 2\text{ Pa}$, $d = 7\text{ cm}$, durée = 2 heures) est présenté à la Figure III-17. On distingue uniquement 3 pics de diffraction correspondant au premier, second et troisième ordre de la réflexion 111 du ZnSe cubique. La prédominance des réflexions 111 indique que les plans $\{111\}$ des grains de ZnSe sont orientés majoritairement parallèlement au substrat. Cette texture dans la direction $\langle 111 \rangle$, et ce quel que soit le substrat considéré, a déjà été observée sur des films minces de ZnSe déposés sur substrat de verre ou de [100]-Si par différentes techniques d'élaboration telles que la pulvérisation magnétron ou l'évaporation sous vide [5,42,43]. Cette orientation préférentielle semble donc être indépendante de la technique d'élaboration. En effet, en général, c'est l'énergie de surface qui détermine le plus souvent le plan de croissance et celle-ci est d'autant plus faible que le plan est dense. La croissance de films possédant une structure cubique centrée ou faces centrées comme ZnSe, a donc lieu avec les plans les plus compacts parallèles à la surface du substrat, c'est-à-dire respectivement les plans $\{110\}$ et $\{111\}$ afin de minimiser au maximum les énergies de surface [44]. Ceci explique pourquoi les films de ZnSe essentiellement cubique sont souvent texturés dans la direction $\langle 111 \rangle$.

C'est donc la diminution de la quantité de la matrice de SiO_2 au détriment du ZnSe pur, lorsque $r_{\text{ZnSe}/\text{SiO}_2}$ augmente de 30 à 80 %, qui est responsable de l'apparition de cette forte texture $\langle 111 \rangle$ dans nos films.

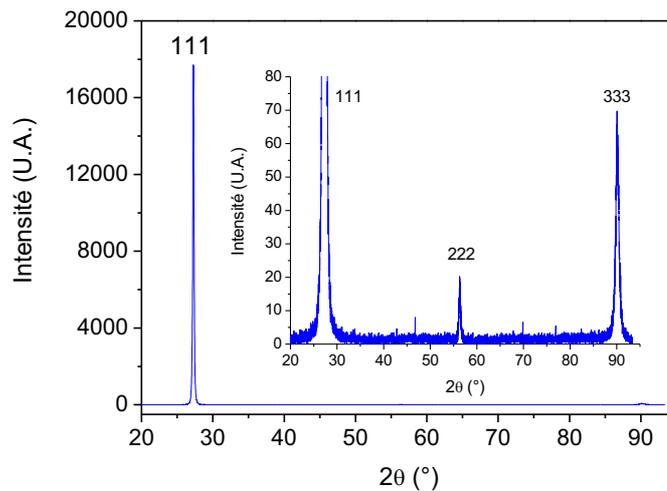


Figure III-17 : Spectre de diffraction X en géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ) obtenu pour un film déposé à $P_{RF} = 200$ W sur verre ($r_{ZnSe/SiO_2} = 80$ %). Tous les pics de diffraction observés ont été indexés dans la structure ZnSe cubique.

Sur la Figure III-17, les positions angulaires des trois réflexions observées ont permis d'estimer le paramètre de maille cubique $a = 5.6620$ Å, valeur proche de celle du matériau massif (5.6688 Å) et supérieure à celle obtenue pour les films composites ZnSe/SiO₂.

L'augmentation du rapport surfacique s'est également traduite par une diminution de la largeur du pic 111 indiquant que les grains de ZnSe deviennent de plus en plus gros. Par exemple, pour deux films déposés dans les mêmes conditions, la largeur à mi-hauteur du pic 111 est de 0.2 ° pour celui déposé avec $r_{ZnSe/SiO_2} = 80$ %, alors qu'elle était de 4.0 ° pour celui déposé avec $r_{ZnSe/SiO_2} = 30$ %. D'autres auteurs ayant déposé des films composites ZnSe/SiO₂ pour différentes valeurs de r_{ZnSe/SiO_2} comprises entre 14.1 et 28.6 % ont également reporté une augmentation de la taille de cristallites de 3.2 nm à 4.3 nm pour ces deux valeurs de r_{ZnSe/SiO_2} respectivement. Compte tenu que les films déposés avec $r_{ZnSe/SiO_2} = 80$ % sont fortement texturés, la relation de Scherrer ne peut plus être appliquée, et il est préférable d'avoir recours à un logiciel d'affinement qui permet de tenir compte de cette orientation préférentielle, de la taille anisotrope des cristallites et de bien d'autres paramètres tels que les contraintes résiduelles (cf. chapitre IV) [45]. C'est pourquoi, les propriétés structurales de ces films étant très semblables à celles des films dopés Cr²⁺, et étant donné la faible quantité de chrome incorporée, ces dernières seront présentées plus en détails dans le chapitre IV.

6. Conclusion

Des couches minces contenant des nanograins de ZnSe quasi-stoechiométriques enrobés dans une matrice de SiO₂ ont été obtenues sur différents substrats par co-pulvérisation d'une cible de SiO₂ recouverte par des morceaux de ZnSe avec un rapport surfacique ZnSe/SiO₂ de 30 %. L'étude des corrélations entre la composition du plasma et celle des films obtenus a permis d'établir que le Se est l'espèce la plus sensible aux paramètres température de dépôt et puissance radiofréquence. Les films obtenus ne présentent ni contraintes résiduelles, ni orientation préférentielle mais présentent en majorité une structure ZnSe cubique. Des films quasi-stoechiométriques contenant une grande proportion (73.5 %) de nanograins de ZnSe dont la taille moyenne est d'environ 3 nm ont été obtenus pour les conditions optimales de dépôt suivantes : une pression d'Argon de 2 Pa, une distance substrat-cible de 7 cm, une température de dépôt correspondant à l'ambiante et une puissance P_{RF} de 150 W. La taille et la proportion de nanograins de ZnSe peuvent être contrôlés facilement en modifiant la puissance RF et la température de dépôt.

L'augmentation du rapport surfacique ZnSe/SiO₂ à 80 % et de la puissance radiofréquence à 200-250 W a permis d'obtenir des films très bien cristallisés contenant uniquement du ZnSe stoechiométrique, et qui présentent une forte texturation dans la direction <111> pour la structure ZnSe cubique.

Références du chapitre III

- ¹ M.H. Jung, S.H. Park, K.H. Kim, H.S. Kim, J.H. Chang, D.C. Oh, T. Yao, J.S. Song, H.J. Ko, *Journal of the Korean Phys. Soc.* **49** (3), 890 (2006).
- ² S. Banerjee, R. Pal, A.B. Maity, S. Chaudhuri, A.K. Pal, *Nanostruct. Mat.* **8** (3), 301 (1997).
- ³ S.K. Mandal, S. Chaudhuri, A.K. Pal, *Nanostruct. Mat.* **10** (4), 607 (1998).
- ⁴ G. Perna, V. Capozzi, M.C. Plantamura, A. Minafra, P.F. Biagi, S. Orlando, V. Marotta, A. Giardini, *Appl. Surf. Sci.* **186**, 521(2002).
- ⁵ G.I. Rusu, V. Ciupina, M.E. Popa, G. Prodan, G.G. Rusu, C. Baban, *J. of Non-Cryst. Solids* **352**, 1225 (2006).
- ⁶ S. Venkatachalam, D. Mangalaraj, Sa. K. Narayandass, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 5137 (2007).
- ⁷ Y. Noda, T. Ishikawa, M. Yamabe, Y. Hara, *Appl. Surf. Sci.* **113-114**, 28 (1997).
- ⁸ P.K.R. Lalita, B.K. Sarma, H.L. Das, *Bull. Matter. Sci.* **23** (4), 313 (2000).
- ⁹ Y. Wang, M. Wang, X. Yao, F. Kong, L. Zhang, *J. of Cryst. Growth* **268**, 575 (2004).
- ¹⁰ H. Jiang, J. Che, Xi Yao, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **16**, 266 (2006).
- ¹¹ A. Kathalingam, T. Mahalingam, C. Sanjeeviraja, *Mat. Chem.and Phys.* **106**, 215 (2007).
- ¹² G. P. Banfi, V. Degiorgio, D. Ricard, *Adv. Chem. Phys.* **47**, 447(1998).
- ¹³ B. Bhattacharjee, D. Ganguli, S. Chaudhuri, A. K. Pal, *Thin Solid Films* **422**, 98 (2002).
- ¹⁴ M. Hayashi, T. Iwano, H. Nasu, K. Kamiya, N. Sugimoto, K. Hirao, *J. Mater. Res.* **12** (10), 2552 (1997).
- ¹⁵ S. Venkatachalam, D. Mangalaraj, Sa. K. Narayandass, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 4777 (2006).
- ¹⁶ S. Venkatachalam, S. Agilan, D. Mangalaraj, Sa. K. Narayandass, *Mat. Sci. in Semicond. Process.* **10**, 128 (2007).
- ¹⁷ V.H. Mendez-Garcia, A. Pérez Centeno, M. Lopez-Lopez, M. Tamura, K. Momose, K. Ojima, H. Yonezu, *Thin Solid Films* **373**, 33 (2000).
- ¹⁸ R.W.B. Pearse, A.G Gaydon, *The identification of molecular spectra*, 4th edition, Chapman and Hall, London (1976).
- ¹⁹ Y. P Venkata Subbaiah, P. Prathap, M. Devika, K.T. Ramakrishna Reddy, *Phys. B* **365**, 240 (2005).
- ²⁰ A. Richardt, A.M. Durand, *La pratique du vide et des dépôts de couches minces*, Ed. In Fine, Paris, (1995), p. 351.
- ²¹ K. Kojima, J. S. Song, K. Godo, D. C. Oh, J. H. Chang, M. W. Cho, T. Yao, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **6**, 511 (2003).
- ²² J. Riley, D. Wolframm, D. Westwood, A. Evans, *J. Cryst. Growth* **160**, 193 (1996).
- ²³ J.W. Mc Camy, M.J. Aziz, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **441**, 621 (1997).
- ²⁴ He. Le-Nian, Xu Jin, *Vacuum* **68**, 197 (2003).
- ²⁵ Y. P Venkata Subbaiah, P. Prathap, M. Devika, K.T. Ramakrishna Reddy, *Phys. B* **365**, 240 (2005).
- ²⁶ S. Dourdain, A. Mehdi, J. F. Bardeau and A. Gibaud, *Thin Solid Films* **495**, 205 (2006).
- ²⁷ P. Prathap, N. Revathi, Y.P. Venkata Subbaiah, K.T. Ramakrishna Reddy, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 032505 (2008).
- ²⁸ K. R. Murali, A. Austine, D. C. Trivedi, *Mater. Lett.* **59**,2621 (2005).
- ²⁹ D. Sarigiannis, J. D. Peck, T. J. Mountziaris, G. Kioseoglou, A. Petrou, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **616** , 41(2000).
- ³⁰ D. Sarigiannis, J. D. Peck, G. Kioseoglou, A. Petrou, T. J. Mountziaris, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4024 (2002).
- ³¹ X. Fu, H. An, W. Du, *Mater. Lett.* **59**, 1484 (2005).
- ³² C.X. Shan, Z. Liu, X.T. Zhang, C.C. Wong, S.K. Hark, *Nanotechnology* **17**, 5561 (2006).
- ³³ B. Cao, W. Cai, Y. Li, F. Sun, L. Zhang, *Nanotechnol.* **16**, 1734 (2005).
- ³⁴ R. Kumaresan, M. Ichimura, E. Arai, *Thin Solid Films* **414**, 25 (2002).
- ³⁵ R.B. Kale, C.D. Lokhande, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 929 (2005).
- ³⁶ B. K. Rai, R. S. Katiyar, K. T. Chan, A. Burger, *J. Appl. Phys.* **83** (11), 6011 (1998).
- ³⁷ A. Rizzo, M.A. Tagliente, L. Caneve, S. Scaglione, *Thin Solid Films* **368**, 8 (2000).
- ³⁸ G. Perna, V. Capozzi, M. C. Plantamura, A. Minafra, S. Orlando, V. Marotta, *Eur. Phys. J. B* **29**, 541(2002).
- ³⁹ D. Chateigner, "Combined Analysis" (2004) (<http://www.ecole.ensicaen.fr/~chateign/texture/combined.pdf>).
- ⁴⁰ M. Morales, Y. Leconte, R. Rizk, D. Chateigner, *J. Appl. Phys.* **97**, 034307 (2004).
- ⁴¹ B.J. Fitzpatrick, *J. of Cryst. Growth* **86**, 106 (1998).
- ⁴² G. Perna, V. Capozzi, M. C. Plantamura, A. Minafra, S. Orlando, V. Marotta, *Eur. Phys. J. B* **29**, 541 (2002).
- ⁴³ S. Venkatachalam, D. Mangalaraj, Sa. K. Narayandass, K. Kim, J. Yi, *Physica B* **358**, 27 (2005).
- ⁴⁴ S. Andrieu, *Introduction aux couches minces et aux réseaux*, 2003 (<http://esm.neel.cnrs.fr/2003-brasov/abs/andrieu-abs.pdf>).
- ⁴⁵ M.Morales, Y. Leconte, R.Rizk, D. Chateigner, *J. of Appl. Phys.* **97**, 034307 (2004).

IV. Les propriétés structurales des couches $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$.

IV. Les propriétés structurales des couches $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$	100
1. Introduction	101
2. Effet des paramètres de dépôt.....	102
A. Effet de la masse de chrome M_{Cr}	102
B. Effet de la pression d'Argon P_{Ar}	102
C. Effet de la puissance radiofréquence P_{RF}	107
a) Composition et état de surface des films	107
b) Structure et microstructure des films.....	114
3. Analyse combinée de la texture, de la structure, de la microstructure et des contraintes résiduelles d'un film de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ déposé sur substrat de verre	119
4. Conclusion.....	128
Annexe : L'analyse combinée dans le logiciel MAUD et la problématique de la texture et des contraintes résiduelles dans les films minces	129
A. L'analyse combinée	129
B. Détermination de contraintes résiduelles par diffraction X.....	134
a) Analyses des contraintes résiduelles (macro-contraintes) par diffraction X	134
b) Caractérisation des contraintes résiduelles dans les films	137

1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'élaboration des couches $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ et à l'étude de leurs propriétés structurales et microstructurales.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, l'augmentation de $r_{\text{ZnSe}/\text{SiO}_2}$ jusqu'à 80 % a permis d'obtenir des films contenant 100 % de ZnSe quasi-stoechiométrique, alors que pour des valeurs de $r_{\text{ZnSe}/\text{SiO}_2}$ plus faibles, les films contenaient une certaine proportion de SiO_2 . Afin d'éviter la présence d'oxygène dans les films, oxygène qui pourrait se recombinaison avec les ions chrome pour former du Cr_2O_3 et donc réduire considérablement la luminescence des films dans le MIR (cf. chapitre V), nous avons déposé des films de ZnSe dopés Cr^{2+} en copulvérisant la cible de SiO_2 recouverte de morceaux de Cr et de ZnSe avec un taux de recouvrement $r_{\text{ZnSe}/\text{SiO}_2} = 80$ %. Pour tous ces dépôts, la distance inter-électrodes a été fixée à 7 cm et la température de dépôt correspond à T_a .

Dans la littérature [1,2] il a été reporté que si la concentration en ions Cr^{2+} optiquement actifs (en substitution des ions Zn^{2+}) dans les échantillons massifs $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ excédait quelques $10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$, l'intensité de photoluminescence dans le MIR et la durée de vie de fluorescence correspondante diminuaient fortement. Ce phénomène dit de « concentration quenching » sera discuté plus en détails au chapitre V. La densité atomique du ZnSe cubique étant $4.4 \cdot 10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$, une concentration de $10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$ correspond à un pourcentage atomique de Cr d'environ 0.023 %. Ce pourcentage maximal très faible nous a donc amené à placer sur la cible de pulvérisation de très petites quantités de chrome métallique, comprises entre 0.02 et 0.8 g.

Nous présenterons dans ce chapitre successivement l'effet de la masse de chrome M_{Cr} disposée sur la cible, de la pression d'Argon, et de la puissance RF sur la composition et les propriétés structurales et microstructurales des films obtenus. Enfin les résultats de l'affinement de spectres de diffraction X en utilisant l'analyse dite « combinée » seront présentés afin de caractériser quantitativement et simultanément les contraintes résiduelles, la texture, la structure et la microstructure d'un film.

L'annexe à la fin de ce chapitre est consacrée à la présentation de cette méthode de l'analyse combinée et aux méthodes implémentées dans le logiciel MAUD pour la caractérisation de la texture et des contraintes résiduelles dans les films.

2. Effet des paramètres de dépôt

A. Effet de la masse de chrome M_{Cr}

Etant donné que des études préliminaires par spectroscopie d'émission optique (non présentées ici) ont montré que la pulvérisation de l'espèce chrome est favorisée par des valeurs de P_{RF} élevées (≥ 150 W), la quantité de chrome optimale M_{Cr} sur la cible composite ZnSe/SiO₂ a été déterminée en fixant $P_{RF} = 200$ et 250 W tout en variant M_{Cr} dans le domaine 0.02-0.8 g.

La vitesse de dépôt v_d déduite des mesures par profilométrie est apparue quasiment indépendante de la valeur de M_{Cr} pour $M_{Cr} \leq 0.17$ g où elle atteint des valeurs de 2.72 et 3.68 nm.s⁻¹ pour respectivement $P_{RF} = 200$ W et 250 W, alors que pour $M_{Cr} \geq 0.2$ g, v_d diminue respectivement de 20 et 30 %. Cette réduction de v_d pour $M_{Cr} > 0.2$ g résulte probablement de la présence d'une plus grande quantité de chrome pulvérisée dans le plasma comme l'indiquent les études de spectroscopie d'émission optique, et qui perturbe probablement le processus de croissance du ZnSe.

Pour ce qui est de la structure et de la microstructure des films, les analyses par diffraction des rayons X montrent que, quelle que soit M_{Cr} , les films de Cr²⁺:ZnSe sont bien cristallisés essentiellement dans la phase cubique ZnSe et très fortement texturés comme leurs parents sans chrome (cf. chapitre III). Du fait des très faibles quantités de chrome incorporées dans nos films, aucune modification notable aussi bien structurale que dans la taille des grains n'a été observée lorsque M_{Cr} varie dans le domaine 0.02-0.8 g. Ceci a également été constaté par d'autres auteurs pour des films de Cr²⁺:ZnSe déposés par MBE avec des concentrations en ions Cr²⁺ comprises entre 10¹⁸ et 10²⁰ at.cm⁻³ [3,4].

De plus, étant donné que les analyses par spectroscopie de photoluminescence montreront dans le chapitre V que l'intensité de fluorescence dans le moyen IR est maximale pour $M_{Cr} = 0.17$ g, l'effet de P_{Ar} et de P_{RF} sur les propriétés structurales et microstructurales des films dopés ne sera étudié principalement que pour cette quantité de chrome optimale.

B. Effet de la pression d'Argon P_{Ar}

Comme nous l'avons précisé dans les chapitres I et III, l'élaboration de films nanostructurés Cr²⁺:ZnSe (avec des tailles de cristallites inférieures au rayon de Bohr du ZnSe = 4 nm) permettrait de tirer profit d'un éventuel effet de confinement quantique pour

améliorer l'efficacité quantique de l'émission des ions Cr^{2+} dans le moyen infrarouge. En général, le dépôt de films polycristallins par pulvérisation magnétron s'effectue pour des valeurs de pression d'Argon de quelques Pa (1-2 Pa), ce qui permet aux adatoms d'avoir une mobilité suffisante sur le substrat pour former de gros grains. Lorsque la pression d'Argon est plus élevée, et comme vu au chapitre III, les espèces pulvérisées qui arrivent sur le substrat étant moins énergétiques, la mobilité des adatoms est réduite et par conséquent la taille des grains diminue [5]. En effet, dans le cas de films de ZnS déposés sur substrat de verre par pulvérisation magnétron RF à température ambiante ($P_{\text{RF}} = 170 \text{ W}$, $d = 3 \text{ cm}$, durée = 10 à 30 min), des tailles de grains comprise entre 2 et 5 nm suivant la durée du dépôt ont été obtenues lorsqu'on augmente la pression d'Argon jusqu'à $P_{\text{Ar}} = 10 \text{ Pa}$ [5].

Dans l'objectif de réduire la taille de grains à quelques nm (régime de confinement quantique), nous avons donc effectué une série de dépôts ($P_{\text{RF}} = 150 \text{ W}$, $d = 7 \text{ cm}$, $T_d = T_a$, durée = 15 min) avec différentes valeurs de pression d'Argon comprises entre 0.5 et 15 Pa.

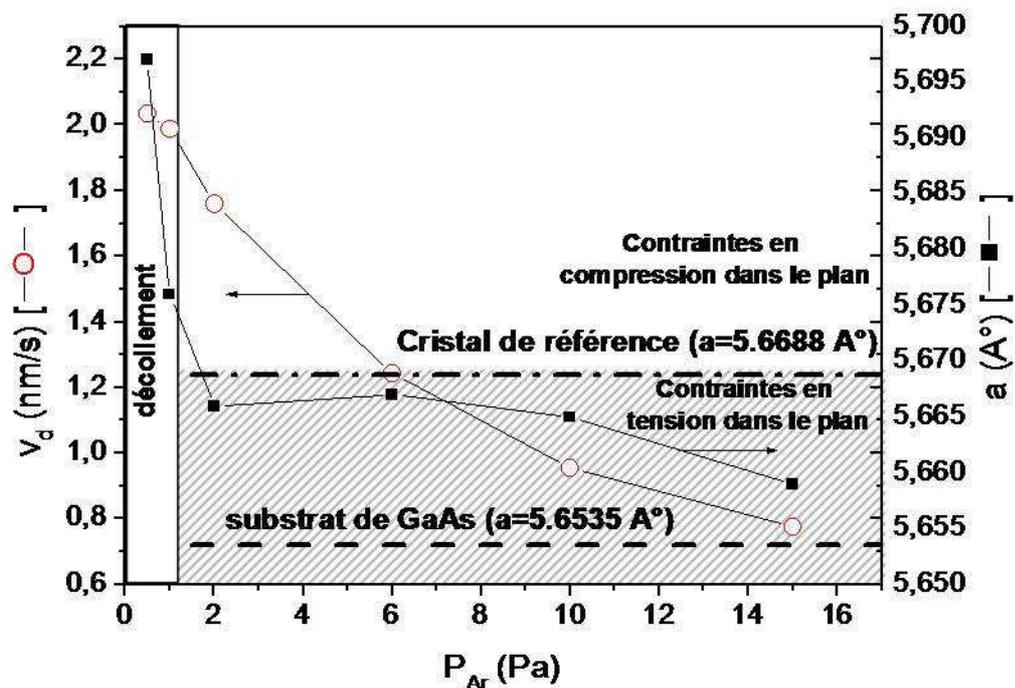


Figure IV-1 : Influence de la pression d'Argon sur le paramètre de maille et la vitesse de dépôt (v_d) pour des films déposés pour $P_{\text{RF}} = 150 \text{ W}$, $d = 7 \text{ cm}$, $T_d = T_a$, durant 15 min sur substrat de GaAs.

Sur la Figure IV-1, on constate que la vitesse de dépôt v_d , déterminée à partir des épaisseurs mesurées par profilométrie, augmente considérablement lorsque P_{Ar} diminue : elle vaut $0.78 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ et $2.03 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ respectivement pour $P_{\text{Ar}} = 15 \text{ Pa}$ et 0.5 Pa . En effet, comme

nous l'avons constaté sur les films composites ZnSe/SiO₂ (chapitre III), la diminution de la pression d'Argon réduit la probabilité de collision des espèces pulvérisées avec d'autres espèces dans le plasma, ce qui se traduit par une augmentation de v_d .

Quelle que soit P_{Ar} , les films déposés sont très bien cristallisés, essentiellement dans la phase cubique du ZnSe. Cependant, pour $P_{Ar} \leq 1$ Pa, nous avons rencontré des problèmes de décollement des films. Le paramètre de maille cubique a des films déposés sur substrat de GaAs a été déduit des positions angulaires des réflexions prédominantes 111, 222 et 333 sur les spectres de diffraction X en configuration symétrique $\theta-2\theta$. En fonction de la valeur de P_{Ar} on observe deux régimes avec pour $P_{Ar} < 2$ Pa, $a_{film} > a_{cristal-référence}$, et pour $P_{Ar} \geq 2$ Pa, $a_{film} < a_{cristal-référence}$ (Figure IV-1).

Quelle que soit P_{Ar} , les films présentent une texture de fibre (pas de variations d'intensités des pics lorsque φ varie). C'est pourquoi pour chaque position χ donnée, nous avons sommé les diagrammes de diffraction X lorsque φ varie de 0 à 360°. Sur la Figure IV-2, on observe un décalage des pics de diffraction lorsqu'on tourne en χ , décalage caractéristique de la présence de contraintes résiduelles dans nos films. Ces dernières sont donc à l'origine des différences de paramètre de maille observées entre les films et le matériau massif.

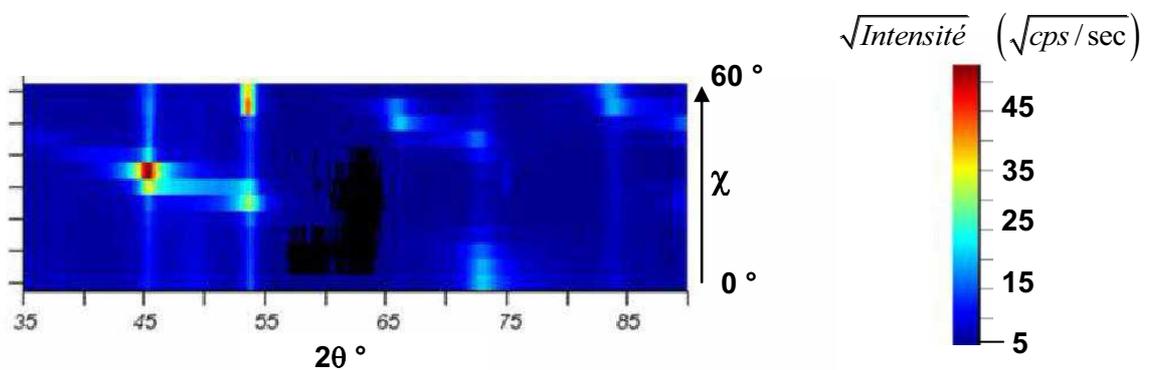


Figure IV-2 : Représentation 2D ($2\theta, \chi$) des diagrammes de diffraction X (sommés en φ pour $\omega = 13.65^\circ$ avec $\Delta\chi = 5^\circ$) d'un film de Cr^{2+} :ZnSe déposé sur substrat de verre pour $P_{Ar} = 2$ Pa ($P_{RF} = 200$ W, $T_d = T_a$, $d = 7$ cm, $M_{Cr} = 0.17$ g).

En général, les contraintes résiduelles dans les films sont de trois types : (1) les contraintes thermiques dues à la différence de coefficients de dilatation thermique entre le film et le substrat ; (2) les contraintes intrinsèques liées à la différence de paramètre de maille entre le substrat et le film dans le cas d'une croissance par hétéroépitaxie ; et enfin (3) les contraintes intrinsèques due à l'incorporation de défauts lors des processus de croissance tels que les

phénomènes de recristallisation, relaxations aux joints de grains, bombardements d'ions ou encore la croissance des cristallites (cf Annexe).

La température de dépôt étant relativement faible (< 100 °C) et les coefficients d'expansion thermique du ZnSe et des différents substrats étant proches ($\alpha_{\text{ZnSe}} = 7.10^{-6}$; $\alpha_{\text{verre}} = 8.10^{-6}$, $\alpha_{\text{Si}} = 5.10^{-6}$, $\alpha_{\text{GaAs}} = 6.10^{-6}$ °C⁻¹), les contraintes thermiques ne sont donc pas prépondérantes. En effet, pour des films de ZnSe déposés sur verre, la contribution des contraintes thermiques a été estimée dans la littérature entre 3 et 13 % de la totalité des contraintes résiduelles [6].

De plus, quel que soit le substrat utilisé, comme les films présentent une texture de fibre, c'est à dire pas de croissance hétéroépitaxiale entre le substrat et le film, la composante des contraintes résiduelles liées à la différence de paramètre de maille entre substrat et le film n'a donc pas lieu d'exister dans notre cas. L'origine des contraintes résiduelles dans nos films est donc probablement corrélée à l'incorporation de défauts lors de la croissance (cf Annexe).

Du fait de la présence d'une texture dans nos films, la méthode classique du $\sin^2 \chi$ utilisée pour quantifier ces contraintes résiduelles ne peut plus s'appliquer. En effet, si on reporte sur un graphique les positions des raies de diffraction de $\sin^2 \chi$ pour différentes valeurs de χ , on n'obtient plus une droite (dont la pente aurait été reliée à la contrainte σ dans une direction donnée) mais des ondulations du fait de l'anisotropie macroscopique du film (cf. Annexe p129). La quantification de ces contraintes résiduelles en présence de texture ne pouvant s'effectuer que via l'utilisation de l'analyse combinée (cf. Annexe), nous présenterons cette quantification pour un film déposé à $P_{\text{Ar}} = 2$ Pa dans le paragraphe 3 de ce chapitre. Néanmoins, l'état de ces dernières (en tension ou en compression) peut être déterminé lorsqu'on est en configuration symétrique $\theta-2\theta$ à partir de la relation

$$\langle \varepsilon \rangle_{\{h,k,l\}} = \frac{\langle d \rangle_{\{h,k,l\}} - d_{\{h,k,l\}}^0}{d_{\{h,k,l\}}^0} \quad \text{où } d_{\{h,k,l\}}^0 = \frac{a^0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$\{hkl\}$ du matériau non contraint, $a^0 = 5.6688$ Å est le paramètre de maille d'un monocristal de ZnSe cubique et $\langle \varepsilon(\varphi, \chi) \rangle_{\{h,k,l\}}$ est la déformation élastique moyennée sur tout le volume des grains diffractants mesurée à partir de la position des réflexions hkl . Pour cela, nous avons considéré la distance inter réticulaire d_{333} car les déplacements des pics de diffraction sont plus importants à grands angles. Pour $P_{\text{Ar}} < 2$ Pa, comme $\langle \varepsilon_{\{333\}} \rangle > 0$, le film présente des contraintes résiduelles en tension dans la direction normale au plan du film et donc en

compression dans le plan du film, alors que pour $P_{Ar} \geq 2 \text{ Pa}$, $\left(\langle \varepsilon_{\{333\}} \rangle < 0\right)$, le film présente des contraintes résiduelles en tension dans le plan du film.

D'autres auteurs utilisant la même technique pour déposer des films de ZnSe à $P_{RF} = 150 \text{ W}$ avec P_{Ar} compris entre 0.4 et 0.9 Pa, ont observé le passage d'un état de contraintes en tension à un état de contraintes en compression dans le plan du film lorsque $P_{Ar} > 0.4 \text{ Pa}$. Ils ont également constaté la présence de phénomènes de décollement des films lorsque $P_{Ar} < 0.5 \text{ Pa}$ [7].

Plusieurs modèles phénoménologiques de genèse des contraintes spécifiques aux films minces élaborés par pulvérisation ont été proposés dans la littérature [8], et reposent tous sur le concept de martèlement atomique (shot peening ou atomic peening) [9,10]. Ce concept traduit l'idée que lors de la croissance du film, le bombardement de ce dernier par les particules énergétiques du plasma, force certains atomes à s'insérer dans des volumes plus petits que le volume atomique du matériau considéré, ce qui provoque une dilatation du système à l'échelle microscopique. Comme les dimensions latérales du film sont fixées par celle du substrat, cette dilatation à l'échelle microscopique engendre alors des contraintes macroscopiques en compression dans le plan du film. Dans les films déposés pour de faibles valeurs de pression de pulvérisation, il est connu que l'apparition de contraintes résiduelles en compression, qui peut parfois provoquer le décollement des films, est attribuée au bombardement du film en croissance d'une part par les atomes neutres réfléchis par la cible (phénomène d'atomic peening) et d'autre part par les atomes arrachés de la cible (phénomène de rétro-pulvérisation ou de « gravure ») [8]. Lorsqu'on augmente la pression de pulvérisation, la fréquence de collisions entre les espèces du plasma augmentant, l'énergie cinétique et le libre parcours moyen des espèces pulvérisées et réfléchies qui bombardent le film en croissance est réduite, ce qui se traduit par une réduction de ces contraintes en compression dans le plan du film. Comme cet effet d'« atomic peening » décroît abruptement, les contraintes résiduelles peuvent alors présenter une composante en tension qui résulte de la relaxation aux joints de grains [11]. La pression de pulvérisation à partir de laquelle l'état de contrainte des films passe d'un état de compression à un état en tension augmente avec la masse du matériau qui est pulvérisé [12].

Avec une P_{Ar} variant dans le domaine 0.5-15 Pa la largeur à mi-hauteur du pic 111 apparaît quasi-indépendante de la valeur de P_{Ar} , ceci indique donc que la taille des grains varie peu avec P_{Ar} dans nos films. Ce résultat contraste avec la tendance attendue, à savoir que l'augmentation de la pression d'Argon devrait provoquer une diminution de la taille de

grains [5]. Toutefois, notons que la vitesse de dépôt des films de ZnS cités précédemment était de 0.3 à 0.4 nm/sec, soit une valeur environ 4 fois moins élevée que celle observée pour nos films déposés pour la même $P_{Ar} = 1$ Pa (1.5 nm/sec). Cette vitesse de dépôt plus élevée semble donc être responsable de la croissance de gros grains au sein de nos films, et l'augmentation de la pression d'Argon n'est donc pas une méthode efficace pour obtenir des films avec des tailles de grains de quelques nm.

Afin de s'affranchir des problèmes de décollement des films tout en conservant une vitesse de dépôt élevée, nous avons donc choisi de fixer la pression d'Argon à 2 Pa pour la suite de cette étude.

C. Effet de la puissance radiofréquence P_{RF}

L'étude de l'influence de la puissance radiofréquence sur les propriétés structurales a été réalisée sur deux séries de films déposés avec les paramètres suivants : $T_d = T_a$, $d = 7$ cm, $P_{Ar} = 2$ Pa, durée = 1 heure puis 15 min (sauf pour $P_{RF} = 250$ W, où le film a été déposé 19 min), avec $50 \text{ W} \leq P_{RF} \leq 250 \text{ W}$.

a) Composition et état de surface des films

Quelle que soit la durée du dépôt, les vitesses de dépôt déduites des mesures d'épaisseur par MET pour les films déposés 1 heure et par profilométrie pour les films déposés 15 min varient linéairement avec P_{RF} (Figure IV-3). Comme nous l'avons précisé dans le chapitre III, au cours de la croissance du film deux mécanismes compétitifs peuvent avoir lieu : (1) la diffusion des adatoms suivie de la formation de grains par coalescence et (2) la gravure du film déposé, à cause des espèces du plasma. Compte tenu de la variation linéaire de la vitesse de dépôt, il apparaît que le mécanisme de diffusion des adatoms (précurseurs de la croissance) reste prépondérant par rapport à celui de gravure et ceci quelle que soit la durée du dépôt [13].

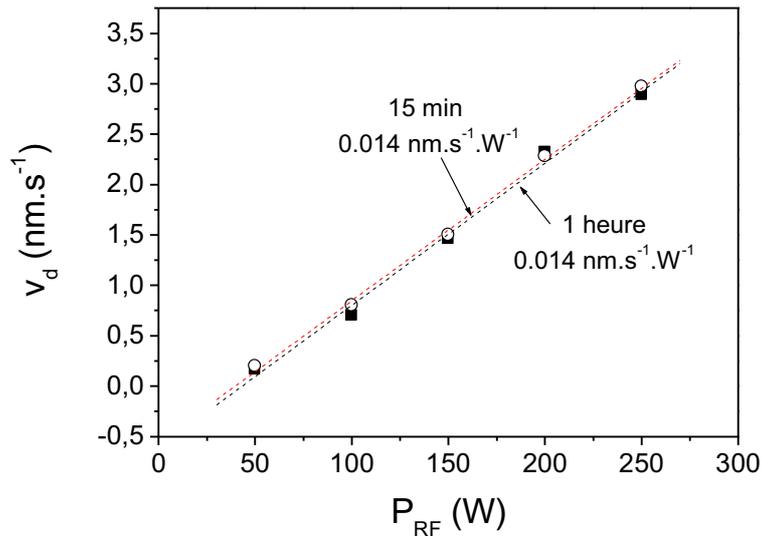


Figure IV-3 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance radiofréquence pour des dépôts de 1 heure (mesurée par MET) (cercles) et de 15 minutes (mesurée par profilométrie) (carrés). Les régressions linéaires correspondantes sont représentées en pointillés. Les barres d'erreurs sont plus petites que la taille des symboles.

Quelles que soient P_{RF} et la durée du dépôt, les analyses EDX montrent que les films déposés présentent une composition quasi-stoechiométrique en ZnSe (Zn : 52 %, Se : 48 %) alors que la quantité de Cr n'a pas pu être déterminée puisque le chrome est en dessous de la limite de détection de cette technique.

Des analyses complémentaires de SIMS ont permis d'obtenir les profils de concentration en élément Cr (^{52}Cr) de quelques films. Dans ce cas, la détermination de la concentration d'un élément « minoritaire » (c'est-à-dire dont la concentration est faible) dans un film nécessite l'utilisation d'un échantillon de référence de même nature dans lequel la concentration de cet élément est connue (cf. Chapitre II, page 60). Pour cela, nous avons utilisé un monocristal de référence $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$. Grâce au spectre de transmission optique, en supposant que ce monocristal avait une section efficace d'absorption comparable à celle utilisée dans la littérature (cf. détails au début du chapitre V) et en faisant l'hypothèse que tout le chrome était dans l'état Cr^{2+} (c'est-à-dire qu'on néglige le chrome sous forme métallique, le Cr^+ et Cr^{3+}), nous avons établi que la concentration en Cr^{2+} de notre cristal de référence était de $1.10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$.

La Figure IV-4 représente les profils de concentration en élément chrome de deux films de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ déposés respectivement pour $P_{RF} = 100 \text{ W}$ et 250 W sur substrat de Si (15 min) et celui du cristal de référence.

La mesure par profilométrie de la profondeur du cratère créé par les mesures de SIMS donne des épaisseurs de films de 600 nm et 3080 nm respectivement pour $P_{RF} = 100$ W et $P_{RF} = 250$ W, en bon accord avec celles trouvées par profilométrie sur l'ensemble du film (630 nm et 3200 nm respectivement). Les profils de concentration indiquent que la concentration en élément chrome est homogène sur toute l'épaisseur des échantillons.

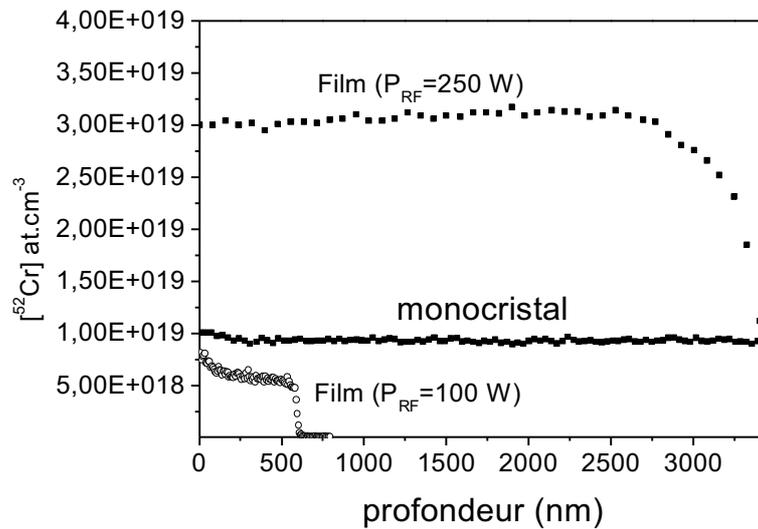


Figure IV-4 : Profils de concentration en élément ^{52}Cr du monocristal de référence et de deux films de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ déposés pendant 15 min sur substrat de Si pour $M_{\text{Cr}} = 0.17$ g et $P_{RF} = 100$ W et 250 W.

Les concentrations en élément chrome pour les films déposés à $P_{RF} = 100$ W et 250 W ont été estimées respectivement à 6.10^{18} at.cm⁻³ et 3.10^{19} at.cm⁻³ (avec une incertitude, d'environ 10 %). Du fait de l'augmentation du flux d'espèces pulvérisées avec P_{RF} , la quantité de chrome incorporée dans les films augmente donc avec la valeur de P_{RF} , en accord avec les observations de spectroscopie d'émission optique, à savoir que le chrome est mieux pulvérisé à P_{RF} élevée (200 ou 250 W). Cette augmentation de la concentration en dopant avec la puissance RF a déjà été démontrée sur des films de $\text{Co}^{2+}:\text{Fe}_3\text{O}_4$ et $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnO}$ déposés par pulvérisation magnétron RF [14,15]

Quelle que soit la durée du dépôt, l'affinement des spectres de réflectivité X avec le logiciel REFLEX [16] a montré que les films étaient constitués de deux couches avec une couche en surface très mince et de rugosité élevée. En effet, sur la Figure IV-5, l'écart du spectre de réflectivité expérimental d'un film déposé sur verre ($P_{RF} = 250$ W déposé 1 heure) par rapport à la loi asymptotique en $1/q^4$ (échantillon idéal non rugueux) révèle la présence d'une forte rugosité de surface affinée à 13.2 nm (Tableau IV-1).

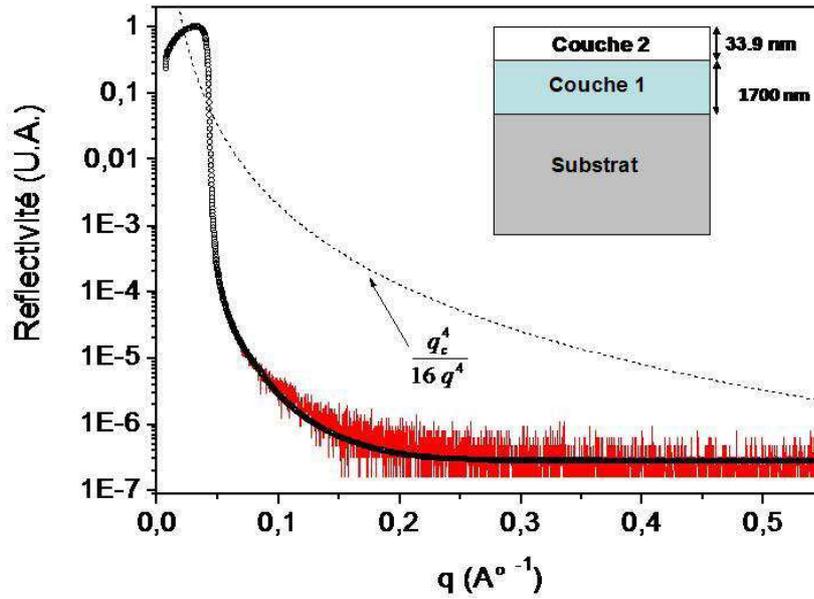


Figure IV-5 : Spectres expérimental (trait plein) et simulé (cercles) de réflectivité X d'un film déposé à $P_{RF} = 250$ W pendant 1 heure.

L'ensemble des paramètres d'affinement figure dans le Tableau IV-1. Les couches inférieure et supérieure ont été nommées respectivement 1 et 2. L'épaisseur $e_1 > 1700$ nm n'a pu être affinée, et seule l'épaisseur e_2 l'a été. La valeur de e_1 a été fixée à 1700 nm (valeur maximale acceptée par le logiciel REFLEX (cf. Chapitre II)).

Durée	1 heure					15 min				19 min	
	P_{RF}	50W	100W	150W	200W	250W	50W	100W	150W	200W	250W
σ_{AFM} (nm)		5 (1)	13 (1)	13 (1)	14 (1)	13 (1)	2 (1)	4 (1)	5 (1)	6 (1)	7 (1)
σ_2 (nm)		5.6	12.4	13.2	13.8	13.2	1.6	4.6	6.2	6.4	10.4
σ_{1-2} (nm)		0.4	0.5	0.5	0.8	0.5	0.7	0.8	1.0	1.0	0.4
q_{c1} (\AA^{-1})		0.04205	0.04396	0.04336	0.04427	0.04408	0.04296	0.04152	0.04122	0.04170	0.04265
q_{c2} (\AA^{-1})		0.04138	0.04341	0.04293	0.04377	0.04374	0.04107	0.04051	0.04089	0.04137	0.04300
e_2 (nm)		11.2	16.2	32.8	32.1	33.9	4.3	8.3	12.0	13.2	10.3
Porosité (%)		8.7	2.3	5.0	1.0	1.8	6.7	12.9	14.1	12.1	8.0

Tableau IV-1 : Résultats d'AFM et de réflectivité X pour deux séries de films déposés durant 1 h puis 15 min à $T_d = T_a$, $P_{Ar} = 2$ Pa, $d = 7$ cm pour différentes valeurs de P_{RF} . σ_{AFM} représente la rugosité de surface déterminée par AFM. σ_{1-2} et σ_2 représente respectivement la rugosité à l'interface couche 1-couche 2 et la rugosité de surface du film, l'épaisseur des films est trop grande pour pouvoir accéder à la rugosité d'interface substrat-couche1. Le chiffre entre parenthèses correspond à l'erreur sur le dernier digit.

Pour les films déposés durant 1 heure, lorsque P_{RF} augmente les valeurs de q_c affinées augmentent et se rapprochent de celle du ZnSe massif ($q_c \text{ ZnSe} = 0.0445 \text{ \AA}^{-1}$). Pour les films déposés 15 min, la valeur de q_c varie peu entre 50 et 200 W, puis elle augmente brutalement pour $P_{RF} = 250 \text{ W}$, et ces valeurs de q_c sont systématiquement moins élevées que pour les films déposés 1 heure.

Comme aucune trace de SiO_2 n'a été mise en évidence par les analyses XRD et EDX dans nos films (contrairement aux films composites étudiés dans le chapitre III), les différences observées entre les valeurs de q_c des films et celle du matériau massif peuvent être corrélées à la présence de porosité dans les films. Cette porosité P a été déterminée à partir de la formule $P = (\rho_e \text{ZnSe} - \rho_e \text{film}) / \rho_e \text{ZnSe}$ en utilisant les densités électroniques théorique du ZnSe ($\rho_e \text{ZnSe} = 1.407 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$) et calculée des films ($\rho_e \text{film} = 711 q_c^2$) [17]. Quelle que soit la valeur de P_{RF} , P est inférieure à 13 % (Tableau IV-1), et pour les films déposés pendant 1 heure, P a tendance à diminuer lorsque P_{RF} augmente, indiquant que les films sont de plus en plus compacts. Les films déposés pendant 15 min présentent systématiquement des valeurs de porosité plus grandes que celles des films déposés pendant une heure indiquant une compacité moins élevée.

La surface des films déposés a été étudiée, parallèlement aux mesures de réflectivité X, par AFM et MET. Sur les micrographies AFM de la Figure IV-6, on constate que le film déposé à $P_{RF} = 250 \text{ W}$ durant 1 h présente une surface « granulaire » avec une rugosité de surface de 13 nm.

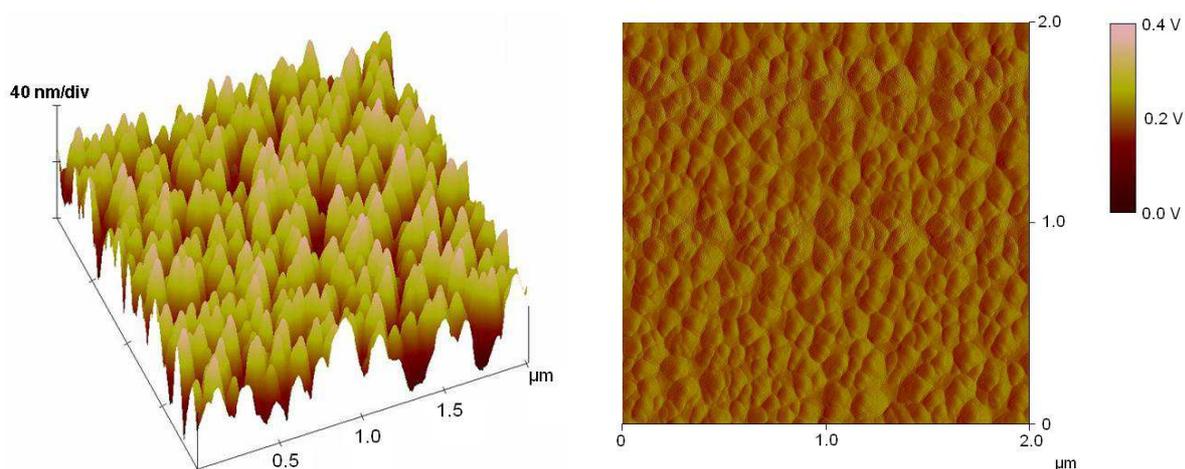


Figure IV-6 : Micrographies AFM 3D et 2D d'un film déposé sur substrat de GaAs pour $P_{RF} = 250 \text{ W}$ durant une heure. Sur cette surface de $2 \text{ \mu m} \times 2 \text{ \mu m}$, la rugosité (σ_{AFM}) a été estimée à 13 nm.

Cette structure granulaire a déjà été observée par AFM sur des films de ZnSe déposés par évaporation sous vide [18]. Ce résultat a été corroboré par des observations de MET qui mettent en évidence la présence de « bosses » à la surface du film. L'amplitude maximale de ces dernières a été estimée à 27,5 nm (Figure IV-7), ce qui a alors permis d'estimer une rugosité de surface du film à la moitié de cette valeur c'est à dire 13 nm environ (valeur en bon accord avec celle mesurée par AFM).

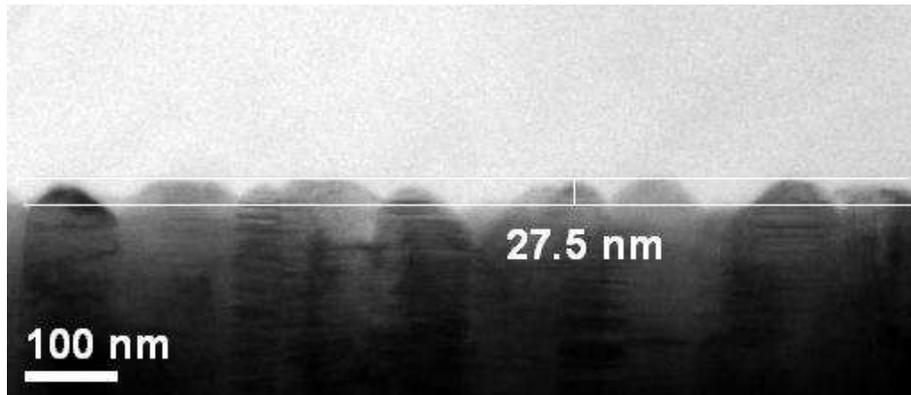


Figure IV-7 : Image de MET d'un film déposé sur substrat de GaAs ($P_{RF} = 100$ W, durée = 1 h) qui met en évidence la présence de bosses à la surface de l'échantillon en accord avec la valeur de rugosité de surface élevée mesurée en AFM ($\sigma_{AFM} = 13$ nm) et XRR ($\sigma_2 = 12,4$ nm).

Les valeurs de rugosité issues des analyses AFM ont été utilisées comme paramètres de départ pour l'affinement des spectres de réflectivité X. Les valeurs affinées correspondantes (Tableau IV-1) sont en bon accord avec celles déterminées par AFM. Néanmoins, par la suite nous utiliserons les valeurs de rugosité issues de la réflectivité X car elles sont représentatives de tout le film alors que la valeur déterminée par AFM est une moyenne sur quelques mesures effectuées sur de petits fragments de surface de l'échantillon ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$).

Quelle que soit la durée du dépôt, les valeurs de rugosité de surface des films issus des ajustements des spectres de réflectivité X augmentent avec P_{RF} , et sont comprises entre 1.6 et 13.8 nm (Tableau IV-1). Les valeurs de rugosités de surface des films déposés 15 min sont inférieures à celles constatées pour les dépôts d'une heure, surtout à faible P_{RF} . Si on compare deux films déposés dans les mêmes conditions durant une heure puis durant 15 min, pour $P_{RF} \leq 200$ W, la rugosité de surface diminue d'un facteur compris entre 2 et 3 suivant P_{RF} et d'un facteur 1.2 pour $P_{RF} = 250$ W (Figure IV-8). Ces valeurs de rugosités de surface sont relativement élevées par comparaison à celles reportées pour des films élaborés par MBE avec

une vitesse de dépôt de 0.17 nm.s^{-1} (2.9 nm au maximum contre 6 nm pour un de nos films d'épaisseur comparable) [19], mais sont du même ordre de grandeur que celles constatées sur des films déposés par évaporation (5-11 nm) avec une vitesse de dépôt d'environ 2 nm.s^{-1} [18].

Comme évoqué au chapitre III (page 82), la rugosité de surface des films est largement dépendante de la vitesse de dépôt, et du fait des v_d élevées dans nos films et dans ceux déposés par évaporation, on observe des valeurs de rugosité beaucoup plus importantes que celles observées pour des films de ZnSe déposés par MBE. De plus, compte tenu que la vitesse de dépôt croît avec P_{RF} (Figure IV-3), il est cohérent d'observer une augmentation de la rugosité de surface avec P_{RF} .

Sur la Figure IV-8 représentant les micrographies AFM 3D de deux films déposés à $P_{RF} = 250 \text{ W}$ durant 15 min et 1 heure, on constate que l'augmentation de la rugosité de surface avec la durée de dépôt est fortement corrélée avec une augmentation de la taille des grains dans nos films. En effet, lorsque les grains deviennent de plus en plus gros avec la durée du dépôt, la densité de joints de grains diminue (compacité plus élevée) et la croissance des grains a lieu avec une grande disparité à la surface du film, ce qui se traduit par des valeurs de rugosités de surface plus élevées. Cette corrélation entre la rugosité de surface et la taille des cristallites a déjà été mise en évidence sur des films de ZnS déposés par évaporation [20].

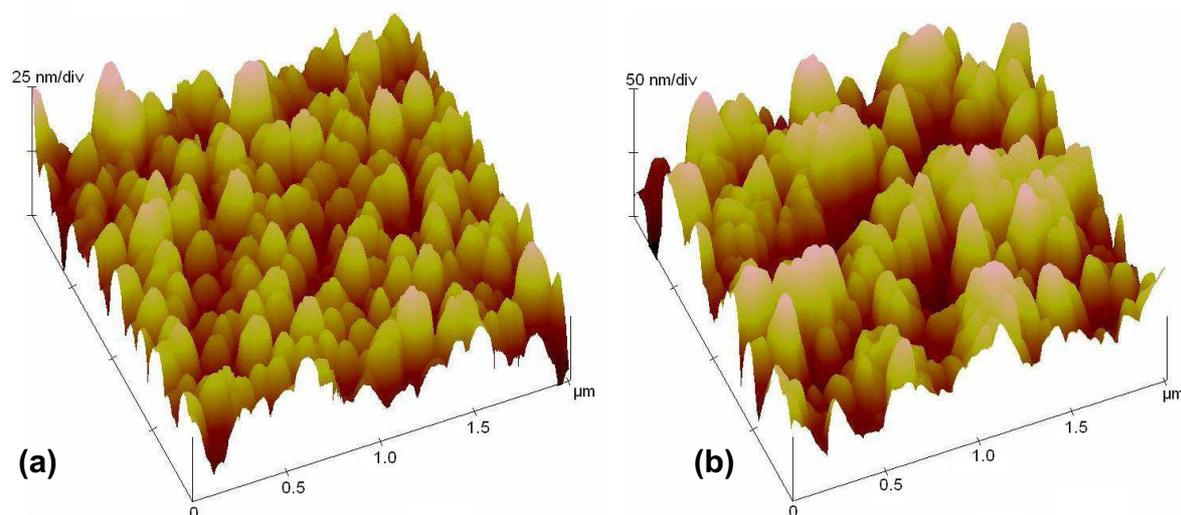


Figure IV-8 : Comparaison des micrographies AFM 3D de deux films déposés dans les mêmes conditions ($P_{RF} = 250 \text{ W}$) durant 15 min (a) et 1 h (b). Pour 15 min $\sigma_{AFM} = 7 \text{ nm}$ (échelle : 25 nm/div) alors que pour 1 h $\sigma_{AFM} = 14 \text{ nm}$ (échelle : 50 nm/div).

Les rugosités de surface relativement élevées de nos films risquant de constituer une limitation à la réalisation future de dispositifs électroluminescents à base de films minces $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$, nous avons cherché à tirer profit de l'influence de l'épaisseur du film sur sa rugosité de surface en déposant des films de manière séquencée, c'est-à-dire en alternant des périodes de dépôt et des périodes de « repos » (grâce à l'utilisation d'un cache qui permet d'occulter la cible). En particulier, la rugosité de surface de 6 nm (mesurée par AFM) d'un film déposé sur substrat de GaAs durant 45 min sans interruption a été divisée par 2 en séquencant le dépôt en 3 fois 15 minutes avec 15 minutes de « repos » entre chaque période de dépôt. Cette technique de séquençage apparaît donc efficace pour réduire de manière significative la rugosité des films, et ce en vue des applications visées.

b) Structure et microstructure des films

L'analyse structurale et microstructurale des films déposés durant une heure puis 15 minutes pour différentes valeurs de P_{RF} a été effectuée en utilisant parallèlement les techniques de diffraction X, MET et spectroscopie Raman.

Les diagrammes de diffraction X acquis en configuration symétrique ($\theta-2\theta$) de plusieurs films déposés durant 1 heure dans les mêmes conditions pour différentes valeurs de P_{RF} comprises entre 50 et 250 W sont présentés à la Figure IV-9.

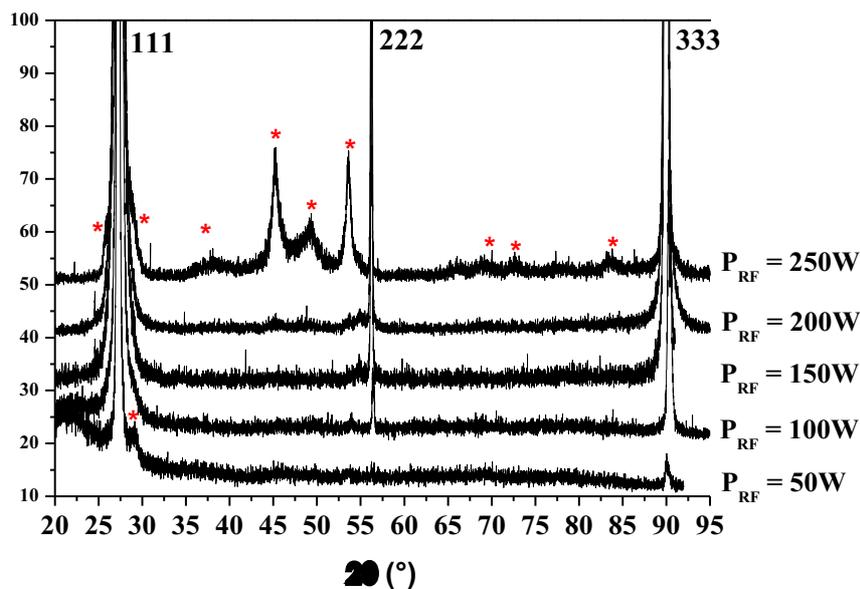


Figure IV-9 : Diagramme de diffraction X ($\theta-2\theta$) pour les films déposés sur substrat de a-SiO_2 pendant une heure pour différentes valeurs de P_{RF} . Le symbole * correspond à la phase hexagonale du ZnSe.

Ces spectres peuvent être indexés majoritairement dans la structure ZnSe cubique, structure la plus stable à température ambiante [21]. La présence de la phase cubique du ZnSe dans nos films a également été mise en évidence par des observations de MET (Figure IV-10).

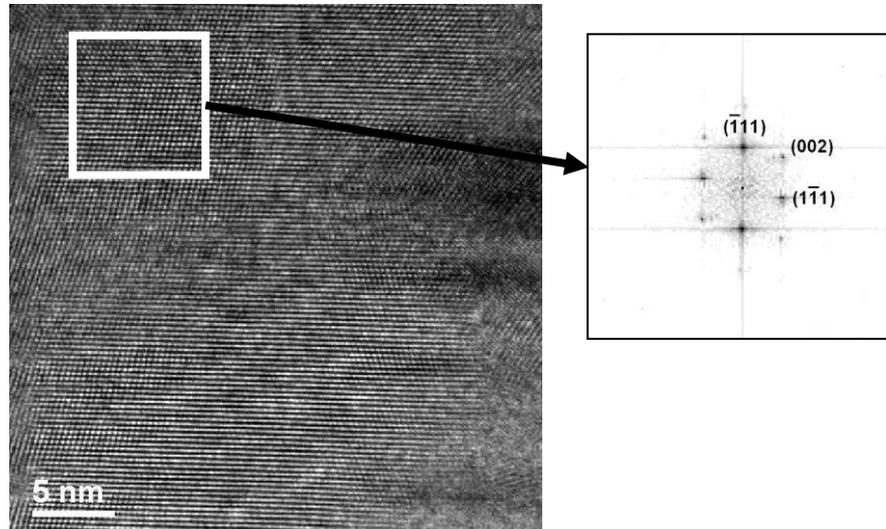


Figure IV-10 : Image haute résolution de MET d'un film de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ déposé sur GaAs à $P_{\text{RF}} = 100 \text{ W}$ (pendant 1 h) dont la figure de diffraction électronique correspondante est caractéristique de la présence de la structure ZnSe cubique.

Sur ces diagrammes de diffraction X (Figure IV-9), comme dans les films non dopés, sont présents majoritairement le premier, second et troisième ordre de la réflexion 111 du ZnSe cubique. La prédominance des réflexions de la famille de plans 111 indique que les plans $\{111\}$ des grains de ZnSe cubique sont orientés parallèlement au plan du substrat comme dans les films non dopés. L'orientation préférentielle dans la direction $\langle 111 \rangle$ a été reportée à de nombreuses reprises pour des films de ZnSe élaborés par différentes techniques telles que l'évaporation sous vide [18], l'ablation laser [22] et la pulvérisation [7,23] et l'origine de la texture $\langle 111 \rangle$ dans nos films (minimisation de l'énergie de surface) a été discutée dans le chapitre précédent (page 96).

Comme cela a déjà été reporté dans le cas de films de ZnSe déposés par pulvérisation magnétron RF par d'autres auteurs [7] et comme dans les films non dopés, la présence de ZnSe sous forme hexagonale a également été mise en évidence dans nos films déposés durant une heure. Cette présence de la phase hexagonale a été confirmée par nos observations MET, et cette contribution apparaît plus prononcée notamment pour $P_{\text{RF}} = 250 \text{ W}$ (Figure IV-11) et dans une moindre mesure pour $P_{\text{RF}} = 50 \text{ W}$ (réflexion (002) à 27.44° essentiellement, Figure IV-9). En négligeant tout effet de texture, la présence plus importante de cette phase

hexagonale à $P_{RF} = 50$ W pourrait s'expliquer par le fait qu'à cette P_{RF} les films sont moins bien cristallisés avec une densité de défauts plus élevée dans la structure de ZnSe cubique (cf. chapitre III). Pour $P_{RF} = 250$ W, la présence de la structure hexagonale peut être corrélée d'une part à l'énergie importante des espèces dans le plasma qui provoque un échauffement local du film, et d'autre part à une plus grande quantité de chrome incorporée dans les films ZnSe (comme cela a été démontré par les mesures de SIMS, Figure IV-4) induisant la présence d'un plus grand nombre de fautes d'empilement.

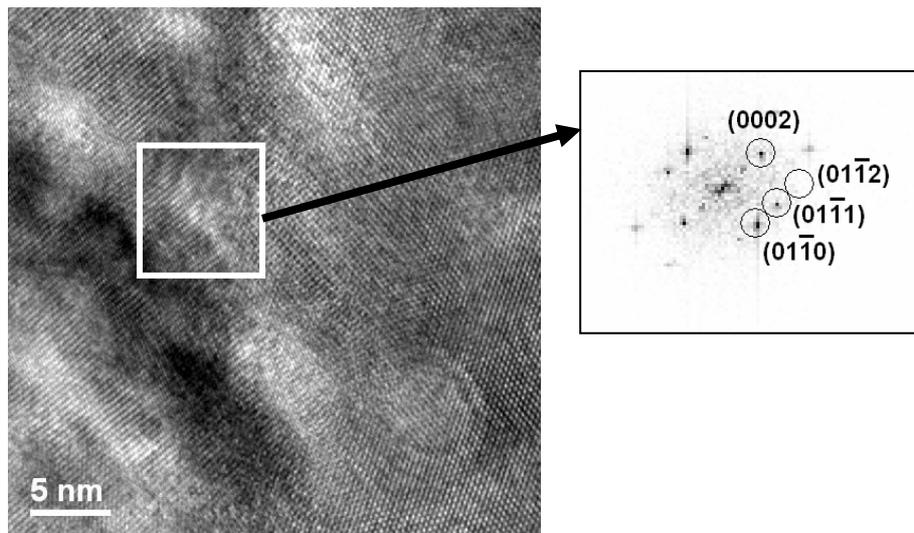


Figure IV-11 : Image haute résolution de MET d'un film de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ déposé sur GaAs à $P_{RF} = 250$ W qui met en évidence la présence de la structure hexagonale. La figure de diffraction électronique correspondant à la zone encadrée est caractéristique de la structure hexagonale.

Sur la Figure IV-12 sont comparés les spectres Raman d'un film polycristallin et du monocristal de référence de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ où l'on distingue, comme pour les films non dopés, les modes caractéristiques du ZnSe cubique (cf. Chapitre III, page 83). Aucun mode de vibration à 230 cm^{-1} n'est visible dans nos films dopés ; ce mode LO caractéristique du CrSe (c'est-à-dire où le chrome est en substitution du zinc) a été mis en évidence dans le matériau massif pour des concentrations $n_{\text{Cr}^{2+}}$ en ions Cr^{2+} de $1.10^{20}\text{ at.cm}^{-3}$ [24]. Ceci est donc en accord avec nos analyses SIMS puisque dans nos films quelle que soit P_{RF} $n_{\text{Cr}^{2+}}$ reste inférieur à $3.10^{19}\text{ at.cm}^{-3}$.

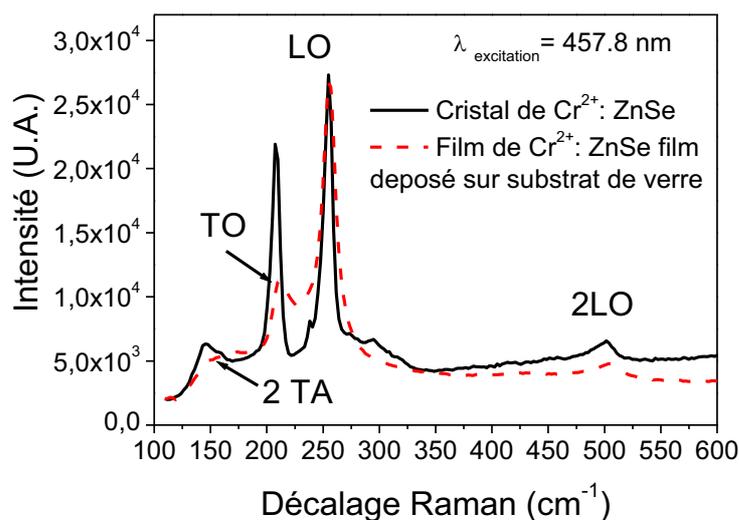


Figure IV-12 : Spectre Raman à T_a d'un cristal de référence (trait plein) et d'une couche déposée sur verre à $P_{RF} = 200$ W pendant 1 heure (pointillés).

Contrairement à ce qui a été observé pour les films composites ZnSe/SiO₂ du chapitre III, sur les spectres Raman des films purs de Cr²⁺:ZnSe, quelles que soient P_{RF} et la durée du dépôt, on a un mode LO symétrique et relativement fin [25]. La largeur relative du mode LO devient de plus en plus faible lorsque P_{RF} augmente (Tableau IV-2). Ceci montre donc, en accord avec les images d'AFM et la diminution de la largeur à mi-hauteur de la réflexion 111 sur les spectres X ($FWHM_{111}$), que lorsque P_{RF} augmente (Tableau IV-3), les films dopés ont des cristallites de plus grandes tailles avec des rugosités de surface plus élevées. Notons que les films étant très texturés, il n'est plus possible d'utiliser la relation de Scherrer pour estimer une taille isotrope de cristallites comme dans les films non dopés (cf. Annexe) et c'est pourquoi nous nous bornerons à utiliser ici seulement $FWHM_{111}$. Nous reviendrons sur ce point au paragraphe 3 de ce chapitre avec l'utilisation de l'analyse combinée.

Quelle que soit P_{RF} , pour les films déposés une heure, on observe un décalage de la position du mode LO vers les plus basses énergies par rapport à celle du monocristal de référence. Ce décalage révèle donc la présence de contraintes résiduelles en tension dans nos films, comme cela a déjà été reporté pour des films de ZnSe déposés par évaporation [26,27,28,29]. Ceci est en accord également avec nos analyses par diffraction X (Tableau IV-3), puisque quelles que soient P_{RF} et la durée du dépôt, $d_{111_film} < d_{111_monocristal}$.

On constate de plus, grâce à ces deux techniques, que lorsque P_{RF} diminue (et donc que l'épaisseur des films diminue), ces contraintes résiduelles en tension deviennent de plus en plus grandes pour les films déposés une heure. La même tendance est observée lorsque,

pour une P_{RF} donnée, l'on compare les films déposés une heure et 15 min. Lorsqu'on augmente P_{RF} pour une durée de dépôt donnée, étant donné que la distance de migration des adatoms est plus grande, on a alors des films de plus en plus compacts et de mieux en mieux cristallisés, ce qui se traduit par une diminution des contraintes résiduelles en tension. Dans la littérature ceci peut aller jusqu'à l'apparition de contraintes résiduelles en compression [30].

Enfin pour une P_{RF} donnée, lorsque l'épaisseur des films augmente la relaxation progressive de ces contraintes en tension intervient, comme cela a déjà été mis en évidence dans des films de CdS ou ZnS déposés sur GaAs par «adsorption de couches ioniques successives» (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction : SILAR) [31].

P_{RF}	50W	100W	150W	200W	250W	Cristal de référence
σ (cm ⁻¹)	260,28	261,40	262,85	262,69	264,06	264,47
Largeur relative (cm ⁻¹)	14,18	16,19	12,41	11,60	11,68	10,80

Tableau IV-2 : Position et largeur relative du mode LO (ajustement de type Lorentzien) des films déposés une heure pour différentes valeurs de P_{RF} , pour comparaison les valeurs du cristal sont présentées dans la dernière colonne.

Durée	1 heure					15 min				19 min
	50W	100W	150W	200W	250W	50W	100W	150W	200W	250W
d_{111} (Å)	5,660	5,648	5,666	5,668	5,670	5,630	5,638	5,663	5,664	5,664
FWHM 111 (°)	0.1989	0.1406	0.1173	0.1145	0.1270	0.1779	0.1760	0.1336	0.1308	0.1254

Tableau IV-3 : Résultats de diffraction X pour des films déposés durant une heure puis 15 min à $T_d = T_a$, $P_{Ar} = 2$ Pa, $d = 7$ cm pour différentes valeurs de P_{RF} .

3. Analyse combinée de la texture, de la structure, de la microstructure et des contraintes résiduelles d'un film de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ déposé sur substrat de verre

Afin d'effectuer l'analyse quantitative de la texture dans nos films, l'acquisition de spectres de diffraction X en configuration $\omega-2\theta$, avec $\omega = 13.6^\circ$ (correspondant à l'angle de Bragg de la réflexion 111 du ZnSe cubique), a été effectuée en faisant varier l'angle χ de 0° à 60° et l'angle φ de 0° à 360° avec un pas $\Delta\chi = \Delta\varphi = 5^\circ$ (chapitre II). Ces films présentant une texture de fibre (pour un χ donné, pas de variation de l'intensité des pics avec φ), pour chaque position de χ donnée, nous avons sommé tous les diagrammes de diffraction lorsque φ varie de 0° à 360° . L'ensemble des diagrammes expérimentaux résultants est représenté sous forme bidimensionnelle à la Figure IV-13 (a).

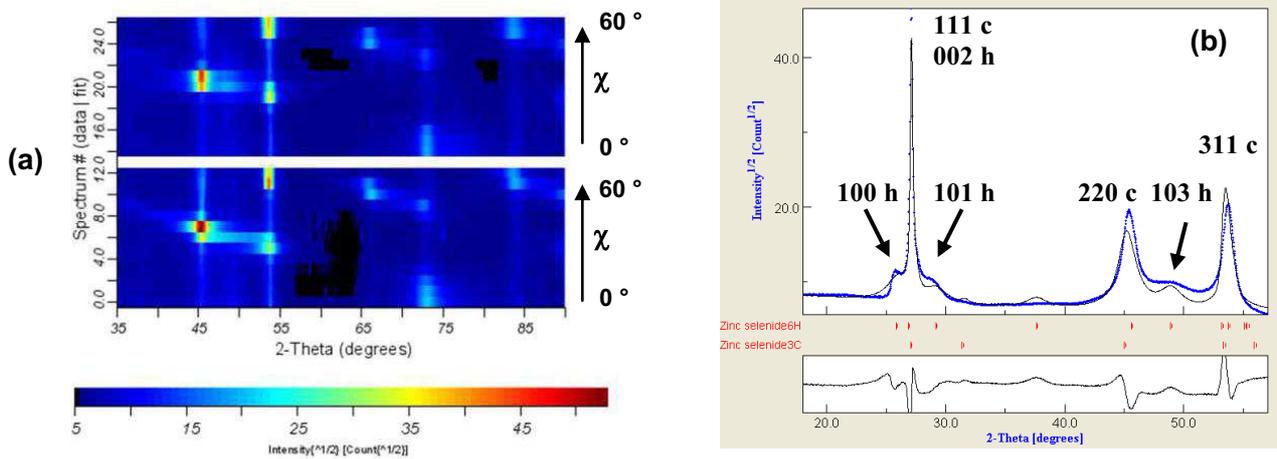


Figure IV-13 : (a) Représentation 2D ($2\theta, \chi$) des diagrammes de diffraction X expérimentaux (bas) et simulés (haut) d'un film de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ déposé sur substrat de verre pour $P_{\text{RF}} = 200 \text{ W}$, $T_{\text{d}} = T_{\text{a}}$, $P_{\text{Ar}} = 2 \text{ Pa}$, $d = 7 \text{ cm}$, $M_{\text{Cr}} = 0.17 \text{ g}$. (b) Comparaison des spectres expérimentaux et simulés avec le programme MAUD sommés en φ et χ .

Sur ces spectres sommés en φ pour un χ donné, on observe comme explicité précédemment la présence de contraintes résiduelles pour les deux phases présentes, comme l'atteste le déplacement des pics de diffraction avec χ (Figure IV-13 (a)). De plus, il apparaît également que ces deux phases sont constituées de cristallites avec des tailles anisotropes puisque la largeur des raies de diffraction est différente lorsqu'on tourne en χ (Figure IV-14).

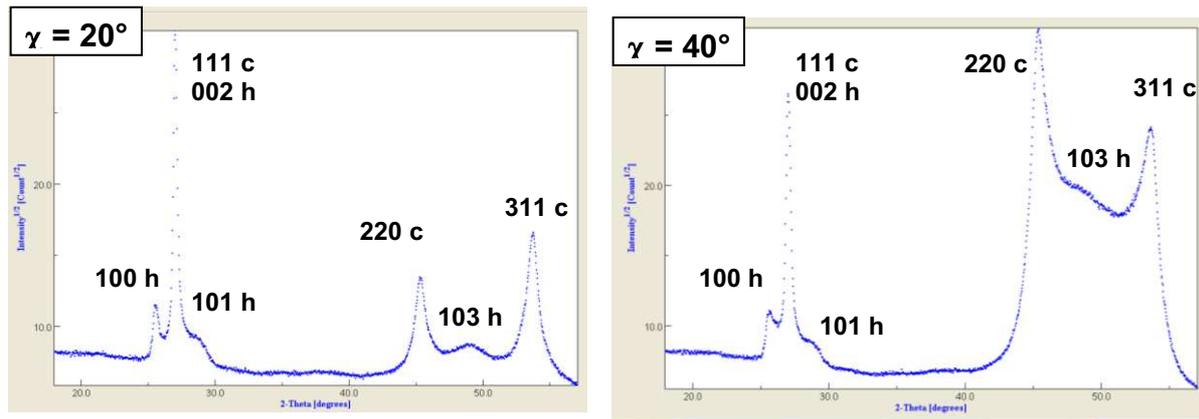


Figure IV-14 : Spectres de diffraction X ($\omega = 13.65^\circ$) sommés en φ pour deux valeurs de χ , révélant la présence de cristallites avec des tailles anisotropes. Les indices c et h réfèrent respectivement aux phases cubique et hexagonale du ZnSe.

La présence simultanée de deux phases texturées avec des tailles anisotropes et des contraintes résiduelles rend donc indispensable le traitement de ces spectres de diffraction X avec la méthode globale dite « analyse combinée » (cf. Annexe) et développée dans le programme d'affinement MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) [32]. En effet, ce programme couple la méthode E-WIMV pour résoudre la FDOC dans le cas de forte texture à l'analyse de Rietveld pour extraire simultanément les paramètres structuraux et microstructuraux (dosage de phases cristallines ou amorphe, tailles des cristallites isotropes ou anisotropes, micro contraintes, fautes d'empilement) et les contraintes résiduelles (macro-contraintes).

Afin de résoudre à la fois la texture, la structure, la microstructure (taille des cristallites anisotropes, pourcentages des phases) et les contraintes résiduelles, cette approche a été utilisée pour le film déposé pour $P_{RF} = 200$ W, $T_d = T_a$, $P_{Ar} = 2$ Pa, $d = 7$ cm, $M_{Cr} = 0.17$ g sur substrat de verre. Dans le programme MAUD, l'épaisseur du film a été fixée à la valeur déterminée par MET ($15.09 \mu\text{m}$) et le pourcentage de la phase hexagonale est un paramètre supplémentaire qui est affiné. La détermination des contraintes résiduelles dans l'analyse combinée a été effectuée en utilisant un modèle d'état de contraintes biaxiales (c'est-à-dire avec des composantes du tenseur des contraintes telles que $\sigma_{11} = \sigma_{22}$), imposé par la texture de fibre présente dans le film [33].

Avec l'analyse combinée, un assez bon accord entre les spectres expérimentaux et calculés a été obtenu (Figure IV-13) avec des facteurs de reliabilité R_w et R_{exp} respectivement de 25.7 et 11.1 %.

Néanmoins sur la Figure IV-13 (b), on constate que notre fit n'est pas encore optimum puisque le modèle anisotrope de Popa ne permet pas de reproduire complètement l'élargissement des pics de la phase hexagonale. Comme la présence de macles a été observée sur nos images de METHR (Figure IV-15), afin de reproduire au mieux ces diagrammes, l'incorporation de macles dans la phase hexagonale est apparue nécessaire.

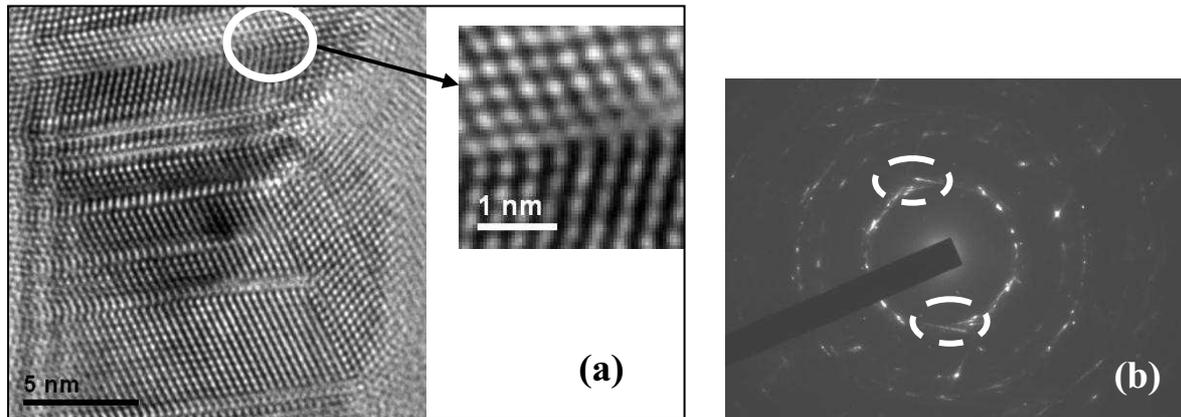


Figure IV-15 : (a) Image de MEHR mettant en évidence la présence de macles. Les zones entourées sur le cliché de diffraction électronique (b) sont caractéristiques de la présence de macles.

L'incorporation de macles dans la phase hexagonale avec une probabilité affinée de 45.7 (6) % améliore considérablement nos fits pour $2\theta > 35^\circ$, mais la reproduction des spectres pour $2\theta < 35^\circ$ n'est pas encore optimale (Figure IV-16) surtout à cause du recouvrement des pics 111 et 002 des phases respectivement ZnSe cubique et hexagonale.

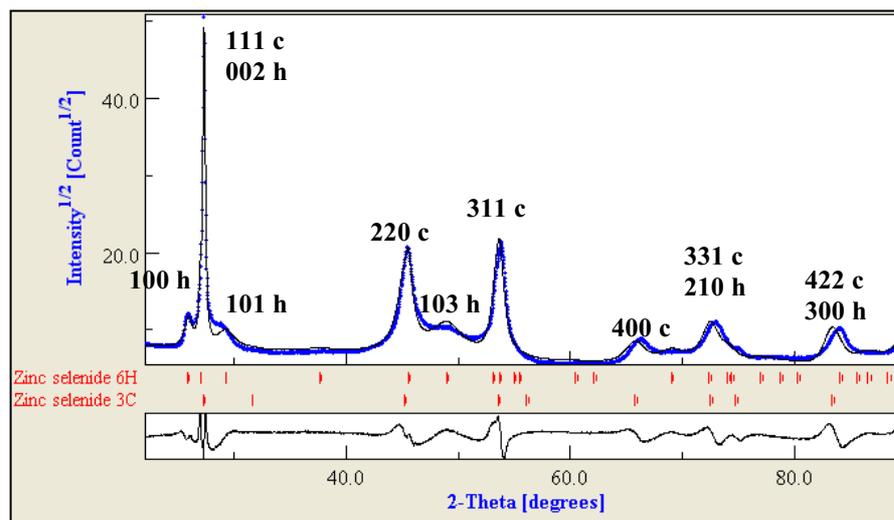


Figure IV-16 : Comparaison des spectres expérimentaux et simulés sommés en φ et χ avec le programme MAUD.

L'introduction de fautes d'empilement (intrinsèques ou extrinsèques), ou de micro-contraintes n'a pas permis d'améliorer significativement ces fits indiquant donc qu'un autre phénomène non identifié n'a pas été pris en compte. En effet afin de reproduire l'intensité importante du pic 111 (indexé dans la phase cubique), il se peut que l'inter-croissance des deux phases présentes joue un rôle, mais cette dernière ne peut être modélisée pour le moment dans le programme MAUD.

Les principaux paramètres structuraux et microstructuraux affinés avec cette approche sont regroupés dans le Tableau IV-4. Alors que les spectres de diffraction X en configuration symétrique $\theta-2\theta$ laissaient suggérer la présence d'une faible proportion de ZnSe sous forme hexagonale dans notre film, l'analyse combinée montre que le film est en fait constitué de 45.4 (5) % de ZnSe hexagonal. Cette différence importante entre les résultats obtenus en configuration symétrique et les résultats de l'affinement démontre que l'utilisation de données de diffraction X obtenues pour une seule orientation de l'échantillon ($\chi = 0^\circ$) est insuffisante pour déterminer des pourcentages de phases, particulièrement lorsque cette phase est texturée et qu'elle présente de nombreux recouvrements de pics avec une autre phase.

Phase ZnSe	Paramètre de maille (Å)	Contraintes en tension dans le plan (MPa)	Tailles anisotropes (Å)			
			[111]	[100]	[110]	[103]
cubique	a = 5.6497 (3)	263 (14)	112 (1)	117 (5)	85 (1)	-
hexagonal	a = 3.9527 (6) c = 6.7154 (8)	436 (25)	-	244 (1)	244(2)	20(2)

Tableau IV-4 : Paramètres affinés en utilisant le logiciel MAUD des deux phases cubique et hexagonale du ZnSe. Les chiffres entre parenthèses correspondent à l'erreur sur le dernier digit.

L'analyse combinée montre la présence de contraintes résiduelles en tension dans le plan du film pour les deux phases de quelques centaines de MPa, en accord avec les résultats de spectroscopie Raman et de diffraction des rayons X au paragraphe IV.2.B. Les contraintes résiduelles en tension pour la phase cubique sont environ deux fois moins grandes que celles de la phase hexagonale (Tableau IV-4). Dans la littérature des contraintes en tension comprises entre 170 et 800 MPa ont déjà été reportées pour des films et des QD (cf. Chapitre I) de ZnSe [6,34].

Comme vu au Chapitre III, ces valeurs affinées très élevées de contraintes résiduelles en tension (quelques centaines de MPa) ne résultent pas de l'interface substrat-film mais sont bien intrinsèques au film (défauts...).

Les tailles anisotropes affinées des cristallites de structure cubique ou hexagonale suivant les différentes directions cristallographiques sont répertoriées dans le Tableau IV-4. En particulier, on constate que la valeur affinée de la taille de cristallites de la phase cubique dans la direction $\langle 111 \rangle$ est de 112 Å avec l'analyse combinée, alors qu'en utilisant la relation de Scherrer sur cette raie 111 et le spectre de diffraction X obtenu en configuration symétrique (Bragg-Brentano), cette taille D_{111} avait été estimée à 974 Å environ. De telles estimations biaisées des tailles de cristallites en utilisant la formule de Scherrer pour des échantillons texturés sont souvent reportées dans la littérature et de telles différences ont déjà été reportées dans le cas de films minces nanocristallisés, anisotropes et texturés de Si déposés au laboratoire par la même technique [35].

En effet, lorsqu'un film présente une orientation préférentielle, et que l'analyse par diffraction X n'est effectuée que dans une seule orientation (montage Bragg-Brentano), seulement quelques plans $\{hkl\}$ sont amenés en condition de diffraction, alors que les autres ne sont pas détectés. Par conséquent, les tailles de cristallites peuvent être considérablement biaisées si elles ne sont déterminées qu'à partir de ces plans de diffraction. La Figure IV-17 illustre ces propos pour un échantillon de structure cubique composé des cristallites anisotropes en forme d'ellipsoïde allongé dans la direction $[111]$.

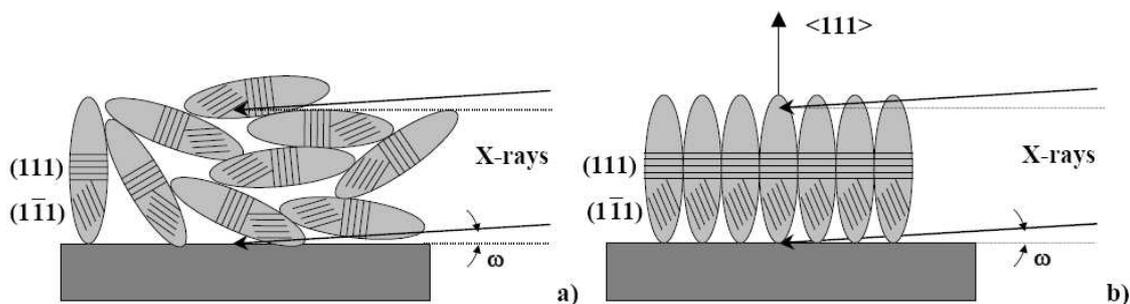


Figure IV-17 : Représentation schématique de cristallites de forme anisotropes dans un film de Si aléatoirement orienté (a) et texturé (b) [35].

Dans le cas d'un matériau constitué de cristallites orientés aléatoirement (poudre : Figure IV-17 (a)), la taille moyenne des cristallites déduite du pic de diffraction 111 est une moyenne sur tous les raies équivalentes de cette raie 111, ce qui sous-estime systématiquement l'anisotropie des cristallites si elle est effectuée pour une seule orientation. Dans le cas d'un échantillon texturé ayant ses plans $\{111\}$ majoritairement parallèles à la

surface et ses cristallites allongés dans la direction $\langle 111 \rangle$ perpendiculaire à la surface du substrat (Figure IV-17 (b)), la grande dimension des cristallites est plus favorable que la petite car celle-ci ne peut être sondée qu'à partir d'autres plans $\{hkl\}$. Cependant, la grande dimension des cristallites est toujours sous-estimée pour des faibles valeurs de ω , car cette configuration n'assure pas un sondage maximum de la distribution des orientations cristallines.

En résumé, quand un film texturé présente des tailles de cristallites anisotropes, si l'information sur la texture n'est pas utilisée (c'est à dire quand l'échantillon texturé n'a été étudié que dans très peu d'orientations, comme dans le cas d'une acquisition en configuration symétrique), l'anisotropie des cristallites peut être partiellement masquée, et il en résulte alors une sous-estimation systématique de l'anisotropie des cristallites.

L'analyse combinée a permis d'extraire de plus, les fonctions de distribution des orientations cristallines (FDOC) des phases cubique et hexagonale. Les figures de pôles d'indices simples recalculées dans MAUD sont présentées à la Figure IV-18 (cf. Annexe). On constate que la phase cubique présente une composante majoritaire de texture $\langle 111 \rangle$ avec une densité d'orientation au maximum de 77 m.r.d. et une dispersion de cette orientation d'environ 5° . D'autres orientations résiduelles $\langle 104 \rangle$, $\langle 114 \rangle$, $\langle 10\bar{2} \rangle$ sont également présentes (Figure IV-18(b)). La phase hexagonale présente quant à elle une composante unique de texture $\langle 001 \rangle$, avec une densité d'orientation au maximum de 64 m.r.d. (Figure IV-18 (c)). En effet, la croissance du film s'effectuant en général de manière à minimiser son énergie de surface, on observe une croissance en plans denses $\{001\}$ dans le cas de la structure wurtzite [36]. Ce schéma avec les directions des axes de fibre $\langle 111 \rangle$ cubique et $\langle 002 \rangle$ hexagonal parallèles, correspond à un mode de croissance classique cubique-hexagonal [37] (cf. Figure III-13).

Si pour ce même film, un traitement « classique » de la texture est effectué sans tenir compte de la présence de la phase hexagonale, d'éventuelles contraintes résiduelles et des tailles anisotropes, on obtient une densité d'orientation au maximum de 27 m.r.d. pour la phase cubique, bien inférieure au 77 m.r.d. déterminé en utilisant l'analyse combinée. Cette différence notable démontre bien que la texture, la structure, la microstructure et les contraintes résiduelles des films étudiés sont étroitement liées, et qu'elles ne peuvent pas être traitées indépendamment les unes des autres, sous peine d'obtenir des résultats très différents de la réalité.

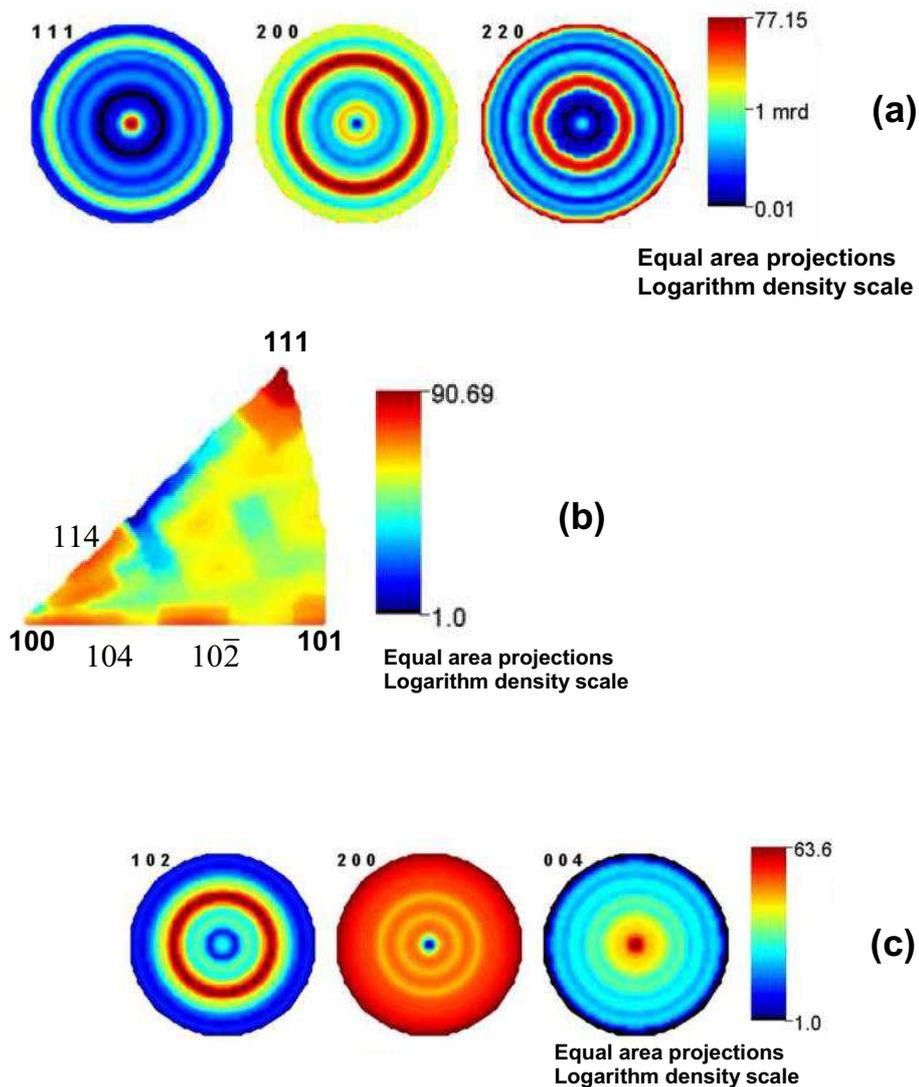


Figure IV-18 : Figure de pole d'indices simples et figure de pole inverse recalculées à partir de la FDOC de la phase cubique (a,b) et hexagonale (c) pour le film étudié (cf. Annexe).

La texture de fibre $\langle 111 \rangle$ pour la phase cubique du ZnSe est en accord avec la croissance colonnaire des films visible sur nos images MET (Figure IV-19 (a)). Sur ces dernières, la longueur des colonnes peut atteindre plusieurs centaines de nm, et pour une colonne donnée, nous n'observons pas de modification de son contraste indiquant que l'orientation préférentielle est conservée tout au long de la croissance du film. On constate que la largeur des colonnes augmente au cours de la croissance du dépôt, par exemple pour le dépôt effectué à $P_{RF} = 100$ W, la largeur d'une colonne est 21 nm en bas du film alors qu'elle

est supérieure à 36 nm en haut du film. Cette observation résulte de la coalescence des grains au cours de la croissance. Pour les films déposés 15 min le même type de croissance a été observé par MET, toutefois les largeurs de colonnes étaient moins grandes étant donné que comme nous venons de le voir, l'élargissement des colonnes s'effectue au cours de la croissance.

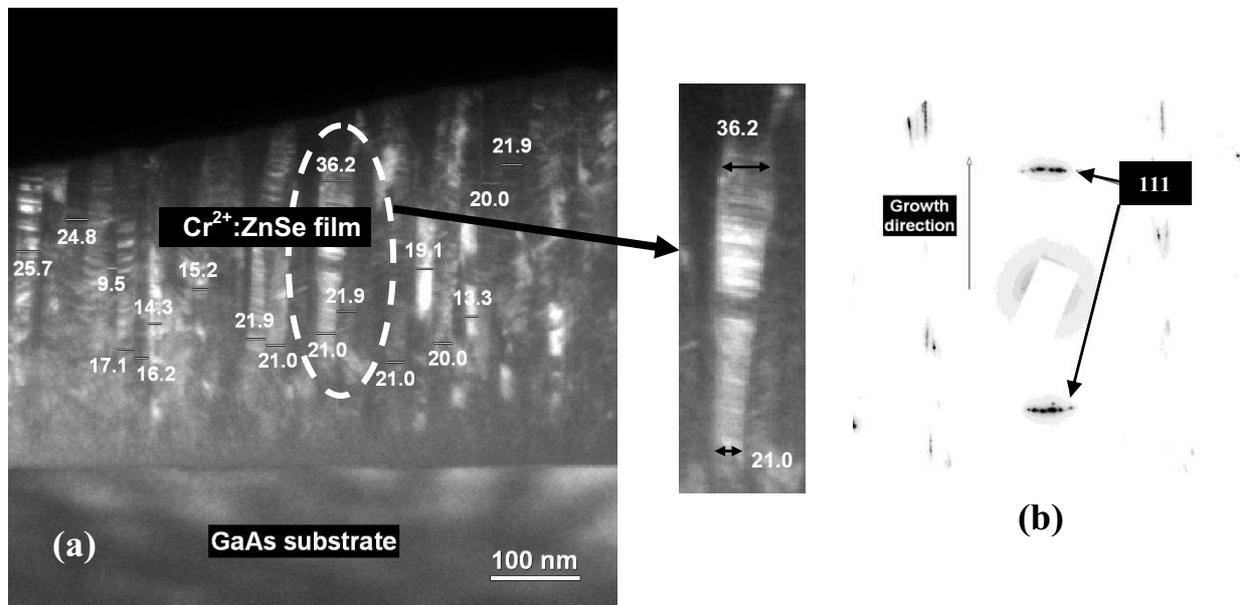


Figure IV-19 : (a) Image de MET en champ noir montrant la croissance colonnaire d'un film déposé à $P_{RF} = 100$ W pendant une heure avec des différences de contraste d'une colonne à l'autre révélatrice d'un certain écart à la texture $\langle 111 \rangle$. (b) Cliché de diffraction électronique correspondant, où l'étalement des réflexions sur quelques degrés indique une légère dispersion à la texture $\langle 111 \rangle$.

La légère dispersion de 5° de la texture $\langle 111 \rangle$ pour la phase cubique est également évidente sur les images MET et les clichés de diffraction électronique correspondants (Figure IV-19). En effet, sur ces images et clichés de diffraction électronique, on observe respectivement des différences de contraste d'une colonne à l'autre et un étalement des réflexions 111 révélateurs d'un léger écart à la texture $\langle 111 \rangle$ de nos films. L'observation MET en vue plane de ces films montre qu'on a des zones beaucoup plus claires à l'intersection de ces colonnes montrant que les colonnes ne sont pas jointives (Figure IV-20). La dimension de ces zones étant trop faible pour effectuer des analyses EDX, nous pensons que ces zones peuvent être attribuées à la présence de porosité dans nos films en accord avec nos résultats de réflectivité X (Tableau IV-1).

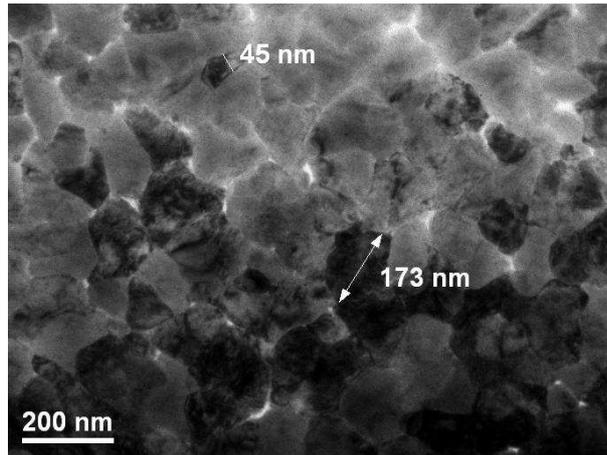


Figure IV-20 : Image de MET en vue plane d'un film déposé sur substrat de GaAs ($P_{RF} = 150$ W, durée = 1 h).

Quelle que soit la valeur de P_{RF} , l'observation en haute résolution de l'interface substrat-film a permis, de plus, de mettre en évidence la présence d'une fine couche amorphe de quelques nm au début de la croissance qui précède la croissance de ZnSe cristallisé (Figure IV-21). La présence de cette couche tampon explique pourquoi la texture des films est quasi-indépendante du substrat utilisé.

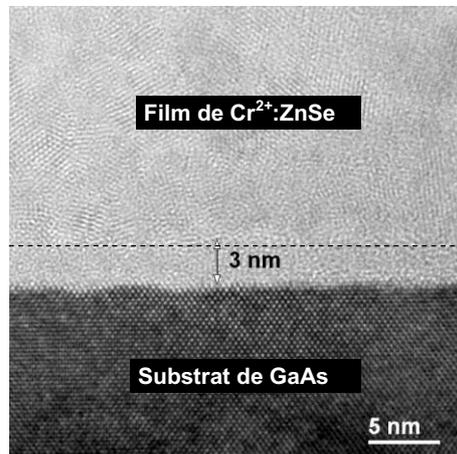


Figure IV-21 : Image de MET en haute résolution montrant la couche amorphe (environ 3 nm d'épaisseur) à l'interface du substrat de GaAs avec le film déposé à $P_{RF} = 100$ W pendant 1 h.

Une telle couche amorphe à l'interface substrat-film a également été observée pour les films texturés de ZnS déposés sur GaAs par la technique de SILAR [38]. En effet, il est très fréquent qu'une couche d'oxyde de quelques nm (2-3 nm typiquement) soit présente sur les substrats de GaAs ou Si et ceci malgré les nettoyages effectués [39]. Des études effectuées par

d'autres auteurs sur des substrats de GaAs « Epi-Ready » (substrats recouverts d'une couche d'oxyde qui peut être « complètement » retirée grâce à un nettoyage dans un réacteur MOVCD sous flux d'hydrogène) révèlent que même sur ces excellents substrats, une couche d'oxyde peut se former en un temps très court juste après leur nettoyage [40,41]. Il est donc probable qu'une couche d'oxyde se forme sur nos substrats lors de leur mise en place sur le porte échantillon et pendant l'installation de ce dernier dans l'enceinte de pulvérisation.

En conclusion, l'analyse combinée a permis d'établir que le film étudié était constitué des deux phases cubique (55 %) et hexagonale (45 %) du ZnSe, toutes deux étant fortement texturées avec des tailles de cristallites anisotropes (≤ 24 nm). Le film présente de plus de fortes contraintes en tension (quelques centaines de MPa) et la présence de macles pour la phase hexagonale avec une probabilité affinée de ces dernières de 45.7 (6) %.

4. Conclusion

Les films déposés à partir d'une cible de SiO₂ recouverte à 80 % de morceaux de ZnSe (taille 3-6 mm) sont très bien cristallisés. Aucune modification structurale notable n'a été mise en évidence lorsque M_{Cr} varie dans le domaine 0.02-0.8 g, et la vitesse de dépôt maximale a été obtenue pour $M_{Cr} = 0.17$ g. Afin d'éviter d'éventuels problèmes d'adhérence, tout en conservant une vitesse de dépôt suffisamment élevée, nous avons choisi de fixer la pression d'Argon à 2 Pa. La présence d'une fine couche amorphe à l'interface substrat-film rend la croissance de ces films quasi-indépendante du substrat utilisé et les films ainsi déposés sont constitués de ZnSe stœchiométrique avec une croissance colonnaire et une forte texturation $\langle 111 \rangle$. L'augmentation de la puissance RF de 50 W à 250 W favorise l'incorporation du chrome dans ces films, et permet d'augmenter la taille des cristallites, mais cela se fait au détriment de la rugosité de surface des films (2-16 nm). Néanmoins, cette dernière peut être considérablement réduite en séquençant les dépôts.

Le recours à l'analyse combinée via le logiciel MAUD a permis de quantifier la texture et les contraintes résiduelles en tension dans les films, d'estimer le pourcentage de la phase hexagonale (45 % environ) et de rendre compte des tailles anisotropes des cristallites.

Annexe : L'analyse combinée dans le logiciel MAUD et la problématique de la texture et des contraintes résiduelles dans les films minces

A. L'analyse combinée

Ce document est extrait de l'Habilitation a Diriger des Recherches de M. Morales [42]. Afin de déterminer la structure et la microstructure d'un échantillon, il faut pouvoir comparer les intensités mesurées par diffraction X aux intensités calculées théoriquement pour une géométrie instrumentale donnée. Dans cet objectif, on peut utiliser la méthode dite de Rietveld, méthode d'affinement des diagrammes de diffraction par moindres carrés. Pour cela il faut établir un modèle pour les intensités observées qui tiennent compte de la structure des phases en présence, de leur microstructure, et d'un certain nombre de corrections (géométriques, d'absorption, facteur de Lorentz-Polarisation, facteur d'échelle...) liées à la configuration de l'instrument. En outre, lorsque l'échantillon est texturé, il faut d'introduire un modèle supplémentaire pour tenir compte de la fonction de distribution des orientations cristallines (FDOC), également à mesurer et à affiner.

Dans le cas d'un film **texturé** volontairement ou non et qui cristallise dans une phase pseudo-symétrique cubique avec de nombreux recouvrements de pics interphases, on peut résumer les principales difficultés rencontrées pour l'analyse des spectres de diffraction X correspondante sur la base des cinq dilemmes suivants :

1. Lorsqu'un échantillon est texturé, si on ne connaît pas exactement sa structure et sa microstructure, on ne peut pas en extraire sa texture (c'est-à-dire la FDOC) et vice-versa.
2. L'anisotropie est souvent induite facilement par dépôt sur substrat monocristallin et par jeux d'hétéro-épitaxies, qui induisent à leur tour des contraintes résiduelles dans les films. Les pics de diffraction sont alors décalés par rapport à leur position d'origine, ce qui fausse d'une part la détermination de la structure et d'autre part l'analyse de texture puisque la position de ces pics change lors des rotations en χ et φ , indispensables aux scans de texture. Il devient alors nécessaire d'analyser les contraintes résiduelles pour connaître à la fois texture et structure. Cependant, des domaines orientés différemment ne perçoivent pas de la même façon l'effet des contraintes et il existe également une influence de la texture sur ces contraintes résiduelles.

3. L'inconvénient supplémentaire d'analyser des structures minces est qu'il existe des variations de volume et d'absorption des rayons X lors des rotations nécessaires à l'acquisition des données. Ces variations doivent donc être corrigées pour affiner la structure, mais ceci implique une connaissance correcte des épaisseurs des couches puisque des variations d'intensités des pics peuvent être interprétés via des positions atomiques différentes. Or la connaissance des épaisseurs est parfois délicate. Par exemple des méthodes d'ellipsométrie peuvent ne pas convenir si le film est opaque. Dans le cas des couches suffisamment fines et peu rugueuses, des mesures de réflectivité X permettent en principe de connaître avec une bonne précision ; il faut cependant être sûr de la densité électronique du matériau, donc de la structure.
4. Dans certains cas, le matériau sera composé de plusieurs phases texturées avec des recouvrements importants de pics inter-phase. L'analyse quantitative de la proportion de chaque phase se fera alors par déconvolution, mais devra prendre en compte les orientations préférentielles et évidemment la structure. Ce dilemme est également valide lorsqu'il s'agit d'estimer un pourcentage volumique de phase cristalline dans un matériau mal cristallisé.
5. Enfin, l'interprétation de toutes ces méthodes de caractérisation restera de plus dépendante des effets microstructuraux éventuellement présents dans le matériau, tels que les tailles de cristallites (isotropes ou anisotropes), les défauts cristallins (ponctuels, linéaires, planaires ou volumiques), les variations de composition et les micro-déformations, qui à leur tour seront déterminées avec précision si les autres paramètres sont connus.

La clé de voûte de tous les problèmes décrits précédemment réside dans l'existence désirée ou non d'orientations préférentielles dans le matériau. Il faut donc pouvoir incorporer tous les paramètres accessibles aux rayonnements X dans une méthodologie globale de caractérisation. Cette approche est celle de « l'analyse combinée » qui a été implémentée par L. Lutterotti dans le logiciel MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) [32] qui couple la méthode WIMV pour résoudre la FDOC à l'analyse de Rietveld pour extraire simultanément les paramètres structuraux et microstructuraux (dosage de phases cristallines ou amorphe, tailles des cristallites isotropes ou anisotropes, microdéformations, fautes d'empilement...).

Un document complet sur l'analyse combinée est disponible aux références [33,42]. Le principe de fonctionnement du logiciel MAUD est résumé sur la Figure IV-22.

Les intensités intégrées corrigées des effets d'absorption et du volume sont extraites par la méthode de Le Bail et sont utilisées dans un premier cycle du programme MAUD pour extraire la FDOC par la méthode de WIMV, ou de E-WIMV pour les fortes textures. La FDOC ainsi obtenue est alors réinjectée dans l'affinement Rietveld et les nouveaux paramètres structuraux et microstructuraux ainsi affinés sont utilisés pour un nouveau cycle WIMV afin d'obtenir la nouvelle FDOC, et ainsi de suite.

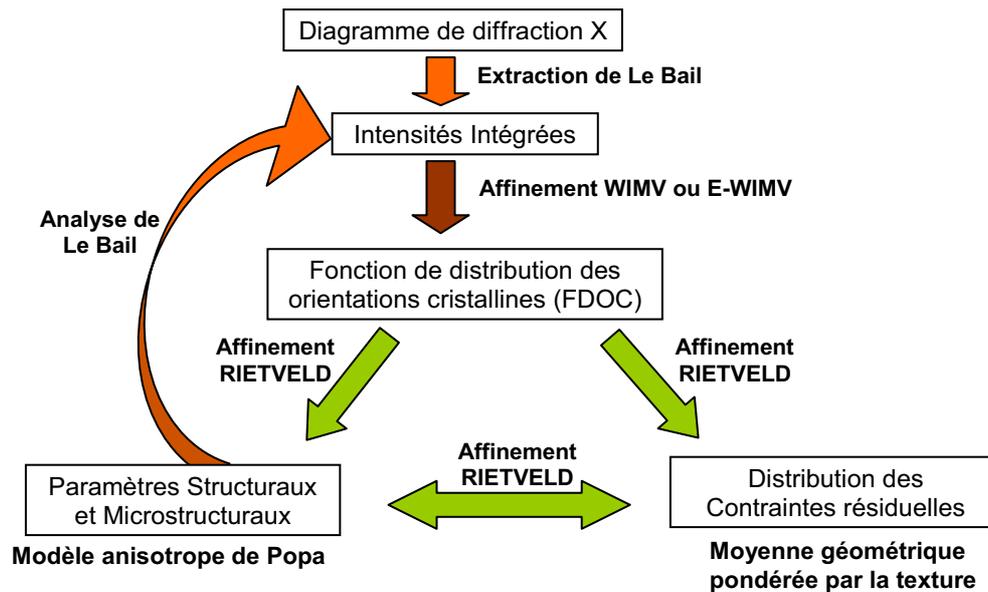


Figure IV-22 : Principe de l'analyse combinée de la texture/structure/microstructure /pourcentages de phases/contraintes résiduelles dans le programme MAUD.

La comparaison des diagrammes X expérimentaux et calculés pour différentes positions (χ, φ) dans le programme MAUD et la valeur des différents facteurs de fiabilité pour l'affinement Rietveld R_w , R_{exp} et R_B permettent d'évaluer la qualité de l'affinement :

$$R_B = \frac{\sum_k |I_k - I_{ck}|}{\sum_k I_k} \quad R_w = \left[\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_{ci})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum_i w_i (y_i)^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Où I_k et I_{ck} sont respectivement les intensités observées et calculées de la $k^{ième}$ réflexion de Bragg, y_i et y_{ci} sont le nombre de coups observés et calculés au $i^{ième}$ pas, $w_i = y_i^{-1}$, N est le nombre de y_i et P le nombre de paramètres affinés.

En vue d'une détermination quantitative des paramètres importants de l'échantillon, il est de plus nécessaire de connaître la contribution instrumentale au profil des raies de diffraction du goniomètre quatre cercles utilisé. En effet, les diagrammes mesurés résultent de la convolution de la contribution instrumentale (fonction de résolution de l'appareil) avec la contribution de l'échantillon (structure, microstructure et texture à déterminer). La détermination de la fonction de résolution instrumentale est réalisée par une cartographie de l'espace du diffractomètre en utilisant une poudre étalon de LaB_6 (commercialisée par le National Institute of Standard and Technology) composée de cristallites de taille identique et de forme isotrope ($2 \mu\text{m}$ en moyenne), poudre supposée parfaite n'engendrant aucun élargissement de raies dans nos conditions de résolution.

A partir de la FDOC expérimentale extraite dans le programme MAUD, la méthode WIMV permet de recalculer les figures de pôles pour vérifier leur cohérence avec celles expérimentales mais aussi de compléter les zones aveugles et non mesurées (en particulier pour χ compris entre 60° et 90°). La densité d'orientation dans une direction est mesurée en m.r.d. (**m**ultiple of a **r**andom **d**istribution), sachant que 1 m.r.d. correspond à une poudre aléatoirement orientée (pas de texture). La Figure IV-23 (a) explique comment lire une figure de pôle avec le repérage des angles χ et φ . La Figure IV-23 (b) schématise une texture de fibre caractérisée par un anneau homogène signifiant que les axes cristallins sont aléatoirement répartis autour de la normale aux figures de pôles, c'est-à-dire pas de variations de l'intensité des pics de diffraction avec φ et la figure de pôle de la Figure IV-23 (c) présente des renforts à $\varphi = k \pi/4$ indiquant l'absence de texture de fibre.

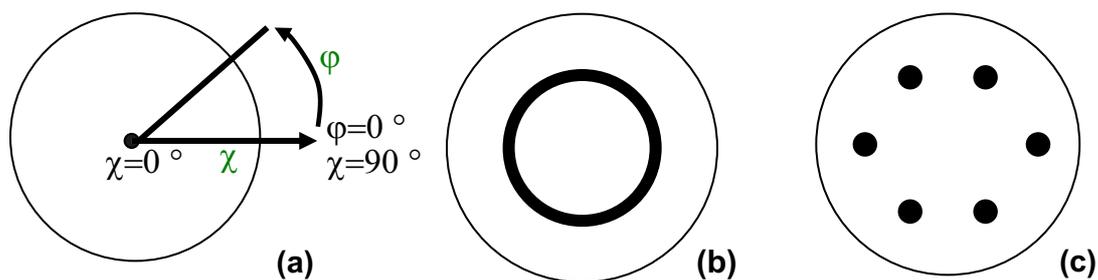


Figure IV-23 : Approche des figures de pôles : lecture (a), texture de fibre (b) et pas de texture de fibre (c).

Il est souvent plus aisé de se donner une idée de la texture à partir des figures de pôles recalculées d'indices simples [43]. Par exemple, une figure de pôle 111 (système cubique) avec une texture de fibre est représentée sur la Figure IV-24 : un renfort concentrique (>1

m.r.d.) observée à $\chi = 0^\circ$ sur cette figure de pôle montre donc que les plans $\{111\}$ sont préférentiellement alignés perpendiculairement à la normale de l'échantillon (normale au plan des figures). Ce renfort concentrique s'étend jusqu'à environ $\chi = 5^\circ$ indiquant une dispersion d'environ 5° de cette texturation $\langle 111 \rangle$. Sur les trois figures de pôles représentées on retrouve l'information sur la texturation $\langle 111 \rangle$ (à $\chi = 54,74^\circ$ pour la figure de pôles 200 et à $\chi = 35,26^\circ$ et $\chi = 90^\circ$ pour la figure de pôles 111). Sur la figure de pôles 111, on identifie également une faible texturation dans la direction $\langle 1\bar{1}4 \rangle$.

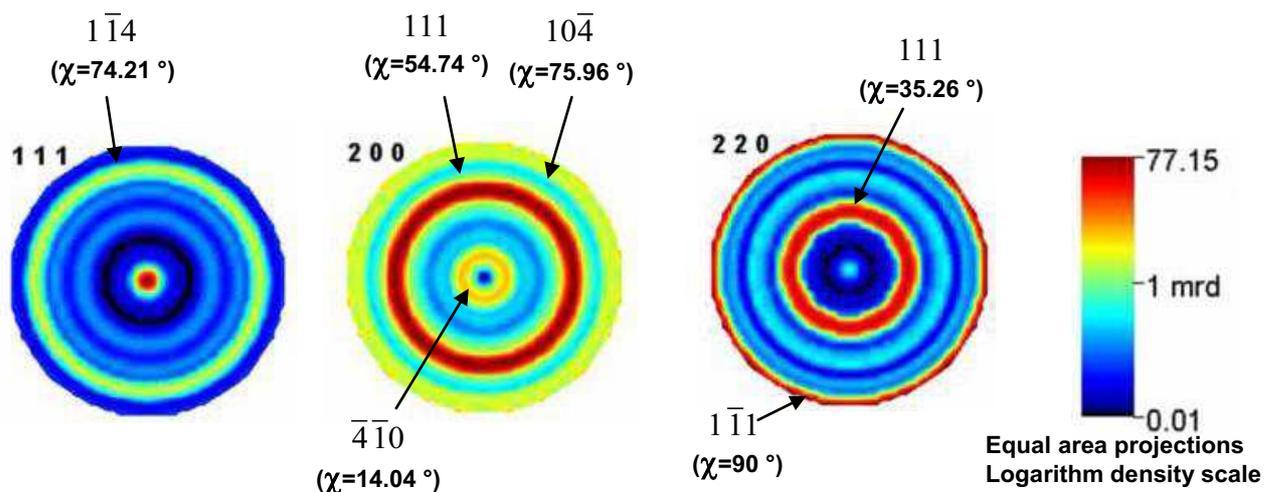


Figure IV-24 : Figures de pôles recalculées (phase cubique) d'indice simples d'un film de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$.

Pour connaître toutes les directions cristallines $\langle hkl \rangle$ alignés avec une direction macroscopique XYZ de l'échantillon, il est nécessaire de calculer toutes les figures de pôles à partir de la FDOC. Ceci n'est pas réalisable et il est souvent préférable de tracer les figures de pôles inverses XYZ, obtenues également à partir de la FDOC. Dans le cas d'une texture de fibre (les axes cristallins sont aléatoirement répartis autour de la normale aux figures de pôles, c'est-à-dire autour de l'angle φ), la figure de pôles inverse tracée pour l'axe de fibre, par exemple la normale au plan d'un film $\vec{n} = 00Z$, est suffisante pour avoir une représentation complète de la texture. Pour un système cristallin cubique, toutes les directions du système sont représentés dans un seul secteur cubique, délimité par les directions $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$, les autres secteurs étant symétriques du précédent [42].

Par exemple la figure de pôles inverse correspondante au film étudié précédemment est représentée à la Figure IV-25. On identifie clairement la texturation $\langle 111 \rangle$ et d'autres orientations résiduelles beaucoup moins intenses : $\langle 104 \rangle$, $\langle 114 \rangle$, $\langle 10\bar{2} \rangle$.

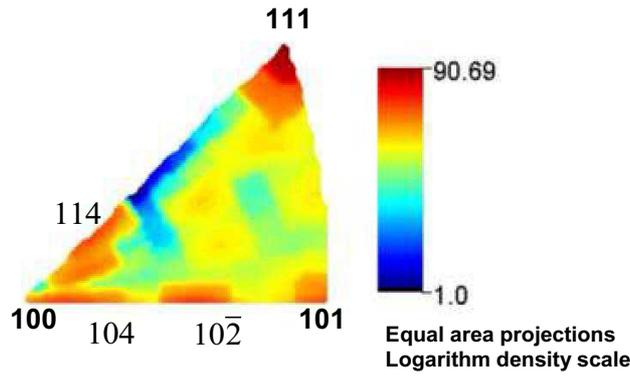


Figure IV-25 : Figures de pôles inverse recalculée (phase cubique).

B. Détermination de contraintes résiduelles par diffraction X

a) Analyses des contraintes résiduelles (macro-contraintes) par diffraction X

Les méthodes classiques de la détermination des contraintes résiduelles par diffraction X sont basées sur l'analyse de la position angulaire des raies de diffraction pour diverses orientations (χ, φ) de l'échantillon, c'est-à-dire sur la mesure de la distance inter-réticulaire d_{hkl} . En effet toute déformation élastique va se traduire par une variation d_{hkl} , les plans $\{hkl\}$ ayant tendance à se rapprocher en compression et à s'éloigner en tension. La déformation élastique moyenne suivant la normale aux plans $\{hkl\}$ en position de diffraction peut être définie par $\langle \varepsilon(\varphi, \chi) \rangle_{\{h,k,l\}} = \frac{\langle d(\varphi, \chi) \rangle_{\{h,k,l\}} - d_{\{h,k,l\}}^0}{d_{\{h,k,l\}}^0}$ où $d_{\{h,k,l\}}^0$ est la distance inter-réticulaire du plan $\{hkl\}$ du matériau non contraint et $\langle d(\varphi, \chi) \rangle_{\{h,k,l\}}$ est la distance inter-réticulaire moyenne des grains diffractants.

Pour une orientation donnée, $\langle \varepsilon(\varphi, \chi) \rangle_{\{h,k,l\}}$ peut être positif ou négatif provoquant ainsi un décalage des pics de diffraction **d'une même famille** vers les bas angles ou les hauts angles respectivement. Ce décalage peut être différent pour les différents hkl considérés. Le signe de $\langle \varepsilon(\varphi, \psi) \rangle_{\{h,k,l\}}$ permet donc de caractériser la nature des contraintes qui sont à l'origine de ces déformations : si il est positif [négatif] ceci signifie que film est soumis à des contraintes en tension [en compression] dans la direction normale au plan du film. De plus, comme illustré à la Figure IV-26, une compression dans la direction normale au plan (\perp) est nécessairement couplée à une elongation dans le plan (\parallel) de l'échantillon et vice versa.

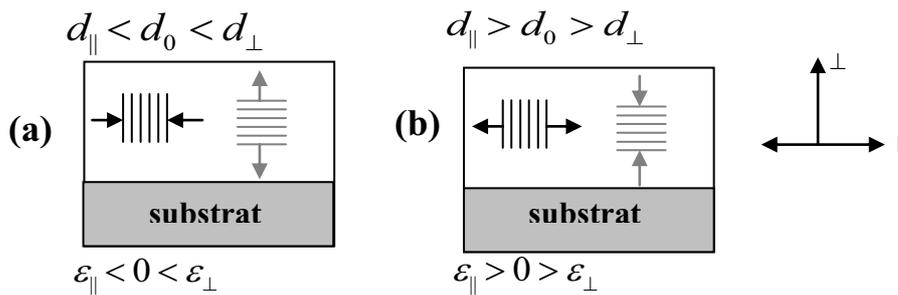


Figure IV-26 : Illustration d'un film soumis à une élévation dans la direction normale au plan (i.d. compression dans le plan du film) (a) et d'un film soumis à une compression dans la direction normale au plan (i.d. élévation dans le plan du film) (b).

La méthode de détermination des contraintes résiduelles responsables des déformations mesurées par diffraction X est largement dépendante de la nature de l'échantillon étudié.

- Dans le cas d'un matériau élastique homogène et isotrope, l'utilisation des transformations de tenseurs (qui permettent de passer du repère du laboratoire au repère de l'échantillon) couplés à la loi de Hooke permet d'établir l'équation dite « fondamentale de l'analyse des contraintes résiduelles par diffraction X » [44]. Dans le cas d'un modèle biaxial (la déformation est indépendante de l'angle de rotation φ) pour un matériau isotrope ($\sigma_{ij} = 0$, $\sigma_{33} = 0$, $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{\parallel}$), cette relation s'écrit : $\varepsilon(\chi) = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\parallel} \sin^2 \chi - \frac{2\nu}{E} \sigma_{\parallel}$ où E et ν représentent respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson et σ_{\parallel} constitue la contrainte résiduelle dans le plan. Les valeurs de $\varepsilon(\chi)$ étant extraites des spectres de diffraction X pour différentes orientations χ , on peut déterminer σ_{\parallel} à partir de la pente de $\varepsilon(\chi)$ tracé en fonction de $\sin^2 \chi$.

- La méthode dite de $d\text{-}\sin^2\chi$ (ou $d\text{-}\sin^2\psi$ dans la littérature) est également applicable pour des matériaux cristallins non texturés en supposant toutefois que les cristallites sont enrobées dans une matrice élastiquement isotrope [33,44].

- Dans le cas d'un film polycristallin texturé, la distribution des orientations cristallines n'est plus aléatoire (n'est plus homogène dans le volume de l'échantillon) et la réflexion de Bragg des plans $\{hk\ell\}$ n'est possible que pour certaines valeurs de l'angle de tilt χ . Pour les autres valeurs de χ , l'intensité de certains pics de diffraction est très faible et la mesure de la distance inter-réticulaire correspondante est peu précise ou parfois impossible à

réaliser. Dans ce cas, la relation entre $\varepsilon(\varphi, \chi)$ et $\sin^2 \chi$ devient non linéaire et la méthode présentée précédemment n'est plus applicable. Dans un film texturé, les domaines orientés différemment ne perçoivent pas de la même façon l'effet des contraintes et il existe également une influence de la texture sur ces contraintes résiduelles, il est donc indispensable de tenir compte de la fraction volumique de cristallites qui diffractent dans chaque orientation, c'est-à-dire de la FDOC, pour estimer correctement les contraintes résiduelles dans un échantillon texturé.

Pour cela, une méthode (celle utilisée pour notre étude dans MAUD) consiste à calculer la moyenne du tenseur d'élasticité du monocristal ($C_{ijkl}^{\text{monocristal}}$) sur toutes les orientations en utilisant la FDOC, afin de déterminer le tenseur d'élasticité de notre polycristallin texturé ($C_{ijkl}^{\text{film-polycristallin}}$). Ensuite, on peut déduire le tenseur des contraintes de notre film polycristallin ($\sigma_{ij}^{\text{film-polycristallin}}$) en utilisant la relation :
$$\left[\sigma_{ij}^{\text{film-polycristallin}} = C_{ijkl}^{\text{film-polycristallin}} \varepsilon_{kl}^{\text{film-polycristallin}} \right]$$
 où $\varepsilon_{kl}^{\text{film-polycristallin}}$ est le tenseur des déformations élastiques déduits des mesures de distances inter-réticulaires par diffraction X, moyennant quelques changements de référentiels. Il existe plusieurs méthodes pour calculer la moyenne de $C_{ijkl}^{\text{monocristal}}$ sur toutes les orientations, celle que nous avons utilisé dans le logiciel MAUD est la méthode de la « moyenne géométrique pondérée par la texture » [45,46]. Cette méthode fournit de meilleurs résultats que les méthodes à base de moyenne arithmétique (Reuss, Voigt, Hill [44]), et a l'avantage de pouvoir déterminer simultanément les tenseurs d'élasticité et de compliance (S_{ijkl} qui vérifie : $\varepsilon_{kl} = S_{ijkl} \sigma_{ij}$) des matériaux polycristallins texturés avec des temps de calcul raisonnables. Un descriptif complet de ces méthodes est disponible à la référence [33] page 262.

Les composantes du tenseur d'élasticité des phases cubique et hexagonale du ZnSe monocristallin tabulées dans la littérature, et que nous avons utilisé dans le logiciel MAUD pour définir $C_{ijkl}^{\text{monocristal}}$, sont données dans le Tableau IV-5.

ZnSe Cubique [47]			ZnSe Hexagonal [48] (GPa)					
C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
85,9	50,6	40,6	104,2	47,6	35,3	116,5	24,0	28,3

Tableau IV-5 : Constantes élastiques des phases cubique et hexagonale du ZnSe monocristallin exempt de contraintes résiduelles.

b) Caractérisation des contraintes résiduelles dans les films

Dans le cas d'un système substrat-film, on peut distinguer deux types de contraintes résiduelles: les contraintes extrinsèques et les contraintes intrinsèques.

- Les contraintes résiduelles extrinsèques sont en général assimilées aux contraintes thermiques qui résultent de la différence de coefficients d'expansion thermique (α) entre le film et le substrat (Figure IV-27 (a)). Si on note T_d la température de dépôt et T_a la température ambiante, la contrainte thermique $\sigma_{thermique}$ est proportionnelle à :

$$\sigma_{thermique} \approx \left[\int_{T_a}^{T_d} (\alpha_{film}(T) - \alpha_{substrat}(T)) dT \right] - \varepsilon^{plastique} \quad [49] \quad \text{où } \varepsilon^{plastique} \text{ est la déformation}$$

plastique qui intervient lorsque la différence de α ou de température entre le film et le substrat est trop élevée.

- Les contraintes résiduelles intrinsèques regroupent toutes les contraintes dont l'origine est liée au réseau cristallin du film.

- ❖ Lors de la croissance par hétéroépitaxie d'un film de paramètre de maille a_{film} sur un substrat dont le paramètre de maille est $a_{substrat}$, la contrainte résiduelle $\sigma_{désaccord-de-maille}$ induite par la différence de paramètre de maille est proportionnelle à la déformation dans le plan $\varepsilon_{||}$ [50]:

$$\sigma_{désaccord-de-maille} \approx \frac{a_{film} - a_{substrat}}{\frac{1}{2}(a_{film} + a_{substrat})} = \varepsilon_{||} . \text{ Cette équation ne tient pas compte}$$

de la flexion du substrat et les dislocations interfaciales qui peuvent réduire en partie les déformations à l'interface substrat-film (Figure IV-27 (b)).

- ❖ Dans le cas de films polycristallins déposés par PVD ou CVD, l'incorporation de défauts durant le processus de croissance des films est une autre source de contraintes résiduelles intrinsèques particulièrement importante (Figure IV-27 (c)). Ces défauts peuvent résulter de phénomène de recristallisation, de relaxation aux joints de grains, de bombardement d'ions ou encore de la croissance des cristallites [51,52].

Contrairement aux contraintes thermiques et aux contraintes dues au désaccord de paramètre de maille, qui peuvent être estimées à partir des équations précédentes (en fait on peut estimer les déformations élastiques résultantes), les contraintes liées aux défauts introduits lors de la croissance du film sont beaucoup plus dures à caractériser car leur distribution dans les films et leurs amplitudes dépendent de la cinétique de dépôt, d'où la nécessité d'utiliser des techniques d'analyse des contraintes résiduelles par diffraction X.

La présence des contraintes résiduelles dans un film est souvent associée à une grande quantité d'énergie mécanique qui peut être évacuée en provoquant l'apparition de fissures et même parfois un décollement du film.

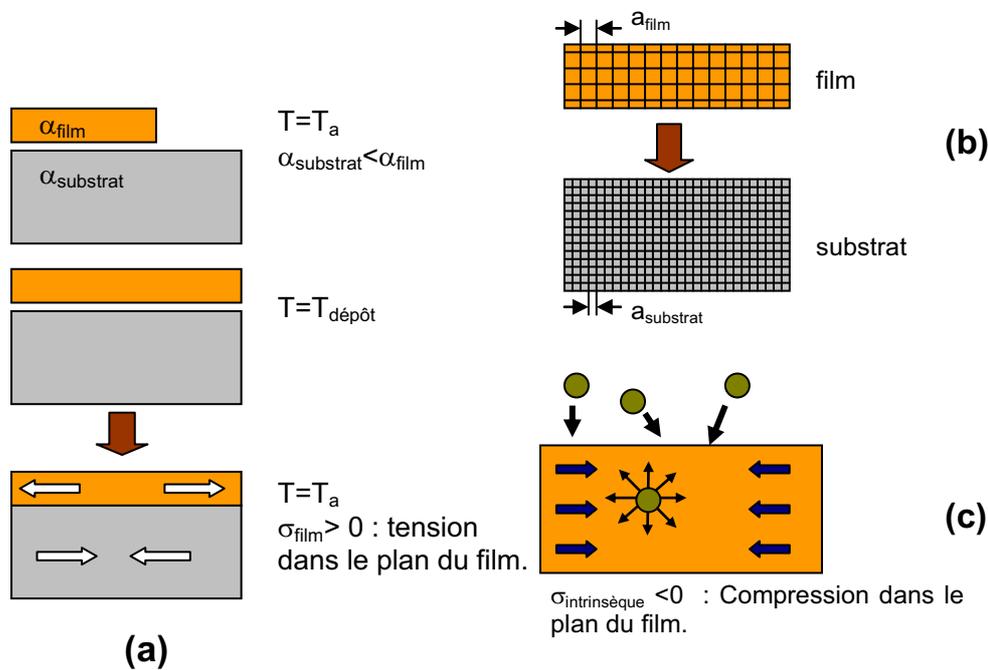


Figure IV-27 : Origines possibles de la formations des contraintes résiduelles extrinsèques (a) et intrinsèques (b,c) dans les films. (a) Contrainte thermique due à la différence entre les coefficients d'expansion thermique du film (α_{film}) et du substrat (α_{substrat}). (b) Contraintes induites par un désaccord de paramètre de maille entre le film (a_{film}) et le substrat (a_{substrat}). (c) Contraintes dues à l'incorporation de défauts lors du processus de croissance du film [44].

Références du chapitre IV

- ¹ A. Burger, K. Chattopadhyay, J.-O. Ndap, X. Ma, S.H. Morgan, C.I. Rablau, C.-H. Su, S. Feth, Ralph H. Page, Kathleen I. Schaffers, Stephen A. Payne, *J. Cryst. Growth* **225**, 249 (2001).
- ² A. Sennaroglu, U. Demirbas, A. Kurt, M. Somer, *Opt. Materials* **29** (6), 703 (2007).
- ³ Thèse Brenda VanMil, “Doping and electron stimulated desorption of zinc selenide grown by molecular beam epitaxy”, Morgantown - West Virginia (2002) (https://eidr.wvu.edu/files/2290/VanMil_Brenda_thesis.pdf).
- ⁴ B.L. VanMil, A.J. Ptak, L. Bai, L. Wang, M. Chirila, N.C. Giles, T.H. Mayers, L. Wang, *J. of Elec. Mater.* **31-7**, 770 (2002).
- ⁵ P.K. Ghosh, S. Jana, S. Nandy, K.K. Chattopadhyay, *Mat. Research Bull.* **42**, 505 (2007).
- ⁶ Y.P. Venkata Subbaiah, P. Prathap, M. Devika, K.T. Ramakrishna Reddy, *Physica B* **365**, 240 (2005).
- ⁷ A. Rizzo, M.A. Tagliente, L. Caneve, S. Scaglione, *Thin Solid Films* **368**, 8 (2000).
- ⁸ Thèse A. Debelle, «Contraintes, microstructure et sollicitation sous irradiation aux ions de films minces élaborés par pulvérisation ionique : modélisation et application à l'étude des effets interfaciaux dans des multicouches métalliques », Poitiers, France (2005) (<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00126193/en/>).
- ⁹ F.M. d'Heurle, *Metal. Trans.* **1**, 725 (1970).
- ¹⁰ J.A. Thornton, D.W. Hoffman, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 164 (1977).
- ¹¹ H.W. Lee, S.P. Lau, Y.G. Wang, B.K. Tay, H.H. Hng, *Thin Solid Films* **458**, 15 (2004).
- ¹² H. Windishmann, *J. Appl. Phys.* **62** (5), 1800 (1987).
- ¹³ A. Richardt, A.M. Durand, *La pratique du vide et des dépôts de couches minces*, Ed. In Fine, Paris, (1995).
- ¹⁴ D. Tripathy, A.O. Adeyeye, S.N. Piramanayagam, C.S. Mah, X. Gao, A.T.S. Wee, *Thin Solid Films* **505**, 45 (2005).
- ¹⁵ B.K. Roberts, A.B. Pakhomov, V.S. Shutthanandan, K.M. Krishnan, *J. Appl. Phys.* **97**, 10D310 (2005).
- ¹⁶ G. Vignaud, A. Gibaud, logiciel : [REFLEX](#), (2000).
- ¹⁷ S. Dourdain, A. Mehdi, J. F. Bardeau and A. Gibaud, *Thin Solid Films* **495**, 205 (2006).
- ¹⁸ G.I. Rusu, M. Diciu, C. Pirghie, E.M. Popa, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 9500 (2007).
- ¹⁹ M.H. Jung, S.H. Park, K.H. Kim, H.S. Kim, J.H. Chang, D.C. Oh, T. Yao, J.S. Song, H.J. Ko, *J. of the Korean Phys. Soc.* **49** (3), 890 (2006).
- ²⁰ P. Prathap, N. Revathi, Y.P. Venkata Subbaiah, K.T. Ramakrishna Reddy, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 032505 (2008).
- ²¹ G.I. Rusu, M. Diciu, C. Pirghie, E.M. Popa, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 9500 (2007).
- ²² G. Perna, V. Capozzi, M.C. Plantamura, A. Minafra, P.F. Biagi, S. Orlando, V. Marotta, A. Giardini, *Appl. Surf. Sci.* **186**, 521 (2002).
- ²³ G.I. Rusu, V. Ciupina, M.E. Popa, G. Prodan, G.G. Rusu, C. Baban, *J. of Non-Cryst. Solids* **352**, 1525 (2006).
- ²⁴ B. K. Rai, R. S. Katiyar, K. T. Chen, A. Burger, *J. Appl. Phys.* **83**, 6011 (1998).
- ²⁵ M. Morales, N. Vivet, M. Levalois, J. F. Bardeau, *Thin Solid Films* **515**, 5314 (2007).
- ²⁶ S. Venkatachalam, S. Agilan, D. Mangalaraj, Sa. K. Narayandass, *Mat. Sci. in Semicond. Process.* **10**, 128 (2007).
- ²⁷ Y.M. Yu, M.-H. Hyun, S. Nam, D. Lee, B. O, K.-S. Lee, P. Y. Yu, Y. D. Choi, *J. of Appl. Phys.* **91**, 9429 (2002).
- ²⁸ H. Rho, H.E. Jackson, S. Lee, M. Dobrowolska, J.K. Furdyna, *Phys. Rev. B* **61**, 15641 (2000).
- ²⁹ Y. Yukawa, K. Sakai, T. Ogawa, *Solid-State Elec.* **43**, 1195 (1999).
- ³⁰ M. Martyniuk, J. Antoszewski, C.A. Musca, J.M. Dell, L. Faraone, *Microelec. Reliability* **47**, 733 (2007).
- ³¹ G. Laukaitis, S. Lindroos, S. Tamulevicius, M. Leskela, *Appl. Surf. Sci.* **185**, 134 (2001).
- ³² MAUD : Logiciel libre disponible sur <http://www.ing.unitn.it/~maud/>
- ³³ D. Chateigner, “Combined Analysis : structure – texture – microstructure – phase – stresses reflectivity determination by X-ray and neutron scattering”, (2004) (<http://www.ecole.ensicaen.fr/~chateign/texture/combined.pdf>).
- ³⁴ J.C. Jan, S.Y. Kuo, S.B. Yin, W.F. Hsieh, *Chinese J. of Phys.* **39** (1), 90 (2001).
- ³⁵ M. Morales, Y. Leconte, R. Rizk, D. Chateigner, *J. Appl. Phys.* **97**, 034307 (2004).
- ³⁶ J.F. Chang, C.C. Shen, M.H. Hon, *Ceramics Internat.* **29**, 245 (2003).
- ³⁷ X. Wu, P. Jiang, Y. Ding, W. Cai, S.S. Xie, Z.L. Wang, *Adv. Mater.* **19**, 2319 (2007).
- ³⁸ G. Laukaitis, S. Lindroos, S. Tamulevicius, M. Leskela, *Appl. Surf. Sci.* **185**, 134 (2001).
- ³⁹ Ts. Marinova, V. Krastev, R. Yakimova, *Crystal Research and Technology* **27** (6), 809 (2006).
- ⁴⁰ D.A. Allwood, I.R. Grant, N.J. Mason, R.A. Palmer, P.J. Walker, *J. of Cryst. Growth* **221**, 160 (2000).
- ⁴¹ D.A. Allwood, S. Cox, N.J. Mason, R. Palmer, R. Young, P.J. Walker, *Thin Solid Films* **412**, 76 (2002).
- ⁴² Habilitation à Diriger des Recherches de M. Morales «Apport de la diffraction des rayons X à l'optimisation des propriétés de films minces anisotropes micro- et nano-cristallisés», soutenu le 19 octobre 2007 à CAEN.

-
- ⁴³ [Logiciel commercial Beartex](#) par exemple.
- ⁴⁴ M. Birkholz, « Thin Film Analysis by X-ray Scattering », Wiley-Vch (2006).
- ⁴⁵ S. Matthies, H.G. Priesmeyer, M.R. Daymond, *J. Appl. Cryst.* **34**, 585 (2001).
- ⁴⁶ S. Matthies, M. Humbert, *J. Appl. Cryst.* **28**, 254 (1994).
- ⁴⁷ B.H. Lee, *J. of Appl. Phys.* **41 (7)**, 2988 (1970).
- ⁴⁸ R. A. Mayanovi, R.J. Sladeck, U. Debska, *Phys. Rev. B* **38 (2)**, 1311 (1988).
- ⁴⁹ I.C. Noyan, T.C. Huang, B.R. York, *Crit. Rev. Sol. St. Mater. Sc.* **20**, 125 (1995).
- ⁵⁰ J.H. van der Merwe, *J. Microscopy* **102**, 261 (1974).
- ⁵¹ J. Perry, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 3186 (1990).
- ⁵² W.D. Nix, B.M. Clemens, *J. Matter. Res.* **14**, 3467 (1999).

V. Les propriétés optiques des couches $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$

<i>V. Les propriétés optiques des couches $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$</i>	<i>141</i>
1. Introduction	142
2. La Transmission optique	142
A. Modélisation par le modèle de Tauc-Lorentz.....	142
B. Absorption due aux ions Chrome.....	147
a) La transition ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$ sur le monocristal de référence	147
b) La bande d'absorption vers 600-1000 nm	148
3. La Spectroscopie de Photoluminescence	149
A. Photoluminescence dans le moyen-IR sous excitation directe des ions Cr^{2+}	150
a) Présentation des propriétés de luminescence des films.	150
b) Optimisation des paramètres de dépôts	151
i. Effet du taux de recouvrement de la cible de SiO_2 par les morceaux de ZnSe	151
ii. Effet de la quantité de Cr.....	152
iii. Effet de la puissance radiofréquence pour $M_{\text{Cr}} = 0.17$ g.....	155
iv. Effet de la durée du dépôt.....	157
c) Comparaison des propriétés de luminescence du film optimisé avec celles du monocristal	157
i. Sur le signal de photoluminescence.....	157
ii. Sur la durée de vie de fluorescence	160
B. Photoluminescence dans le moyen-IR sous excitation indirecte des ions Cr^{2+}	167
a) Résultats de PL en excitation indirecte	167
b) Mécanismes d'excitation indirecte	168
4. Conclusion.....	171
Annexe : « Quenching thermique » : notion d'énergie d'activation.....	172

1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés optiques des films de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$. La première partie de ce chapitre porte sur les résultats de transmission optique pour les films dopés ou non, avec la modélisation de ces spectres en utilisant le modèle de Tauc-Lorentz. Les bandes d'absorption dues aux ions chrome seront ensuite discutées. Les résultats de spectroscopie de photoluminescence (PL) dans le MIR seront traités dans la seconde partie de ce chapitre.

2. La Transmission optique

A. Modélisation par le modèle de Tauc-Lorentz

Les analyses de quelques spectres de transmission optique ont permis de déterminer le gap, l'indice de réfraction et l'épaisseur de nos films. La simulation des spectres et l'ajustement avec les données expérimentales ont été réalisées grâce au logiciel SCOUT [1] en utilisant le modèle de Tauc-Lorentz (TL). Ce modèle de dispersion empirique proposé par Jellisson et Modine [2,3] a été obtenu à partir de la densité d'états collective de Tauc et des calculs de Lorentz sur la partie imaginaire de la fonction diélectrique (ϵ) pour un ensemble d'atomes n'interagissant pas entre eux [4]. La partie imaginaire de la fonction diélectrique du modèle de TL est décrite par la relation V.1, et la partie réelle (relation V.2) a été déduite des relations de Kramers et Kronig (où P constitue la partie principale de l'intégrale) [5].

$$\epsilon_2(E) = \begin{cases} \frac{A E_0 C (E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2) + C^2 E^2} \cdot \frac{1}{E} & (E > E_{g-TL}) \\ 0 & (E \leq E_{g-TL}) \end{cases} \quad \text{Relation V-1}$$

$$\epsilon_1(E) = \epsilon_\infty + \frac{2P}{\pi} \oint \frac{\xi \epsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad \text{Relation V-2}$$

Les relations V.1 et V.2 permettent de calculer ϵ en fonction de l'énergie et comportent 5 paramètres : A l'élément de la matrice de transition, proportionnelle à la valeur des ϵ_i , relié à densité du film, E_0 l'énergie de la transition correspondant au « gap de Penn » qui représente la séparation moyenne entre la bande de valence et la bande de conduction [6],

C le terme d'élargissement qui est corrélé au degré de désordre dans le matériau, E_{g-TL} le gap et ϵ_∞ la constante diélectrique à haute fréquence. Hormis ϵ_∞ , ces paramètres ont tous la dimension d'une énergie.

Notons que ce modèle de dispersion ne peut reproduire correctement que les transitions inter bande, les absorptions dues à des défauts ou les transitions intra bande ne sont pas prises en compte dans ce modèle [7]. Cependant, le modèle de TL est capable de reproduire très correctement les bandes d'absorption expérimentales, même lorsque l'énergie d'excitation est inférieure au gap [7]. Ceci résulte du fait que les composantes du modèle de Lorentz et de la densité d'états collective de Tauc dans $\epsilon_2(E)$ peuvent décrire les transitions d'absorption pour une énergie d'excitation respectivement inférieure et supérieure au gap. Ce mélange des deux composantes résulte en une réduction du gap affiné, E_{g-TL} , par rapport à la véritable valeur du gap optique E_g , lorsque ce modèle est ajusté sur des données expérimentales. En résumé, E_{g-TL} est donc plutôt un gap mathématique qu'un gap au sens réel.

Le logiciel SCOUT utilise les paramètres du modèle de TL pour calculer les parties réelle (n) et imaginaire (k) de l'indice de réfraction, et en déduire le coefficient de transmission ($T_{calculé}$) en supposant une valeur d'épaisseur (e) pour le film considéré. Les paramètres du modèle sont ensuite ajustés pour obtenir un accord optimum entre les données expérimentales et calculées (Figure V-1 (b)).

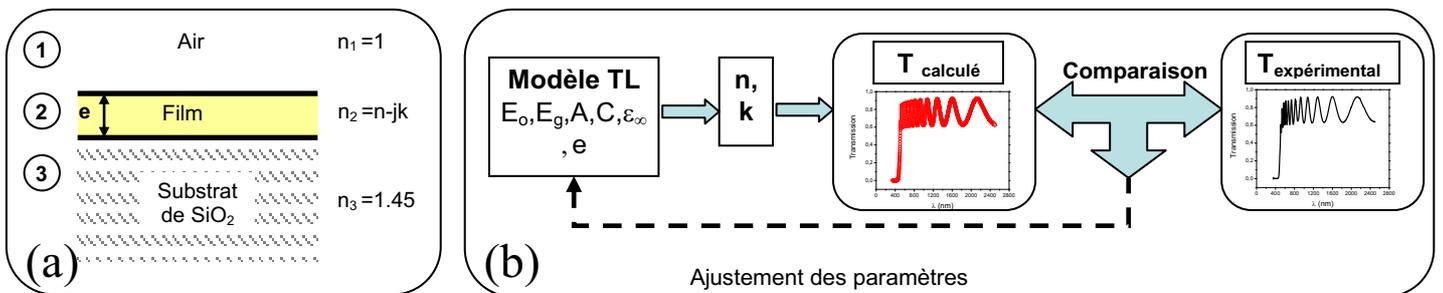


Figure V-1 : (a) Représentation schématique d'un film déposé sur substrat de SiO₂. (b) Diagramme du fonctionnement du logiciel utilisé pour la simulation des spectres de transmission optique.

En effet, les parties réelle (n) et imaginaire (k) de l'indice de réfraction peuvent être déduites de la fonction diélectrique en utilisant la relation : $(n - jk)^2 = \epsilon_1 - j\epsilon_2$. On peut alors calculer le coefficient de transmission qui, dans le cas d'un film mince d'épaisseur e

déposé sur un substrat de SiO₂ (Figure V-1 (a)), s'écrit : $T = \frac{\frac{n_3}{n_1} t_{12}^2 t_{23}^2}{1 + r_{12}^2 r_{23}^2 + 2 r_{12} r_{23} \cos(2\beta)}$ où

$\beta = \frac{\omega}{c} n_2 e$ est le déphasage, et r_{ij} et t_{ij} sont respectivement les coefficients de réflexion et de

transmission à l'interface entre les milieux i et j définis par : $r_{ij} = \frac{n_j - n_i}{n_j + n_i}$, $t_{ij} = \frac{2 n_i}{n_j + n_i}$. Les

indices n_1 , n_2 , et n_3 sont donnés sur la Figure V-1 (a).

L'étude a porté sur une série de films déposés sur substrat de verre pour des valeurs de P_{RF} comprises entre 100 et 250 W ($P_{Ar} = 2$ Pa, $T_d = T_a$, $d = 7$ cm) dopés chrome ($M_{Cr} = 0.17$ g) ou non dopés.

Les spectres expérimental et simulé d'un film de Cr²⁺:ZnSe déposé à $P_{RF} = 150$ W sont présentés sur la Figure V-2. On constate que l'utilisation du modèle de TL permet d'obtenir des affinements d'excellente qualité. La planéité des échantillons est une hypothèse de base de la simulation, par conséquent, pour les films déposés plus longtemps, qui présentent des rugosités de surface plus élevées (cf. Chapitre IV), les ajustements des spectres expérimentaux correspondants sont de moins bonne qualité. L'importance de cette inhomogénéité de l'épaisseur sur les spectres de transmission optique a été largement traitée dans la référence [8].

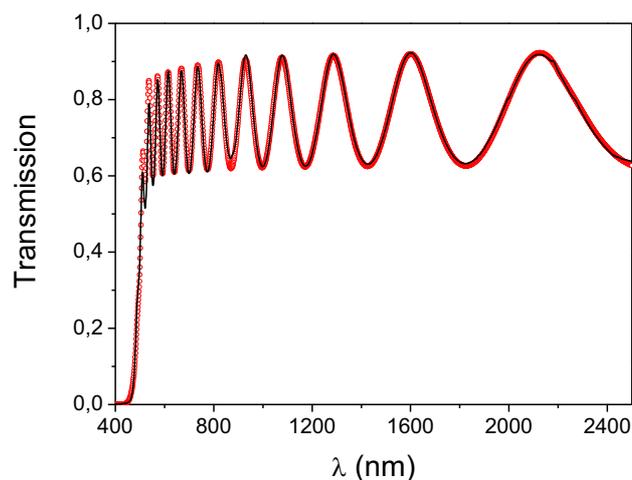


Figure V-2 : Spectres de transmission optique expérimental (trait plein) et simulé (cercles) d'un film déposé à $P_{RF} = 150$ W pendant 15 min. L'ajustement des données expérimentales et simulées a été réalisé avec le logiciel SCOUT.

Les résultats des affinements sont récapitulés dans le Tableau V-1. Les valeurs des épaisseurs ajustées sont proches de celles déterminées par microscopie électronique en transmission. Par exemple pour le film dopé déposé à $P_{RF} = 100$ W, l'épaisseur affinée est de 630 nm, et celle déterminée par MET est de 650 nm.

Echantillons	Non dopé				Dopé Cr			
Durée	20 min				15 min			19 min
P_{RF}	100 W	150 W	200 W	250 W	100 W	150 W	200 W	250 W
e (nm)	939,9	1791,9	2989,4	3909,9	630,5	1311,9	2071	3408,3
E_{g-TL} (eV)	2,26	2,33	2,22	2,29	2,23	2,36	2,36	2,40
$E_{g-extapolé}$ (eV)	2,5 (1)	2,6 (1)	2,6 (1)	2,6 (1)	2,4 (1)	2,5 (1)	2,7 (1)	2,7 (1)
n à 2000nm	2,38	2,41	2,32	2,36	2,40	2,43	2,38	2,40
Fréquence de résonance (eV) (E_0)	0,82	0,76	0,13	0,14	0,27	0,26	0,15	0,15
Amortissement (eV) (C)	19,37	25,21	36,01	35,63	49,41	45,69	46,53	400,09
Amplitude (A) (eV)	4098,4	5124,6	13807,2	13789,8	10690,1	11717,9	15570,7	15136,3
ϵ_∞	2,7656	2,6458	2,3229	2,3823	2,944	2,7564	2,5685	2,4117

Tableau V-1 : Résultats de l'ajustement des données expérimentales et simulées de transmission optique de plusieurs films en utilisant le modèle de Tauc-Lorentz. Les chiffres entre parenthèses correspondent à l'erreur sur le dernier digit.

Quelle que soit la valeur de P_{RF} , les valeurs du gap affinées, notées E_{g-TL} , sont comprises entre 2.22 et 2.40 eV, valeurs plus faibles que celle reportée pour le ZnSe (massif) à température ambiante (2.7 eV).

En général dans la littérature, une méthode plus simple est utilisée [9,10]. Pour un semi-conducteur à gap direct, comme le ZnSe, la relation entre le coefficient d'absorption (α) et l'énergie d'un photon incident ($h\nu$) peut s'écrire [11] : $\alpha h\nu = C_1 (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}$, avec E_g le gap direct et C_1 une constante. Donc en extrapolant la partie linéaire des courbes $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 \rightarrow 0$, on peut estimer simplement le gap, noté $E_{g-extapolé}$. En utilisant la même méthode, nous avons obtenu des valeurs de $E_{g-extapolé}$ comprises entre 2.4 et 2.7 eV, systématiquement plus élevées que celles que nous avons obtenues avec nos simulations (Tableau V-1). De telles différences ont déjà été constatées dans la littérature et sont

intrinsèques au modèle de dispersion de TL qui donne systématiquement des valeurs E_{g-TL} inférieures au véritable gap optique [7]. Néanmoins, les deux gap (E_{g-TL} et $E_{g-extrapolé}$) présentent le même comportement sur les films dopés et non dopés en fonction de P_{RF} , à savoir qu'ils augmentent avec P_{RF} en se rapprochant de la valeur du ZnSe massif (2.7 eV). C'est pourquoi nous commenterons ci-après uniquement l'évolution de ce paramètre en fonction de P_{RF} .

Le gap d'un semi-conducteur peut être modifié par la présence de contraintes résiduelles, de défauts, d'impuretés chargées ou d'un effet de confinement quantique. Notamment, des contraintes résiduelles en tension dans le plan provoquent une diminution de la valeur de E_g alors qu'une déformation en compression dans le plan induit une augmentation de E_g [12,13]. Les plus faibles valeurs de E_g extrapolées pour les films par rapport à la valeur de E_g du ZnSe massif sont corrélées à la présence de contraintes résiduelles en tension, mises en évidence par diffraction X au chapitre IV. De plus, comme nous l'avons vu au chapitre IV, lorsque P_{RF} augmente, les contraintes résiduelles dans les films sont moins importantes, ce qui se traduit donc par une augmentation des valeurs de E_g correspondantes.

L'indice de réfraction à $\lambda = 2000$ nm des films déduit des affinements est compris entre 2.32 et 2.43, valeurs un peu plus faibles que la valeur de 2.44 reportée pour le ZnSe massif. La diminution de l'indice de réfraction peut résulter d'une part de la présence de contraintes résiduelles en tension dans le plan des films [14], et d'autre part de la présence de porosité dans le matériau [9,10]. Or, les analyses de réflectivité X (cf. Chapitre IV) ont permis de mettre en évidence une porosité de quelques pourcents dans les films étudiés. La présence de porosité et de contraintes résiduelles en tension dans ces films justifie donc pourquoi leur indice de réfraction est plus faible que celui reporté dans la littérature.

En comparant les résultats des films déposés avec et sans chrome, on constate quelques différences sur les paramètres C , A , E_0 et ϵ_∞ , mais une interprétation de ces différences semble difficile. Enfin, il est important de souligner que l'incorporation des ions chrome n'induit pas de changements notables sur les paramètres E_{g-TL} et n , tout en provoquant l'apparition d'un signal de photoluminescence dans le MIR.

B. Absorption due aux ions Chrome

a) La transition ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ sur le monocristal de référence

Un monocristal de ZnSe dopé Cr^{2+} par diffusion thermique [15] a été utilisé comme référence pour l'étude des propriétés optiques de nos films de $Cr^{2+}:ZnSe$. Le spectre de transmission optique du monocristal de référence (Figure V-3) présente une bande d'absorption centrée à 1.75 μm qui est due à l'absorption des ions Cr^{2+} qui sont en substitution des Zn^{2+} (transition ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$, cf. Chapitre I). La connaissance du coefficient d'absorption du monocristal α_{abs} et de la section efficace d'absorption σ_{abs} permet en général de déduire la concentration en ions Cr^{2+} par la relation : $n_{Cr^{2+}} = \alpha_{abs} / \sigma_{abs}$. Dans le cas de notre monocristal de référence ($e = 500 \mu m$), nous avons mesuré un coefficient d'absorption de 10 cm^{-1} . Dans la littérature, la section efficace d'absorption des ions Cr^{2+} dans ZnSe a été estimée à $1.10^{-18} \text{ cm}^2 (\pm 10 \%)$ [16,17,18,19]. On en déduit alors que la concentration en ions Cr^{2+} dans le monocristal est de $(1.1 \pm 0.2) 10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$.

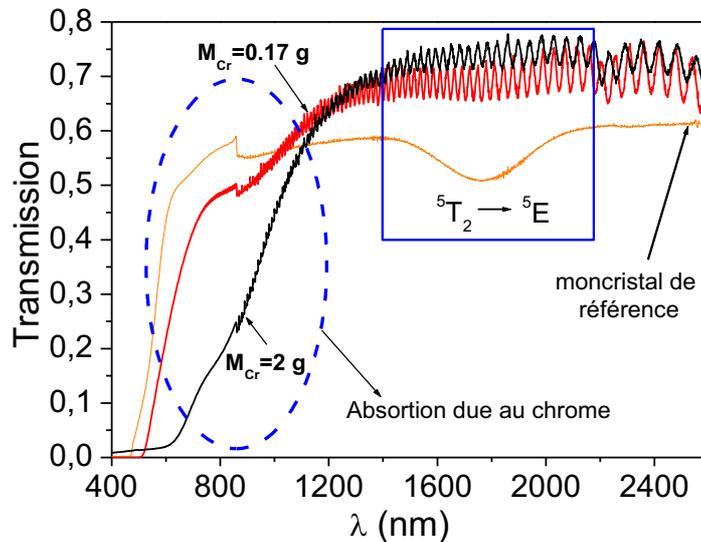


Figure V-3 : Spectres de transmission optique du monocristal de référence ($e = 500 \mu m$) et de deux films ($e = 18 \mu m$ environ) de $Cr^{2+}:ZnSe$ déposés avec $M_{Cr} = 0.17 \text{ g}$ et $M_{Cr} = 2 \text{ g}$. Les oscillations observées proviennent des réflexions multiples sur les faces du film. Le décrochement observé vers 850 nm est dû au changement de détecteur du spectromètre.

Comme on peut le voir sur la Figure V-3, dans le cas des films, l'absorption vers 1.75 μm est très faible à cause de la faible quantité d'ions Cr^{2+} optiquement actifs (résultant de la plus faible épaisseur du film). Par exemple, pour un film d'épaisseur $d = 18 \mu\text{m}$ possédant des propriétés similaires au monocristal de référence ($\sigma_{\text{abs}} = 1.10^{-18} \text{ cm}^2$ et $n_{\text{Cr}^{2+}} = 1.1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) on obtiendrait une variation du coefficient de transmission (ΔT) d'environ 2 % ($\Delta T = e^{-\sigma_{\text{abs}} n_{\text{Cr}^{2+}} d}$). Cette valeur très faible est masquée par la présence des oscillations, ce qui justifie qu'aucune différence notable n'a été constatée entre les spectres de transmission optique des films dopés et non dopés (Tableau V-1).

b) La bande d'absorption vers 600-1000 nm

Pour quelques films déposés avec $M_{\text{Cr}} > 1 \text{ g}$, nous avons constaté la présence d'une bande d'absorption située vers 600-1000 nm. (Figure V-3). Cette bande d'absorption a déjà été observée sur des cristaux de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ et a été attribuée au changement de valence de l'ion Cr^{2+} . En effet un photon peut arracher un électron de la bande de valence (e_{BV}) qui va ensuite être capturé par l'ion Cr^{2+} pour devenir Cr^+ en laissant un trou dans la bande de valence (h_{BV}): $\text{Cr}^{2+} + e_{\text{BV}} \rightarrow \text{Cr}^+ + h_{\text{BV}}$ [20]. Ces études ont également montré que cette bande devient plus intense lorsque la concentration en ions Cr^{2+} augmente. De plus, la présence de cette bande d'absorption provoque un décalage vers les grandes longueurs d'ondes de la longueur d'onde dite « de coupure λ_c » obtenue par extrapolation de la partie linéaire de la courbe de transmission jusqu'à $T = 0$ (Figure V-4).

Pour le film déposé avec $M_{\text{Cr}} = 0.17 \text{ g}$, $\lambda_c = 490 \text{ nm}$ alors que pour $M_{\text{Cr}} = 2 \text{ g}$ environ, $\lambda_c = 620 \text{ nm}$ environ (Figure V-3). Les analyses SIMS ayant mis en évidence qu'une plus grande quantité de chrome est insérée dans les films lorsque M_{Cr} augmente, on peut donc en déduire que ce décalage important de λ_c est corrélé à la concentration en dopant. Notons que ce décalage est responsable de la différence de couleur observée sur les échantillons : jaune pour $M_{\text{Cr}} = 0.17 \text{ g}$ et orange-rouge pour $M_{\text{Cr}} = 2 \text{ g}$ environ. Pour effectuer la comparaison des valeurs de λ_c , il est important de comparer des films d'épaisseur similaire : en effet lorsque l'épaisseur du film augmente, la bande d'absorption due à la matrice de ZnSe s'élargit, ce qui se traduit par un décalage de λ_c vers les grandes longueurs d'onde comme illustré à la Figure V-4. Si les épaisseurs des films ne sont pas comparables, ce décalage pourrait être interprété à tort comme une absorption supplémentaire.

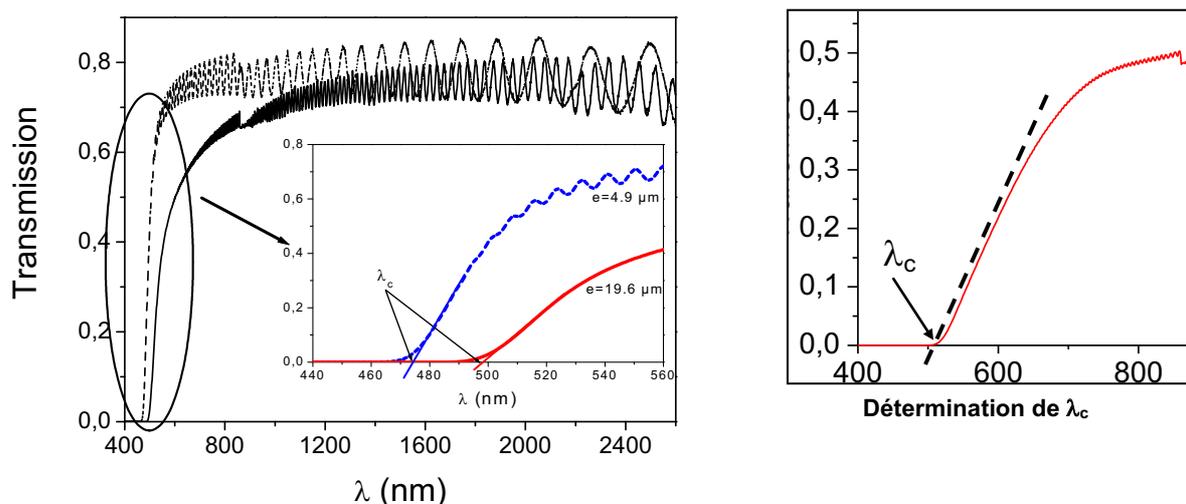


Figure V-4 : Spectre de transmission optique de deux dépôts effectués avec les mêmes paramètres de dépôts durant 30 min (pointillés) puis 2 heures (trait plein). Lorsque l'épaisseur du film augmente, λ_c est décalé vers les grandes longueurs d'onde.

En résumé, étant donné que la bande d'absorption des ions Cr^{2+} (${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$) est à peine détectable, la comparaison de la valeur de λ_c d'un film à étudier avec celle d'un film non dopé de même épaisseur, permet donc d'évaluer qualitativement la présence d'ions Cr^{2+} dans nos films, de manière beaucoup plus simple et rapide qu'avec le recours à des mesures systématiques de SIMS.

3. La Spectroscopie de Photoluminescence

Dans cette partie, en excitant directement les ions Cr^{2+} , c'est-à-dire en pompant dans la bande d'absorption des ions Cr^{2+} qui est centrée vers $1.75 \mu\text{m}$ (cf. Chapitre I, page 19), nous commencerons par présenter les propriétés de luminescence des films. Puis l'effet des paramètres de dépôt sur ces propriétés sera détaillé dans l'objectif de déterminer les paramètres optimums, correspondant à un film présentant une intensité de luminescence maximale dans le MIR. Enfin, les propriétés de luminescence dans le MIR (signal de PL et durée de vie de fluorescence) de ce film « optimisé » seront comparées avec celles du monocristal de référence.

Les résultats de PL obtenus en excitant cette fois-ci indirectement les ions Cr^{2+} à l'aide d'un laser visible seront ensuite présentés et interprétés.

A. Photoluminescence dans le moyen-IR sous excitation directe des ions Cr^{2+}

a) Présentation des propriétés de luminescence des films.

Afin de pouvoir comparer les propriétés optiques des couches déposées, le monocristal de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ ($n_{\text{Cr}^{2+}} = 1.0 \pm 0.2 \cdot 10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$) présenté au début de ce chapitre (page 147) a été utilisé comme référence. Dans la littérature, la bande d'émission du $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ s'étend de 2000 nm à un peu plus de 2800 nm [21], toutefois comme on peut le voir sur la Figure V-5 la bande d'émission du monocristal de référence ne s'étend que jusqu'à environ 2600 nm, et cette différence s'explique par la présence d'une bande d'absorption due à la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère lors des mesures. D'une mesure à l'autre, l'importance de cette bande d'absorption est plus ou moins marquée, c'est pourquoi seules des mesures effectuées rigoureusement dans les mêmes conditions seront comparées. De manière similaire aux spectres de transmission optique, des oscillations provenant de réflexions multiples sur les différentes faces du film sont observées. Tous les graphiques présentés par la suite ont été corrigés de la réponse du montage.

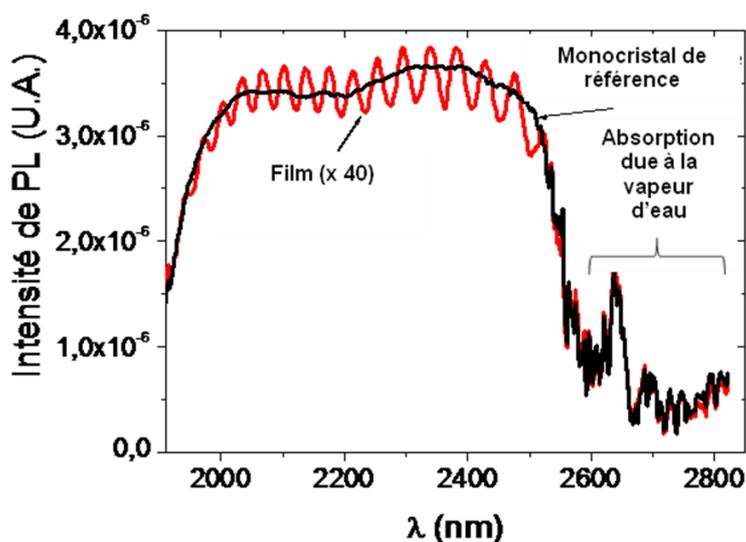


Figure V-5 : Comparaison des spectres de photoluminescence d'un film de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ déposé sur substrat de verre ($e = 25 \mu\text{m}$) et du monocristal de référence de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ acquis à température ambiante en excitant à $1.85 \mu\text{m}$. Les spectres ont été corrigés de la réponse du montage.

Comme le montre la Figure V-5, le signal de photoluminescence d'une couche de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ est très comparable à celui du matériau massif. La présence de ce signal pour nos couches et les similarités avec le spectre du monocristal de référence permettent d'en déduire que les ions chrome dans nos couches ont bien été incorporés dans l'état de valence $2+$, en substitution des ions zinc en site de symétrie tétraédrique. Ce résultat important démontre que la pulvérisation magnétron RF est une technique efficace pour obtenir, à température ambiante et sans recuit, des films de ZnSe dopés Cr^{2+} émettant dans le MIR. Des résultats de PL comparables ont été obtenus d'une part avec des couches minces de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ de $1.4 \mu\text{m}$ d'épaisseur ($n_{\text{Cr}^{2+}} = 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$) déposées par MBE à $310 \text{ }^\circ\text{C}$ [21], et d'autre part sur des films minces de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ déposés par ablation laser à $510 \text{ }^\circ\text{C}$ sur GaAs, Si ou Saphir (d'épaisseur $8 \mu\text{m}$) [22].

L'effet des paramètres de dépôts ($r_{\text{ZnSe}/\text{SiO}_2}$, M_{Cr} , P_{RF} , durée du dépôt) sur l'intensité du signal de PL a ensuite été étudié afin de déterminer les paramètres optimums menant à un film présentant une luminescence maximale dans le MIR.

b) Optimisation des paramètres de dépôts

i. Effet du taux de recouvrement de la cible de SiO_2 par les morceaux de ZnSe

Les mesures de PL sur des films déposés avec différentes valeurs de $r_{\text{ZnSe}/\text{SiO}_2}$ variant entre 30 et 80 % et $M_{\text{Cr}} = 0.17 \text{ g}$, ont montré qu'aucun signal de PL dans le MIR n'était détecté pour les films déposés pour $r_{\text{ZnSe}/\text{SiO}_2} < 56 \%$, alors que pour des valeurs supérieures un signal était observé. Les mesures de SIMS ayant permis d'établir que la quantité de chrome incorporée dans l'échantillon était inchangée quelque soit la valeur de $r_{\text{ZnSe}/\text{SiO}_2}$ pour $M_{\text{Cr}} = 0.17 \text{ g}$, l'absence de signal de PL pour les films déposés pour $r_{\text{ZnSe}/\text{SiO}_2} < 56 \%$ n'est donc pas due à une quantité insuffisante de chrome incorporée dans les films, mais pourrait résulter (i) d'une recombinaison du chrome avec l'oxygène lors des dépôts (état de valence Cr^{3+} dans Cr_2O_3 au lieu de Cr^{2+}), puisque ce dernier se trouve en quantité de plus en plus importante dans les films déposés lorsque $r_{\text{ZnSe}/\text{SiO}_2}$ diminue ; (ii) ou bien le chrome présent dans les film n'a pas été incorporé dans l'état de valence Cr^{2+} , condition indispensable à l'émission dans le MIR ; (iii) ou enfin, le chrome ne peut être tout simplement pas être incorporé dans de telles nanostructures de $\text{Cr}:\text{ZnSe}$ (taille $< 3 \text{ nm}$ pour $r_{\text{ZnSe}/\text{SiO}_2} = 30 \%$), en effet il a été reporté dans la littérature que l'incorporation d'un dopant dans une nanostructure ne pouvait

s'effectuer en dessous d'une taille limite du nanocristal [*S.C. Erwin et al. Nature 436, 91 (2005)*]. Par la suite, nous avons choisi de travailler uniquement sur des films déposés avec $r_{ZnSe/SiO_2} = 80\%$ afin de s'assurer de l'absence totale d'oxygène.

ii. Effet de la quantité de Cr

Pour une puissance radiofréquence fixée à 200 W ou 250 W ($r_{ZnSe/SiO_2} = 80\%$, $T_d = T_a$, $P_{Ar} = 2$ Pa, $d = 7$ cm, durée = 2 heures), l'évolution du signal de photoluminescence en fonction de M_{Cr} variant dans le domaine 0.02 à 0.8 g a été étudiée.

Nous avons constaté (Figure V-6) que pour $M_{Cr} < 0.10$ g aucun signal n'est détecté. Pour des masses plus importantes un signal de PL est détecté et augmente jusqu'à atteindre un maximum pour $M_{Cr} = 0.17$ g. Pour $M_{Cr} > 0.17$ g, le signal de PL diminue jusqu'à complètement disparaître pour $M_{Cr} \geq 0.40$ g. Etant donné que les mesures de SIMS ont permis d'établir que la quantité de chrome incorporée dans les films augmentait avec M_{Cr} , et que même pour $M_{Cr} < 0.10$ g, du chrome est incorporé dans nos films ($n_{Cr^{2+}} \leq 7.10^{17} \text{ at.cm}^{-3}$), on peut donc en conclure que la diminution de signal de PL pour $M_{Cr} > 0.17$ g est corrélée à l'augmentation de la quantité de chrome incorporée dans les films. Quant à l'absence de signal de PL pour $M_{Cr} < 0.10$ g, ceci est probablement dû à une quantité insuffisante de chrome incorporée dans la matrice ZnSe (sous forme Cr^{2+} en substitution du zinc). En résumé, la masse de chrome optimale permettant de déposer des films présentant une luminescence maximale dans le MIR est $M_{Cr} = 0.17$ g, correspondant à une concentration en chrome dans les films estimée à $3.10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$ (cf. Figure IV.4 p. 109).

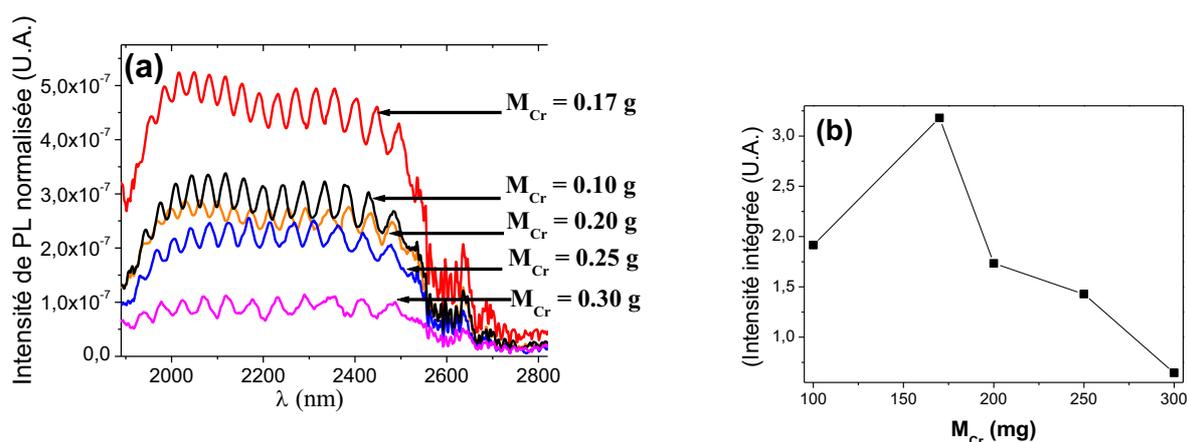


Figure V-6 : (a) Spectre de photoluminescence de films de $Cr^{2+} : ZnSe$ déposés ($P_{RF} = 250$ W) avec différentes valeurs de M_{Cr} en excitant à $1.85 \mu m$ à température ambiante. Les spectres ont été normalisés à l'épaisseur des échantillons et corrigés de la réponse du montage. (b) Evolution de l'intensité intégrée des spectres de (a) en fonction de M_{Cr} .

Contrairement à ce qui a parfois été reporté dans la littérature [20], lorsque $n_{Cr^{2+}}$ augmente, aucun décalage significatif de la bande d'émission attribué à un phénomène de réabsorption du milieu entre 1.5 et 2.1 μm n'a été constaté.

Pour des cristaux massifs $Cr^{2+}:\text{ZnSe}$, il a déjà été reporté que pour $n_{Cr^{2+}} > 1.10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$, le signal de photoluminescence et la durée de vie radiative décroissent exponentiellement : on parle souvent de phénomène de « concentration quenching » [23,24,25,26]. Le même comportement a été observé sur des couches minces obtenues par MBE [27] avec $n_{Cr^{2+}} > 1.10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$, indiquant par conséquent que ce phénomène est propre au matériau $Cr^{2+}:\text{ZnSe}$ et indépendant de la technique d'élaboration utilisée.

Les causes exactes du phénomène de « concentration quenching » sont encore sujettes à débat dans la littérature, nous pouvons néanmoins citer deux origines différentes à ce phénomène: la première due à une interaction entre les ions dopants (ions chrome), la seconde due à une action des ions dopants sur la matrice hôte (ZnSe).

Dans le cas de nanocristaux de $Mn^{2+}:\text{ZnS}$ [28] (pourcentage atomique de Mn^{2+} compris entre 0.5 et 1 %) les auteurs suggèrent que le « concentration quenching » est dû à une succession de transferts non-radiatifs de l'énergie d'excitation d'un ion Mn^{2+} à son voisin jusqu'à atteindre un défaut (Figure V-7). La probabilité du transfert d'énergie d'un ion dopant à l'autre étant proportionnelle à R^{-6} (avec R la distance entre deux ions voisins), ce processus est donc prépondérant lorsque les ions Mn^{2+} sont proches (interaction de paires entre 2^{ème} ou 3^{ème} voisins, soit une distance maximale d'interaction d'environ 6 Å [29]), donc a priori quand il y en a beaucoup. Cependant, dans notre cas, compte tenu du très faible dopage en ions Cr^{2+} (quelques $10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$) ce processus paraît à première vue peu probable. La probabilité d'un tel processus est également dépendante de l'intégrale de recouvrement des bandes d'absorption et d'émission de l'ion actif, puisque plus cette intégrale est élevée, plus le transfert entre ions excités est grand ($Cr^{2+}, Cr^{2+*} \rightarrow Cr^{2+*}, Cr^{2+}$). Dans $Cr^{2+}:\text{ZnSe}$, le décalage Stokes est important (plus de 500 nm), et ceci implique un faible recouvrement des bandes d'émission et d'absorption, ce qui réduit d'autant plus la probabilité du processus en question.

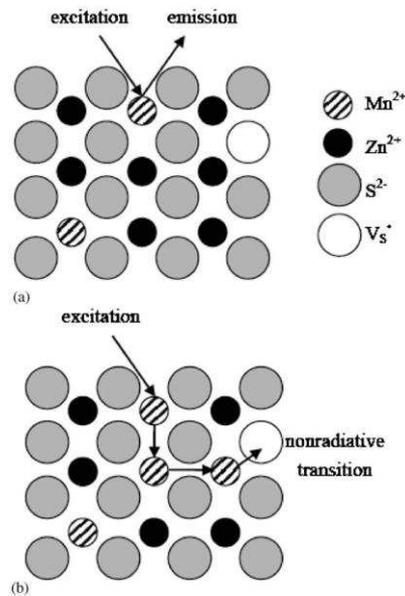


Figure V-7 : Schéma des transferts d'énergie et des recombinaisons de porteurs dans les nanocristaux de Mn²⁺:ZnS. (a) : luminescence à faible concentration d'ions Mn²⁺ ; (b) « concentration quenching » à haute concentration. On suppose que la lacune de Soufre (V_S*) est un site d'extinction de la luminescence [28].

Le second type de cause possible est une interaction entre les ions dopants et la matrice hôte et plusieurs cas de figure peuvent alors être envisagés :

Les ions dopants se combinent avec des éléments de la matrice environnante. Dans notre cas la combinaison de l'ion Se²⁻ avec Cr²⁺ est susceptible de former du CrSe, toutefois les études de spectroscopie Raman n'ont pas révélé la présence d'une telle espèce dans nos échantillons, alors qu'elle avait déjà été mise en évidence dans des cristaux de Cr²⁺:ZnSe fortement dopés ($n_{Cr^{2+}} > 1.10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$) [23].

L'augmentation de la quantité de chrome incorporée dans la matrice ZnSe peut également provoquer des modifications structurales de la matrice hôte et induire des défauts cristallins (lacunes, interstitiels) qui constituent des pièges pour la luminescence des ions Cr²⁺. Cependant, bien que les analyses structurales du chapitre IV ne permettent pas de conclure sur la présence de lacunes, elles n'ont pas révélé de modification notable de la structure en augmentant M_{Cr}.

Les mesures de SIMS (cf. Chapitre IV) ont permis d'établir la présence de chrome dans les échantillons, et la spectroscopie de photoluminescence a mis en évidence la présence d'ions Cr²⁺, cependant aucune technique ne nous a permis de prouver que tout le chrome incorporé était bien dans l'état de valence 2+ (Des analyses de RPE seraient susceptibles

d'effectuer une telle distinction). Aussi il est possible que du chrome métallique (isolé ou sous forme d'agrégats, comme cela a déjà été mis en évidence dans des films de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ déposés par épitaxie par jets moléculaires [27,30]), ou du chrome dans un état de valence différent (1+, 3+) soit présent dans nos échantillons, en particulier en présence de défauts qui jouent le rôle de compensateur de charge, comme cela a déjà été démontré (cf. Chapitre I). Comme précédemment, ces impuretés deviendraient des pièges susceptibles de réduire la luminescence des ions Cr^{2+} dans le MIR.

Ce dernier cas de figure apparaît donc la raison la plus probable du phénomène de « concentration quenching » observé dans nos films. Notons à ce propos, qu'en général dans la littérature seule la concentration en Cr^{2+} est estimée pour caractériser cet effet de « concentration quenching », et que la concentration totale en Cr n'est jamais mentionnée [31,32,33,34,35,36].

iii. Effet de la puissance radiofréquence pour $M_{\text{Cr}} = 0.17 \text{ g}$

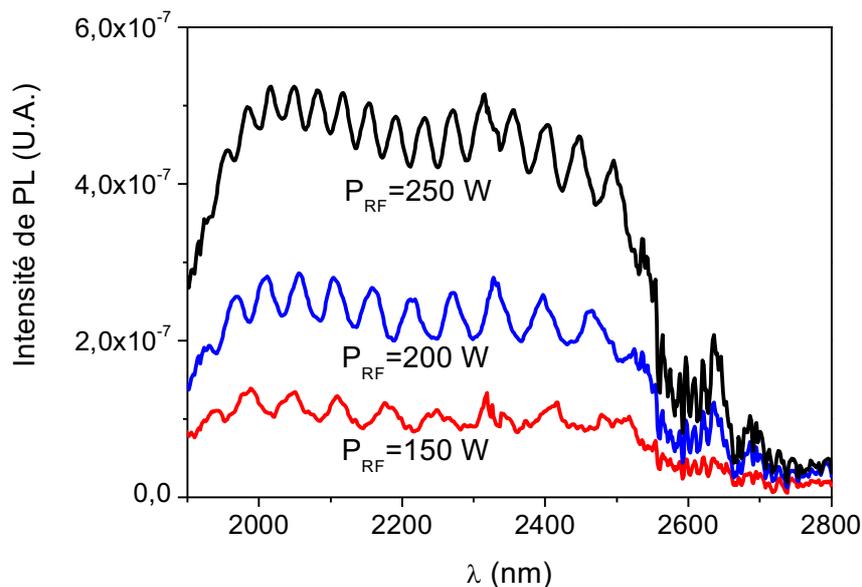


Figure V-8 : Spectres de photoluminescence de films de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ ($M_{\text{Cr}}=0.17 \text{ g}$) déposés pour différentes valeurs de P_{RF} en excitant à $1.85 \mu\text{m}$ à température ambiante. Les spectres ont été normalisés par leur épaisseur et corrigés de la réponse du montage.

Pour une valeur de M_{Cr} optimale de 0.17 g , nous avons comparé les propriétés de luminescence de plusieurs films déposés à différentes puissances radiofréquence comprises entre 50 W et 250 W (avec $T = T_{\text{a}}$, $P_{\text{Ar}} = 2 \text{ Pa}$, $d = 7 \text{ cm}$).

Pour $P_{RF} \leq 150$ W aucun signal de PL n'a été détecté, alors que pour des puissances supérieures le signal de PL augmente avec P_{RF} (Figure V-8). Ce comportement a été observé sur plusieurs séries d'échantillons. Comme la spectroscopie d'émission optique et les analyses SIMS ont permis de démontrer que la pulvérisation et l'incorporation du chrome dans la matrice hôte ZnSe étaient favorisées par l'augmentation de P_{RF} (cf. Chapitre IV), on peut donc en conclure que les conditions nécessaires à la détection d'une luminescence dans le MIR sont les suivantes :

- le chrome a été incorporé dans la matrice ZnSe
- le chrome est dans l'état de valence 2+ (en substitution des ions Zn^{2+})
- le nombre d'ions Cr^{2+} est suffisant pour que le signal de PL résultant soit détecté ($P_{RF} > 150$ W).

En résumé, les films présentant une luminescence maximale dans le MIR ont été déposés à $P_{RF} = 250$ W.

Nous ne présentons pas de résultats pour des puissances RF supérieures à 250 W, car nous avons constaté l'apparition d'un déficit en Se à 275 W. D'autre part, notre dispositif ne permet pas de dépasser 300 W car cela risquerait de générer un chauffage et une usure excessive de la cible.

Des films ont également été élaborés à partir d'une **cible massive de ZnSe** recouverte de quelques morceaux de Cr. La composition et les propriétés structurales des films déposés étaient très comparables à ceux des films déposés avec la cible composite pour $r_{ZnSe/SiO_2} = 80$ %. Dans un premier temps ces films ont été déposés pour des valeurs de P_{RF} ne dépassant pas 150 W, mais ces derniers ne présentaient pas de luminescence dans le MIR car le nombre d'ions Cr^{2+} était probablement insuffisant. Puis, en accord avec le résultat précédent, des dépôts ont été effectués en augmentant la valeur de P_{RF} à 200 puis 250 W dans l'objectif d'incorporer plus de chrome pour obtenir un éventuel signal de PL dans le MIR. Cependant, après quelques dépôts la cible s'est brisée en plusieurs morceaux, probablement à cause d'un échauffement local très important de cette dernière. De plus, il est également possible que la masse de chrome optimale soit différente avec les deux types de cibles utilisées et ce point n'a pas encore été exploré. C'est pourquoi, dans l'ensemble de ce travail, nous avons choisi d'utiliser plutôt des morceaux de ZnSe sur une cible de SiO_2 au lieu d'une cible massive de ZnSe, ce qui nous a permis d'obtenir des films émettant dans le MIR tout en réduisant considérablement le coût d'élaboration.

iv. Effet de la durée du dépôt

Plusieurs dépôts ont été réalisés avec les paramètres optimums $M_{Cr} = 0.17\text{g}$ et $P_{RF} = 200$ ou 250 W , pour des durées de dépôt comprises entre 30 min et 4 h.

L'augmentation de la durée du dépôt qui induit une épaisseur de film plus importante (cf. Chapitre IV) s'est traduite de manière générale par une augmentation proportionnelle du signal de PL. En effet le faisceau de pompe à $1.85\ \mu\text{m}$ excite la totalité de l'échantillon (c'est-à-dire traverse toute l'épaisseur), et comme en général le dopage des ions Cr^{2+} de nos films est homogène dans l'épaisseur (cf. Chapitre IV page 109), on comprend aisément que plus le film est épais, plus le signal de PL est intense. Toutefois, ceci implique également que la luminescence des ions Cr^{2+} ne peut être détectée sur des films peu épais, dont l'épaisseur est typiquement inférieure à $1\ \mu\text{m}$. De plus, le faisceau de pompe quasi monochromatique ($1.85\ \mu\text{m}$) est beaucoup plus intense que le signal de luminescence des ions Cr^{2+} , et malgré la présence d'un filtre, une partie de cette lumière de pompe pénètre dans le monochromateur. Du fait de la faible intensité du signal de luminescence, les fentes du monochromateur sont ouvertes au maximum, ce qui favorise la détection d'un signal « parasite » issu de la raie laser très intense qui recouvre partiellement la bande d'émission des ions Cr^{2+} (jusqu'à $2\ \mu\text{m}$ environ, cf. Figure V-8), limitant ainsi la détection de signaux de faible intensité. Comme nous le verrons dans le paragraphe B, l'excitation indirecte des ions Cr^{2+} par un laser visible (Argon) permettra de s'affranchir de ces deux contraintes tout en obtenant un signal de PL comparable.

c) Comparaison des propriétés de luminescence du film optimisé avec celles du monocristal

Les paramètres de dépôts optimums ayant été déterminés ($P_{RF} = 250\text{ W}$, $M_{Cr} = 0.17\text{ g}$), intéressons nous maintenant à la comparaison des propriétés de luminescence de ce film « optimisé » avec celles du monocristal de référence.

i. Sur le signal de photoluminescence

L'intensité du signal de PL de la couche « optimisée » apparaît environ 20 fois moins intense que celle du monocristal de référence. En normalisant les signaux à l'épaisseur des échantillons, on constate qu'il y a seulement un facteur 2 sur l'intensité de PL entre le film et le monocristal (Figure V-9). Ce résultat est tout à fait satisfaisant, car d'un côté nous avons un

monocristal qu'on peut caractériser de « parfait » et de l'autre un film polycristallin, constitués de joints de grains et qui comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, est caractérisé par une structure tout à fait complexe. Et finalement, sans traitement post-dépôt du film, sans recuit, l'intensité de PL du film optimisé est seulement deux fois moins grande que celle du monocristal.

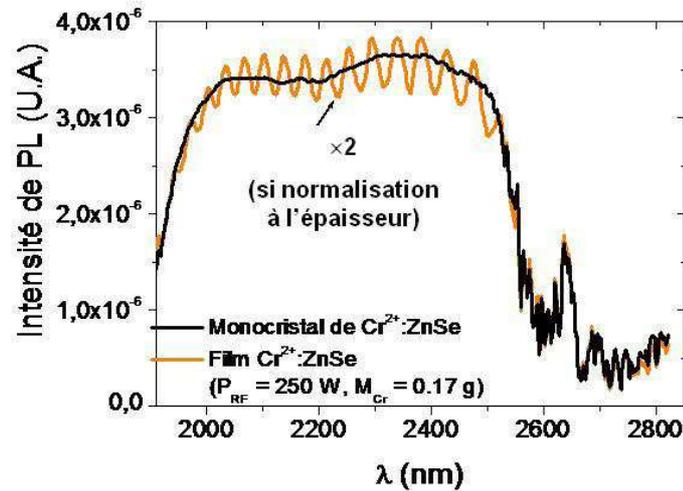


Figure V-9 : Comparaison des spectres de photoluminescence normalisés à l'épaisseur du film « optimisé » et du monocristal de référence acquis à température ambiante en excitant à 1.85 μm .

Pour le monocristal de référence comme pour le film déposé, les mesures de PL à basse température révèlent des changements par rapport aux observations réalisées à température ambiante (Figure V-10):

- En accord avec les résultats du modèle présentés au chapitre I page 16, on constate que la largeur de la bande diminue (très) légèrement lorsque la température diminue.
- A basse température, on distingue deux contributions dans le spectre de PL (Figure V-11). Les deux pics correspondent aux transitions à partir des deux sous-niveaux thermalisés (à température ambiante) 5A_1 et 5B_1 de l'état excité 5E vers chacun des sous niveau 5B_2 et 5E de l'état fondamental 5T_2 (cf. Chapitre I, page 18). S. Herriot a montré qu'on pouvait rendre compte du profil de spectre par une superposition de deux Gaussiennes centrées respectivement vers 2116 et 2371 cm^{-1} [37,38]. Sur la Figure V-11, l'étude du spectre de PL de la couche optimisée de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ indique que les deux gaussiennes sont centrées respectivement vers 2110 et 2340 nm (2100 et 2300 nm pour le monocristal de référence), en accord avec le résultat de S. Herriot.

- Enfin, on constate également sur la Figure V-10 que l'intensité du signal de fluorescence varie peu entre 10 K et 100 K puis chute d'un facteur 3 pour $T = 250$ K.

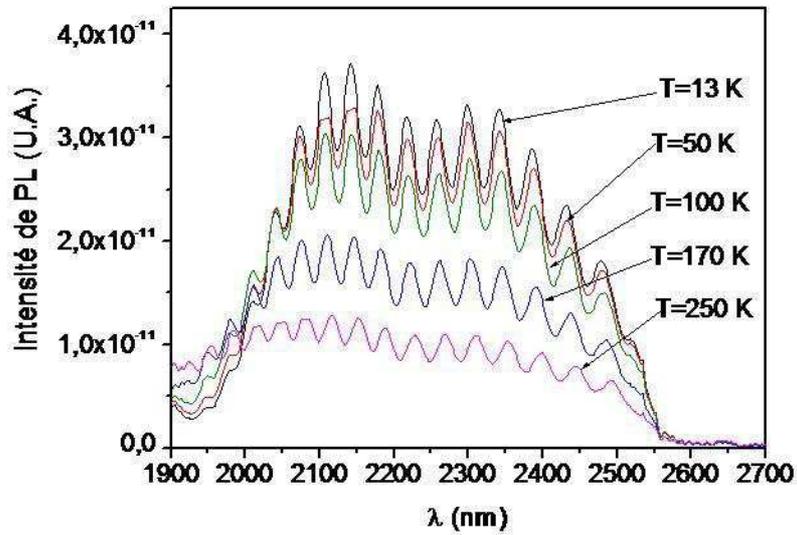


Figure V-10 : Spectres de photoluminescence du film optimisé acquis à différentes températures sous excitation à $1.85 \mu\text{m}$.

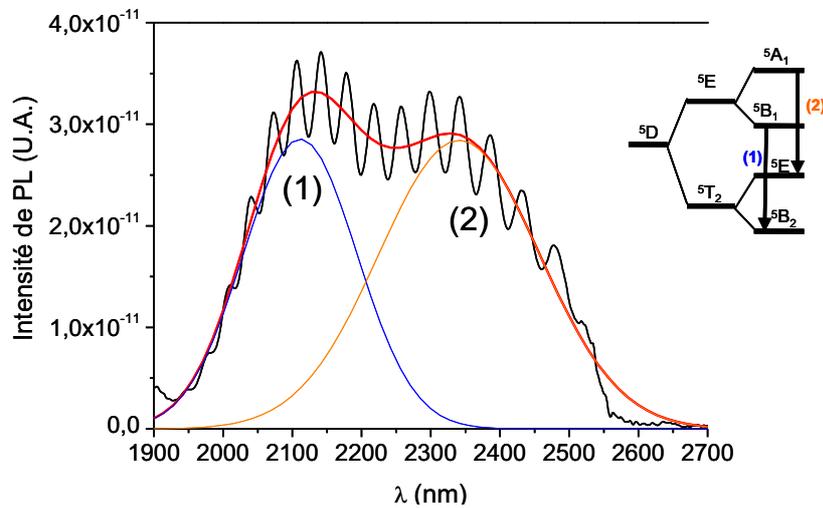


Figure V-11 : Spectre de photoluminescence à 10 K décomposé par deux gaussiennes centrées vers 2110 et 2340 nm qui correspondent respectivement aux transitions ${}^5B_1({}^5E) \rightarrow {}^5B_2({}^5T_2)$ et ${}^5A_1({}^5E) \rightarrow {}^5E({}^5T_2)$.

ii. Sur la durée de vie de fluorescence

Afin de pouvoir comparer les propriétés optiques du film « optimisé » avec celles du monocristal de référence, nous avons effectué des mesures de durée de vie de fluorescence à différentes températures entre 12 K et 400 K.

La Figure V-12 compare la décroissance de la luminescence à température ambiante du monocristal de référence avec celle de la couche optimisée de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$. Dans l'encadré de cette figure, le logarithme de l'intensité de fluorescence du film a été représenté et s'avère linéaire, indiquant que le signal de fluorescence présente une décroissance exponentielle. L'ajustement des points expérimentaux par une fonction exponentielle décroissante unique a permis de déterminer des durées de fluorescence de $5.5 \pm 0.2 \mu\text{s}$ pour le monocristal de référence, en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature (entre 5 et 7 μs) [35,36], et de $2.8 \pm 0.4 \mu\text{s}$ pour le film « optimisé ». Le temps de montée inférieur à 1 μs observé sur la Figure V-12 résulte du temps de réponse (électronique) du montage.

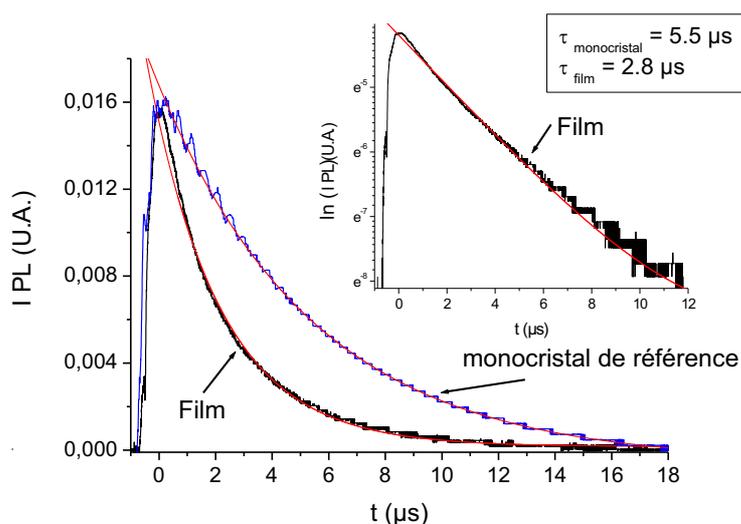


Figure V-12 : Décroissance à température ambiante de la luminescence du monocristal de référence et du film « optimisé » en excitant à 1660 nm (OPO). Le tracé du logarithme népérien de l'intensité de fluorescence est représenté dans l'encadré indiquant qu'il y a une seule durée de vie mise en jeu dans cette décroissance.

La Figure V-13 représente l'évolution avec la température des durées de vie de fluorescence du film « optimisé » et du monocristal de référence, et laisse apparaître des différences notables entre ces deux échantillons.

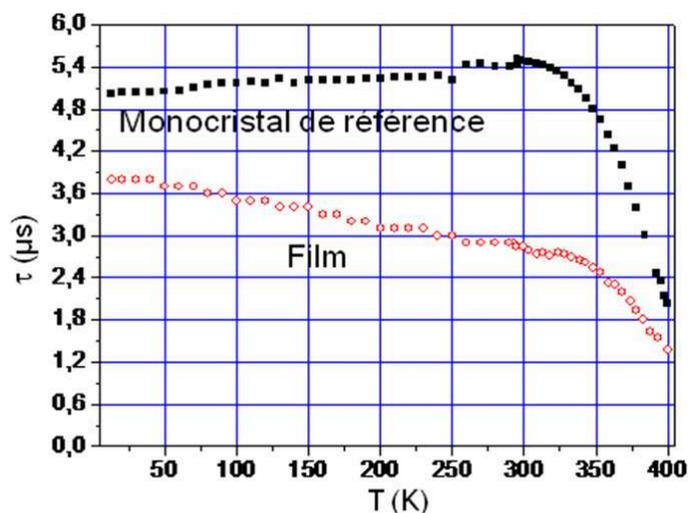


Figure V-13 : Durée de vie de fluorescence des ions Cr^{2+} en fonction de la température pour le monocristal de référence (carrés) et pour le film « optimisé » (cercles) en excitant à 1660 nm [cf. Chapitre II p. 64] (incertitude : 0.2 μs pour le monocristal de référence et 0.4 μs pour couche). Le léger décrochement à 250 K pour le monocristal est un artefact de nature expérimental.

Tout d'abord la durée de vie de fluorescence du film « optimisé » est systématiquement inférieure à celle du monocristal de référence. L'origine la plus probable de cet écart réside dans la différence de concentration en chrome dans les deux échantillons. En effet, les analyses de SIMS ont démontrées que la concentration en chrome dans le film « optimisé » était trois fois supérieure à celle du monocristal de référence. Or, comme nous l'avons évoqué précédemment (page 155), il est probable que l'incorporation du chrome ne s'effectue pas uniquement dans l'état de valence « optiquement actif » Cr^{2+} , mais peut également s'effectuer sous forme Cr , Cr^+ ou Cr^{3+} , et par conséquent une concentration importante de ces éléments dans le film « optimisé » pourrait justifier (quelque soit la température) une durée de vie de fluorescence systématiquement inférieure à celle du monocristal de référence.

De plus, la Figure V-13 révèle également des différences notables entre les deux échantillons sur l'évolution des durées de vie de fluorescence avec la température.

En effet, pour le monocristal de référence une légère augmentation de la durée de vie de fluorescence (0.5 μ s) a été détectée entre $T = 10$ K et l'ambiante (T_a). Cette augmentation a déjà été observée par d'autres groupes avec des amplitudes plus ou moins importantes (1 à 3 μ s) [31,39], et elle reste mal comprise même si plusieurs hypothèses ont été proposées. Récemment, il a été suggéré que l'augmentation observée pouvait être attribuée à un phénomène de réabsorption du signal de PL au sein du matériau [40,41,42], comme on l'observe souvent dans le cas des cristaux dopés terres rares, ou bien qu'elle était le résultat d'interactions complexes entre multiplets dues à l'éclatement Jahn-Teller [43,44]. D'autres études reportent uniquement une augmentation négligeable de la durée de vie [45]. Dans notre cas, l'augmentation observée de la durée de vie est faible, et il est difficile d'en tirer une conclusion définitive.

Au delà de 350 K, la chute importante de la durée de vie de fluorescence (Figure V-13), qui a déjà été observée par d'autres groupes [31,32], indique que des processus non radiatifs dominant.

En général la durée de vie de fluorescence $\tau(T)$ peut s'écrire:
$$\frac{1}{\tau(T)} = \frac{1}{\tau_{10K}} + W_{nr}(T)$$

où τ_{10K} est la durée de vie de fluorescence mesurée $T = 10$ K, et W_{nr} la probabilité par unité de temps de désexcitation non radiative dépendante de la température (cf. Chapitre I). En général, τ_{10K} est assimilé à la durée de vie radiative (τ_{radiatif}), mais compte tenu que des différences notables ont été constatées entre les valeurs mesurées de τ_{10K} des deux échantillons (mécanisme de concentration quenching que nous avons supposé indépendant de la température), il est donc préférable de travailler avec τ_{10K} plutôt qu'avec τ_{radiatif} afin de faciliter la comparaison de nos deux échantillons.

La Figure V-14 représente l'évolution en fonction de la température de la probabilité de désexcitation non radiative du monocristal de référence (W_{nr}) (cf. équation précédente). On a reporté également sur cette figure un fit de ces données en utilisant une loi d'Arrhenius, décrite par [46] : $W_{nr} = A \times \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$ où k est la constante de Boltzmann, ΔE l'énergie d'activation du "quenching thermique" (voir Annexe page 172) et A une constante.

Le meilleur ajustement a été obtenu pour $\Delta E = 580 \pm 1$ meV ($A = 6170883$), valeur en accord avec celle de 638 ± 10 meV qui a été reportée pour un monocristal de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ dopé ($5.7 \cdot 10^{18}$ at.cm⁻³) [20,36].

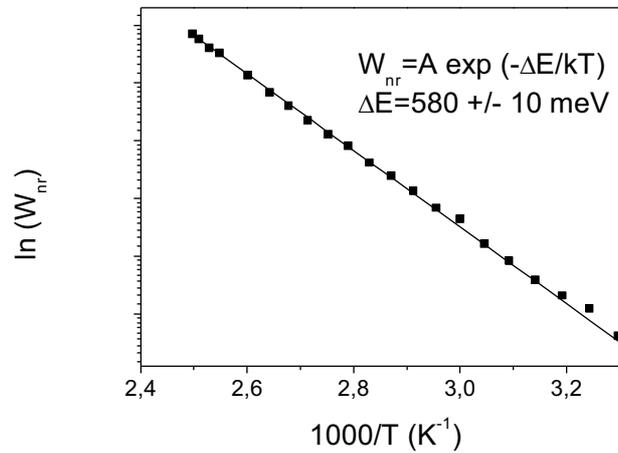


Figure V-14 : Evolution de la probabilité de désexcitation non radiative du monocristal de référence en fonction de la température entre 293 K et 400 K sous excitation à 1660 nm. Les points correspondent aux données expérimentales alors que le trait plein correspond à la simulation.

En revanche, pour le film « optimisé », la durée de vie de fluorescence diminue de 3.8 μs à 2.8 μs entre $T = 12$ K et T_a , évolution déjà observée sur des films déposés par MBE [21]. De plus, comme dans le cas du monocristal de référence, au delà de 350 K, la durée de vie chute significativement. Comme le montre la Figure V-15, le tracé en échelle logarithmique de la probabilité de désexcitation non radiative du film ne présente pas une variation linéaire en fonction de l'inverse de la température. Pour reproduire la dépendance observée, deux énergies d'activations ΔE_1 et ΔE_2 ont été nécessaires :

$$W_{nr} = A_1 \times \exp\left(-\frac{\Delta E_1}{kT}\right) + A_2 \times \exp\left(-\frac{\Delta E_2}{kT}\right).$$

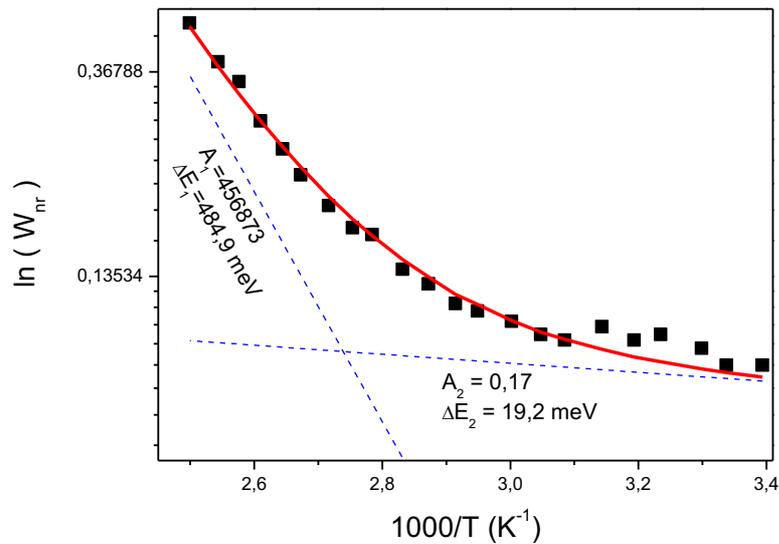


Figure V-15 : Evolution de la probabilité de désexcitation non radiative du film « optimisé » en fonction de la température entre 293 K et 400 K sous excitation à 1660 nm (points) et la simulation correspondante (trait plein).

Le meilleur ajustement entre les données expérimentales et simulées a été obtenu pour le film optimisé avec les paramètres suivants : $\Delta E_1 = 484.9$ meV ($A_1 = 456873$), proche de la valeur trouvée pour le monocristal de référence et $\Delta E_2 = 17.1$ meV ($A_2 = 0.17$). En général dans la littérature ce type d'étude en température est limité à une température maximum d'environ 300 K, ce qui permet de justifier pourquoi une seule énergie d'activation est généralement suffisante. Par exemple, pour des mesures effectuées entre 10 K et 300 K sur des films de Cr^{2+} :ZnSe déposés par MBE, une énergie d'activation de 38,8 meV, du même ordre de grandeur que ΔE_2 , a été déterminée [47].

En utilisant les résultats reportés sur des cristaux de Mn^{2+} :ZnSe, dont l'évolution de la durée de vie de fluorescence des ions Mn^{2+} a également été reproduite grâce à deux énergies d'activation ($\Delta E_1 = 300$ meV, $\Delta E_2 = 30$ meV), on peut attribuer ΔE_1 à une énergie intrinsèque d'activation thermique des ions Cr^{2+} dans la matrice de ZnSe (en effet, on trouve une valeur comparable sur le monocristal et le film) alors que ΔE_2 révèle plutôt la présence de mécanismes non radiatifs induits par des sites d'extinction de la luminescence tels que des défauts dans les films [48,49].

Dans l'objectif de vérifier et de préciser cette dernière hypothèse (présence de défauts dans les films) des mesures de PL dans le domaine visible (400-800 nm) ont été réalisées sur le monocristal de référence, sur le film optimisé et sur un autre film déposé dans les mêmes conditions que le précédent mais non dopé chrome (film de ZnSe). Les spectres obtenus à 10 K en utilisant un laser Argon (457.8 nm) comme source d'excitation sont présentés à la Figure V-16. Pour permettre une comparaison plus aisée avec les résultats de la littérature les signaux de PL sont tracés en fonction de l'énergie.

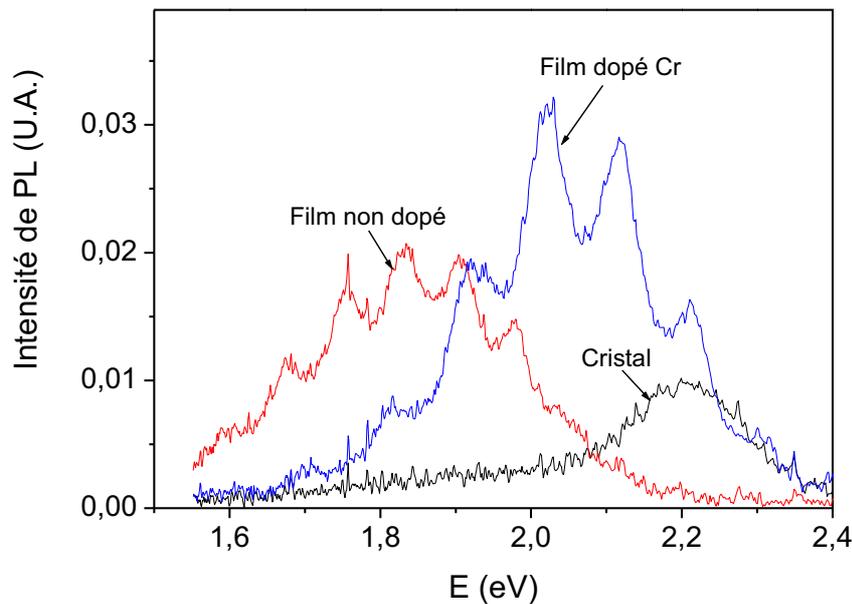


Figure V-16 : Spectre de photoluminescence à 10 K du monocristal de référence, du film optimisé de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ et d'un film de ZnSe (déposés sur verre) en excitant à 458 nm (laser Ar). Les oscillations observées résultent des réflexions multiples sur les faces du film.

Pour le film dopé de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$, une bande de luminescence qui s'étend de 1.6 à 2.4 eV a été détectée et peut être interprétée comme la superposition de deux contributions :

- Une première contribution centrée vers 2.2 eV, comparable au signal détecté pour le monocristal de référence. Comme nous l'avons précisé au chapitre I, l'équipe de Bhaskar [23,50] a mis en évidence (pour des monocristaux de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$) deux bandes de luminescence à température ambiante centrées respectivement vers 1.4 et 2.2 eV qui ont été associées aux processus de transfert de charge de $\text{Cr}^+ \rightarrow \text{BV}$ et $\text{BC} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ respectivement [51,52]. Compte tenu des caractéristiques du détecteur que

nous avons utilisé, la bande à 1.4 eV n'a pas pu être détectée. La même équipe a également détecté une bande moins intense centrée vers 1.69 eV à basse température (70 K) qu'ils ont attribuée à des lacunes de zinc. Nous n'observons pas de telle bande sur notre spectre (ou alors elle est trop faible et noyée dans le fond continu), probablement en raison d'un nombre de lacunes de Zn moins important dans notre monocristal que dans celui étudié par cette équipe, nombre qui est très dépendant de la technique de croissance utilisée. En résumé cette première contribution centrée vers 2.2 eV est associée à la présence des ions Cr^{2+} dans le matériau.

- Et une seconde contribution plus large et plus intense, comme celle qui a été détectée dans le cas du film non dopé (bande très large qui s'étend de 1.6 eV jusqu'à 2.2 eV environ). La luminescence dans le domaine visible des films de ZnSe a été très largement étudiée dans la littérature afin d'identifier les éventuels défauts et impuretés qui pourraient nuire à l'émission principalement souhaitée dans le bleu (transition bande à bande) [53,54,55,56,57]. Ces nombreux travaux ont permis de mettre en évidence la présence de bandes larges situées dans le domaine 1.8 – 2.4 eV, dont la position spectrale et l'intensité étaient extrêmement dépendantes de l'échantillon. De manière générale, les auteurs attribuent ces bandes de luminescence à des fautes d'empilement ou à des défauts non stœchiométriques tels que des lacunes ou des interstitiels de Zn ou de Se. Des analyses de résonance paramagnétique électronique (RPE) ont parfois permis de corroborer la présence de tels défauts intrinsèques dans les échantillons monocristallins [58]. Enfin, notons que dans le cas du film dopé Cr, la présence de ces défauts structuraux pourrait être favorisée en raison de l'incorporation du chrome dans le film.

Ces mesures de spectroscopie de PL dans le domaine visible corroborent donc la présence de défauts structuraux dans le film « optimisé », qui pourrait expliquer en partie les différences constatées entre le monocristal et ce film sur la durée de vie de fluorescence et son évolution avec la température. Des mesures complémentaires doivent être envisagées pour préciser la nature de ces défauts.

B. Photoluminescence dans le moyen-IR sous excitation indirecte des ions Cr²⁺

Afin d'étudier les mécanismes d'excitation des ions Cr²⁺ dans ZnSe, un laser Argon (458 nm) a été utilisé comme source d'excitation, menant à ce que nous appelons « l'excitation indirecte des ions Cr²⁺ ».

a) Résultats de PL en excitation indirecte

Sur la Figure V-17 est comparée l'émission des ions Cr²⁺ à température ambiante d'une couche mince Cr²⁺:ZnSe ($P_{RF} = 250$ W, $M_{Cr} = 0.17$ g) en utilisant une excitation indirecte à 458 nm (trait plein) et une excitation directe des ions Cr²⁺ à 1.85 μ m (en pointillés).

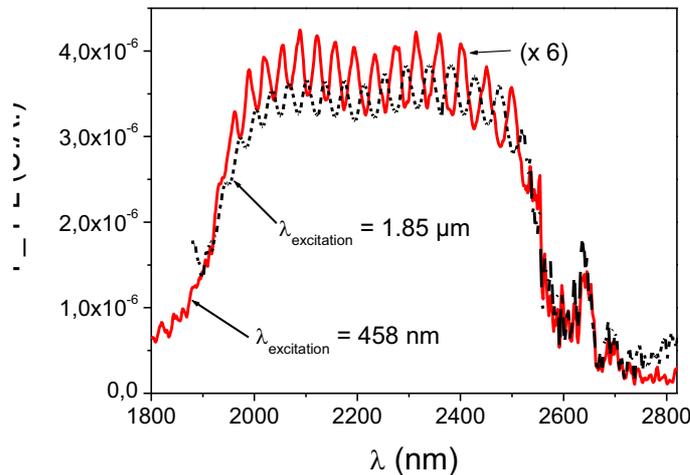


Figure V-17 : Spectre de photoluminescence à température ambiante d'un film de Cr²⁺:ZnSe en pompant à 1.85 μ m (en pointillés) et à 458 nm.

Les signaux obtenus sont très comparables, indiquant que les ions Cr²⁺ peuvent aussi être excités indirectement à l'aide d'une source laser visible. De tels résultats ont déjà été observés sur des monocristaux de Cr²⁺:ZnSe [59] et des films de Cr²⁺:CdSe [60] et de Cr²⁺:ZnTe [34]. Toutefois, le signal en excitation indirecte est beaucoup moins intense qu'en excitation directe, suivant les conditions de dépôt, le facteur entre les intensités de PL correspondantes est compris entre 5 et 25, et ceci pour une même énergie de pompe de l'ordre de 200 mW. De plus, il a été démontré que les tendances du signal de PL en fonction des paramètres de dépôt (P_{RF} et M_{Cr}) ne sont pas modifiées par ce changement de longueur d'onde d'excitation.

La lumière visible (458 nm) est fortement absorbée par les films alors que celle à 1.85 μm l'est très peu (Figure V-3 p.147), par conséquent, l'efficacité de l'excitation indirecte, très peu étudiée dans la littérature, est peut être moins grande que celle de l'excitation directe, et ce bien que le nombre de photons dans le domaine visible y contribuant soit bien supérieur à celui impliqué dans l'excitation directe. La lumière visible étant complètement absorbée sur une épaisseur d'à peine 1 μm , l'intensité du signal de PL devient alors indépendante de l'épaisseur du film étudié (à condition que cette épaisseur soit supérieure ou égale à l'épaisseur sondée par le laser d'excitation).

b) Mécanismes d'excitation indirecte

La compréhension des mécanismes de l'excitation optique « inter-bande » des ions Cr^{2+} a été sujette à de nombreuses investigations [21,59,61,62]. Etant donné que l'énergie d'excitation des photons visible (458 nm) est légèrement supérieure au gap, parmi tous les mécanismes d'excitation possibles (au chapitre I page 26), deux ont retenu notre attention :

- Dans le premier mécanisme (Figure V-18 (a)), un photon visible ($\lambda = 458 \text{ nm}$) 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 Cr^{2+} , qui devient alors un ion Cr^{2+} excité, noté Cr^{2+*} . 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.
- Dans le second mécanisme (Figure V-18 (b)), 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^+ .

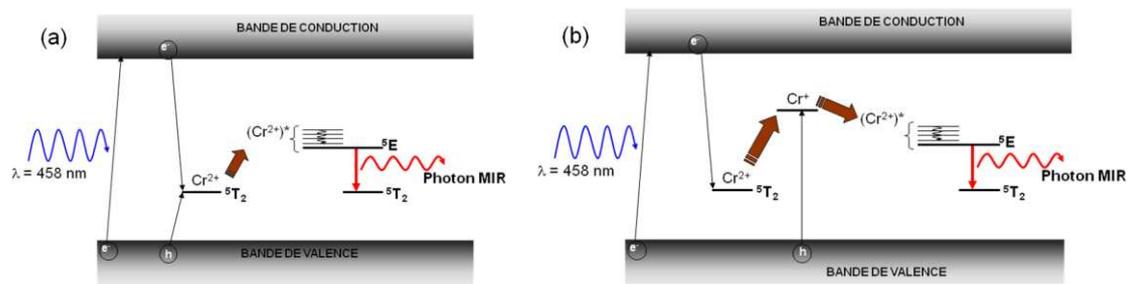


Figure V-18 : Deux mécanismes d'excitation possible des ions Cr^{2+} avec une énergie d'excitation supérieure au gap (a) : capture d'un exciton par l'ion dopant Cr^{2+} ; (b) capture des porteurs par les espèces ionisées (Cr^{2+} , Cr^+).

Dans la littérature, l'émission dans le MIR a également été détectée sur des cristaux de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ en utilisant des photons d'énergie inférieure au gap ($\lambda = 532 \text{ nm}$) [59].

A ce propos, des analyses de RPE effectuées sur des cristaux de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ par le groupe de Godlewski ont montré que l'ion Cr^{2+} pouvait présenter un caractère accepteur et qu'il pouvait être ionisé dans l'état Cr^+ en émettant un trou dans la bande de valence sous une excitation optique avec une énergie supérieure à 1.9 eV [63,64,65]. De plus, il a été montré que l'ion Cr^+ en dépit de son caractère de capteur de trou, peut être également considéré comme un centre donneur. En effet, sous l'effet d'une excitation optique d'énergie supérieure à 0.8 eV l'ion Cr^+ libère un électron dans la bande de conduction formant l'ion Cr^{2+} dans un état excité qui sera noté par la suite : Cr^{2+*} .

Ces résultats ont alors permis d'établir que le mécanisme le plus probable expliquant cette excitation (avec une énergie d'excitation inférieure au gap) s'effectue par photo-ionisation et comporte donc les trois étapes suivantes (Figure V-19) [59]:

- Un premier photon incident arrache un électron à la bande de valence, ce dernier se recombine alors avec l'ion Cr^{2+} pour former Cr^+ en laissant un trou dans la bande de valence.
- Un deuxième photon ionise cet ion Cr^+ dans l'état Cr^{2+} excité (Cr^{2+*}) en éjectant un électron dans la bande de conduction.
- L'ion Cr^{2+} dans l'état excité relaxe ensuite vers son premier état excité ^5E , et enfin l'émission dans le MIR est obtenue lors de la transition vers l'état fondamental $^5\text{T}_2$.

Ce mécanisme a été conforté par des mesures de photoconductance réalisées par le groupe de Fedorov qui ont permis d'établir qu'autant de porteurs de type p et n étaient générés lors de la photo-excitation, en accord avec la Figure V-19 [59].

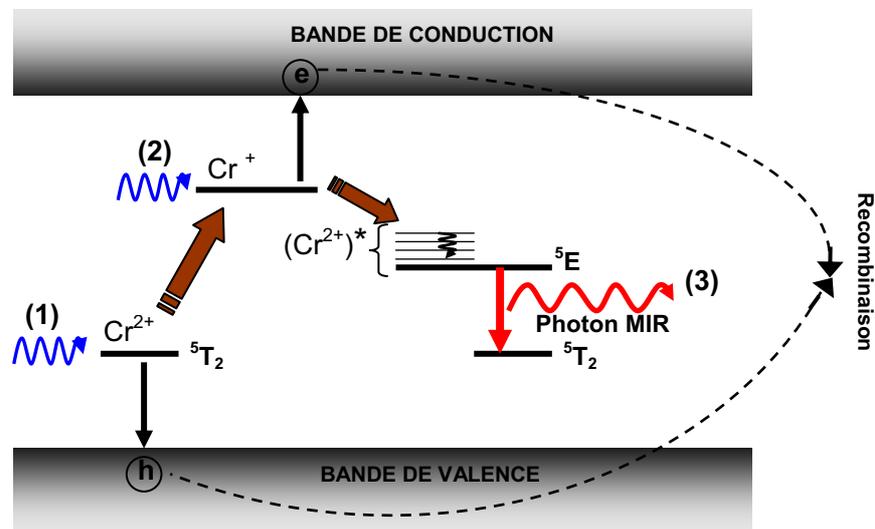


Figure V-19 : Mécanisme le plus probable de l'excitation « indirecte » des ions Cr^{2+} dans ZnSe avec des photons ((1) et (2)) d'énergie inférieure au gap du matériau ($\lambda = 532 \text{ nm}$).

En résumé, les intérêts de cette excitation indirecte sont multiples :

- En excitation indirecte, le monochromateur sépare parfaitement les signaux de pompe et d'émission, par conséquent la bande de fluorescence est bien définie. Au contraire, dans le cas de l'excitation directe à $1.85 \mu\text{m}$, un signal parasite issu de la raie laser recouvre partiellement le spectre d'émission des ions Cr^{2+} et induit un bruit de fond dans le domaine $1900\text{-}2000 \text{ nm}$. (Figure V-17).
- Pour un pompage optique, l'usage d'un laser dans le domaine visible est bien plus aisé que celui d'un laser émettant dans le MIR vers $1.75 \mu\text{m}$. La disponibilité des lasers fibrés et des diodes lasers émettant dans le domaine visible avec des puissances de plusieurs centaines de mW permet d'envisager la réalisation de dispositifs lasers compacts pompés optiquement.
- En excitation indirecte, l'intensité du signal de PL étant indépendante de l'épaisseur du film étudié, il est alors possible de travailler sur des échantillons moins épais que ceux utilisés dans le cas de l'excitation directe.

4. Conclusion

La modélisation des spectres de transmission optique en utilisant le modèle de Tauc-Lorentz a permis d'estimer le gap, l'indice de réfraction et l'épaisseur des films, valeurs peu influencées par la présence ou non de chrome dans les films du fait des faibles quantités de chrome incorporées. La présence des ions Cr^{2+} dans ZnSe se caractérise toutefois par l'apparition d'une bande d'absorption centrée vers 600-1000 nm lorsque la concentration en chrome est supérieure à quelques $10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$.

La présence d'un signal de PL entre 2000 et 3000 nm pour nos couches et les similarités avec le spectre du monocristal de référence ont permis d'en déduire que les ions chrome dans nos couches ont bien été incorporés dans l'état de valence $2+$, en substitution des ions zinc en site de symétrie tétraédrique. Il est apparu que la quantité de chrome disposée sur la cible de pulvérisation est un paramètre critique qui a beaucoup d'influence sur l'intensité et la durée de vie de fluorescence. En effet si la quantité de chrome est insuffisante le signal de PL dans le MIR n'est pas détecté, et au contraire si elle est trop élevée l'intensité et la durée de vie de fluorescence sont fortement réduites en raison d'interactions entre les ions Cr^{2+} ou avec la matrice de ZnSe. Pour la cible utilisée, la quantité optimale de chrome M_{Cr} a été estimée à 0.17 g. La puissance radiofréquence est également un paramètre déterminant pour les propriétés optiques des films déposés. En effet, comme l'augmentation de P_{RF} favorise l'incorporation du chrome dans les films, ceci se traduit par une augmentation significative de l'intensité de photoluminescence. Les films présentant une luminescence maximale dans le MIR sont ceux déposés à $P_{\text{RF}} = 250 \text{ W}$.

Les similarités entre les propriétés optiques des films déposés et celles du monocristal de référence constituent une raison suffisante pour envisager le pompage électrique des films, qui a déjà été démontré sur des monocristaux de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$. Enfin, les différences constatées entre ces deux échantillons sur les valeurs de durée de vie de fluorescence (et son évolution avec la température) et les signaux de PL visible correspondants peuvent être attribuées d'une part à un excès de chrome dans le film « optimisé » (probablement dans un état de valence différent de Cr^{2+}) et d'autre part à la présence dans ce film de défauts structuraux.

L'excitation indirecte des ions Cr^{2+} à l'aide d'un laser Argon a également mené à la détection du signal de PL dans le MIR.

Annexe : « Quenching thermique » : notion d'énergie d'activation.

La représentation des transitions par l'approche des diagrammes de configuration a été détaillée au chapitre I. Sur la Figure V-20 (1), on constate que lorsque la température augmente, l'émission et l'absorption peuvent partir d'un niveau de vibration plus élevé (différent de $v = 0$), ce qui se traduit par un élargissement des bandes d'émission et d'absorption. De plus, on peut parfois observer une diminution notable de l'intensité de luminescence (on parle de « quenching thermique ») qui résulte de l'apparition d'une transition non-radiative qui entre en compétition avec la transition radiative comme illustré à la Figure V-20 (2) :

- A basse température, la transition radiative $A \rightarrow A'$ s'effectue et le système relaxe ensuite vers la position d'équilibre (B) de l'état fondamental en émettant des phonons.
- A haute température, les vibrations plus importantes peuvent faire passer le système de la position de configuration r_A à r_C . A la position C, le système relaxera plutôt vers les états de vibrations de haute énergie de l'état fondamental (a) en émettant des phonons que vers les états de basse énergie de vibration de l'état excité (b). Durant la relaxation depuis r_C vers r_B le long de la parabole a, des phonons sont émis alors que l'électron reste dans le même état électronique. La différence d'énergie entre A et C est notée ΔE et correspond à l'énergie d'activation thermique. Une énergie d'activation ΔE plus élevée indique que le système subira moins le « quenching thermique », sauf si on augmente de nouveau la température.

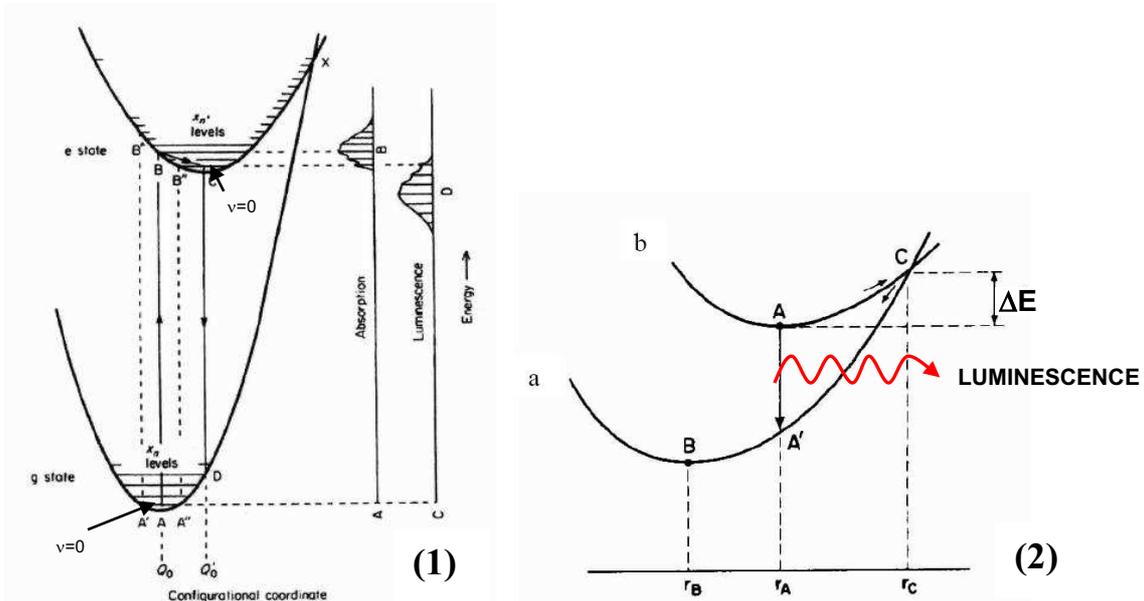


Figure V-20 : (1) Diagramme de configuration pour analyser les transitions entre les états électroniques (2) Illustration d'une transition radiative ($A \rightarrow A'$) et d'une transition non-radiative via C. A haute température la luminescence est éteinte avec une énergie d'activation ΔE à cause de l'augmentation de probabilité de décroissance non radiative.

Références du chapitre V

- ¹ Logiciel commercial, société W.Theiss (www.mtheiss.com).
- ² G.E. Jellison, F.A. Modine Appl. Phys. Lett. **69**, 371 (1996).
- ³ G.E. Jellison Thin Solid Films **313-314**, 33 (1998).
- ⁴ F. Wootton, Optical properties of Solids I, Academic, New York, 1972.
- ⁵ Référence [1] et erratum dans APL **69** (**14**), 2137 (1996).
- ⁶ N.M. Ravindra, Preethi Ganapathy, Jinsoo Choi, Infrared Physics & Technology **50**, 21 (2007).
- ⁷ H. Chen, Z.W. Shen, Eur. Phys. J. B **43**, 503 (2005).
- ⁸ R. Swanepoel, J. Phys. E : Sci. Instrum. **17**, 896 (1984)
- ⁹ S. Venkatachalam, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass, Physica B **393**, 47 (2007).
- ¹⁰ Y.P. Venkata Subbaiah, P. Prathap, M. Devika, K.T. Ramakrishna Reddy, Physica B **365**, 240 (2005).
- ¹¹ K. Prabakar, S. Venkatachalam, Y.L. Jeyachandran, Sa.K. Narayandass, D. Mangalaraj, Mater. Sci. Eng. B **107**, 99 (2004).
- ¹² P. Prathap, N. Revathi, Y.P. Venkata Subbaiah, K.T. Ramakrishna Reddy, J. Phys. Condens. Matter. **20**, 035205 (2008).
- ¹³ D.G. Zhao, S.J. Xu, M.H. Xie, S.Y. Tong, H. Yang, Appl. Phys. Lett. **83**, 677 (2003).
- ¹⁴ A.Rizzo, M.A. Tagliente, L. Caneve, S. Scaglione, Thin Solid Films **368**, 8 (2000).
- ¹⁵ A. Sennaroglu, U. Demirbas, A. Kurt, M. Somer, Opt. Materials **29** (**6**), 703 (2007).
- ¹⁶ J.T. Vallin, G.A Slack, S. Roberts, A.E. Hughes, Phys. Rev. B **2** (**11**), 4313 (1970).
- ¹⁷ L.D DeLoach, R.H. Page, G.D. Wilke, S.A. Payne, W.F. Krupke, IEEE J. Quantum Electron. **32**, 885 (1996).
- ¹⁸ I.T. Sorokina, Opt. Materials **26**, 395 (2004).
- ¹⁹ J. T. Vallin, G. A. Slack, S. Roberts, and A. E. Hughes, Phys. Rev. B **2**,4313 (1970).
- ²⁰ U. Demirbas thèse, "Preparation, Spectroscopy, and Lasing Performance of Cr²⁺:ZnSe", Koç University (2006).
- ²¹ A. Gallian, V. V. Fedorov, J. Kernal, J. Allman, S. B. Mirov, E. M.Dianov, A. O. Zabezhaylov, and I. P. Kazakov, Appl. Phys. Lett. **86**, 091105 (2005).
- ²² J.E. Williams, R.P. Camata, V.V. Fedorov, S.B. Mirov, Appl. Phys. A **91**, 333 (2008).
- ²³ S. Bhaskar, P.S. Dobal, B.K. Rai, R.S. Katiyar, H.D. Bist, J.-O. Ndap, A. Burger, J. Appl. Phys. **85** (**1**), 439 (1999).
- ²⁴ A. Sennaroglu, U. Demirbas, N. Vermeulen, H. Ottevaere, H. Thienpont, Opt. Comm. **268**,115 (2006).
- ²⁵ A.Burger, K Chattopadhyay, J.-O. Ndap, X. Ma, S.H. Morgan, C.I. Rablau, C.-H. Su, S. Feth, Ralph H. Page, Kathleen I. Schaffers, Stephen A. Payne, J. Cryst. Growth **225**, 256, (2001).
- ²⁶ U. Hommerich, J.T. Seo, A. Bluiett, M. Turner, D. Temple, S.B. Trivedi, H. Zong, S.W. Kutcher, C.C. Wang, R.J. Chen, B. Schumm, J. Lumin. **87-89**, 1143, (2000).
- ²⁷ Thèse de Brenda VanMil, "Doping and electron stimulated desorption of zinc selenide grown by molecular beam epitaxy", Morgantown - West Virginia (2002). (https://eidr.wvu.edu/files/2290/VanMil_Brenda_thesis.pdf)
- ²⁸ W.Q. Peng, S.C. Qu, G.W. Cong, Z.G. Wang, Journal of Crystal Growth **279**, 454 (2005).
- ²⁹ A.J. Warren, C.B. Thomas, P.R.C Stevens J. Phys. D: Appl. Phys., **16**, 225 (1983).
- ³⁰ B.L. VanMil, A.J. Ptak, L. Bai, L. Wang, M. Chirila, N.C.Giles, T.H. Mayers, L. Wang, J. Elec. Mater. **31-7**, 770 (2002).
- ³¹ L. D. DeLoach, R. H. Page, G. D. Wilke, S. A. Payne, and W. F. Krupke, IEEE J. Quantum Electron. **32**, 885 (1996).
- ³² A.Burger, K Chattopadhyay, J.-O. Ndap, X. Ma, S.H. Morgan, C.I. Rablau, C.-H. Su, S. Feth, Ralph H. Page, Kathleen I. Schaffers, Stephen A. Payne, J. Cryst. Growth **225**, 256, (2001).
- ³³ U. Hommerich, I.K. Jones, E.E. Nyein, S.B. Trivedi, J. Cryst. Growth **287**, 450 (2006).
- ³⁴ Thèse : Transition-Metal Ions in II-VI Semiconductors: ZnSe and ZnTe, Ming Luo, Morgantown, West Virginia, 2006 (http://kitkat.wvu.edu:8080/files/4630/Luo_Ming_dissertation.pdf#search=%22Ming%20Luo%20II%20VI%20.pdf%22).
- ³⁵ I.T. Sorokina, K.L. Vodopyanov, Solid-state mid-infrared laser-sources, Topics in applied physics, Vol. **89**, Springer Berlin / Heidelberg editors, (2003).
- ³⁶ A. Sennaroglu, U. Demirbas, N. Vermeulen, H. Ottevaere, H. Thienpont, Opt. Comm. **268**,115 (2006).
- ³⁷ Thèse S. Herriot, « Source laser accordable pour le moyen infrarouge : Cr²⁺:ZnSe polycristallin », Paris Sud Orsay (2002).
- ³⁸ M. Kaminska, J.M. Baranowski, S.M. Uba, J.T. Vallin, J. Phys. C : Solid State Phys. **12**, 2197 (1979).

-
- ³⁹ K. Graham, V.V. Fedorov, S.B. Mirov, M.E. Doroshenko, T.T. Basiev, Y.V. Orlovskii, V.V. Osiko, V.V. Badikov, V.L. Panyutin, *Quantum Electronics* **34**, 8 (2004).
- ⁴⁰ V.E. Kisel, V.G. Shcherbitsky, N.V. Kuleshov, V.I. Konstantinov, V.I. Levchenko, E. Sorokin, I.T. Sorokina, *Optics and Spectroscopy* **99**, 663 (2005).
- ⁴¹ I.T. Sorokina, K.L. Vodopyanov, *Solid-state mid-infrared laser-sources*, Topics in applied physics, Vol. **89**, Springer Berlin / Heidelberg editors, (2003).
- ⁴² I.T. Sorokina, E. Sorokin, A. Di Lieto, M. Tonelli, R.H. Page, K.I. Schaffers, *J. Opt. Soc. Am. B* **18**, 926 (2001).
- ⁴³ P. Dahan, V. Fleurov, *Phys. Rev. B* **53**, 12845 (1996).
- ⁴⁴ I.T. Sorokina, *Opt. Materials* **26** (2004) 395.
- ⁴⁵ V.E. Kisel, V.G. Shcherbitsky, N.V. Kuleshov, V.I. Konstantinov, L.I. Postnova, V.I. Levchenko, E. Sorokin, I.T. Sorokina, in: *CLEO/Europe 2003*, June 2003, Munich, Germany, CG4-4-WED.
- ⁴⁶ C. Chartier, C. Barthou, P. Benalloul, J.M. Frigerio, *J. of Lumin.* **111**, 147 (2005).
- ⁴⁷ M. Luo, B.L. VanMil, R.P. Tompkins, Y. Cui, T. Mounts, U.N. Roy, A. Brurger, T.H. Myers, N.C. Giles, *J. of Elec. Mater.* **32** (7), 737 (2003).
- ⁴⁸ J.F. Suyver, S.F. Wuister, J.J. Kelly, A. Meijerink, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 5445 (2000).
- ⁴⁹ G Jones, J Woods, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **6**, 1640 (1973).
- ⁵⁰ B.K. Rai, R.S. Katiyar, K.T. Chen, A. Burger, *J. Appl. Phys.* **83** (11), 6011 (1998).
- ⁵¹ G. Grebe, G. Roussos, H.-J. Schulz, *J. Phys. C* **9**, 4511 (1976).
- ⁵² M. Godlewski, M. Kaminska, *J. Phys. C* **13**, 6537 (1980).
- ⁵³ G. Perna, V. Capozzi, M.C. Plantamura, A. Minafra, P.F. Biagi, S. Orlando, V. Marotta, A. Giardini, *Appl. Surf. Sci.* **186**, 521 (2002).
- ⁵⁴ G. Perna, V. Capozzi, M.C. Plantamura, A. Minafra, S. Orlando, V. Marotta, *Eur. Phys. J. B* **29**, 541 (2002).
- ⁵⁵ E. Pereira, G. Vilao, R. Seitz, *J. Lumin.* **72-74**, 705 (1997).
- ⁵⁶ V.H. Méndez-García, M. Lopez-Lopez, A. Lastras-Martínez, M.A. Vidal, J. Luyo-Alvarado, M. Melendez-Lira, K. Momose, H. Yonezu, *J. Cryst. Growth.* **227-228**, 639 (1997).
- ⁵⁷ M.H Jung, S.H. Park, K.H. Kim, H.S. Kim, J.H. Chang, D.C. Oh, T. Yao, J.S. Song, H.J. Ko, *J. of the Korean Phys. Soc.* **49** (3), 890 (2006).
- ⁵⁸ U. Philipose, S. Yang, T. Xu, H.E. Ruda, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 063103 (2007).
- ⁵⁹ V. V. Fedorov, A. Gallian, I. Moskalev, S. B. Mirov, *J. Lumin.* **125**, 184 (2007).
- ⁶⁰ K.L. Schepler, S. Kuck, L. Shiozawa, *J. Lumin* **72-74**, 116 (1997).
- ⁶¹ I. T. Sorokina, *Opt. Mater.* **26**, 395 (2004).
- ⁶² J. Jaeck, R. Haidar, E. Rosencher, M. Caes, M. Tauvy, S. Collin, N. Bardou, J. L. Pelouard, F. Pardo, P. Lemasson, *Opt. Lett.* **31**, 3501 (2006).
- ⁶³ A.J. Zakrzewski, M. Godlewski, *J. Appl. Phys.* **67** (5), 2457 (1990).
- ⁶⁴ M. Godlewski, A.J. Zakrzewski, V.Y. Ivanov, *J. alloys Compd.* **300**, 23 (2000).
- ⁶⁵ VY Ivanov, TP Surkova, M Godlewski, N Zhavoronkov, A.R Omeljuk, *Phys Stat Sol. b* **229** (1), 355 (2002).

CONCLUSION GENERALE

Le but de ce travail était d'obtenir, par pulvérisation magnétron radiofréquence, des films minces de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ présentant une luminescence maximale dans le MIR.

Dans un premier temps, des films minces composites ZnSe/SiO_2 ont été élaborés en pulvérisant une cible de SiO_2 recouverte de morceaux de ZnSe (30 % de taux de recouvrement). Les corrélations entre la composition du plasma et celle des films ont permis de déterminer les paramètres de dépôt optimums pour obtenir des couches contenant une proportion maximale de ZnSe stoechiométrique, avec des tailles de nanograins de quelques nm. Dans un second temps, le taux de recouvrement des morceaux de ZnSe sur la cible a été augmenté jusqu'à 80 %, menant à l'élaboration de films contenant 100 % de ZnSe stoechiométrique, très bien cristallisés, et présentant une forte texturation dans la direction $\langle 111 \rangle$.

Ces résultats ont ensuite servi de base pour l'élaboration de films de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ en ajoutant quelques centaines de mg de chrome sur la cible de pulvérisation. Les propriétés structurales et optiques des films déposés ont ensuite été étudiées. Les analyses de SIMS ont permis de démontrer que ces films ont une concentration homogène en chrome, qui peut être ajustée très facilement en modifiant la puissance radiofréquence, et / ou la masse de chrome déposée sur la cible.

Les analyses par diffraction X et microscopie électronique ont permis d'établir que l'insertion des ions chrome ne modifiait pas significativement les propriétés structurales des films. Les films obtenus restent très bien cristallisés, et sont caractérisés par une croissance colonnaire avec une forte texturation dans la direction $\langle 111 \rangle$. De par la présence d'une fine couche amorphe à l'interface substrat-film, la croissance des films s'est avérée quasi indépendante du substrat utilisé. Les films étant très texturés, avec deux phases (cubique et hexagonale du ZnSe) présentant des contraintes résiduelles et des tailles anisotropes de cristallites, le recours à l'analyse combinée a été indispensable. Cette analyse a donc permis de quantifier simultanément, le pourcentage des phases hexagonale (45 %) et cubique (55 %) dans les films, les contraintes résiduelles (quelques centaines de MPa), les tailles anisotropes de cristallites (≤ 24 nm) et le pourcentage de macles dans le ZnSe hexagonal (46 %). Cette présence de macles dans la structure hexagonale est en accord avec les observations de MET. Les effets de la puissance RF, de la pression d'argon, et de la durée du dépôt ont ensuite été étudiés. Il apparaît de plus que la rugosité de surface des films est étroitement corrélée avec

l'épaisseur des films, mais peut être considérablement réduite en séquençant le dépôt. Les analyses de réflectivité X, en accord avec les analyses MET en section plane, ont également permis de mettre en évidence la présence d'une faible porosité dans les films.

Pour ce qui est des propriétés optiques de ces films, leur spectre de PL dans le MIR est comparable à celui d'un monocristal de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ de référence, indiquant que le chrome a bien été introduit dans les films dans l'état de valence 2+ en substitution des ions Zn^{2+} . Les paramètres de dépôts (quantité de chrome sur la cible, puissance RF) ont pu être optimisés afin d'obtenir des films présentant une luminescence maximale dans le MIR. La durée de vie de fluorescence des ions Cr^{2+} dans un film a été estimée à 2.8 μs à température ambiante, valeur plus faible que celle du monocristal de référence, qui peut être justifiée par une concentration en ions Cr^{2+} plus élevée qui a mené à des processus non-radiatifs (phénomène de "concentration quenching"), ou par la présence de défauts. Enfin, l'obtention du signal de PL dans le MIR en pompant avec un laser Argon (458 nm) prouve que le pompage par diode des films est envisageable. Les similarités entre les propriétés optiques des films déposés et celles du monocristal de référence constituent une étape importante en vue de la réalisation d'une source laser compacte pompée électriquement émettant à température ambiante dans le MIR. En effet, comme nous l'avons précisé dans le chapitre I, des signaux d'électroluminescence ont déjà été mis en évidence à température ambiante sur des monocristaux de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ (de quelques centaines de μm d'épaisseur). Etant donné que nos études de PL ont permis de mettre en évidence de grandes similarités entre les propriétés optiques des films et de notre monocristal de référence, ceci laisse penser que l'excitation électrique des ions Cr^{2+} dans nos films est possible. C'est pourquoi, dans un premier temps, en s'inspirant des travaux effectués sur $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnS}$, un premier dispositif sera développé afin d'optimiser les propriétés d'électroluminescence des films et d'étudier les mécanismes d'excitation mis en jeu (excitation directe par impact ou mécanisme d'ionisation). Ce dispositif consistera en une couche optiquement active de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ disposée entre une électrode d'Aluminium (Al), et une autre d'oxyde de zinc et d'étain (ZTO), transparente dans le domaine spectral d'émission des ions Cr^{2+} (2-3 μm) (Figure 1).

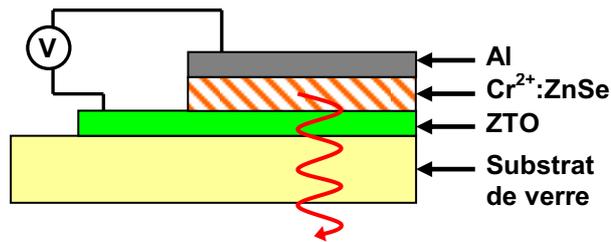


Figure 1 : Dispositif en vue de l'optimisation des propriétés d'électroluminescence des films déposés.

Grâce à cette étape d'optimisation du matériau et à un travail précurseur de modélisation, la réalisation d'une cavité laser $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ pourra ensuite être envisagée. Cette cavité laser consistera en une couche optiquement active de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ disposée entre deux couches minces de SiO_2 (de quelques nm d'épaisseur pour permettre l'injection des porteurs) qui seront recouvertes respectivement par une électrode d'Aluminium (Al) et d'oxyde d'étain et d'indium (ITO), cette dernière étant déposée sur un substrat de verre (Figure 2). La présence des films de SiO_2 d'indice de réfraction (1,45) inférieur à celui du $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ (2,44) devrait permettre un guidage de la lumière émise par la couche active. L'émission se faisant dans une direction latérale à la couche, l'utilisation d'une électrode transparente dans le MIR n'est plus nécessaire, d'où l'utilisation d'ITO (moins coûteux).

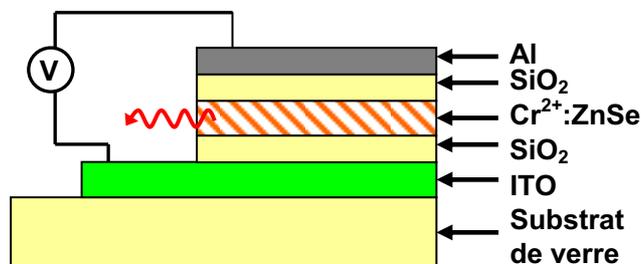


Figure 2 : Cavité laser de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ pompée électriquement.

Toutefois plusieurs verrous technologiques doivent encore être surmontés avant d'obtenir un dispositif efficace. Tout d'abord, comme cela a été démontré sur les dispositifs à base de films minces de $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnS}$, pour obtenir une efficacité de luminescence optimale et une tension de seuil de fonctionnement minimale, il est préférable d'utiliser des films nanostructurés (taille de cristallite inférieure à 4 nm). Cependant, les films présentés dans ce manuscrit qui luminescent dans le MIR, ont des tailles de cristallites de quelques dizaines de nm (10 - 25 nm), et pour le moment, nous n'avons pas encore déterminé les paramètres de dépôt permettant d'obtenir des films qui luminescent dans le MIR avec des tailles de

cristallites de quelques nm. De plus, l'épaisseur des couches de SiO₂, utilisées pour guider la lumière, devra être optimisée. En effet, si elle est trop importante l'injection de porteurs ne pourra s'effectuer qu'en appliquant des tensions d'alimentation élevées, avec le risque de détériorer le dispositif. Au contraire, si cette épaisseur est trop faible, une partie de l'onde évanescente risque d'être absorbée par les électrodes en provoquant des pertes. Dans ce dispositif, notons que les pertes de propagation dues aux phénomènes de diffusion de la lumière seront négligeables car la rugosité de la couche active Cr²⁺:ZnSe (environ 10 nm) est bien inférieure à la longueur d'onde guidée (2000 – 3000 nm). Enfin, il est nécessaire de vérifier que le rayonnement infrarouge puisse être guidé dans la couche de Cr²⁺:ZnSe. Des tests de guidage ont été effectués sur des films déposés sur substrat de verre avec un laser He-Ne (633 nm), mais malgré un polissage de la tranche de l'échantillon, aucun résultat concluant n'a pour le moment été constaté. Des essais complémentaires sont nécessaires à des longueurs d'onde correspondant à l'absorption (1.75 μm) et l'émission (2-3 μm) des ions Cr²⁺ pour obtenir une amplification de la lumière.

Comme nous l'avons montré dans ce travail de thèse, la pulvérisation magnétron RF est une technique efficace pour obtenir des films de Cr²⁺:ZnSe qui présentent des propriétés spectroscopiques comparables au cristaux de même nature, mais qui s'avère beaucoup plus rapide et économique que la croissance de ces derniers. Au vu de ces résultats encourageants, on peut envisager à plus long terme la croissance de films de ZnSe codopés Fe et Cr afin de réaliser un dispositif laser présentant une émission accordable dans le domaine 2 – 5 μm à température ambiante.

En effet, des cristaux de ZnSe codopés Cr et Fe ont déjà été obtenus par l'équipe de Fedorov. En pompant à température ambiante à 1.56 μm (loin de la bande d'absorption des ions Fe²⁺ : 2.5-4 μm), les émissions caractéristiques des ions Cr²⁺ (2-3 μm) et Fe²⁺ (3.5-5 μm) ont été mises en évidence simultanément sur des cristaux de (Fe²⁺,Cr²⁺):ZnSe, alors qu'aucun signal n'a été détecté sur des cristaux de Fe²⁺:ZnSe. Ces travaux indiquent qu'il existe donc bien un transfert d'énergie efficace entre les ions Cr²⁺ et Fe²⁺. La principale limitation d'un tel système émettant dans un domaine spectral très vaste (2-5 μm), est la nécessité d'un fonctionnement en régime impulsionnel à cause de la durée de vie de fluorescence très faible des ions Fe²⁺ à température ambiante (quelques centaines de ns), qui résulte des processus de relaxation multiphonons.

Néanmoins, une solution envisageable à cette limitation pourrait être l'utilisation de nanostructures de (Fe²⁺,Cr²⁺):ZnSe, puisqu'en se basant sur les résultats obtenus sur les films

de $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnS}$ dans le visible, la réduction de la taille des grains à quelques nm (régime de confinement quantique), devrait permettre une augmentation notable de l'efficacité de luminescence, supérieure par rapport aux cristaux massifs, avec une durée de vie de fluorescence qui chutera moins rapidement lorsque la température augmente.

Ces perspectives révèlent l'intérêt de poursuivre nos efforts dans l'optimisation des paramètres de dépôt afin d'obtenir des nanostructures de ZnSe dopées ou non avec différents ions de métaux de transition.

Il existe une demande de plus en plus importante pour des sources laser bon marché émettant dans le moyen infrarouge (MIR) à température ambiante pour différentes applications incluant la détection des constituants atmosphériques, la communication optique et le domaine de la médecine. De part ses propriétés optiques et structurales, le $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ est devenu le candidat idéal pour une émission largement accordable dans la région 2-3 μm .

Dans l'objectif de développer un laser compact pompé électriquement, des films minces de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ ont été élaborés à température ambiante par pulvérisation magnétron radiofréquence d'une cible de SiO_2 recouverte de morceaux de ZnSe et de chrome sous plasma d'argon pur, sur des substrats de verre, Si et GaAs.

Quelque soit le substrat, les films déposés sont constitués majoritairement de ZnSe cubique quasi-stoechiométrique et présentent une structure colonnaire avec une forte orientation préférentielle dans la direction 111. Le recours à l'analyse combinée par diffraction X a permis de résoudre simultanément la texture, la structure et la microstructure d'un des films déposés. Le spectre de PL des films à température ambiante dans le domaine 2-3 μm , comparable à celui des cristaux de référence de $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$, a été obtenu d'une part par excitation directe des ions Cr^{2+} (1.85 μm) et d'autre part par excitation indirecte en utilisant un laser visible. Les paramètres de dépôt (puissance radiofréquence, pression d'argon, quantité de chrome) ont été optimisés pour obtenir des films présentant une intensité de PL maximale dans le MIR.

Elaboration and characterisation of nanostructured $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ films for mid-infrared microlasers applications.

Mid-infrared (mid-IR) laser sources have important potential applications in remote sensing, vibrational spectroscopy, trace detection, and medicine. Among the transition metal doped II-VI compound semiconductors studied for room-temperature (RT) operated broadly tunable mid-IR laser sources it has been pointed that $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ seems to be the highly favourable laser system in the 2000-3000 nm.

In order to develop a compact electrically pumping mid-IR laser, $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ films have been grown on glass, [100]-Si and [100]-GaAs substrates at room-temperature by radiofrequency magnetron co-sputtering of a silica target covered with ZnSe and chromium chips, under Argon pressure.

Whatever the chosen substrate, the films crystallize in the cubic zinc-blende structure and exhibit a columnar growth with preferential orientation along the $\langle 111 \rangle$ direction. Combined analysis of RX data was used to solve simultaneously the texture, the structure (% of cubic and hexagonal phase of ZnSe), the microstructure (anisotropic crystallite size, twin faults) and the residual stress of the deposited films. Photoluminescence (PL) experiments reveal that the shape of PL spectra are comparable to that reported for bulk materials, indicating that chromium is incorporated in the optically active Cr^{2+} state. The intensity of the mid-IR emission (2000-3000 nm) and the corresponding fluorescence lifetime have been studied at various temperatures as a function of chromium concentration under direct (1.85 μm) and indirect (458-514 nm) excitations. The optimization of the deposition parameters leads to films emitting maximum mid-IR PL intensity.

MOTS CLES : Couches minces semi-conductrices, Pulvérisation cathodique, Laser Infrarouge, Physique de l'état solide, Microstructure (physique), Photoluminescence, Diffraction X, $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$.

KEYWORDS : Semiconductor thin films, Sputtering, Infrared Laser, Solid state Physics, Microstructure (physics), Photoluminescence, X-ray diffraction, $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$.

DISCIPLINE : Milieux denses, Matériaux et Composants.

LABORATOIRE : CIMAP, UMR 6252 CNRS CEA ENSICAEN Université de Caen Basse Normandie, 6 Bd Maréchal Juin 14050 CAEN Cedex.