



**HAL**  
open science

# Étude de matériaux amplificateurs à base de nanoparticules et réalisation d'un composant polymère pour les télécommunications optiques

Laurent Badie

► **To cite this version:**

Laurent Badie. Étude de matériaux amplificateurs à base de nanoparticules et réalisation d'un composant polymère pour les télécommunications optiques. Physique Atomique [physics.atom-ph]. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2008. Français. NNT: . tel-00407354

**HAL Id: tel-00407354**

**<https://theses.hal.science/tel-00407354>**

Submitted on 24 Jul 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.



N° ENSC-2008/



**THESE DE DOCTORAT  
DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN**

Présentée par

Monsieur Laurent BADIE

**pour obtenir le grade de**

**DOCTEUR DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN**

Domaine :  
**SCIENCES PHYSIQUES**

**Sujet de la thèse :**  
**Etude de matériaux amplificateurs à base de nanoparticules et  
réalisation d'un composant polymère pour les  
télécommunications optiques.**

Thèse présentée et soutenue à Cachan le 19 Décembre 2008 devant le jury composé de :

Fabienne PELLE	Directrice de recherche - ENSCP	Rapporteur
Azzedine BOUDRIOUA	Professeur - Paris XIII	Rapporteur
Anne-Marie JURDYC	Chargée de recherche – Lyon I	Examinatrice
Chi Thanh NGUYEN	Ingénieur de recherche – ENSC	Examinateur
Joseph ZYSS	Professeur - ENSC	Examinateur
Isabelle LEDOUX-RAK	Professeur - ENSC	Directrice de thèse

Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire  
(ENS CACHAN/CNRS/UMR 8537)  
61, avenue du Président Wilson, 94235 CACHAN CEDEX (France)



## REMERCIEMENTS

Je remercie très sincèrement et très chaleureusement Isabelle LEDOUX-RAK pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et avoir accepté de prendre la direction de cette thèse.

Je remercie Madame Fabienne PELLE et Monsieur Azzedine BOUDRIOUA d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, Madame Anne-Marie JURDYC, et Messieurs Chi Thanh NGUYEN et Joseph ZYSS pour leur participation au jury. Je remercie également Efrat LIFSHITZ et Ariel KIGEL sans qui je n'aurais pu travailler avec les nanocristaux de chalcogénures de plomb.

Ce fut un réel plaisir de travailler avec toutes les personnes du LPQM, de l'IFR d'Alembert et de l'Ecole Normale Supérieure de CACHAN. De peur d'oublier certaines personnes, je ne me lancerai pas dans une longue énumération de noms et d'anecdotes mais nommerai uniquement les personnes ayant passé du temps de travail avec moi et donc rendu ce manuscrit possible.

Je remercie ma directrice de thèse pour ses conseils avisés, sa patience quant à la rédaction de ce manuscrit et les opportunités de collaboration (LCMCP, réseau d'excellence PHOREMOST) qu'elle a pu m'apporter.

Je tiens particulièrement à remercier les ingénieurs de la salle blanche successifs Rolland HIERLE et Joseph LAUTRU qui ont permis la réalisation du composant en m'apportant leur savoir faire sur les diverses techniques de fabrication utilisées.

Je me dois également de remercier Chi Thanh NGUYEN, l'ingénieur de recherche en composant photonique, pour m'avoir accordé de son précieux temps et bien voulu me transmettre un peu de son immense savoir-faire dans ce domaine.

Je remercie aussi très chaleureusement Vijay SINGH, chimiste en post doctorat au laboratoire, pour la préparation de ses matériaux et son dynamisme dans le travail et qui a permis d'élargir le champ d'action de ce manuscrit avec les particules à base d'erbium.

J'exprime également ma reconnaissance à toutes les personnes que j'ai pu rencontrer, même si elles ne sont pas nommées, au cours de ces trois années et demie. Je félicite tout particulièrement les doctorants et post doctorants de la salle 113 pour avoir cohabité avec moi (ou plutôt m'avoir supporté) pendant cette période.

Par contre je ne remercie pas la secrétaire du laboratoire, Ginette PUYHAUBERT, pour avoir refusé de me préparer mon goûter de l'après-midi pendant cette période.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>8</b>
<b>PRESENTATION DU SUJET</b> .....	<b>9</b>
I LES AMPLIFICATEURS OPTIQUES POUR LES TELECOMMUNICATIONS. .....	9
I.A. <i>Les télécommunication sur fibre optique</i> .....	9
I.B. <i>Le rôle des amplificateurs</i> . ....	10
I.C. <i>Les technologies existantes</i> .....	11
I.C.1. EDFA.....	11
I.C.2. SOA. ....	12
I.C.3. Amplificateur à effet Raman stimulé.....	12
I.D. <i>La recherche de nouvelles pistes</i> . ....	13
I.D.1. L'intégration.....	13
I.D.2. Les nouveaux matériaux actifs. ....	13
II L'OPTIQUE POLYMERE.....	14
II.A. <i>Présentation générale</i> . ....	14
II.A.1. Les polymères semi-conducteurs : .....	14
II.A.2. Les polymères bas et hauts indices : .....	15
II.B. <i>Le PMMA</i> . ....	16
II.B.1. Propriétés électro-optiques.....	16
II.B.2. Fluorescence visible. ....	17
II.B.3. Photo-inscription. ....	17
<b>LES MATERIAUX ACTIFS POUR LES TELECOMMUNICATIONS</b> .....	<b>20</b>
I PROCESSUS OPTIQUES MIS EN JEU DANS L'AMPLIFICATION. ....	22
I.A. <i>Interaction lumière matière</i> . ....	22
I.A.1. Introduction.....	22
I.A.2. Traitement quantique des interactions. ....	23
I.A.3. Traitement classique et coefficients d'Einstein.....	25
I.A.4. Relation entre les probabilités de transition et les grandeurs physiques. ....	27
II PRESENTATION DES BOITES QUANTIQUES A BASE DE SEMI- CONDUCTEURS .....	28
II.A. <i>Les excitons dans les semi-conducteurs</i> .....	28
II.B. <i>Principe de confinement quantique des excitons</i> . ....	30
II.C. <i>Les boites quantiques à base de chalcogénures de plomb</i> .	33
II.C.1. Propriétés du matériau massif .....	33
II.C.1.a. Diagramme de bandes et propriétés physicochimiques .....	33
II.C.1.b. Applications technologiques du matériau massif....	34



I	ETUDE DES NC DE IV-VI .....	70
	<i>I.A. Elaboration du matériau amplificateur.....</i>	70
	I.A.1. Choix de la matrice.....	70
	I.A.2. Caractérisation du matériau. ....	71
	I.A.2.a. Section efficace d'absorption.....	71
	I.A.2.a.i) Principe de la mesure.....	71
	I.A.2.a.ii) NC en solution.....	72
	I.A.2.a.iii) Remarques sur les NC de PbSe/PbS.....	75
	I.A.2.a.iv) NC dans le PMMA .....	76
	I.A.3. Indice de réfraction.....	76
	I.A.3.a. Principe de la mesure .....	76
	I.A.3.b. Résultats .....	77
	I.A.4. Fluorescence.....	79
	I.A.4.a. En solution.....	79
	I.A.4.b. Dans le polymère .....	80
	I.A.5. Stabilité dans le temps .....	82
	<i>I.B. Etapes ultérieures. ....</i>	83
II	PROPRIETES OPTIQUES DES PARTICULES A BASES D'ERBIUM.....	83
	<i>II.A. Détermination de la composition chimique des particules.</i>	83
	II.A.1. Description de la technique.....	83
	II.A.2. Mesures.....	84
	<i>II.B. Fluorescence.....</i>	86
	II.B.1. Principe de la mesure.....	86
	II.B.2. Influence de la matrice sur le spectre de fluorescence.	87
	II.B.3. Influence des codopants sur la fluorescence. ....	87
	II.B.4. Temps de vie du premier niveau excité .....	89
	<i>II.C. Up-conversion.....</i>	90
	II.C.1. Influence de la matrice sur le spectre d'up-conversion....	90
	.....	90
	II.C.2. Influence des codopants sur l'up-conversion.....	91
	II.C.3. Temps de vie .....	92
	<i>II.D. Perspectives.....</i>	92
<b>ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSANT...</b>		<b>96</b>
.....		
I	PROPAGATION GUIDEE DES ONDES ELECTROMAGNETIQUES .....	97
	<i>I.A. Cas général de la propagation d'une onde</i>	
	<i>électromagnétique.....</i>	97
	I.A.1. Equation de propagation .....	98
	<i>I.B. Principe de la propagation guidée.....</i>	99
	I.B.1. Présentation des guides d'ondes.....	99
	I.B.2. Conditions de guidage .....	101
II	DIMENSIONNEMENT DU GUIDE D'ONDE .....	105

II.A.	<i>Simulation des modes de propagation</i> .....	106
II.A.1.	Considérations pratiques.....	106
II.A.2.	Résultats de simulation.....	107
III	FABRICATION DES GUIDES D'ONDES.....	108
III.A.	<i>Préparation et dépôt de la résine</i> .....	109
III.B.	<i>Dépôt et insolation de la résine photosensible</i> .....	109
III.C.	<i>Gravure par ions réactifs</i> .....	110
III.C.1.	Principe de la gravure.....	110
III.C.2.	Détermination des vitesses de gravures et réalisation	110
IV	CARACTERISATION DES GUIDES D'ONDES.....	111
IV.A.	<i>Caractérisation géométrique</i> .....	111
IV.B.	<i>Caractérisation optique</i> .....	113
IV.B.1.	Régime de propagation.....	113
IV.B.2.	Mesure des pertes.....	114
IV.B.2.a.	Énumération des pertes présentes dans le guide ..	114
IV.B.2.a.i)	Pertes de couplage.....	114
IV.B.2.a.ii)	Pertes internes au guide.....	115
IV.B.2.b.	Mesure de pertes.....	115
IV.B.2.b.i)	Guides d'ondes à base de NC de PbSe.....	116
IV.B.2.b.ii)	Guides d'ondes à base de NC de PbSe/PbS ..	118
IV.B.3.	Mesure du gain optique.....	120
IV.B.3.a.	Principe d'amplification.....	120
IV.B.3.b.	Mesure du gain.....	121
IV.B.4.	Détermination du gain net.....	123
IV.B.5.	Conclusion sur les mesures.....	124
	<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b> .....	<b>127</b>
I	CONCLUSIONS.....	127
II	PERSPECTIVES.....	128
II.A.	<i>Coté matériaux</i> .....	128
II.B.	<i>Coté composant</i> .....	129
	<b>LISTE DES TRAVAUX SOUMIS A COMMUNICATION</b> .....	<b>134</b>
	<b>CURRICULUM VITAE</b> .....	<b>135</b>



## INTRODUCTION

Le but de ce travail est la réalisation d'un composant intégré pour l'amplification optique des signaux de télécommunications. La fonction d'amplification est primordiale dans tous les types de transmissions de données à moyenne et longue distance.

Ce composant est basé sur une matrice polymère, le Poly MéthylMéthAcrylate (PMMA), qui est la matrice organique la plus utilisée pour l'optique et le Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire (LPQM), où a été effectué ce travail, possède un savoir faire reconnu dans ce domaine.

Nous verrons tout d'abord dans un chapitre de présentation le rôle du composant et sa place dans les télécommunications optiques. Il sera également introduit l'optique polymère, sur laquelle est basée le composant, et qui ne cesse de se développer avec des matériaux aux fonctions les plus variées.

Ce travail se décompose ensuite en trois parties majeures avec, dans le deuxième chapitre, un développement des notions physiques et théoriques générales utilisées dans l'amplification par interaction entre la lumière et la matière. La théorie de ces propriétés physiques appliquée aux deux matériaux utilisés (Nanocristaux de PbSe et particules dopées Erbium) sera ensuite présentée.

Le troisième chapitre concerne la caractérisation optique et la fabrication de la résine de PMMA dopée aux NanoCristaux (NC) de PbSe. Il sera également question de la caractérisation chimique et optique de poudres dopées et co-dopées aux ions Lanthanides dont fait partie l'Erbium.

Le chapitre suivant est quant à lui consacré à l'élaboration du composant avec les différentes étapes de simulation et de fabrication. Après sa réalisation, les propriétés optiques de ce composant seront déterminées : pertes de propagation et de couplage, gain on-off et gain net.

Nous discuterons dans la conclusion les avantages et les inconvénients des matériaux à base de NC de PbSe par rapport à l'état de l'art pour l'amplification des télécommunications optiques. Puis nous verrons quelques perspectives de développements pour chaque matériau.

# Chapitre I

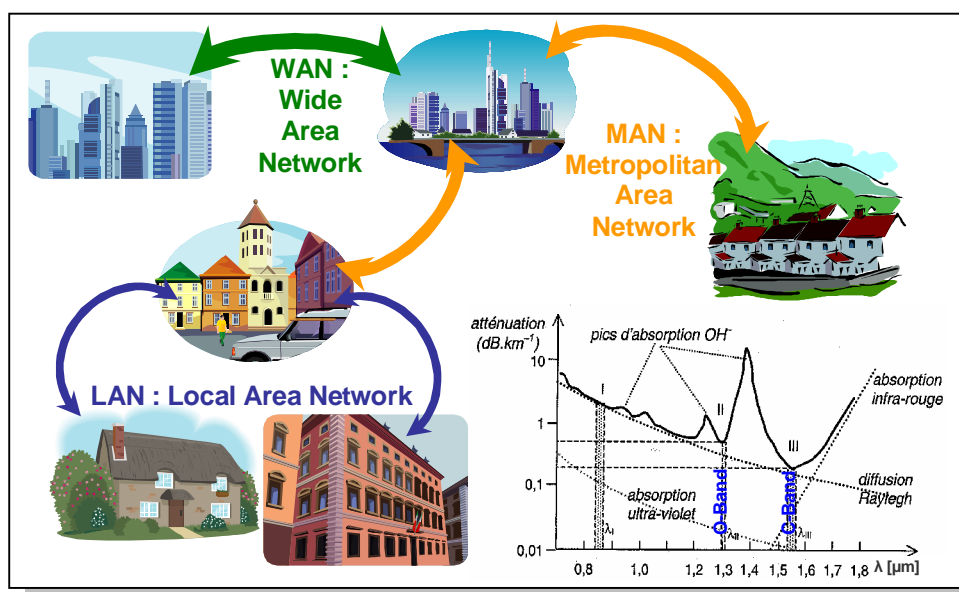
## PRESENTATION DU SUJET

Ce chapitre d'introduction présente les réseaux à fibres optiques et situe la place du sujet dans ceux-ci. Il présente également l'optique polymère, qui est en plein développement, et des exemples de réalisations seront donnés à travers les activités du laboratoire.

## I LES AMPLIFICATEURS OPTIQUES POUR LES TELECOMMUNICATIONS.

### I.A. LES TELECOMMUNICATION SUR FIBRE OPTIQUE.

La fibre optique a rendu possible les connexions longue distance à haut débit que nous connaissons aujourd'hui, elle est actuellement disponible dans certaines villes jusqu'au consommateur final avec des « box » équipées de la connexion optique.



*FigI.1 : Découpage des réseaux de télécommunications et atténuation de la fibre optique en silice expliquant le choix des longueurs d'ondes utilisées (O-band et C-band) pour la transmission des données [1].*

L'arrivée de la fibre chez le particulier met en lumière un domaine jusque là un peu obscur et réservé aux professionnels pour des réseaux industriels de taille conséquente. Ce développement n'en est qu'à son début car, à terme, tous les particuliers seront reliés par une connexion optique (Fiber To The Home FTTH).

La grande force de la fibre optique est le multiplexage en longueur d'onde (WDM) qui permet de transporter plusieurs canaux d'information dans une même fibre mais sur des porteuses (longueur d'onde) différentes. On peut

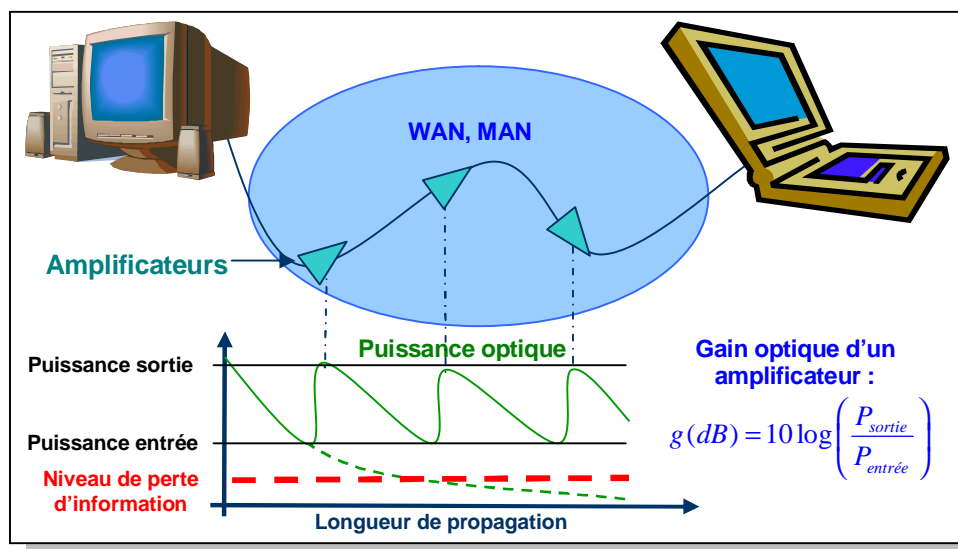
décomposer les réseaux de télécommunications optiques en trois échelles de taille :

- Réseaux longue distance (WAN) : pour des liaisons de plus de 100 km ils sont utilisés pour relier les grandes villes entre elles à des débits de 10 Gbit/s par porteuse. C'est dans ces réseaux que sont utilisés les amplificateurs optiques (environ tous les 80 km).
- Réseaux métropolitains (MAN) : d'une longueur comprise entre 1 et 100 km, ils relient les bornes des quartiers des villes entre elles et également les villes des banlieues environnantes à des débits compris entre 1 et 10 Gbit/s. On trouvera des amplificateurs pour les plus longs d'entre eux.
- Réseaux locaux (LAN) : ils constituent la dernière étape pour relier l'utilisateur au réseau avec plusieurs débits possibles (10/100 Mbit/s, 1 Gbit/s). Le signal optique peut être converti au niveau d'un immeuble d'affaire (FTT Building), d'un quartier résidentiel (FTT Curb) ou de l'utilisateur final (FTT Home).

Tous ces réseaux sont filaires et à l'origine en cuivre. Ils ont été progressivement remplacés par la fibre optique, à l'exception de la partie LAN qui est en pleine mutation.

### ***I.B. LE ROLE DES AMPLIFICATEURS.***

Ils doivent compenser les pertes de propagations des signaux laser dans les fibres optiques ainsi que celles occasionnées par les divers composants de la chaîne de transmission. Ils sont donc indispensables pour effectuer des transmissions optiques sur de longues distances.



***Fig1.2: Rôle des amplificateurs dans la transmission de l'information.***

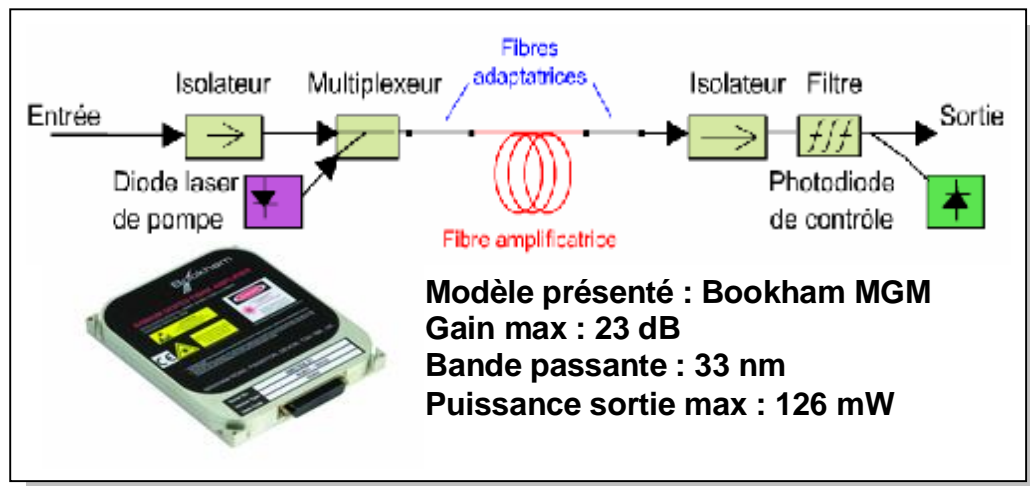
On caractérise l'action d'un amplificateur par un gain optique,  $g(dB)$ , représentant le logarithme du rapport de la puissance optique de sortie sur celle de l'entrée. C'est sur cette performance brute ainsi que sur leur coût qu'ils sont jugés.

### I.C. LES TECHNOLOGIES EXISTANTES.

Seuls deux types d'amplificateurs sont adaptés aux transmissions optiques multiplexées haut débit sur de longues distances : les amplificateurs basés sur l'effet laser (émission stimulée) d'une part et ceux fonctionnant sur l'effet Raman (diffusion stimulée) d'autre part. Actuellement il existe deux sortes d'amplificateurs à émission stimulée, les Erbium Doped Fiber Amplifier (EDFA) et les amplificateurs à semi-conducteurs (SOA).

#### I.C.1. EDFA.

Les EDFA sont les dispositifs les plus utilisés pour l'amplification des signaux optiques. Apparus à la fin des années 1980, ils furent les premiers à utiliser un pompage optique. Auparavant, il était nécessaire de régénérer périodiquement le signal, à l'aide de répéteurs opto-électroniques impliquant une détection et une conversion du signal lumineux, un traitement électronique complet incluant une re-synchronisation puis une remise en forme du signal et enfin un transfert de l'information sur une nouvelle porteuse optique.



*Fig1.3: Schéma de principe d'un EDFA et photographie d'un modèle existant avec ses caractéristiques.*

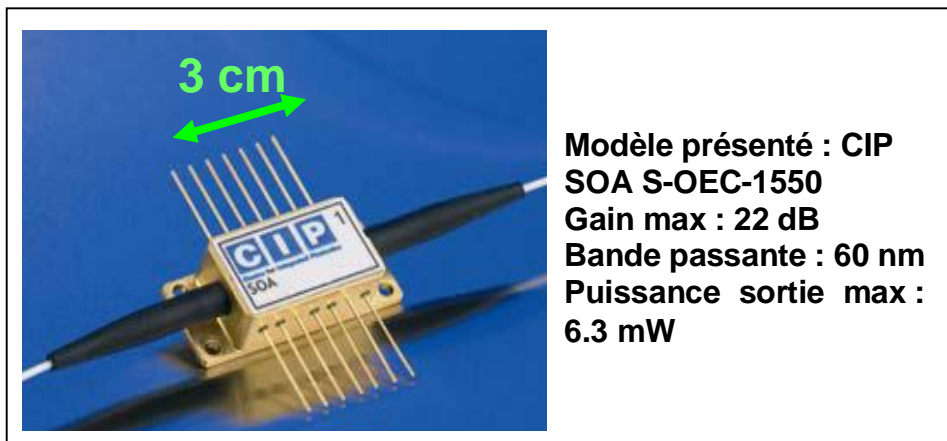
Le principe des EDFA est de faire circuler un faisceau de pompe, de longueur d'onde 980 nm, dans une fibre en silice dopée par des ions Erbium. La pompe va exciter les ions afin d'amplifier les signaux issus des bandes C et D correspondant aux protocoles de télécommunications (cf. Fig.Int.1). La durée de vie élevée de l'ion Erbium ( $\approx 1\text{ms}$ ) de l'état excité émetteur stabilise le gain sur la puissance moyenne sans induire de distorsion des signaux.

Les principales limitations en performance du dispositif sont la faible concentration en Erbium que l'on peut insérer dans le matériau à cause du couplage entre ions trop proches restreignant la valeur maximum du gain.

Un autre inconvénient majeur est la taille d'un amplificateur EDFA, car il faut plusieurs mètres de fibre enroulée sur elle-même pour obtenir un gain conséquent. C'est pour cela qu'il existe un réel besoin de nouveaux composants pour réaliser cette fonction amplificatrice. Plusieurs pistes sont envisageables.

### I.C.2.SOA.

Les amplificateurs à semi-conducteurs sont équivalents à des diodes laser sans les miroirs aux interfaces formant la cavité et constituent les premiers amplificateurs intégrés. Leur pompage est électrique. Les SOA sont fabriqués à partir de puits quantiques multiples en GaAs/AlGaAs et de InP/InGaAs. Ils peuvent atteindre des gains élevés (30 dB) et leur prix est comparable aux EDFA. Il en existe même avec une architecture verticale (Vertical Cavity Semiconducting Optical Amplifier).

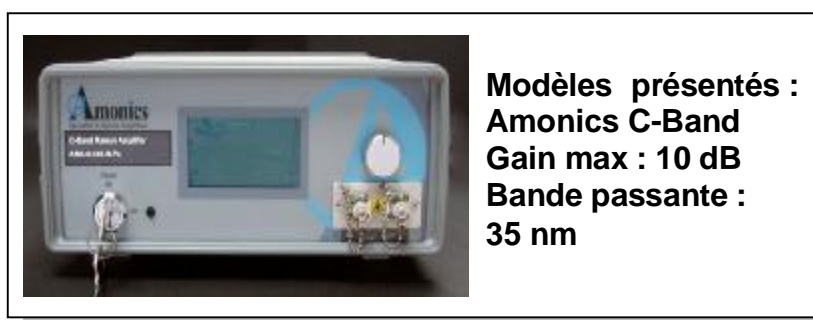


*FigI.4: Amplificateur SOA*

Cependant leurs performances en terme de bruit, de sensibilité à la polarisation de la lumière et de linéarité sont inférieures à celle des EDFA. Mais leur forte non linéarité peut être exploitée pour des applications tout optiques de conversion de longueur d'onde ou d'interrupteur.

### I.C.3.AMPLIFICATEUR A EFFET RAMAN STIMULE.

Encore au stade du développement, ils ne sont pas encore concurrentiels en terme de valeur de gain. Ils sont basés sur la diffusion inélastique de la forte puissance du signal de pompe créant ainsi des photons d'énergie correspondants au signal à amplifier et des vibrations (phonons) dans la fibre de propagation.



*FigI.5 : Amplificateur à effet Raman*

Leur principal avantage réside dans la largeur de gain ( $\approx 40$  nm) couvrant ainsi toute la C-band (1535-1565 nm). La position de ce gain sera fixée par la longueur d'onde de pompe, toujours décalée de -100 nm par

rapport au gain. Ce décalage correspond à la fréquence de vibration caractéristique d'un phonon de la silice.

Pour augmenter la bande passante d'amplification, on a recourt à deux longueurs d'ondes de pompe; et la recherche actuelle se dirige vers des pompages triples [2] ou avec six canaux de pompage [3].

## ***I.D. LA RECHERCHE DE NOUVELLES PISTES.***

### **I.D.1.L'INTEGRATION.**

La première approche historique pour fabriquer des microcomposants compatibles avec l'optoélectronique dans le but de réaliser l'amplification est la conception de guides d'onde dopés Erbium en optique intégrée. L'intégration permet également l'association de plusieurs fonctions sur un même substrat.

Plusieurs réalisations ont été effectuées avec des matrices inorganiques comme la silice, mais les composants n'étaient pas monomodes et les matrices de silice facilitent les interactions entre ions Erbium, induisant des phénomènes impliquant plusieurs photons (up-conversion) que nous développerons plus tard dans ce manuscrit.

Une première réalisation de guide plan en silice avec un dopage au phosphore [4] a permis d'obtenir un gain de 0.75 dB/cm mais le composant a une longueur de 6 cm ne permettant pas l'intégration.

On peut trouver également un amplificateur intégré avec des particules d'alumine pour augmenter l'indice de la matrice afin de réaliser le guidage et ces particules sont ensuite dopées à l'Erbium par implantation ionique [5]. Le pompage est effectué à 1480 nm avec un gain interne de 2.3 dB pour une puissance de seulement 9 mW.

Par des effets de transfert d'énergie que nous verrons plus tard, on réalise des co-dopages Erbium/Ytterbium pour augmenter le gain. Il a été possible d'atteindre un gain de 1.8 dB/cm pour une longueur de propagation de 9 cm sous un pompage de 200 mW à 980 nm [6].

La valeur de gain la plus élevée pour un composant intégré est de 4.1 dB/cm dans un guide en verre phosphaté dopé aux ions Erbium avec une puissance de pompage de 21 mW à 980 nm seulement [7].

### **I.D.2. LES NOUVEAUX MATERIAUX ACTIFS.**

Concernant l'Erbium, la recherche actuelle tend à incorporer dans des matrices non organiques comme des oxydes ou des cristaux fluorés sous forme de nanoparticules. Ces particules ont l'avantage d'isoler la majeure partie de l'Erbium de la matrice hôte (très important si elle est organique) et des agressions extérieures (humidité et oxygène).

Ces dernières années, un nouveau type de nanoparticules est apparu pour concurrencer les terres rares comme matériau actif pour les télécommunications : les boîtes quantiques.

Il en existe plusieurs sortes (produites par épitaxie ou chimie douce) et elles peuvent couvrir tous les domaines du spectre (UV et visible pour celles à

base de Cadmium et NIR pour celles à base de Plomb et de semi-conducteurs III-V).

Dans le cadre de l'amplification pour les signaux de télécommunications, on utilise les boîtes de PbSe et PbS pour celles fabriquées par chimie douce et de InAs/GaAs (1.3  $\mu\text{m}$ ) et InAs/InP (1.5  $\mu\text{m}$ ) pour les épitaxiées. Ces nouveaux nanomatériaux devraient permettre de franchir le pas de l'intégration des composants.

Le processus d'intégration pour un composant multifonction requiert une matrice hôte facile à déposer (en couche ou localement) et aisément structurable ce qui n'est pas le cas de la silice. Cette matrice doit pouvoir être dopée directement ou après la fabrication du guide.

## II L'OPTIQUE POLYMERES.

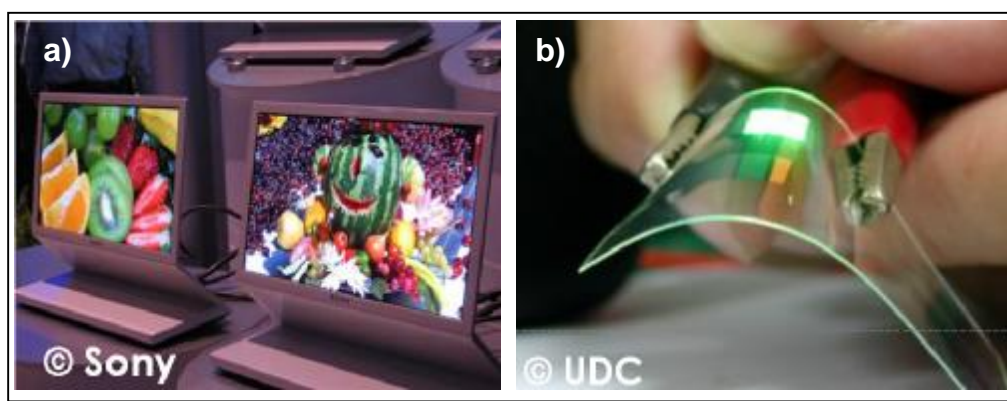
### II.A. PRESENTATION GENERALE.

La chimie organique est en constante évolution et il existe aujourd'hui des matériaux optiques polymères de qualité. Ces dernières années ont vu apparaître deux nouvelles familles de polymères pour l'optique.

#### II.A.1. LES POLYMERES SEMI-CONDUCTEURS :

On les appelle également les polymères  $\pi$ -conjugués (alternance de simples et de doubles liaisons); ils ont été développés dans les années 90 pour la photonique. On peut répertorier deux grandes classes : des polymères transporteurs de charge qui présentent des recombinaisons non radiatives (PEDOT-PSS, PVK, ...) et des polymères luminescents couvrant tout le spectre visible (PPV, PPE).

La principale application de ces polymères est l'affichage avec l'apparition des premiers écrans chez Sony et la possibilité d'intégration sur substrat souple. On les utilise également pour réaliser des transistors (OFET).



*Fig1.6: (a) Premiers écrans à base de polymères luminescents et (b) intégration d'une PLED sur substrat souple en PolyEthylène Terephthalate (PET).*

Ces matériaux possèdent les avantages des polymères avec un coût moins élevé que les autres familles de matériaux (semi-conducteurs, nanophosphores et cristaux liquides), une grande facilité de dépôt et de

structuration. La grande force des PLED est leur homogénéité dans la luminescence et leur grande efficacité quantique comparée à l'éclairage traditionnel. La facilité de dépôt permet de réaliser des surfaces de plusieurs dizaines de  $\text{cm}^2$  avec un plan d'éclairage parfaitement uniforme.

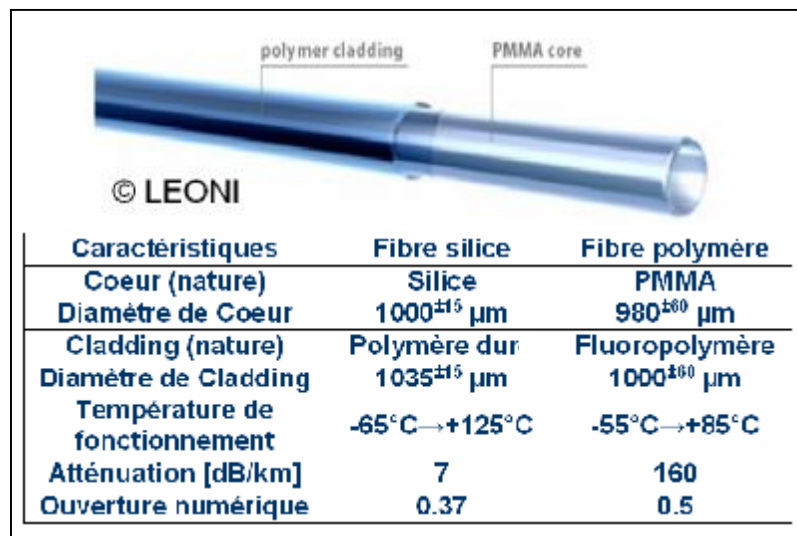
Ces matériaux représentent l'avenir de l'éclairage domestique et probablement des écrans plats.

### II.A.2. LES POLYMERES BAS ET HAUTS INDICES :

Il s'agit d'une nouvelle classe de polymères obtenus à partir de monomères à base de Brome, de Soufre ou de Chlore pour les indices élevés ( $\approx 1.7$  à  $588 \text{ nm}$ ) et de Fluor pour les bas indices ( $\approx 1.3$  à  $588 \text{ nm}$ ). Les polymères à haut indice sont utilisés pour le confinement optique intérieur et ceux à bas indice pour réaliser l'écart d'indice entre le guide et sa gaine nécessaire au confinement.

Ces polymères ont permis l'avènement des fibres optiques tout polymère qui concurrencent aujourd'hui les fibres classiques en silice ou en quartz. Il existe également des fibres hybrides avec un coeur en silice ou en quartz et un revêtement pour le confinement optique en polymère.

Leurs atouts majeurs sont leur plus faible diamètre extérieur et leur plus grande souplesse les rendant moins fragiles.



Caractéristiques	Fibre silice	Fibre polymère
Coeur (nature)	Silice	PMMA
Diamètre de Coeur	$1000^{\pm 15} \mu\text{m}$	$980^{\pm 60} \mu\text{m}$
Cladding (nature)	Polymère dur	Fluoropolymère
Diamètre de Cladding	$1035^{\pm 15} \mu\text{m}$	$1000^{\pm 60} \mu\text{m}$
Température de fonctionnement	$-65^{\circ}\text{C} \rightarrow +125^{\circ}\text{C}$	$-55^{\circ}\text{C} \rightarrow +85^{\circ}\text{C}$
Atténuation [dB/km]	7	160
Ouverture numérique	0.37	0.5

*FigI.7 : Tableau comparatif entre les deux types de fibres pour des modèles équivalents.*

A l'heure actuelle il n'existe pas de fibre polymère monomode pour les bandes C et L, mais l'industriel Siemens a réalisé une connexion à  $1 \text{ Gbit/s}$  avec ce type de fibre qui peut trouver sa place dans des installations domestiques ou de petite échelle. La fibre polymère permet un montage aisé car elle est plus facile à couper et à insérer dans les connecteurs.

L'existence de ces fibres justifie encore davantage la recherche sur des composants à base de polymères pour faciliter l'intégration et augmenter les compatibilités. Le matériau polymère hôte le plus utilisé actuellement est le PMMA.



## II.B. LE PMMA.

Le PMMA, couramment appelé plexiglas, est un polymère disponible dans une large gamme de masses moléculaires (15 K à 2 000K g/mol) sous forme solide ou directement en solution dans l'anisole ou le chlorobenzène. Cette grande gamme de masses moléculaires offre de vastes possibilités en terme de dimensionnement des objets à réaliser et de résistance mécanique. Il se prête à de nombreux mélanges et dopages, à condition qu'ils soient solubles dans un solvant commun.

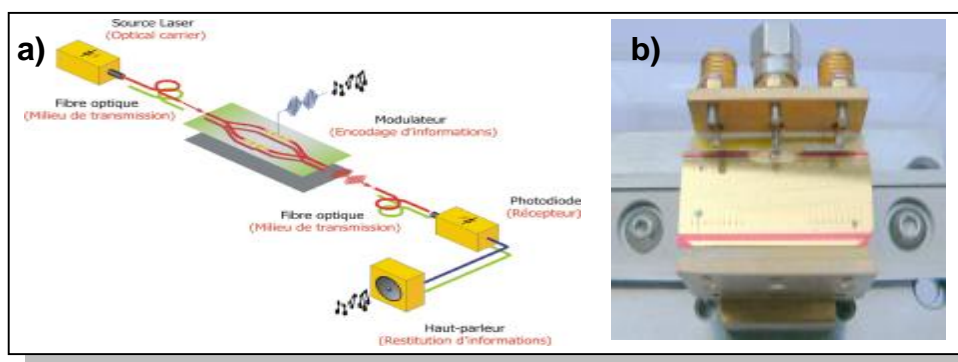
Le PMMA est aussi une résine photosensible pouvant être exposée aux électrons, aux rayons X et aux UV (G-lines à 248 nm). Il est possible de réaliser des structures micrométriques et sub-micrométriques (0.1  $\mu\text{m}$ ) et de déposer cette résine sur un grand nombre de substrats.

Comme tous les polymères, il peut être dopé par mélange avec des particules ou des colorants qui seront dissous ou bien directement greffés aux chaînes de monomères. Ces différents dopages lui confèrent toutes sortes de propriétés que le LPQM exploite pour diverses activités.

### II.B.1. PROPRIETES ELECTRO-OPTIQUES.

Dans le cadre du développement de composants modulateurs électro-optiques, l'équipe « composants et technologies pour la photonique » travaille avec du PMMA greffé avec le colorant Disperse Red 1 (DR1  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$ ).

Le DR1 est un colorant qu'il est possible de greffer dans diverses proportions. Le polymère obtenu constitue un matériau guidant (indice optique 1.637 à 1550 nm) que l'on dispose entre deux couches de plus faible indice et isolantes électriquement (Norland Optical Adhesive). Le tout est disposé entre deux électrodes d'Or pour appliquer un champ électrique afin d'orienter les molécules dans un premier temps et ensuite appliquer le signal de modulation.



*Fig1.8 : (a) Principe de modulation électro-optique avec inscription d'un signal analogique sur une porteuse optique. (b) Photo d'un composant sur son banc de test.*

Afin d'orienter les colorants à l'intérieur du polymère, on effectue le « poling » qui consiste à chauffer l'échantillon au dessus de sa température de transition vitreuse ( $\approx 120$  °C) et à appliquer un fort champ électrique pour orienter les molécules de DR1 parallèlement à ce champ. La centrosymétrie du polymère est brisée, ce qui va induire des propriétés d'optique non linéaire

quadratiques, dont l'effet électro-optique. Cette technique a pour effet d'augmenter la réponse du matériau (augmentation du coefficient électro-optique à l'échelle macromoléculaire) [8].

Au sein du laboratoire les propriétés non linéaires du DR1 sont exploitées pour la réalisation de modulateurs Mach-Zehnder, de fonctions d'insertion-extraction et de convertisseurs opto-hyperfréquences.

### II.B.2. FLUORESCENCE VISIBLE.

Il est également possible de doper le PMMA avec des molécules de DCM ( $C_{19}H_{17}N_3O$ ) qui fluorescent à 615 nm et sont pompées à 532 nm. L'équipe « composants et technologies pour la photonique » du laboratoire exploite ce colorant dans le cadre de l'étude des singularités optiques et des orbites périodiques avec la réalisation de microcavités [9].

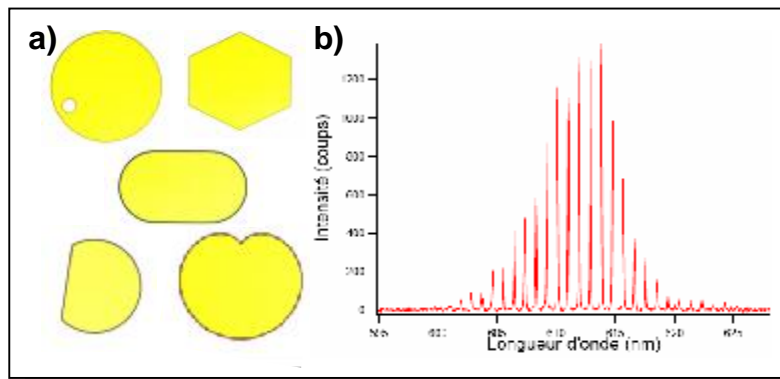


Fig1.9 : (a) Clichés de microscope optique de diverses microcavités et (b) spectre correspondant à la cavité centrale en forme de stade.

### II.B.3. PHOTO-INSCRIPTION.

Le laboratoire a réalisé [10] également la photo-inscription laser sur le PMMA (dopé DCM) dans la réalisation de laser DFB par montage interférométrique de Lloyd (Fig.Int.10.a). Le faisceau de pompe est utilisé pour créer le motif d'interférence et exciter le DCM.

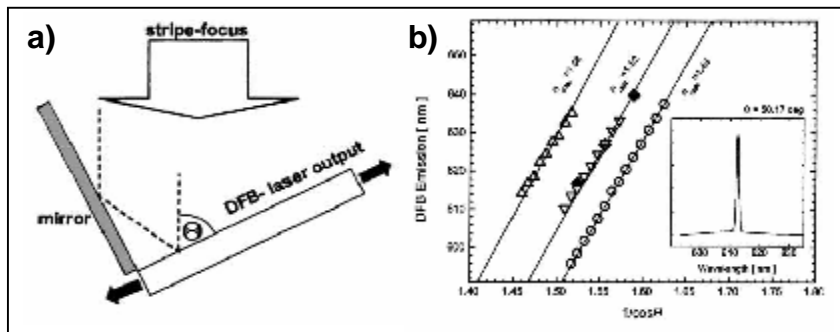


Fig1.10 : (a) configuration d'exposition du montage de Lloyd utilisé et (b) variation de la position du pic DFB en fonction de l'angle d'incidence et de l'indice du matériaux hôte du DCM.

Selon l'intensité de pompe, l'inscription du réseau d'indice sera temporaire ou définitive pour des hautes densités d'énergie. L'émission

maximum pourra également être ajustée par l'intermédiaire de l'angle d'incidence du faisceau qui va modifier le pas du réseau (Fig.Int.10.b).

## *BIBLIOGRAPHIE Chapitre I :*

- [1] Zeno Toffano, *Optoélectronique, composants photoniques et fibres optiques*, collection Technosup, éditions ellipses.
- [2] M. Schneiders, S. Vorbeck, R. Leppla, E. Lach, M. Schmidt, S. B. Papernyi and K. Sanapi, *Optical Fiber Communication Conference (OFC) 2005 paper: PDP39*.
- [3] Papernyi, Serguei; Ivanov, Vladimir; Koyano, Yosushi; Yamamoto, Hiroyosh, *Optical Fiber Communication Conference (OFC) 2005 paper: OThF4*.
- [4] K. Hattori, T. Kitagawa, M. Oguma, M. Wada, J. Temnyo, M. Horiguchi, *Electron. Lett.* 29, 357 (1993).
- [5] G.N. Van den Hoven, R.J.I.M. Koper, A. Polman, C. van Dam, J.W.M. van Uffelen, M.J. Smit, *Appl. Phys. Lett.* 68, 1886 (1996).
- [6] Jaouen, Y.; du Mouza, L.; Barbier, D.; Delavaux, J.-M.; Bruno, P., *Photonics Technology Letters, IEEE*, Volume 11, Issue 9, Sep 1999  
Page(s):1105 - 1107
- [7] Y.C. Yan, A.J. Faber, H. de Waal, P.G. Kik, A. Polman, *App. Phys. Lett.* 71, 2922 (1997).
- [8] C. T. Nguyen, A. Clouquer, R. Hierle, B. Journet, P. Labbé, J. Zyss, *Stabilization of the bias point of an electro-optic modulator based on polymer material*, *Opto 2006, Integrated Optoelectronic Devices, Organic Photonic Materials and Devices VIII, Proceeding of SPIE*, Vol. 6117-47, San Jose, 21-26 Jan. 2006.
- [9] M. Lebental, N. Djellali, C. Arnaud, J.-S. Lauret, J. Zyss, R. Dubertrand, C. Schmit, E. Bogomolny, *Phys. Rev. A*, 76, 023830 (2007).
- [10] G. Kranzelbinder, E. Touassere, D. Josse, J. Zyss, *Synthetic metals* 121 (2001) 1617-1620.

## Chapitre II

### LES MATERIAUX ACTIFS POUR LES TELECOMMUNICATIONS

I	PROCESSUS OPTIQUES MIS EN JEU DANS L'AMPLIFICATION. ....	22
I.A.	<i>Interaction lumière matière.</i> .....	22
I.A.1.	Introduction. ....	22
I.A.2.	Traitement quantique des interactions. ....	23
I.A.3.	Traitement classique et coefficients d'Einstein. ....	25
I.A.4.	Relation entre les probabilités de transition et les grandeurs physiques. ....	27
II	PRESENTATION DES BOITES QUANTIQUES A BASE DE SEMI- CONDUCTEURS .....	28
II.A.	<i>Les excitons dans les semi-conducteurs</i> .....	28
II.B.	<i>Principe de confinement quantique des excitons.</i> .....	30
II.C.	<i>Les boites quantiques à base de chalcogénures de plomb.</i> .....	33
II.C.1.	Propriétés du matériau massif .....	33
II.C.1.a.	Diagramme de bandes et propriétés physicochimiques .....	33
II.C.1.b.	Applications technologiques du matériau massif. ....	34
II.C.2.	Les nanocristaux. ....	34
II.C.2.a.	Le régime de confinement .....	34
II.C.2.b.	Structure électronique des nanocristaux .....	35
II.C.2.b.i)	Modèle de la masse effective .....	36
II.C.2.b.ii)	Le modèle hyperbolique. ....	37
II.C.2.b.iii)	Le formalisme k.p à quatre bandes .....	37
II.C.2.b.iv)	Modèle des liaisons fortes .....	41
II.C.2.b.v)	Discussion sur les modèles. ....	42
II.C.2.b.vi)	Comparaison des modèles avec les NC à disposition .....	42
II.C.2.c.	Force d'oscillateur dans les NC .....	44
II.C.2.d.	Autres états énergétiques .....	45
II.C.2.d.i)	Les états localisés en surface. ....	45
II.C.2.e.	Elargissement des pics d'absorption. ....	46
II.C.2.e.i)	L'élargissement intrinsèque .....	46
II.C.2.e.ii)	Le couplage électron-phonon .....	47
II.C.2.e.iii)	Dispersion en taille .....	47
II.C.2.f.	Phénomènes dynamiques .....	47
II.C.2.f.i)	Mécanismes Auger .....	47
II.C.2.f.ii)	La multiplication des porteurs .....	48
II.C.2.f.iii)	Le clignotement .....	49
II.C.3.	Fabrication des NC. ....	51

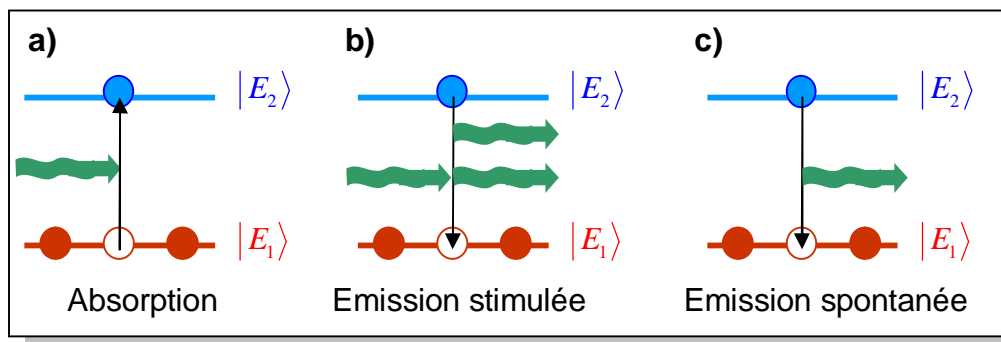


## I PROCESSUS OPTIQUES MIS EN JEU DANS L'AMPLIFICATION.

### I.A. INTERACTION LUMIERE-MATIÈRE.

#### I.A.1. INTRODUCTION.

Dans les atomes et les NC, les électrons se répartissent sur des niveaux d'énergie discrets amenant des transitions elles aussi discrètes. Pour obtenir une interaction résonnante avec un rayonnement électromagnétique incident, le photon doit avoir une énergie égale ou très proche d'une transition électronique du matériau (Fig.I.1).



*Fig.I.1 : Description des différents processus d'interaction entre la lumière et la matière. En (a), absorption d'un photon incident par un électron se trouvant sur le niveau de conduction  $|E_2\rangle$  et créant un trou dans le niveau  $|E_1\rangle$  dit de valence. En (b), processus d'émission stimulée dans lequel un électron du niveau  $|E_2\rangle$  se désexcite par l'intermédiaire d'un photon incident. Le photon ainsi créé sera de même énergie, en cohérence spatiale et temporelle avec le photon incident, ce qui est à la base du processus d'amplification. En (c), émission spontanée d'un photon, après un temps de vie  $t_{sp}$  caractéristique de l'élément excité sans interaction avec un photon incident.*

L'interaction du photon avec l'atome ou la molécule prend la forme de l'absorption de son énergie (Fig.I.1.a) par un électron du niveau fondamental ou de l'émission stimulée (Fig.I.1.b) en forçant la désexcitation radiative d'un électron se trouvant déjà sur un niveau d'énergie supérieur  $|E_2\rangle$ .

Après l'absorption d'un photon ou par activation thermique, l'électron excité restera un temps  $t_{sp}$  sur le niveau  $|E_2\rangle$  pour se relaxer naturellement vers son niveau fondamental d'origine dans un processus appelé émission spontanée (Fig.I.1.c).

Tous ces phénomènes sont caractérisés de par leur nature quantique par des probabilités de réalisation au cours du temps notées  $W$ . Ces probabilités se définissent par l'inverse du temps moyen que met cet événement à se produire. La connaissance de ces probabilités permet d'estimer les propriétés d'interaction avec le champ incident et donc d'estimer les valeurs possibles de gain et de saturation de celui-ci.

Il existe également des phénomènes parasites comme la génération de seconde et de troisième harmonique, les transferts Auger et le phénomène de up-conversion que l'on décrira plus tard.

### I.A.2. TRAITEMENT QUANTIQUE DES INTERACTIONS.

La radiation électromagnétique incidente est traitée comme une perturbation de l'Hamiltonien au repos du système quantique avec lequel il interagit. Dans le cas d'une onde plane, cette perturbation s'écrit [1] :

$$V' = -eE(r,t).r = je\sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2eVol}} [a_k^+ \cdot \exp(-ik.r) - a_k \cdot \exp(ik.r)] e_k r \quad (1.1)$$

Dans cette expression, la quantité  $r$  est l'opérateur position,  $e_k$  est le vecteur unitaire de polarisation de l'onde plane; cette perturbation a lieu dans un volume d'interaction  $Vol$  défini par l'atome.  $a_k^+$  et  $a_k$  sont respectivement les opérateurs quantiques de création et d'annihilation.

Ce sont les produits de ces opérateurs avec le champ incident  $\langle f | a_k^+ e_k . r | i \rangle$  et  $\langle f | a_k e_k . r | i \rangle$  qui vont déterminer les règles de transition entre les états  $|n\rangle$  et  $|n+1\rangle$ , (où  $n$  est le nombre de photons) et donc l'état énergétique des électrons ( $|E_2\rangle$  ou  $|E_1\rangle$  cf Fig.I.1). On définit la probabilité de transition par unité de temps entre un état initial  $E_i$  et final  $E_f$  par la relation :

$$W = \frac{2p}{\hbar} |V'_{fi}|^2 d(E_i - E_f) \quad (1.2)$$

Dans le cas de l'émission d'un photon, on passe de l'état  $|n\rangle$  à  $|n+1\rangle$  pour le nombre de photons et de l'état  $|E_2\rangle$  à  $|E_1\rangle$  pour l'électron, la probabilité pour cet événement pour un mode de radiation donné est de :

$$W_{em/mode} = \frac{pe^2\omega_k}{eVol} |\langle n+1 | a_k^+ | n \rangle \langle E_1 | e_k . r | E_2 \rangle|^2 d(E_2 - E_1 - \hbar\omega_k) \quad (1.3)$$

$$W_{em/mode} = \frac{pe^2\omega_k}{eVol} (n+1) |\langle E_1 | e_k . r | E_2 \rangle|^2 d(E_2 - E_1 - \hbar\omega_k) \quad (1.4)$$

On peut décomposer ce terme pour faire apparaître les différents processus d'émission. Dans le cas de l'émission spontanée, la désexcitation n'est pas forcée par un autre photon, c'est le terme en  $+1$  de la parenthèse  $(n+1)$ . Pour l'émission stimulée, la désexcitation est provoquée par un photon incident de même mode de vibration, le  $n$  dans  $(n+1)$ , on a donc pour chaque probabilité :

$$W_{sp/mode} = \frac{pe^2\omega_k}{eVol} |\langle E_1 | e_k . r | E_2 \rangle|^2 d(E_2 - E_1 - \hbar\omega_k) \quad (1.5)$$

$$W_{st/mode} = \frac{pe^2\omega_k}{eVol} n |\langle E_1 | e_k . r | E_2 \rangle|^2 d(E_2 - E_1 - \hbar\omega_k) \quad (1.6)$$



Pour le processus d'absorption, le nombre de photons passe de  $|n+1\rangle$  à  $|n\rangle$  et l'électron passe du niveau fondamental  $|E_1\rangle$  au niveau excité  $|E_2\rangle$ , avec une probabilité :

$$W_{abs/mode} = \frac{pe^2w_k}{eVol} n |\langle E_2 | e_k \cdot r | E_1 \rangle|^2 d(E_2 - E_1 - \mathbf{h}w_k) = W_{st} \quad (1.7)$$

Les propriétés d'hermiticité des opérateurs concernés impliquent que les taux d'absorption et émission stimulée sont égaux. Pour obtenir de l'absorption ou de l'émission stimulée, on peut remarquer en (1.6) et en (1.7) qu'il est nécessaire d'avoir au moins un ou  $n$  photons, pour le mode concerné. Ce sont donc des phénomènes cohérents, contrairement à l'émission spontanée qui ne nécessite pas la présence d'un photon dans le volume d'interaction.

Afin d'obtenir le taux d'émission spontanée global, il faut sommer l'expression (1.5) sur l'ensemble des modes de radiation du volume d'interaction dans l'espace des vecteurs d'ondes  $k$ , on obtient :

$$W_{sp} = \frac{e^2w^3n_i^3}{p^2ec^3} e_q^{21} = \frac{1}{t_{sp}} \quad (1.8)$$

où  $e_q^{21}$  est la projection de l'élément de matrice  $\langle E_2 | e_k \cdot r | E_1 \rangle$  sur un axe quelconque, et  $n_i$  est l'indice de réfraction du milieu traduisant la vitesse de propagation de l'onde émise. Ce phénomène non cohérent est caractérisé par un temps de vie d'émission spontanée  $t_{sp}$  car l'électron ne reste pas sur l'état métastable  $|E_2\rangle$  et se désexcite naturellement dans le but de minimiser son énergie.

Pour le taux d'émission stimulée et d'absorption, c'est le flux de photons incidents qui va être déterminant puisqu'il s'agit de phénomènes d'interactions. On intègre donc ici l'expression (1.6) sur le profil de raie spectral  $g(u)$  incident pour le déterminer :

$$W_{st} = \int_{-\infty}^{+\infty} W_{st/mode}(u')g(u')du' = \frac{pe^2ue_q^{21}n_i}{eVol} g(u) \quad (1.9)$$

En pratique, on exprime cette probabilité en fonction de l'intensité optique, ou fluence, correspondant à la densité volumique d'énergie électromagnétique par unité de fréquence :

$$I_v = \frac{cnhu}{n_iVol} \quad (1.10)$$

Après injection de l'expression (1.10) dans (1.9), en posant  $I = c/u$  et avec la même démarche pour le taux d'absorption, on obtient :

$$W_{st} = W_{abs} = \frac{I^2}{8phun_i^2t_{sp}} I_u g(u) \quad (1.11)$$

### I.A.3. TRAITEMENT CLASSIQUE ET COEFFICIENTS D'EINSTEIN.

Ce traitement est basé sur l'idée de calculer les probabilités des transitions à partir d'un système à l'équilibre thermique par le biais des variations de population des niveaux d'énergie d'un point de vue statistique.

La loi de Planck dit qu'un corps noir (qui absorbe tout les rayonnements électromagnétiques et n'en reflète aucun), dans une cavité et à une température  $T$ , émet et absorbe des radiations dans un profil de raie, ou densité spectrale, d'expression :

$$r(u,T) = \frac{8\pi h^3}{c^3} \frac{1}{\exp(hu / k_B T) - 1} \quad (1.12)$$

On peut déterminer le nombre de photons absorbés et donc le nombre d'atomes qui ont changé d'état, en définissant un coefficient probabiliste  $B_{12}$  et en posant la relation :

$$dN_1 = -B_{12}N_1 r(u)dt \quad (1.13)$$

où  $N_1$  est le nombre d'électron dans l'état énergétique  $|E_1\rangle$  du corps noir.  $B_{12}$  est appelé le coefficient d'Einstein d'absorption et exprime la probabilité pour qu'un photon d'énergie égale à la transition électronique soit absorbé par celle-ci.

La variation du nombre d'électrons  $N_2$  du niveau  $|E_2\rangle$  par le biais de l'émission spontanée est, comme on l'a vu plus haut, caractérisée par un temps de vie  $t_{sp}$  pour l'électron; elle est indépendante du rayonnement. De la même manière on peut déterminer la variation du nombre d'électrons dans l'état énergétique  $|E_2\rangle$  par unité de temps  $dt$  suivant la relation :

$$dN_2 = -A_{21}N_2 dt = -\frac{N_2}{t_{sp}} dt \quad (1.14)$$

$A_{21}$  est appelé le coefficient d'Einstein d'émission spontanée. La désexcitation par émission stimulée fait varier le nombre d'électrons sur le niveau  $|E_2\rangle$  en fonction de la densité spectrale présente dans la cavité.

On calcule de nombre d'électrons stimulés par la relation :

$$dN_2 = -B_{21}N_2 r(u)dt \quad (1.15)$$

$B_{21}$  s'appelle le coefficient d'émission stimulée. Dans tout ces processus la conservation des charges implique  $dN_2 = -dN_1$ . En regardant la variation du nombre total d'électrons du niveau  $|E_2\rangle$ , autrement dit le nombre de photons que l'on crée par unité de temps, on obtient :

$$\frac{dN_2}{dt} = \left( \frac{dN_2}{dt} \right)_{abs} + \left( \frac{dN_2}{dt} \right)_{sp} + \left( \frac{dN_2}{dt} \right)_{st} = B_{12}N_1 r(u) - A_{21}N_2 - B_{21}N_2 r(u) \quad (1.16)$$

Le système étant à l'équilibre thermodynamique, ce nombre  $N_2$  doit rester constant, soit  $dN_2/dt = 0$ , et obéir à la statistique de Boltzmann, on obtient donc :

$$\frac{N_2}{N_1} = B_{12} \frac{r(u)}{A_{21} + B_{21}r(u)} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right) \quad (1.17)$$

On peut maintenant exprimer la densité spectrale en fonction de ces coefficients :

$$r(u) = \frac{A_{21}}{B_{12} \left(\frac{N_1}{N_2}\right) - B_{21}} \quad (1.18)$$

Lorsque l'on augmente la température du corps, on augmente également la densité spectrale dans la cavité, pour de fortes températures le produit  $B_{21}r(u)$  devient très grand devant  $A_{12}$  et il peut être négligé dans le deuxième membre de (1.17). Dans le cas d'une forte densité spectrale, on peut considérer que les électrons excités rencontreront toujours un photon pour l'émission stimulée avant la fin de leur temps de vie  $t_{sp}$ .

La statistique de Boltzmann montre qu'à température élevée le rapport des populations des niveaux énergétiques tend vers 1 car le terme dans l'exponentielle devient nul. On obtient :

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12}}{B_{21}} \approx 1 \text{ donc } B_{12} = B_{21} \quad (1.19)$$

Pour déterminer la valeur de  $A_{12}$ , on exprime le rapport des populations en fonction de la statistique de Boltzmann dans l'expression de la densité spectrale (1.18) que l'on égalise avec l'expression de Planck (1.12), on obtient alors :

$$A_{21} = \frac{8pn_i^3 hu^3}{c^3} B_{12} = \frac{1}{t_{sp}} = W_{sp} \quad (1.20)$$

Et il vient :

$$B_{12} = \frac{c^3}{8pn_i^3 hu^3} A_{21} = \frac{c^3}{8pn_i^3 hu^3 t_{sp}} \quad (1.21)$$

En connaissant  $B_{12}$  en fonction d'une donnée expérimentale indépendante du flux laser  $t_{sp}$ , on peut maintenant calculer la probabilité totale d'émission stimulée  $W_{st}$  sous une fluence laser  $I_u$  définie en (1.10) :

$$W_{st} = W_{abs} = B_{21} \frac{c}{n_i} I_u g(u) = \frac{I^2}{8pn_i^2 hut_{sp}} I_u g(u) \quad (1.22)$$

On retrouve alors le même résultat que ce qui a été établi en (1.11) par le traitement quantique.

#### I.A.4. RELATION ENTRE LES PROBABILITES DE TRANSITION ET LES GRANDEURS PHYSIQUES.

Dans ce paragraphe, nous décrivons les liens entre les probabilités de transition, les sections efficaces  $s$  et les forces d'oscillateur  $f$ . Dans ce qui suit, les nombres  $g_1$  et  $g_2$  désignent les degrés de dégénérescence des niveaux  $|E_1\rangle$  et  $|E_2\rangle$  respectivement.

Nous avons vu plus haut que la connaissance de  $A_{21}$ , par la mesure du temps de vie d'émission spontanée  $t_{sp}$ , permet de déterminer les coefficients d'absorption et d'émission stimulée ( $W_{abs}$  et  $W_{st}$ ). Lorsque ces grandeurs sont connues, les lois de l'électrodynamique quantique et classique permettent de définir des relations de passage vers des grandeurs plus adaptées au milieu à caractériser [2].

Les études théoriques des propriétés intrinsèques des matériaux utilisent la notion de force d'oscillateur  $f$  pour caractériser une transition atomique.  $f$  représente le poids d'une transition donnée dans l'absorption totale de l'atome ou de la molécule.

$$f = \frac{\int A_i(I) dI}{\sum_i \int A_i(I) dI}$$

où  $A_i(I)$  représente l'absorption à une longueur d'onde donnée. La force d'oscillateur est un nombre sans dimension, de valeur positive dans le cas de l'absorption  $f_{12}$  et négative pour l'émission  $f_{21}$ . Les deux grandeurs sont reliées par la relation suivante :

$$g_2 f_{21} = -g_1 f_{12} \quad (1.23)$$

Pour déterminer une relation entre la force d'oscillateur et les coefficients d'Einstein, on se base sur le modèle classique de l'électron élastiquement lié soumis à un champ incident d'énergie  $hu$ , et qui a pour constante de rappel :

$$k = \frac{e^2}{m_e c} \quad (1.24)$$

La connaissance de  $B_{12}$  permet de déterminer la densité d'absorption pour un nombre  $N_1$  d'éléments absorbants dans l'état énergétique  $|E_1\rangle$ . L'absorption de l'oscillateur classique correspondante pour un nombre  $N$  d'oscillateurs interagissant avec le champ électromagnétique sera égale à  $N$  fois l'absorption élémentaire, liée au facteur  $k$ .

Pour déterminer la force d'oscillateur d'une transition atomique, on effectue donc le rapport  $N/N_1$ , qui mène à la relation :

$$f_{12} = \frac{N}{N_1} = \frac{h\nu m_e}{e^2} B_{12} \quad (1.25)$$

Un autre paramètre physique important est la section efficace, qui caractérise l'interaction de l'atome ou de la molécule avec le flux lumineux incident, contrairement aux coefficients d'Einstein ou aux forces d'oscillateur qui sont des notions plus intrinsèques à l'objet et indépendantes du flux incident.

La section efficace est définie en postulant le fait que si  $\Phi$  représente le nombre de photons incidents par unité de temps et de surface, le produit  $\Phi S(T)$  représente la probabilité de transition par unité de temps.

Elle permet de calculer la fluence laser nécessaire pour saturer une transition. Son unité est le  $\text{cm}^2$  et elle est donnée pour une température fixée  $T$ , son expression dépend du profil du niveau énergétique sollicité  $df(T)$ , exprimé en Hertz :

$$S(T) = \sqrt{\frac{\ln(2)}{4p}} I^4 \frac{g_2}{g_1} \frac{A_{21}}{2p df(T)} \quad (1.26)$$

où  $I$  est la longueur d'onde correspondant à l'énergie de la transition. Cette relation est valable en considérant un profil gaussien pour les niveaux d'énergie atomique (d'où le facteur  $\sqrt{\ln(2)/4p}$ ) correspondant à un élargissement inhomogène (en raison de la dispersion de taille des NC) prépondérant par rapport à l'élargissement homogène de chaque NC. Il est également négligé la largeur de la raie excitatrice par rapport aux autres causes d'élargissement, ce qui est vrai dans le cas d'une excitation laser.

Tous ces paramètres sont importants pour comprendre les mécanismes mis en jeu dans le pompage optique et l'amplification. C'est pour cela qu'il est nécessaire de les connaître théoriquement et de les mesurer dans l'application visée. La suite de ce chapitre sera consacrée à l'étude théorique de ces niveaux d'énergie dans les NanoCristaux (NC) de semi-conducteurs et les Particules dopées Erbium (PEr).

La partie concernant les NC est plus fournie, car c'est une étude en plein mouvement avec encore beaucoup d'inconnues. Pour les PEr, la théorie utilisée est bien plus établie et ancienne; on la trouve donc bien détaillée dans maints ouvrages de référence.

## II PRESENTATION DES BOITES QUANTIQUES A BASE DE SEMI-CONDUCTEURS

### II.A. LES EXCITONS DANS LES SEMI-CONDUCTEURS

Un exciton est considéré comme une quasi-particule constituée d'une paire électron-trou liée par une interaction coulombienne, de la même manière que les électrons et les protons dans un atome [3]. Ce phénomène se produit dans les semi-conducteurs et les cristaux isolants. Pour créer une paire électron-trou libre, il faut apporter une énergie supérieure ou égale à la valeur

du gap d'absorption dans le matériau. Ces deux porteurs de charge sont libres de se propager dans le cristal de proche en proche. Dans le cas d'un processus indirect (excitation non résonnante) il intervient des relaxations par des phonons (vibrations) qui abaissent le niveau d'énergie de la paire ainsi formée. Comme on le voit sur la figure I.2., cette paire électron-trou peut se lier pour former l'exciton, objet neutre électriquement mais qui conserve l'énergie d'excitation sous forme cinétique. C'est maintenant ce couple qui est libre de se propager dans le matériau.

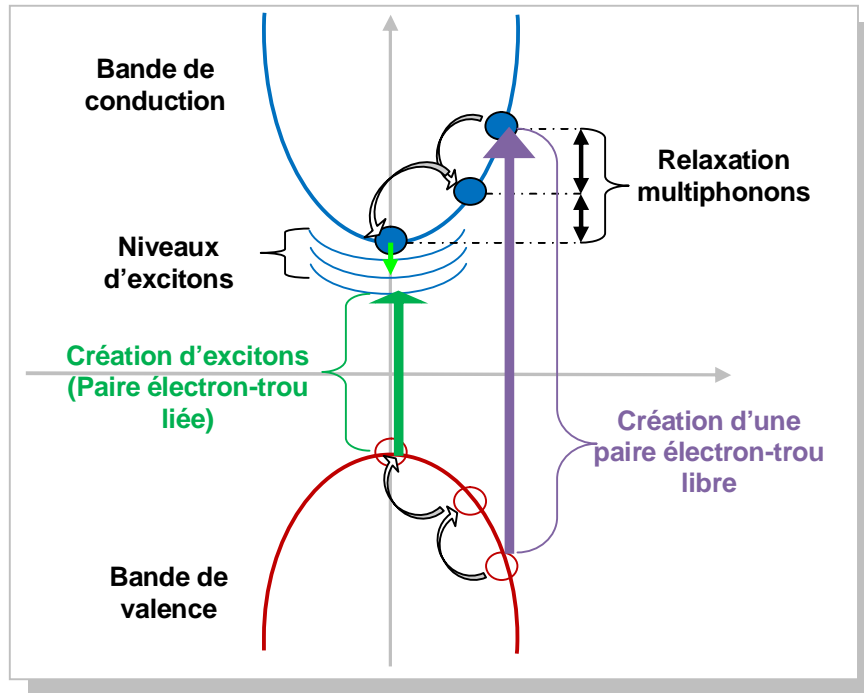


Fig II.2. : Processus de création de paires électron-trou libres ou liées (excitons).

Lors de sa création, l'énergie totale de l'exciton est abaissée par l'énergie de liaison  $E_X$  créant ainsi des niveaux d'excitons (Fig. I.2) en parfaite analogie avec l'énergie qui lie l'électron et le proton dans l'atome d'hydrogène. Les photons émis ont donc une énergie inférieure aux photons absorbés d'une valeur égale à [4] :

$$E_X = -\frac{me^4}{8(e_0e_r)^2 h^2} \quad (1.27)$$

où  $\mu$  est la masse réduite effective de l'exciton égale à :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (1.28)$$

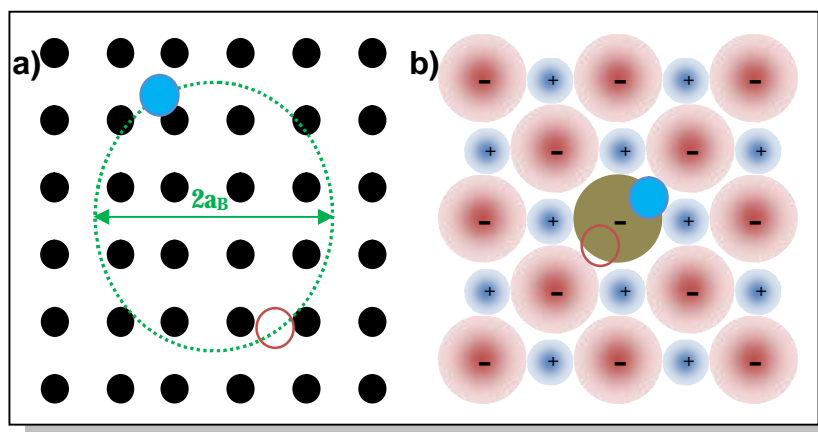
où  $m_e^*$  et  $m_h^*$  sont les masses effectives de l'électron et du trou respectivement. En poussant l'analogie avec le modèle de l'atome d'hydrogène, on définit également le rayon de Bohr  $a_B$  de cet exciton qui a pour expression :

$$a_B = \frac{e_0 e_r h^2}{p m e^2} \quad (1.29)$$

On distingue deux sortes principales d'excitons. L'exciton de Wannier-Mott, présente un rayon  $a_B$  nettement plus grand que le paramètre de maille du réseau cristallin (fig. I.3.a). Dans ce type d'exciton les porteurs sont faiblement liés et la distance entre eux est très grande devant le paramètre de maille.

L'exciton de Frenkel, beaucoup plus petit, apparaît quand la constante diélectrique du matériau est plus faible (fig.I.3.b). Les porteurs sont fortement liés et sont localisés sur un seul atome ou molécule, ou à proximité; cet exciton est également libre de se propager d'atome en atome dans tout le cristal.

Dans ce manuscrit, les excitons formés dans les boîtes quantiques utilisées sont du type de Wannier-Mott.



*Fig II.3 : (a) Exciton de Wannier-Mott faiblement lié, avec un rayon de Bohr  $a_B$  grand devant le pas du réseau. (b) Exciton de Frenkel localisé au centre, il peut se déplacer de site en site avec l'électron (en bleu) à proximité du trou (rouge).*

Pour certains matériaux à transition indirecte, ou par action d'un champ électrique, l'électron et le trou peuvent se séparer et devenir indépendants. Notons également que les excitons peuvent interagir entre eux et former des systèmes multi particules (biexciton et plus) [5].

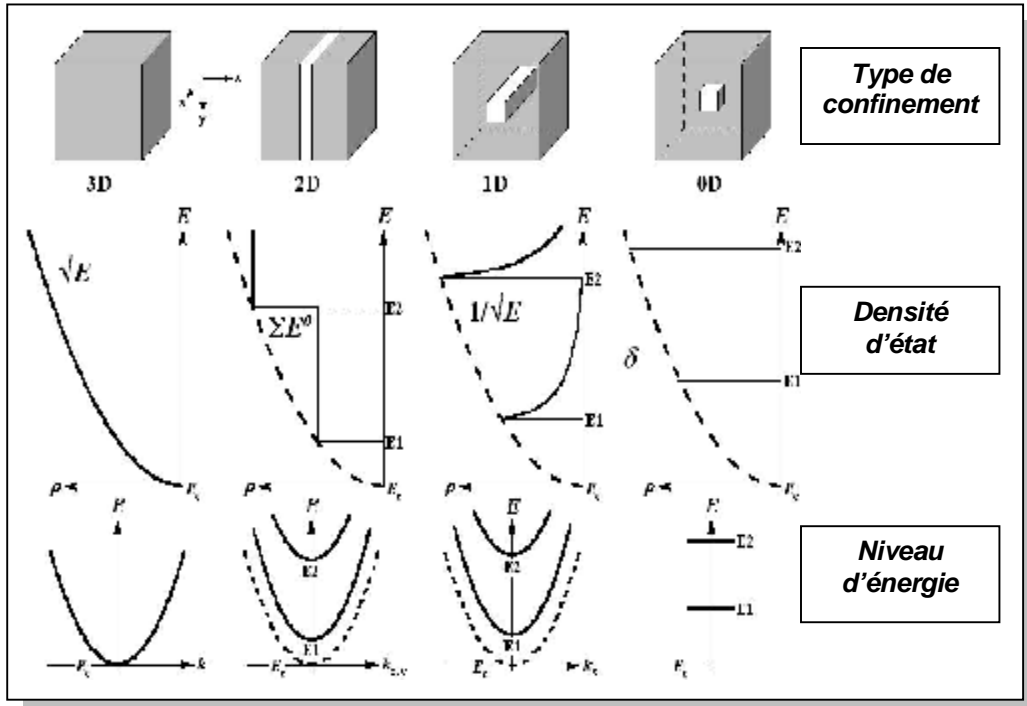
### **II.B. PRINCIPE DE CONFINEMENT QUANTIQUE DES EXCITONS.**

Le confinement quantique a pour origine l'application de barrières de potentiel séparées spatialement par une distance inférieure à la longueur d'onde de de Broglie définie pour chaque porteur par :

$$l_{e,h} = \frac{h}{\sqrt{2m_{e,h}^* E}} \quad (1.30)$$

où E est l'énergie du porteur par rapport à l'extremum de sa bande d'énergie respective. Ce confinement peut s'opérer selon une (puits

quantique), deux (fil quantique) ou trois directions de l'espace (boîte quantique), comme schématisé sur la fig. I.4.

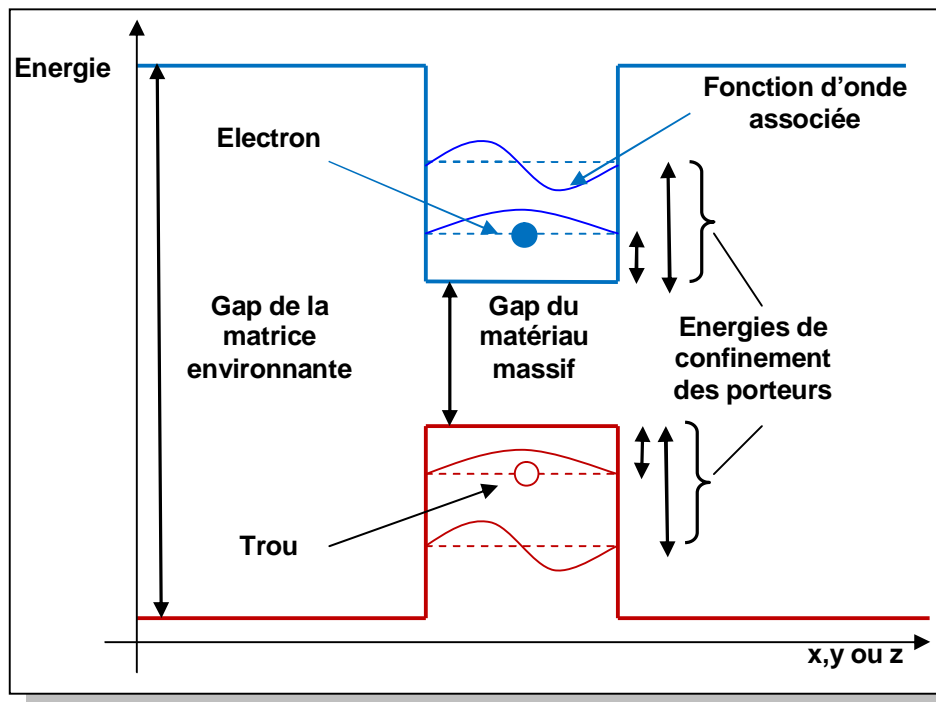


*FigII.4 : Influence du confinement sur la densité d'états électroniques et les niveaux d'énergie d'après [6].*

On peut remarquer sur la fig I.4. que les boîtes quantiques (BQ) ont une densité d'états discrète comme dans le cas des électrons gravitant autour du noyau, ce qui leur a valu l'appellation d'atome artificiel. Les BQ à base de SC II-IV et IV-VI sont appelées des NC de par leur méthode de croissance et surtout leur taille, très inférieure aux longueurs d'ondes optiques, ce qui est essentiel pour obtenir des milieux optiques de qualité (faibles pertes par diffusion).

Il est plus facile de représenter schématiquement le confinement quantique dans le cas du puits, comme sur la fig. I.5, mais le principe est le même pour les boîtes, excepté qu'il s'applique dans les trois directions de l'espace.





*FigII.5 : Principe de confinement dans un puits quantique.*

Le confinement tridimensionnel des BQ a pour effet d'augmenter les énergies de confinement des porteurs car il augmente le recouvrement des fonctions d'ondes [7]. Ces fonctions d'ondes associées ont la forme d'harmoniques sphériques comparables, comme la description des niveaux atomiques, aux orbites des électrons gravitant autour du noyau. Les aspects plus mathématiques des effets de confinement seront développés à la section II.C.2.b de ce manuscrit à l'occasion de l'étude de la structure électronique des nanocristaux de chalcogénures de Plomb.

Il existe différentes familles de BQ de SC dont voici les principales :

- Les BQ à base de SC IV :

On en fabrique principalement à base de carbone, de silicium et de germanium [8] et peuvent être élaborées par de nombreuses techniques (croissance en phase liquide, plasma micro-ondes, dépôt chimique en phase vapeur, ablation, ultrasonication de silicium microporeux, ...) pour des applications dans le visible principalement [9].

- Les BQ à base d'alliage de SC III-IV :

Conçues principalement par épitaxie sélective, leur composition est aussi variée que permet cette technique de dépôt (InGaAs, InAs, InP,...). Leur méthode de fabrication implique une forme pyramidale, qui repose sur une couche de plus grand gap appelée couche de mouillage. La proximité de cette couche a pour conséquence l'élargissement des pics d'absorption en raison du continuum d'états dans celle-ci [10]. Les BQ épitaxiées ont l'avantage d'être plus faciles à isoler pour l'étude d'une boîte unique.

- Les BQ à base d'alliage de SC II-VI :

Composées de métaux divalents (Zn, Cd et Hg) associés aux éléments de la colonne VI (O, S, Se, Te), elles sont parmi les plus répandues et les

mieux connues du fait de leurs applications dans le domaine du visible [4]. Elles sont produites par chimie douce principalement mais aussi par dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition).

- Les BQ à base d'alliage de SC IV-VI :

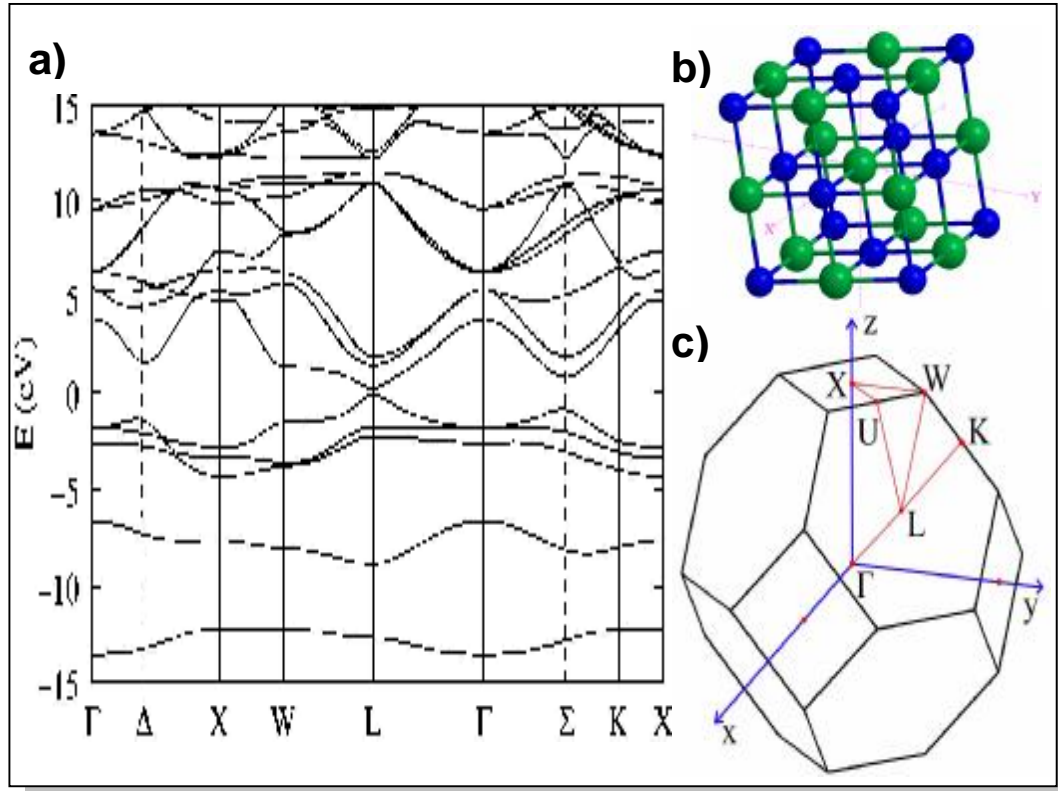
Elles concernent principalement les chalcogénures de plomb, et sont fabriquées par chimie douce [10] mais aussi par implantation ionique d'ions de soufre ou de sélénium dans des matrices de silice dopée au plomb [6] ou encore par électrodéposition sur des substrats d'or [11]. Ces BQ étant l'objet de ce travail, un développement sur leur processus de fabrication sera fait dans le paragraphe II.C.3.

## II.C. LES BOITES QUANTIQUES A BASE DE CHALCOGENURES DE PLOMB

### II.C.1. PROPRIETES DU MATERIAU MASSIF

#### II.C.1.a. DIAGRAMME DE BANDES ET PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES

Ces cristaux sont un alliage de cations de plomb,  $[Pb^{2+}] = [Xe] 2f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^0$ , et d'anions de soufre,  $[S^{2-}] = [Ne] 3s^2 3p^6$ , de sélénium,  $[Se^{2-}] = [Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^6$ , ou encore de tellure,  $[Te^{2-}] = [Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^6$ . Les cristaux à base de SC des groupes IV-VI ont une structure de type NaCl, de symétrie  $Fm\bar{3}m$  (Fig.I.6.b). Le paramètre de maille est de 5.94 Å, 6.12 Å et 6.45 Å pour PbS, PbSe et PbTe respectivement.



FigII.6. : (a) Diagramme de bandes massif du PbSe d'après [12], (b) structure cristalline du SC. En bleu les ion  $Pb^+$ , en vert les ions  $S^2-$ ,  $Se^2-$  ou  $Te^2-$ , (c) première zone de Brillouin pour le réseau de type NaCl.

On peut voir sur le diagramme de bandes que le gap direct se situe au point L de la première zone de Brillouin, dégénéré quatre fois (quatre points L équivalents). La bande de valence est de symétrie s provenant d'un ion chalcogénure et le minimum de la bande de conduction est de symétrie  $p_z$  (où z correspond à la direction [111] ou L du réseau cristallin) provenant d'un ion  $Pb^{2+}$ . Une différence majeure entre les NC de PbSe et de PbS est l'anisotropie des bandes au point L qui peut être négligée pour les PbS mais pas pour les cristaux à base de sélénium et de Tellure, on a donc besoin de définir des masses effectives transverses et longitudinales [13]. La valeur du gap à température ambiante au point L est de 370 meV pour le PbS, 260 meV pour le PbSe et 250 meV dans le cas du PbTe [14].

C'est par le biais du confinement quantique que l'on va pouvoir modifier la valeur de ce gap et couvrir une gamme d'énergie allant de la valeur massive à 2 eV pour les PbSe [15], et 2.5 eV pour les PbS [16].

#### II.C.1.b. APPLICATIONS TECHNOLOGIQUES DU MATERIAU MASSIF

Les propriétés les plus remarquables des chalcogénures de plomb sont une grande mobilité des porteurs, soit  $800 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  et  $1500 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  pour les électrons dans le PbS et le PbSe respectivement. Associée à leur faible gap, cette mobilité permet de réaliser des photodétecteurs de bonne sensibilité dans la gamme de longueur d'onde de 1 à  $3.5 \mu\text{m}$  pour les détecteurs à base de PbS et de 1 à  $5 \mu\text{m}$  pour les PbSe. Ces émetteurs sont très répandus en spectrométrie optique et pour toute autre détection simple canal dans l'infrarouge moyen.

### II.C.2. LES NANOCRISTAUX

#### II.C.2.a. LE REGIME DE CONFINEMENT

On définit le régime de confinement par le rapport du rayon du nanocristal (NC) à celui du rayon de Bohr de l'exciton. D'après l'équation (1.29), le rayon de l'exciton est de 18 nm pour les PbS et de 46 nm pour les PbSe. Ce sont ces grands rayons qui permettent de faire varier le gap sur une telle plage de longueur d'onde comparativement aux NC de CdSe par exemple ( $a_B = 5.6 \text{ nm}$ ). Les forces majoritaires en présence lors de la création d'un exciton sont celles du confinement quantique et de l'interaction coulombienne. La première varie en  $1/r^2$  et la seconde en  $1/r$ , ce qui permet de distinguer deux régimes de confinement où l'une ou l'autre de ces forces prend le dessus sur l'autre.

Dans une vision approximative, on peut considérer, durant le temps de vie de l'exciton, que l'électron est principalement localisé en surface et que le trou, plus lourd, reste au centre. La distance maximale entre les deux porteurs sera donc la valeur du rayon r.

Les deux régimes de confinements correspondants sont :

- $r > a_B$  : confinement faible :

L'exciton reste lié par l'interaction coulombienne qui est dominante; dans ce cas l'exciton ne ressent presque pas le confinement et possède juste quelques degrés de liberté en moins du fait de la taille réduite du cristal.

- $r < a_B$  : confinement fort :

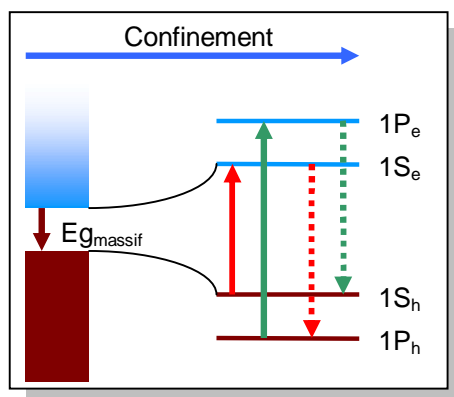
Le confinement quantique devient prépondérant et l'interaction coulombienne peut même être négligée ou traitée en perturbation dans une première approximation. Nous pouvons donc considérer l'électron et le trou comme découplés et aborder le problème comme celui d'une particule libre dans un potentiel de confinement de symétrie sphérique.

Les NC utilisés dans ce travail pour des applications dans le proche infrarouge (NIR), ont un diamètre moyen autour de 5 nm pour les PbSe [15] (~4.5 nm pour PbS) [16]. Ces diamètres impliquent un rapport de confinement  $r/a_B$  de 0.06 pour PbSe (0.125 pour PbS), nous sommes donc en régime de confinement fort pour les deux types de NC.

### II.C.2.b. STRUCTURE ELECTRONIQUE DES NANOCRISTAUX

Le confinement quantique modifie fortement les propriétés électroniques du matériau. Les conséquences en terme de propriétés optiques sont une distribution discrète du spectre d'absorption avec un accroissement des forces d'oscillateur, et une photoluminescence exaltée avec un rendement quantique d'environ 70% dans le toluène [17].

Plusieurs modèles existent pour déterminer les positions des niveaux discrets d'énergie pour une taille de NC donnée. Certains ne peuvent donner que la valeur du premier pic d'absorption (masse effective et modèle hyperbolique). D'autres, plus raffinés, ont pour base la structure énergétique du SC massif et par application des justes conditions aux limites, tentent de déterminer la structure électronique complète du système (liaisons fortes et Hamiltonien k.p).



*FigI.7. : Schématisation de l'effet de confinement et désignation des niveaux électroniques quantifiés. Les flèches pleines correspondent aux transitions autorisées et celles en pointillés aux transitions interdites par la théorie mais observées expérimentalement.*

Le point commun entre tous ces modèles est la symétrie sphérique du potentiel de confinement qui va introduire des harmoniques sphériques semblables à celles des orbitales atomiques. C'est pour cela qu'il est courant de

désigner les transitions excitoniques par la même nomenclature que pour les transitions atomiques, le premier pic correspondant à une transition  $1S_h \rightarrow 1S_e$ , le second à une transition  $1P_h \rightarrow 1P_e$  et ainsi de suite comme sur la Fig.I.7.

### II.C.2.b.i) MODELE DE LA MASSE EFFECTIVE

C'est le plus ancien [18], il est bien adapté aux SC de type II-IV et III-V. Les NC sont supposés parfaitement sphériques et plongés dans une barrière de potentiel infinie. Le gap est situé au centre  $\Gamma$  de la zone de Brillouin, et seulement deux bandes, paraboliques et toutes deux isotropes, sont considérées.

En régime de confinement fort, les porteurs sont considérés comme découplés et la fonction d'onde de l'électron est indépendante de celle du trou et s'écrit [19] :

$$\psi_{lmn}^e(r_e) = j_{lmn}^e(r_e) \cdot u_c(r_e) \quad (1.31)$$

où  $u_c(r_e)$  est la fonction de Bloch qui a la périodicité du réseau du cristal et qui est fonction des propriétés du SC à l'état massif.  $r_e$  correspond au vecteur position de l'électron dans le NC.  $j_{lmn}^e(r_e)$  est la fonction enveloppe qui prend, pour une symétrie sphérique, la forme :

$$j_{lmn}^e(r_e) = B_{ln} j_l(a_{ln} \frac{r_e}{r}) Y_l^m(q, j) \quad (1.32)$$

où  $Y_l^m(q, j)$  et  $j_l(x)$  sont les harmoniques sphériques et les fonctions de Bessel sphériques d'ordre  $l$ ,  $a_{ln}$  est la  $n^{\text{ième}}$  racine de la fonction de Bessel associée et  $B_{ln}$  une constante de normalisation. Le niveau énergétique d'un électron pour un rayon donné  $r$  est de :

$$E_{ln}^e(r) = \frac{\hbar^2 a_{nl}^2}{2m_e^* r^2} \quad (1.33)$$

on a une expression analogue pour les trous :

$$E_{ln}^h(r) = \frac{\hbar^2 a_{nl}^2}{2m_h^* r^2} \quad (1.34)$$

La différence de niveau d'énergie du NC peut maintenant être déterminée :

$$\Delta E(r) = E_g + E^e + E^h = E_g + \frac{\hbar^2 a_{nl}^2}{2mr^2} \quad (1.35)$$

où  $E_g$  est la valeur du gap à l'état massif. Cette première approximation a tendance à surestimer la valeur du gap. Une première correction consiste à rajouter le terme d'interaction coulombienne [20] :

$$\Delta E(r) = E_g + \frac{\hbar^2 a_{nl}^2}{2mr^2} - 1.786 \frac{e^2}{e_0 e_r r} \quad (1.36)$$

Un second raffinement tient compte de l'interaction excitonique due au recouvrement spatial des fonctions d'ondes des porteurs [21], toujours présent même pour le NC de très petite taille :

$$\Delta E(r) = Eg + \frac{\hbar^2 a_{nl}^2}{2mr^2} - 1.786 \frac{e^2}{e_0 e_r r} - 0.248 E_{Ry}^* \quad (1.37)$$

où  $E_{Ry}^*$  est l'énergie effective de Rydberg, et a pour expression :

$$E_{Ry}^* = \frac{me^4}{2e_0 e_r \hbar^2} \quad (1.38)$$

Pour le premier pic excitonique  $1S_h \rightarrow 1S_e$  on a  $a_{nl} = p$ . L'approximation de la forme parabolique des bandes d'énergie n'est valable que pour les NC de diamètre proche du rayon de Bohr de l'exciton. Sinon les bandes prennent une forme hyperbolique et le modèle de la masse effective en  $1/r^2$  n'est plus valable [22].

### II.C.2.b.ii) LE MODELE HYPERBOLIQUE

La seule différence avec le modèle de la masse effective est la forme des bandes au point du gap. Elles sont supposées hyperboliques et toutes les autres hypothèses de départ du modèle précédent sont appliquées [23]. La position du premier pic d'absorption est maintenant déterminée par la relation :

$$\Delta E(r) = \sqrt{E_g^2 + \frac{2\hbar^2 p E_g}{m} \frac{1}{r^2}} \quad (1.39)$$

Ce deuxième modèle comporte encore une fois beaucoup d'hypothèses simplificatrices, et n'est valable que pour des NC présentant une faible anisotropie de bande. L'expression (1.39) ne peut prédire que le niveau de la première excitation  $1S_h \rightarrow 1S_e$ .

### II.C.2.b.iii) LE FORMALISME K.P A QUATRE BANDES

Pour affiner ces modèles il va falloir considérer d'autres paramètres, comme la dégénérescence d'ordre quatre et l'anisotropie du gap au point L de la zone de Brillouin, leur couplage inter-vallée, ainsi que la présence de plusieurs bandes en ce même point.

Le modèle de l'Hamiltonien à quatre bandes (conduction et valence de dégénérescence 2 chacune) a été développé par I. Kang et F.W. Wise [13], il est basé sur le calcul des niveaux d'énergie du SC massif et l'application des conditions aux limites correspondant à l'annulation de la fonction d'onde à la surface du NC. L'anisotropie des bandes aux points L est ici traitée en perturbation.

La matrice de l'Hamiltonien est donc de forme 4x4 en considérant la symétrie  $L$  des bandes de conduction  $|L_6^- \rangle$  et de valence  $|L_6^+ \rangle$  (l'indice 6 désigne le numéro de bande en partant des niveaux de basse énergie). Cet opérateur

tient également compte du spin des porteurs  $|L_6^+ \downarrow\rangle$  et  $|L_6^+ \uparrow\rangle$  pour les trous,  $|L_6^- \downarrow\rangle$  et  $|L_6^- \uparrow\rangle$  pour les électrons :

$$H = \begin{bmatrix} |L_6^- \uparrow\rangle & |L_6^- \downarrow\rangle & |L_6^+ \uparrow\rangle & |L_6^+ \downarrow\rangle \\ \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_i^e} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_i^e} & 0 & \frac{\hbar}{m} P_l k_z & \frac{\hbar}{m} P_l (k_x - ik_y) \\ 0 & \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_i^e} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_i^e} & \frac{\hbar}{m} P_l (k_x + ik_y) & -\frac{\hbar}{m} P_l k_z \\ \frac{\hbar}{m} P_l k_z & \frac{\hbar}{m} P_l (k_x - ik_y) & -\frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_i^h} - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_i^h} & 0 \\ \frac{\hbar}{m} P_l (k_x + ik_y) & -\frac{\hbar}{m} P_l k_z & 0 & -\frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_i^h} - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_i^h} \end{bmatrix} \quad (1.40)$$

Dans cet Hamiltonien les indices  $l$  et  $t$ , longitudinal et transverse respectivement, rendent compte de l'anisotropie des bandes. Les valeurs des paramètres  $P_i$  (opérateur quantité de mouvement) et  $m_i$  (masse effective) du porteur  $i$  sont mesurées dans le matériau massif et confèrent à cette méthode un caractère semi empirique.

Après diagonalisation, cet Hamiltonien est séparé en une composante isotrope  $\hat{H}_0$  et un terme perturbatif tenant compte de l'anisotropie  $\hat{V}$  :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = \begin{bmatrix} \left( \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^-} \right) \mathbf{I} & \frac{\hbar P}{m} k \cdot \mathbf{s} \\ \frac{\hbar P}{m} k \cdot \mathbf{s} & -\left( \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^+} \right) \mathbf{I} \end{bmatrix} + \hat{V} \quad (1.41)$$

Dans cette relation  $m$  est la masse de l'électron libre,  $\mathbf{I}$  est la matrice identité et  $\mathbf{s}$  la matrice de Pauli qui tient compte du couplage spin-orbite des porteurs, toutes deux sont d'ordre 2.  $P$  représente une moyenne pondérée des composantes transverse et longitudinale de la matrice de moment dipolaire (puisque l'anisotropie est comprise dans  $\hat{V}$ ), tout comme  $m^+$  et  $m^-$ , et sont définis comme suit :

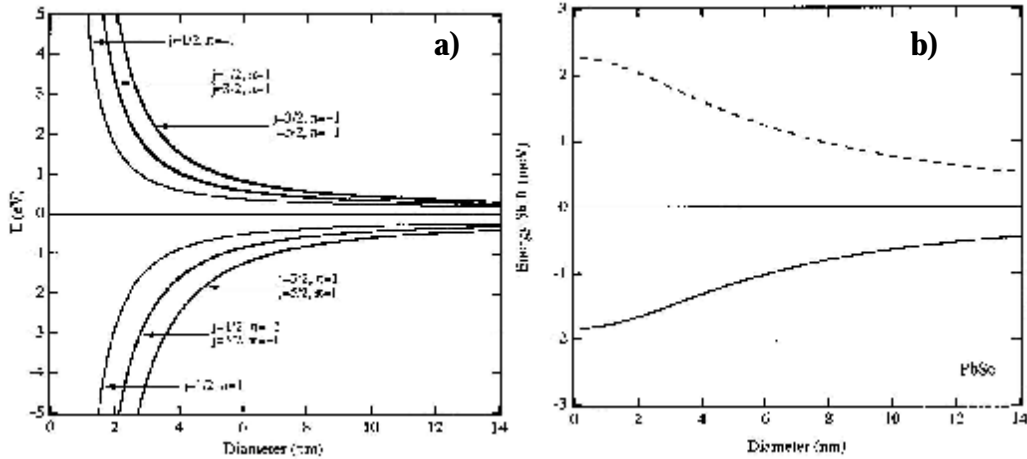
$$3P^2 = 2P_t^2 + P_l^2 \text{ et } \frac{3}{m^\pm} = \frac{2}{m_t^\pm} + \frac{1}{m_l^\pm} \quad (1.42)$$

L'Hamiltonien non perturbé peut maintenant être appliqué à la fonction enveloppe qui sera décomposée en quatre composantes pour chaque symétrie et spin :

$$F(r) = [F_1(r), F_4(r), F_3(r), F_4(r)] \text{ et } F(r = r_{NC}) = 0 \quad (1.43)$$

où  $r_{NC}$  est le rayon du NC. L'annulation complète de la fonction d'onde à la surface implique des barrières de potentiel infinies. La symétrie sphérique de la fonction enveloppe permet de décomposer les fonctions

propres en un polynôme radial et des harmoniques sphériques pour déterminer les nombres quantiques  $j$  et  $m$  des moments cinétiques angulaires, et un nombre quantique  $p$ , égal à  $\pm 1$ , pour la parité des fonctions d'ondes (symétriques ou antisymétriques (Fig.I.8)). Le problème revient à rechercher des fonctions et des valeurs propres pour déterminer les niveaux excitoniques d'un NC de rayon donné.



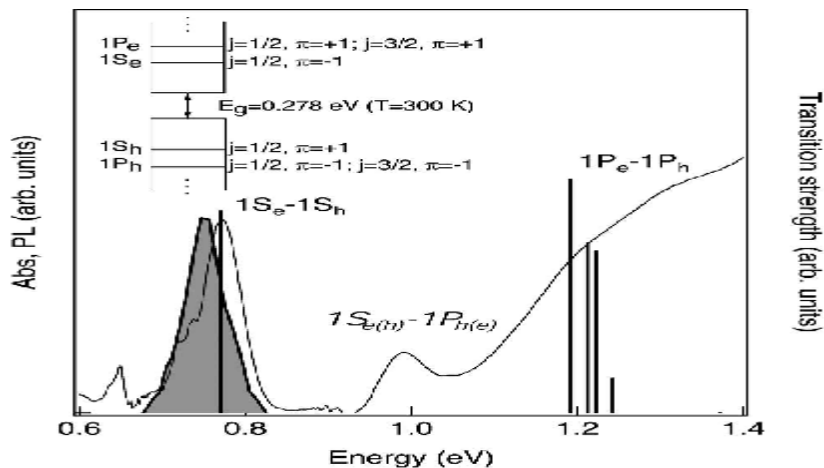
**FigII.8 :** a) Niveaux excitoniques de conduction et de valence et b) influence de l'anisotropie (terme de perturbation, en tirets pour les trous et en ligne continue pour les électrons) en fonction du diamètre d'un NC de PbSe d'après [12].

Comme pour les atomes et les molécules, les recombinaisons obéissent à des règles de sélection pour les transitions autorisées ou non :

$$\Delta j = 0, \pm 1, \quad \Delta m = 0, \pm 1, \quad p_c p_v = -1 \quad (1.44)$$

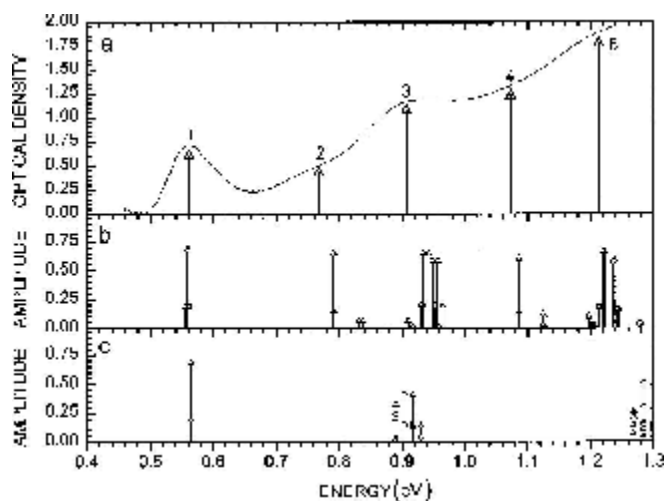
où  $p_c$  et  $p_v$  sont les parités des bandes de conduction et de valence respectivement. Ces résultats ne tiennent pas encore compte de l'interaction coulombienne directe et des transitions indirectes responsables du couplage inter-vallée par le biais des phonons. Ce couplage entre vallées équivalentes de la zone de Brillouin correspond à la recombinaison entre un électron et un trou provenant de deux points L différents. L'émission sera décalée de la valeur d'un phonon équivalent. Kang et Wise estiment également la valeur de l'énergie d'interaction coulombienne directe en fonction du diamètre du NC, typiquement 150 meV pour le PbS.





**FigII.9 :** Spectre d'absorption réel de NC de PbSe avec un diamètre de 6 nm (courbe continue) et pics excitoniques calculés (barres verticales). Les transitions  $1S_{e(h)}-1P_{h(e)}$  interdites par les règles de sélection sont présents dans le spectre réel. Le pic grisé correspond à la fluorescence

Le problème de ce modèle est qu'il ne peut expliquer la présence du deuxième pic dans le spectre d'absorption (Fig.I.9). C'est pour cela que Andreev et al. [24] et Tudury et al [25] ont conservé l'anisotropie dans l'Hamiltonien (1.40) pour ne plus la considérer comme perturbation. La principale conséquence est que là où une seule harmonique sphérique était suffisante pour décrire les fonctions propres  $F_i(r)$ , il en faut maintenant une somme complète sur les nombres quantiques considérés.



**FigII.9 :** Effet de l'anisotropie dans la répartition des niveaux d'énergie : (a) spectre expérimental où les maxima sont repérés par les dérivées secondes, (b) diagramme de bande prévu par le modèle anisotrope et (c) diagramme issu du modèle isotrope

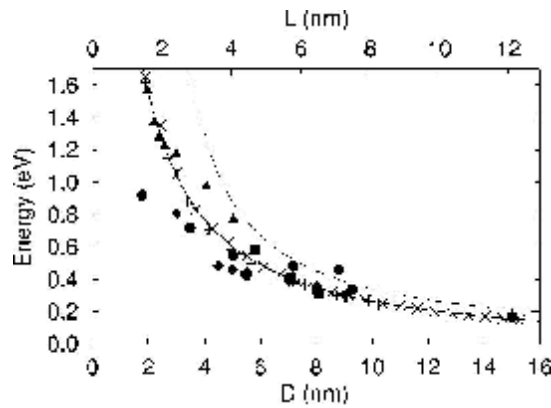
Ces travaux montrent bien que l'anisotropie peut être négligée pour les PbS mais pas pour les PbSe, excepté pour la première transition, et encore moins pour les PbTe (son importance augmente avec le rayon de Bohr de l'exciton).

La méthode basée sur le formalisme à quatre bandes explique bien les positions des pics ainsi que la répartition des forces d'oscillateurs sur les états

dégénérés par les différents mécanismes de couplage et d'anisotropie. Cependant elle n'est plus adaptée pour les NC de plus grande taille ( $D > 10$  nm) et ses prédictions ont été mis en cause [26]. Tout cela justifie le développement d'un dernier modèle basé sur l'interaction des liaisons fortes.

#### II.C.2.b.iv) MODELE DES LIAISONS FORTES

Cette méthode est également basée sur un calcul des bandes d'énergie à l'état massif auquel on applique les conditions aux limites dépendantes de la taille du NC [27]. Ce modèle tient compte du couplage spin-orbite provenant du plomb et le recouvrement des fonctions d'ondes des porteurs est négligé. Les états énergétiques sont considérés comme majoritairement de symétrie p, ce qui implique que les orbitales des atomes de surfaces restent fortement liées aux atomes internes et évitent ainsi des état de pièges en surface pour les électrons excités. Cela pourrait expliquer la grande efficacité de fluorescence et le faible décalage entre l'absorption et l'émission, ce qui justifie l'emploi de ce modèle (fig.I.10).

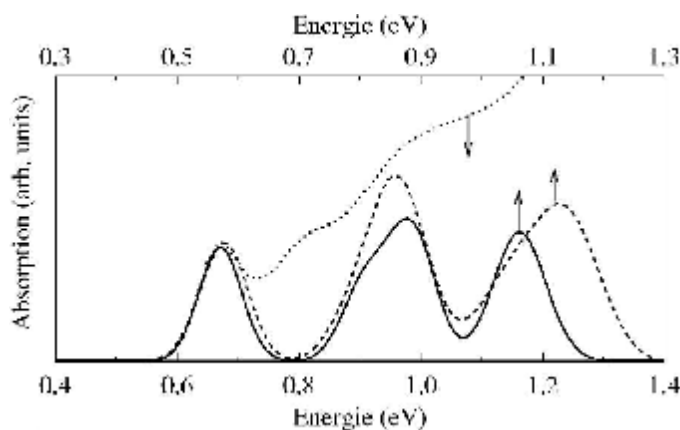


*FigII.10 : Variation du gap dans un NC de PbSe : NC sphériques (x) et cubiques (+), gap calculé par liaison forte (la ligne continue représente l'ajustement des résultats du calcul). La ligne en pointillés montre les valeurs obtenues par le formalisme à quatre bandes [28], les valeurs expérimentales sont données par : ■ [26], ● [28], ▲ [15], ◆ [29].*

Un fit des résultats calculés pour chaque valeur du diamètre D montre que celui-ci varie principalement en  $1/D$  et non pas en  $1/D^2$  comme prévu par le modèle de la masse effective car le coefficient devant  $D^2$  est très faible :

$$\Delta E(D) = E_g + \frac{1}{0.0105D^2 + 0.2655D + 0.0667} \quad (1.45)$$

Ces résultats n'expliquent toujours pas la présence du second pic d'absorption dans le spectre (Fig.I.11) qui est alloué à la transition interdite  $1S_h \rightarrow 1P_e$  et  $1P_h \rightarrow 1S_e$ . Allan et al. expliquent sa présence par la dégénérescence des vallées L, l'absorption d'un électron entre orbitales de symétries différentes prenant place entre deux vallées distinctes.



*FigII.11 : Spectre d'absorption réel (en pointillés) et pics excitoniques calculés par [27] pour un NC de PbSe de 7.3 nm de diamètre, de forme sphérique (continue) et cubique (tirets), les pics sont élargis par une gaussienne de largeur 35 meV.*

#### II.C.2.b.v) DISCUSSION SUR LES MODELES

L'intégralité des modèles présentés ici part de l'hypothèse de barrières de potentiels infinies, ils sont plus ou moins adaptés selon la nature et la taille des NC. Dans la réalité les NC sont enrobés de ligands organiques [15] de plus grand gap assurant la fonction de barrière de potentiel et d'agent de compatibilité chimique. La barrière de potentiel peut également être assurée par une coquille intermédiaire composée d'un SC de plus grand gap, PbSe/PbS par exemple. La barrière de potentiel réelle n'est donc pas infinie, il faut donc considérer une pénétration des orbitales dans cette coquille, ce qui change les conditions aux limites d'une fonction enveloppe nulle à la surface du NC [30]. Cet effet serait responsable de l'effondrement de l'énergie du premier exciton pour des NC de très petite taille puisque la dimension géométrique du confinement devient plus grande que la dimension du cristal.

#### II.C.2.b.vi) COMPARAISON DES MODELES AVEC LES NC A DISPOSITION

La méthode de la masse effective surestime clairement la valeur du gap. Le modèle hyperbolique, quand à lui, est bien adapté aux NC de PbS où l'anisotropie est négligeable, mais comme il est dit plus haut, ce modèle est capable de déterminer uniquement la valeur du premier pic.

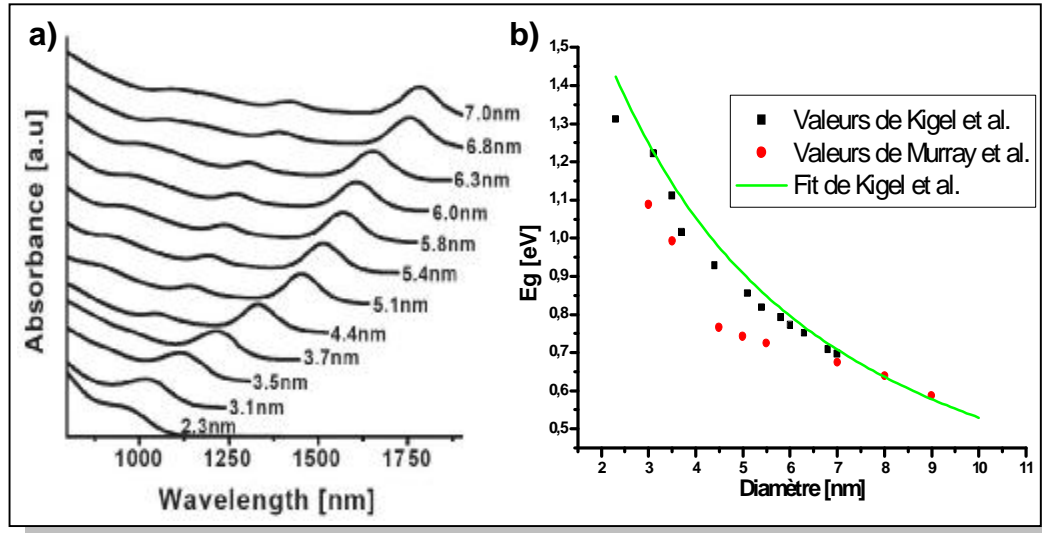
Le meilleur des modèles, quel que soit son degré de complexité, est toujours celui qui correspond le mieux aux données expérimentales. Pour pouvoir mesurer la taille de ces NC il faut avoir recours à la microscopie électronique en transmission en haute résolution (HRTEM) ou la granulométrie laser, même si les tailles de NC utilisés sont situées dans les limites de détection de ce dernier instrument.

Les NC utilisés pour ce travail sont élaborés par l'équipe d'Efrat Lifshitz [11] au Département de Chimie de l'université Technion à Haïfa en Israël pour les PbSe. Les NC de PbS, quand à eux, viennent d'une collaboration avec Stephen Hickey de l'Université de Dresden en Allemagne.

La figure I.12.a. montre les spectres d'absorption des NC de PbSe en fonction de leur diamètre mesuré par HRTEM, ces valeurs sont comparées avec une autre référence, Murray et al. [29] sur figure I.12.b, et ajustées avec un polynôme de degré 2 (idem [27]) d'expression :

$$\Delta E(D) = E_g + \frac{1}{0.168D^2 + 0.191D + 0.332} \quad (1.46)$$

On peut voir à la valeur des coefficients que les contributions en  $1/D$  (0.191) et  $1/D^2$  (0.168) sont comparables contrairement aux conclusions de [27] (équation(1.45)).



*FigII.12 : (a) Spectre d'absorption des NC de PbSe élaboré par A. Kigel et al.[10] et (b) comparaison des diamètres mesurés avec Murray et al. [29].*

Bien sûr ces résultats correspondent à des NC préparés par une même équipe avec une méthode [10] et des solvants organiques (acide oléique et trioctylphosphine) définis. On peut voir sur la figure II.12.b. que pour une même taille de NC mesurée on observe une dispersion du niveau des énergies de confinement mesurées. Cette dispersion est d'autant plus importante que l'on augmente le confinement. La qualité, la nature et l'homogénéité du milieu environnant deviennent donc des éléments clés dans la stabilité et la modélisation de ces NC.

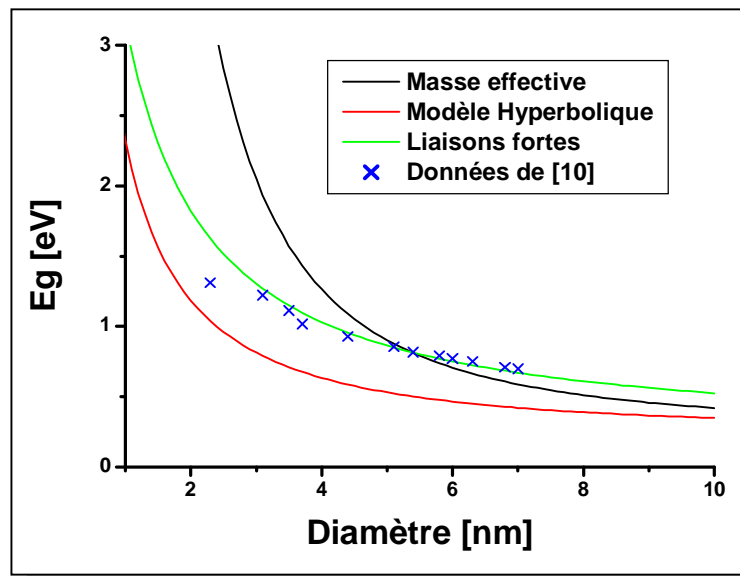


Fig II.13 : comparaison des modèles avec les NC de PbSe à disposition

La figure II.13 montre une comparaison des différents modèles présentés plus haut avec les valeurs expérimentales de [10].

#### II.C.2.c. FORCE D'OSCILLATEUR DANS LES NC

Dans la théorie de Drude-Lorentz et pour un SC à l'état massif, la force d'oscillateur d'un exciton a pour expression :

$$f = \frac{2m}{\hbar^2} \Delta E |m|^2 |U(0)|^2 \quad (1.47)$$

avec  $m$  la masse de l'électron,  $\Delta E$  l'énergie de la transition,  $m$  le moment associé de la matrice dipolaire et  $U(0)$  est le facteur de recouvrement des fonctions des porteurs. Elle représente le nombre équivalent d'oscillateurs classiques ayant la même absorption qu'un atome réel.

Une des particularités du confinement est l'accroissement de la force d'oscillateur en fonction de la taille des NC [6]. Dans un SC massif l'électron et le trou sont liés par l'interaction coulombienne écrantée par la valeur importante du rayon de Bohr; de plus l'exciton créé est facilement ionisé à température ambiante ce qui explique la faible intensité d'absorption près du gap.

Le confinement spatial augmente l'énergie de liaison de l'exciton et la force d'oscillateur, ce qui s'explique par le fort recouvrement des fonctions d'ondes et à un mouvement cohérent des porteurs associés. La valeur de  $U(0)$  tend vers 1 lorsque l'on diminue le diamètre du NC. On peut retrouver cet effet dans les SC massifs dans le cas d'un exciton lié à un défaut cristallin (exciton de Frenkel lié) appelé force d'oscillateur géante.

Dans le cas d'un NC il faut distinguer deux forces d'oscillateurs : la force totale par NC, qui détermine la temps de vie à 0K, représente la somme des transitions présentes dans le NC. Cette force dépend davantage de la nature des transitions atomiques mises en jeu que de la taille du NC [29], dans

le régime de confinement fort considéré ( $U(0)$  est déjà proche de 1). On définit d'autre part la force d'oscillateur volumique,  $f_v = f/V$  ( $V$  le volume du NC), qui détermine le coefficient d'absorption du NC et de la matrice dans lequel il sera incorporé. C'est cette force qui va grandement dépendre du diamètre du NC.

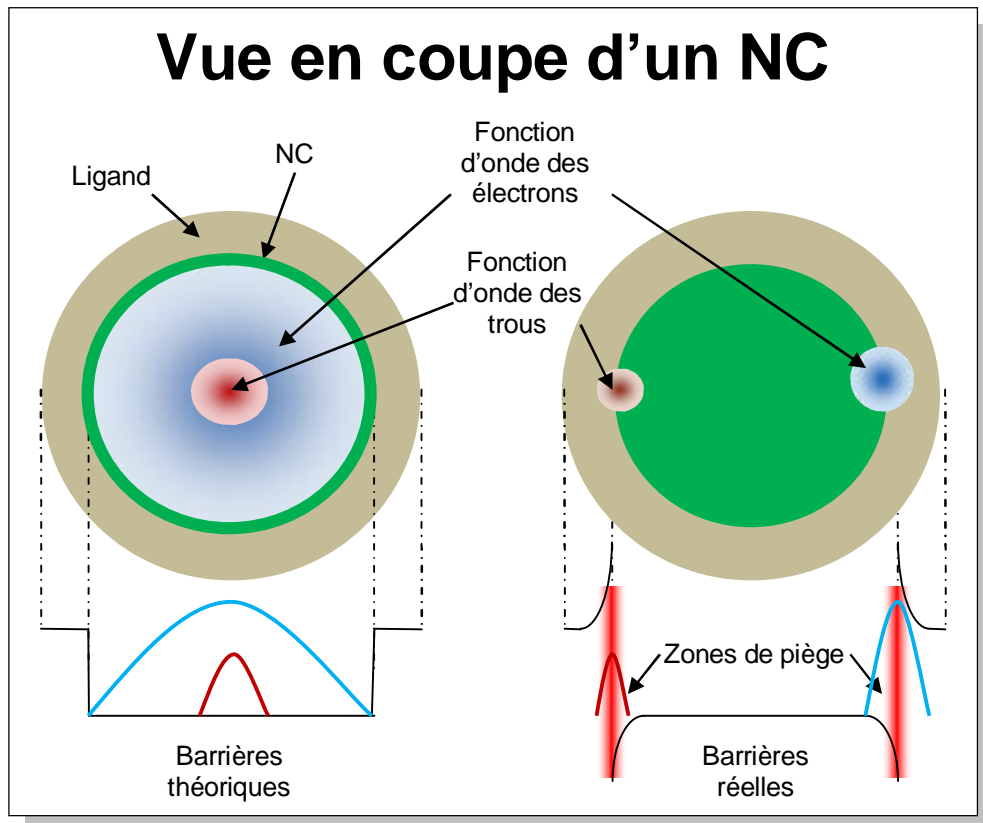
Dans la littérature et pour la théorie des liaisons fortes [31], on peut trouver une relation liant la force d'oscillateur du NC à celle du matériau massif pour un rayon donné :

$$f_{NC} = \sqrt{\frac{3f_{massif}^2}{4} \left(\frac{a_B}{R}\right)^3} \quad (1.48)$$

### II.C.2.d. AUTRES ETATS ENERGETIQUES

#### II.C.2.d.i) LES ETATS LOCALISES EN SURFACE

En outre [32] et [21] démontrent l'existence d'états de pièges à la surface des NC (Fig.II.13). La mécanique de fonctionnement de ces états particuliers, et notamment la durée de vie, n'est pas entièrement comprise, ce qui rend ces phénomènes difficiles à modéliser.



*FigII.13 : Origine des états de piège en surface des NC.*

La physique des interfaces explique qu'une particule chargée arrivant sur une discontinuité diélectrique avec un matériau de plus grande permittivité voit son énergie potentielle tendre vers l'infini négatif. Cet effet est plus important pour les particules lourdes, ici le trou, qui se retrouve encore plus

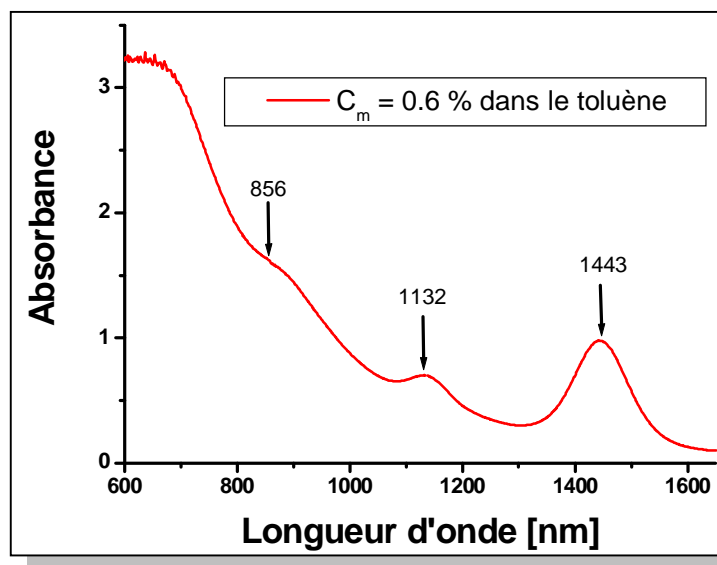
localisé que l'électron. Les porteurs peuvent entrer et sortir de cette zone de piège par effet tunnel.

Une étude en fonction de la température et de la puissance de pompe montre que les électrons accèdent aux états de surface par effet tunnel et non pas par recombinaison Auger [33].

Ces états de surface vont induire de nouvelles orbites électroniques provoquant l'apparition d'états de piège localisés en surface ainsi que des recombinaisons non radiatives.

#### II.C.2.e. ELARGISSEMENT DES PICS D'ABSORPTION

Les modèles théoriques précédents prévoient des pics d'absorption sous forme de Dirac traduisant les transitions entre les niveaux discrets créés par le confinement.



*FigII.14 : Absorbance de NC de PbSe de 5.1 nm de diamètre pour une concentration massique de 0.6% dans le toluène*

Dans la réalité ces pics sont élargis par divers mécanismes (Fig.II.14) dont voici les principaux.

##### II.C.2.e.i) L'ELARGISSEMENT INTRINSEQUE

Provoqué en premier lieu par un couplage aléatoire des porteurs, comme pour chaque système électronique avec leur environnement, il implique un temps de décohérence donnant une forme Lorentzienne aux pics. Ce déphasage est provoqué par l'interaction des porteurs avec des défauts internes (lacunes, impuretés) ou par interaction avec d'autres porteurs (multiexciton).

Une autre cause d'élargissement vient du fait qu'un NC est déjà un réseau cristallin et non pas une maille unique, cela implique l'apparition du recouvrement des bandes provenant des mailles environnantes aux points caractéristiques de la zone de Brillouin.

### **II.C.2.e.ii) LE COUPLAGE ELECTRON-PHONON**

Directement fonction de la température qui régit les vibrations du cristal, dans certains types de NC [34] ce couplage peut devenir fort et même dépasser le confinement quantique, on crée alors des polarons électroniques.

Les théories ont prédit une inhibition du couplage avec les phonons optiques pourtant majoritaires dans les cristaux ioniques, c'est l'effet bottleneck [35]. La discrétisation des niveaux énergétiques nécessite le recours à plusieurs phonons pour une relaxation intrabande, ce qui théoriquement, devrait ralentir le processus. De plus les combinaisons entre relaxations intrabandes et phonons assurant le principe de conservation de l'énergie sont rares. Les expériences ont montré que les processus intrabandes ont des temps de vie très courts, ces processus dynamiques seront présentés plus en détail dans le paragraphe qui leur est consacré.

Ce couplage est reconnu comme étant la principale source d'élargissement intrinsèque des raies d'absorption.

### **II.C.2.e.iii) DISPERSION EN TAILLE**

Présente en raison de la méthode de fabrication, elle est responsable de la forme gaussienne des pics d'absorption observée lorsque l'on étudie une population de NC. Cela explique pourquoi on observe (Fig.II.14) des extrema sur les courbes avec un continuum d'absorption puisqu'il y aura toujours quelques NC d'un diamètre différent du diamètre nominal, avec un pic correspondant à une longueur d'onde différente de celle de la majorité des NC.

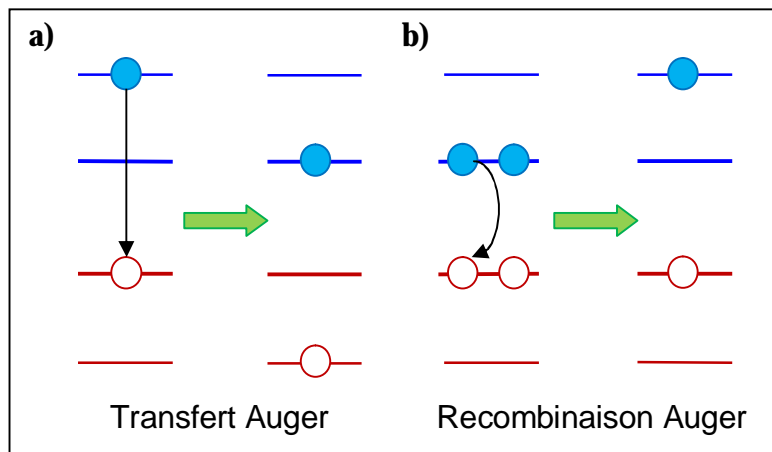
## **II.C.2.f. PHENOMENES DYNAMIQUES**

### **II.C.2.f.i) MECANISMES AUGER**

Ces mécanismes sont présent dans les SC massifs et décrivent les interactions multi-excitons et entre excitons et porteurs. Ils sont basés sur le transfert d'énergie entre porteurs par interaction coulombienne, le transfert Auger (Fig II.15.a). Ces processus peuvent inhiber les recombinaisons radiatives par transfert de leur énergie à d'autres porteurs qui vont être excités vers des niveaux supérieurs, recombinaisons Auger (Fig.II.15.b), et relaxer via la création de phonons ou par transfert Auger.

Le confinement spatial force bien évidemment ces interactions, ce qui augmente l'efficacité de ces processus de relaxation en présence d'un pompage suffisant pour créer un exciton et au moins un porteur. Il a été démontré pour les NC de CdSe [36] que les trous relaxaient par deux mécanismes différents sur des échelles dynamiques bien distinctes. Les relaxations intrabande rapides des électrons (sub-picoseconde) ne peuvent s'expliquer que par un transfert d'énergie de type Auger (Fig.II.15.a) de l'électron vers le trou. Il a même été démontré que le temps de vie des bi-excitons est environ cent fois inférieur à celui de l'exciton seul [37].





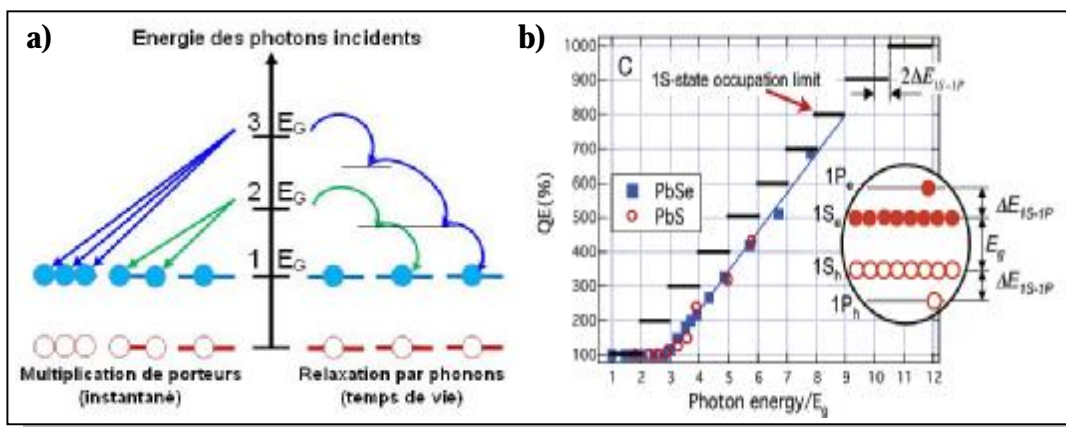
*FigII.15 : (a) Echange d'énergie de l'électron (en bleu) vers le trou (en rouge) par transfert Auger; le trou va ensuite relaxer par phonons et (b) recombinaison Auger non radiative d'un exciton cédant son énergie à l'électron voisin dans le cas d'un biexciton.*

Lorsque plusieurs excitons sont présents dans le NC, il peut y avoir couplage entre eux; les énergies de liaisons des multi-excitons tiennent alors compte des interactions électron-trou mais aussi des interactions entre porteurs de même nature. Le recouvrement quasi-total des fonctions d'onde des porteurs induit de fortes énergies de liaison des multi-excitons [38] en accord avec la théorie qui prévoit une modification de leur comportement par rapport aux multi-excitons dans les matériaux massifs.

Lors d'une recombinaison de type Auger, l'énergie d'un exciton est transférée à un autre exciton (Fig.II.15.b), ou à un porteur dans le cas d'un NC chargé, et ainsi la désexcitation n'est plus radiative. Ces transferts entre excitons et particules sont plus efficaces que les recombinaisons radiatives dans les NC et posent problème pour les applications visées dans ce travail.

#### II.C.2.f.ii) LA MULTIPLICATION DES PORTEURS

Un autre mécanisme présent dans les NC est la multiplication des porteurs (MP) et il est particulièrement efficace dans les NC en régime de confinement très fort [39]. Ce phénomène prend place lorsqu'on excite un NC avec un photon incident d'énergie au moins 2.9 fois supérieure au gap [40] ce qui va créer plusieurs excitons par photon (Fig.II.16). La limite théorique de ce processus pour le premier niveau énergétique est de huit excitons pour un photon et par NC car le niveau  $1S_e$  est huit fois dégénéré (quatre vallées L et deux spins) ce qui impliquerait un rendement quantique de 800%.



**FigII.16 :** (a) Principe de multiplication instantanée des porteurs et (b) rendement quantique en fonction de la longueur d'onde de pompe d'après [38].

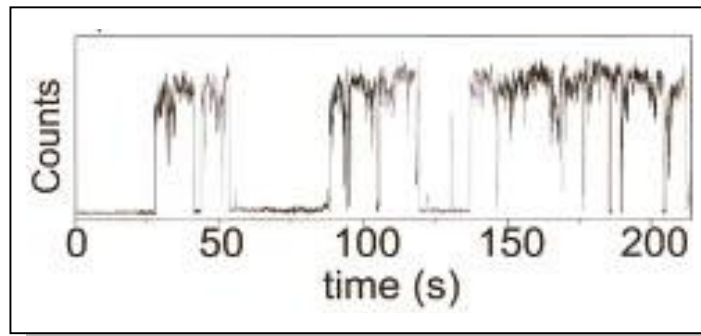
La MP prend place rapidement car la désexcitation des niveaux supérieurs se fait par transfert Auger. Comme on peut le voir sur la Fig.16.b la pente de croissance des multi-excitons est de 114% (avec le rendement exprimé en %), ce qui s'explique par le fait que l'énergie du bi-exciton est inférieure à la somme de l'énergie de deux excitons simples. Les niveaux énergétiques des multi-excitons sont couplés par interaction coulombienne (termes transversaux de l'Hamiltonien (1.40)), avec les niveaux de plus haute énergie des excitons simples [41].

Cette mécanique de MP repousse les limites théoriques du rendement photovoltaïque, la limite de Shockley-Queissier, qui est de 44% pour un gap de 1.1 eV. Cela fait des NC des candidats idéaux pour la fabrication de diodes électroluminescentes [42] mais aussi de cellules photovoltaïques ou de photodétecteurs de grande sensibilité [43]. Mais d'un autre coté il limite les possibilités de recombinaisons radiatives provenant des états de plus haute énergie ( $1P_e \rightarrow 1P_h$ ) pour des applications de up-conversion par exemple.

### II.C.2.f.iii) LE CLIGNOTEMENT

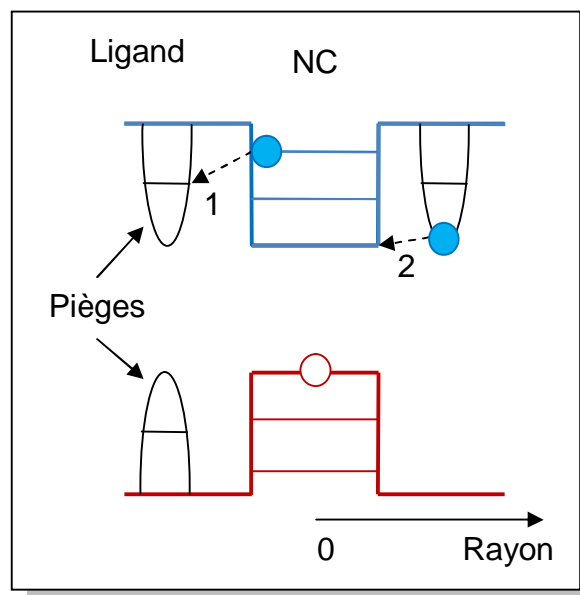
Il est présent dans plusieurs types d'objet luminescents comme les molécules de colorants [44], les nanotubes de carbone [45] les protéines fluorescentes [46], et les polymères SC fluorescents [47]. On peut l'observer quelle que soit la matrice : verre, quartz, polymères, métaux, milieux biologiques, solvants organiques ou aqueux et à température ambiante comme cryogénique.

Ce phénomène est une conséquence directe des états de pièges localisés en surface (cf. II.C.2.d.i) mais est également dû aux pièges présents dans le ligand ou la matrice. Lorsqu'un électron est piégé, on dit que le NC est ionisé ou éteint. La durée de vie de ces états peut durer plusieurs secondes et rendre le NC peu ou pas luminescent sous excitation continue (fig II.17.), d'où l'appellation de NC éteint [48]. On remarque également que la longueur d'onde d'émission est légèrement différente après chaque retour à l'état brillant en raison du couplage avec l'électron en surface.



**FigII.17 : Mise en évidence du phénomène de clignotement dans des NC de CdSe [48].**

Les expériences de microscopie à force électrostatique [49] montrent que la charge d'un NC isolé est neutre pour un NC brillant et positive pour l'état noir. Par la suite [50], on a pu démontrer que les charges des NC étaient toujours des multiples de  $+e$  confirmant donc le piégeage des électrons à l'extérieur du NC (fig.II.18). Les trous sont moins piégés en surface car du fait de leur masse effective plus importante, ils sont plus confinés dans le cœur du NC.



**FigII.18 : Effet tunnel dans les NC avec en 1 le piégeage d'un électron dans la matrice environnante (passage à l'état noir) et en 2 le processus inverse (retour à l'état brillant).**

La dynamique de ces états suit une loi large, dite loi de Lévy qui se caractérise par une espérance et une variance infinie, mais qui a, comme la loi de Cauchy et la loi normale, une densité de probabilité exprimable analytiquement. Pour observer ce phénomène il faut isoler les NC afin de pouvoir les regarder indépendamment [51] et faire une statistique sur une population définie. L'expérience montre que sous un pompage faible et après un temps de transition, la moitié des NC est dans l'état brillant.

Les lois statistiques de Lévy montrent qu'au cours du temps un NC noircit progressivement [51], et l'état off devient prépondérant. Le

noircissement des NC est un processus complètement réversible puisque après l'extinction du faisceau de pompe, on retrouve la même distribution d'états on et off. Ceci prouve qu'il n'y a pas destruction des NC et donc que l'électron piégé en surface finit par se recombiner dans le cristal.

La conséquence de cet état d'ionisation du NC est qu'il favorise les recombinaisons de type Auger (cf.II.C.2.f.i) puisqu'il "immobilise" un électron qui va pouvoir se coupler à un exciton, si celui-ci absorbe un autre photon. Cela entraîne des recombinaisons non radiatives et on estime qu'un NC ionisé émet environ 1000 fois moins qu'un NC neutre. Un ensemble de NC, comme ceux utilisés dans ce travail, est donc composé d'un mélange d'états on et off.

### II.C.3. SYNTHÈSE DES NC.

Comme dit plus haut il existe deux techniques principales de fabrication des NC de chalcogénures de plomb. Ils peuvent être élaborés par implantation ionique d'une part, et par chimie douce en solution colloïdale (aussi appelée synthèse par décomposition de précurseurs organométalliques). Les NC utilisés dans ce travail sont réalisés par chimie douce dont voici brièvement le principe.

#### II.C.3.a. SYNTHÈSE COLLOÏDALE DES NC.

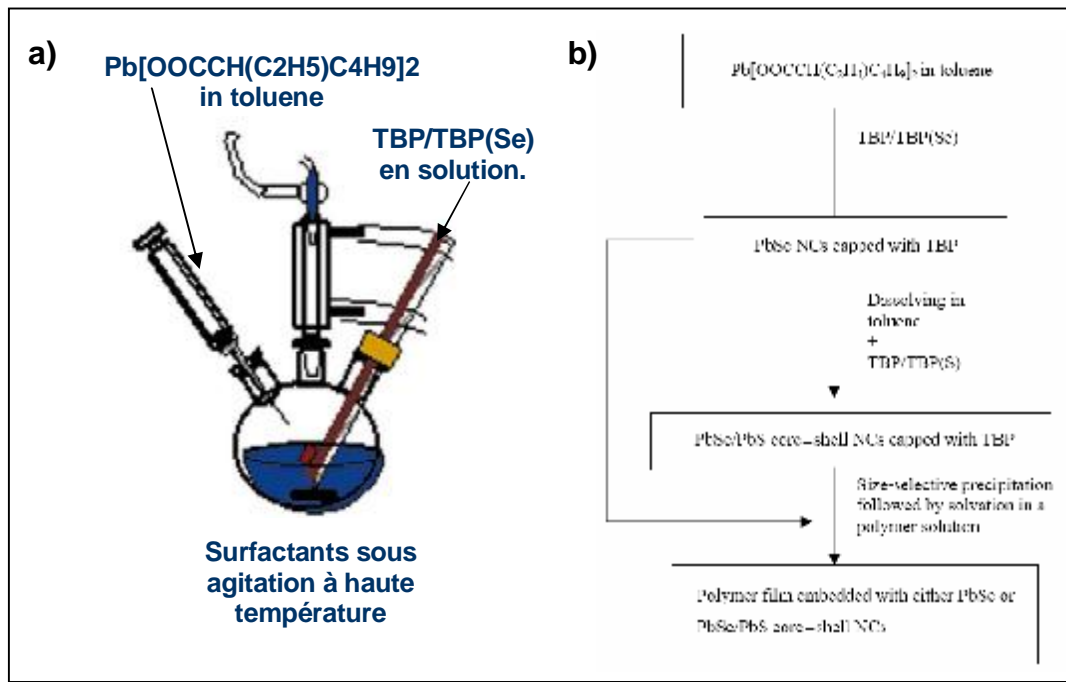
Les instigateurs de cette technique de fabrication sont Ekimov et al. [52] qui ont fait progresser considérablement la croissance cristalline en matrice vitreuse (multicomponent silicate glass) pour les SC du groupe II-IV. Puis de nombreux travaux dans les années 90 [53][54], ont débouché sur la synthèse en solution colloïdale qui est également adaptée à la croissance de SC du groupe IV-VI. Cette méthode permet d'utiliser directement les NC en sortie de synthèse et Murray et al. [29] ont amélioré le post traitement pour obtenir une dispersion en taille d'environ 5% (8 à 10% auparavant).

Il existe deux grandes techniques de nucléation, l'une à température ambiante, l'autre à haute température utilisant des composés inorganiques ou des précurseurs organométalliques. La première permet de fabriquer une grande variété de NC (métalliques, SC ou magnétiques) mais la dispersion de taille est grande. La seconde est plus adaptée à la croissance des SC.

Ce procédé comporte deux étapes majeures où le processus de nucléation pour créer un germe est nettement séparé de sa croissance jusqu'à la taille désirée. Cette nucléation est déclenchée par l'addition de réactifs dans un solvant commun (toluène). L'opération se déroule sous atmosphère neutre et à une température suffisamment élevée (100~300°C) pour décomposer les réactifs, formant une saturation des espèces dans la solution et déclenchant la réaction. Quand la nucléation démarre, la concentration des espèces élémentaires chute et alors la réaction s'arrête; on peut donc contrôler le nombre de NC et ainsi séparer la nucléation de la croissance par le dosage molaire des réactifs.

La vitesse de croissance est principalement dépendante de la température, qui va également déterminer la dispersion en taille des NC. Elle prendra fin à consommation entière des réactifs (contrôle de la taille par le

dosage) ou par abaissement de la température. A titre d'exemple, pour une même durée de réaction, faire varier la température de 90 à 220°C permet de fabriquer des NC de diamètre entre 3.5 et 15 nm.

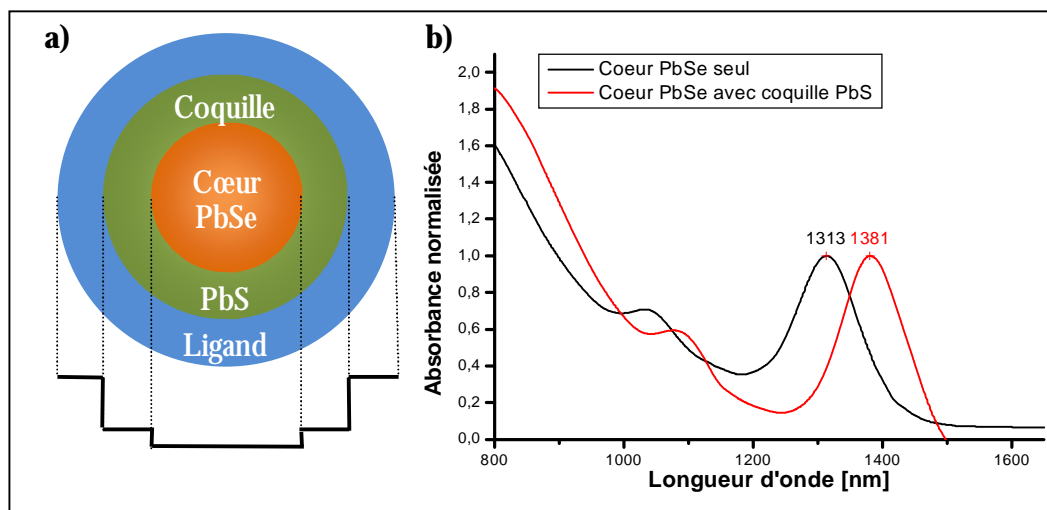


**Fig.II.18 :** (a) Illustration du procédé de nucléation et de croissance des NC de PbSe. (b) Diagramme de fabrication en deux étapes de noyaux de PbSe avec une coquille de PbS.

Les NC préparés par cette technique sont entourés d'un ligand organique utilisé pour former la solution colloïdale : la TriOctylPhosphine [TOP]  $((C_8H_{17})_3P)$  ou la TriButylPhosphine [TBP]  $((C_4H_9)_3P)$ . La nature du solvant conditionne la réactivité ainsi que la cinétique du procédé. De plus les NC ainsi créés seront recouvert de ces ligands, ce qui conditionnera leur compatibilité chimique et la stabilité de la solution colloïdale. Ils sont d'ailleurs échangeables par immersion dans un solvant organique approprié afin d'enlever le ligand d'origine pour le remplacer par un nouveau qui sera compatible avec une matrice spécifique pour des applications biologiques par exemple [55].

Les ligands organiques ont une autre fonction, celle de supprimer une partie des liaisons pendantes du SC, cela s'appelle passiver la surface. Un des problèmes est que ces ligands ne réagissent qu'avec les atomes de Pb (la moitié des atomes de surface), et les ions de chalcogénures restants sont des pièges à trous.

Pour effectuer la croissance d'une coquille SC sur le coeur de taille désiré [14], il faut alors ajouter, selon l'épaisseur voulue (typiquement une à deux couches d'atome), la quantité appropriée des réactifs adéquats [fig.II.18.b].



**FigII.19 :** (a) vue en coupe d'un NC avec une coquille SC protectrice, le tout est entouré du ligand organique utilisé pour la synthèse (b) Spectres d'absorption normalisés du cœur avant et après la croissance de la coquille

L'expérience montre qu'il est indispensable de passiver les liaisons pendantes du cœur à l'aide d'une coquille semi-conductrice pour limiter les recombinaisons non radiatives des porteurs du cœur piégés en surface et isoler le cœur du milieu extérieur réduisant ainsi les effets de matrice [56].

Un des avantages de la coquille semi-conductrice (Fig.II.19) est que le trou reste confiné à l'intérieur du NC alors que l'électron est plus délocalisé (cœur et coquille) ce qui permet un accès électrique du NC dans le but de prélever ou d'apporter des charges. Ceci est d'une importance capitale pour des applications demandant une circulation d'électrons comme les cellules photovoltaïques ou les OLED. De plus la coquille SC offre une meilleure photostabilité dans le temps.

### III LES PARTICULES DOPEES AUX IONS ERBIUM

L'Erbium appartient à la famille des lanthanides ou terres rares, il est traditionnellement utilisé pour l'amplification des signaux de télécommunication optique dans les EDFA sous forme d'ions trivalents incorporés dans le cœur en silice d'une fibre optique. On le retrouve également dans la conversion vers le visible (up conversion) des signaux infrarouges (cartes de détection par exemple). Il possède également des propriétés de fluorescence dans le visible permettant de l'utiliser pour des applications d'affichage.

#### III.A. STRUCTURE ELECTRONIQUE DES IONS ERBIUM.

##### III.A.1. NIVEAUX ENERGETIQUES.

Les terres rares ont pour structure électronique fondamentale celle du Xénon, et l'Erbium possède en plus 12 électrons 4f et 2 électrons 6s ( $[Er] = [Xe] 4f^{12} 5d^0 6s^2$ ) pour un numéro atomique  $Z=68$ . A l'état ionique, les lanthanides sont majoritairement trivalents et perdent leurs 2 électrons 6s et un électron 4f, excepté pour le Gadolinium et le Lutétium qui possèdent un électron 5d.

Cette structure électronique de symétrie f avec des orbitales très proches du noyau confère aux terres rares la propriété d'être très peu sensibles à l'environnement extérieur. On appelle cela la contraction lanthanidique où une forte attraction entre les électrons et le coeur amène à des transitions dites internes et particulièrement stables [57].

De plus les électrons remplissant les couches moins énergétiques 5s et 5p provoquent un phénomène d'écrantage car leur extension spatiale est plus grande, ce qui a pour effet d'isoler encore d'avantage les couches 4f de la matrice hôte.

La structure électronique de chaque ion indépendant repose sur l'Hamiltonien  $H_0$  satisfaisant à la relation de Schrödinger qui gouverne tout système quantique. Cet Hamiltonien peut se décomposer en trois termes. Pour l'ion introduit dans une matrice, il existe une interaction des électrons avec le champ cristallin,  $V_{cc}$ , de cette matrice. L'Hamiltonien total,  $H$ , prend la forme [58] :

$$H = H_0 + V_{cc} = H_{conf} + H_{ee} + H_{so} + V_{cc} \quad (1.49)$$

### III.A.1.a. HAMILTONIEN DE CONFIGURATION.

Le terme de configuration  $H_{conf}$  représente la somme des énergies cinétiques et potentielles des  $N$  électrons gravitant autour d'un potentiel central  $U(r_i)$ , le noyau, et prend la forme :

$$H_{conf} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\mathbf{h}^2}{2m_e} \nabla_i^2 + U(r_i) \right) \quad (1.50)$$

où dans cette expression,  $\nabla$  est l'opérateur spatial différentiel et  $r_i$  représente la distance entre l'électron et le noyau. La résolution de l'équation de Schrödinger avec cet unique terme amène l'introduction des trois premiers nombres quantiques  $n, l, m_l$ . La valeur du nombre quantique principal  $n$  et du nombre quantique orbital  $l$  définie le niveau énergétique de la couche électronique. Le nombre quantique magnétique  $m_l$  quand à lui représente l'orientation de l'orbitale dans l'espace. Dans le cas des terres rares, cet Hamiltonien sépare les électrons de la couche 4f de la couche énergétique supérieure 5d d'une grandeur d'environ  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ .

Dans ce terme,  $H_{conf}$ , les électrons sont considérés comme non couplés entre eux, et la couche 4f peut contenir jusque  $N=14$  électrons.

### III.A.1.b. INTERACTION ELECTRONIQUE.

Il existe une répulsion coulombienne entre les électrons, du fait de leur charge électrique identique, qui est prise en compte dans le deuxième terme :

$$H_{ee} = \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^N \left( \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + U(r_i) \right) \quad (1.51)$$

où  $Z$  est le numéro atomique,  $e$  la charge de l'électron.

Cette interaction crée une structure fine qui est désignée par la valeur du moment angulaire orbital total,  $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$  où  $l$  qui prend des valeurs entières  $0, 1, \dots, n-1$ . Les valeurs  $L$  du module du moment angulaire orbital total sont notées par les lettres  $S, P, D, F, G, H, I$ . On ajoute également les moments cinétiques de spin  $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$

Cette composante de l'Hamiltonien décompose les niveaux 4f en une structure fine composée de  $(2S+1).(2L+1)$  sous-couches. La valeur de ce terme d'interaction est d'environ  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  dans les Lanthanides.

### III.A.1.c. COUPLAGE SPIN-ORBITE.

Le troisième terme représente le couplage spin-orbite traduisant une interaction magnétique entre le mouvement angulaire de l'électron créant un champ magnétique et son spin. C'est une interaction faible décrite par un potentiel proportionnel à la projection des moments orbitaux  $\vec{l}$  et de spin  $\vec{s}$  :

$$H_{so} = \sum_{i=1}^N \frac{(\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i)}{2m_e^2 c^2 r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i} \quad (1.52)$$

Cette interaction amène l'apparition d'un nouveau nombre quantique  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  pouvant prendre des valeurs comprises entre  $|L-S|$  et  $|L+S|$ . Ce terme introduit des écarts énergétiques entre les niveaux de l'ordre de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

Il est négligeable pour les éléments de faible  $Z$ , mais doivent être pris en compte pour les éléments plus lourds dont les lanthanides.

### III.A.1.d. CHAMP CRISTALLIN.

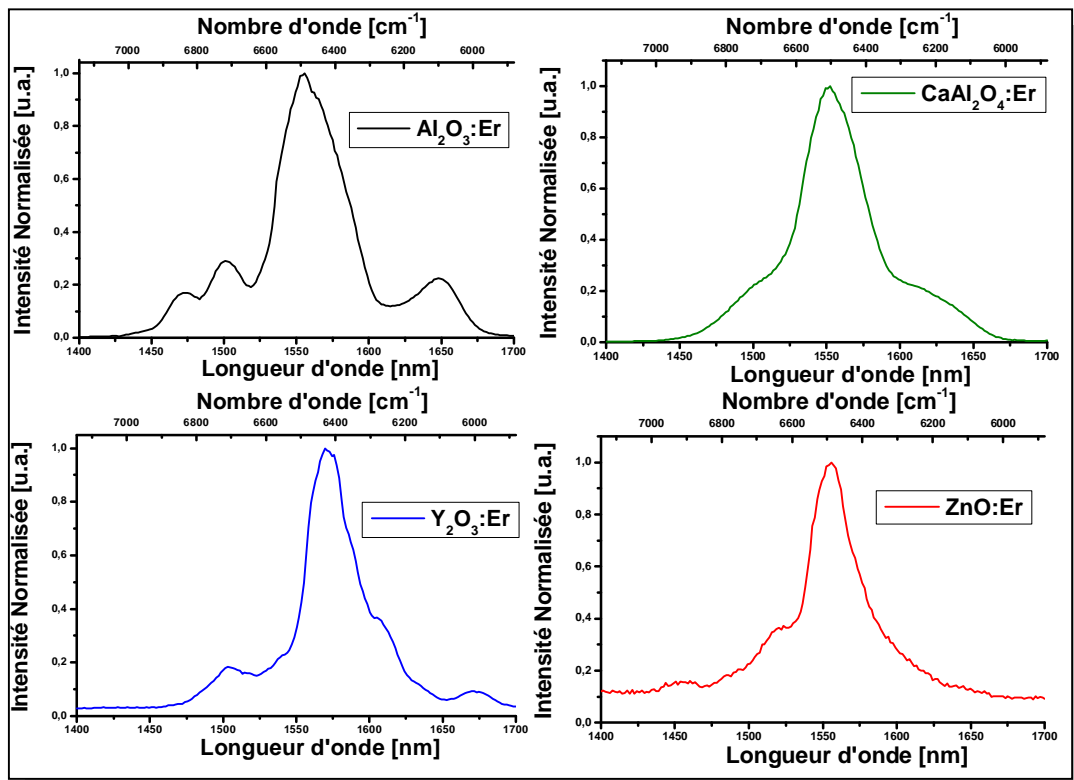
Le dernier terme rend compte de l'interaction de la matrice cristalline avec les électrons de valence (4f) de l'ion Lanthanide et est traité comme une perturbation. De ce fait, l'ion ne peut plus être considéré comme indépendant car il y a rupture de sa symétrie sphérique naturelle, qui est remplacée par celle du site cristallin occupé, ce qui va modifier la forme du spectre d'émission de l'ion (Fig.II.20).

On appelle cela l'effet Stark, qui divise chaque terme en  $2J+1$  ou  $J+1/2$  sous-niveaux au maximum suivant que le nombre d'électrons de la couche concernée est pair ou impair respectivement. L'Hamiltonien correspondant, introduit par Wybourne et développé en termes d'harmoniques sphériques  $Y_{q,k}(q_i, j_i)$ , a pour expression :

$$V_{cc} = \sum_{k,q} A_q^k \sum_i r_i^k Y_{q,k}(q_i, j_i) = \sum_{i,k,q} B_q^k (C_q^k)_i \quad (1.53)$$

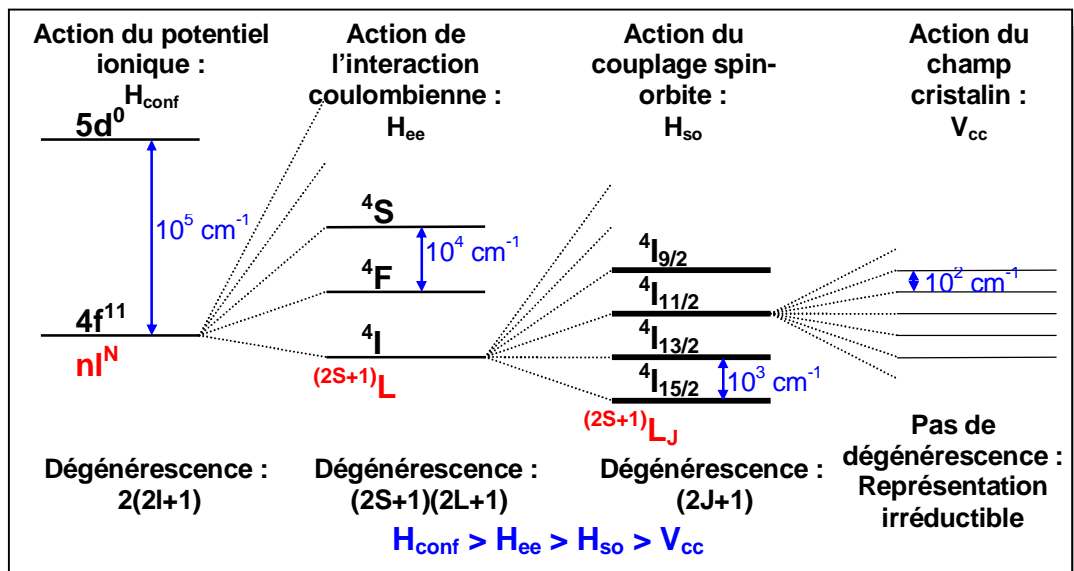
Dans cette expression  $B_q^k$  sont des paramètres structuraux uniquement fonction du champ statique cristallin environnant l'ion et déterminés expérimentalement. Les coefficients  $C_q^k$  sont les opérateurs tensoriels de symétrie issue de la théorie des groupes [55] qui sont uniquement fonction des coordonnées angulaires.





**FigII.20 : Aperçu de l'influence de la matrice hôte, donc du terme de champ cristallin  $V_{cc}$ , sur la fluorescence de l'ion Erbium.**

La valeur de cet Hamiltonien est typiquement de l'ordre de  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ . La figure II.21 récapitule les différentes levées de dégénérescence induites par les diverses interactions composant l'Hamiltonien de l'ion Erbium dans une matrice cristalline.



**FigII.21 : Structure électronique de l'ion Erbium incorporé dans une matrice cristalline.**

La rupture de symétrie de l'ion incorporé dans une matrice modifie également les règles de sélection classiques (règles de Laporte) pour les

transitions autorisées entre les niveaux d'énergie. Les transitions Dipolaires Electriques (DE) obéissent aux règles de sélections suivantes :

$$\Delta l = \pm 1; \Delta S = 0; \Delta L \leq 2l; \Delta J \leq 2l \quad (1.54)$$

Ces transitions sont interdites entre niveaux de même parité, donc entre électrons de la couche 4f, mais l'action du champ cristallin  $V_{cc}$  non centrosymétrique va provoquer un mélange avec la couche 5d de parité opposée. Ceci a pour conséquence de lever l'interdiction et de permettre les transitions pour lesquelles  $\Delta l = 0$  et constitue une des particularités des terres rares.

Ces transitions sont dites dipolaires électriques forcées et possède des temps de vie long ( $\approx ms$ ), ce qui est bénéfique pour l'amplification car ils favorisent la probabilité d'émission stimulée.

Les transitions Dipolaires Magnétiques (DM) sont régies par ces règles :

$$\Delta l = 0, \Delta S = 0, \Delta L = 0, \Delta J = 0, \pm 1 \quad (1.55)$$

Il est à noter que même si les transitions dipolaires magnétiques  $\Delta J = 0$  sont autorisées la transition  $0 \leftrightarrow 0$  pour les  $J$  reste interdite, et les règles entre les niveaux Stark sont dépendantes de la polarisation :

$$\Delta M = 0 \quad \text{pour une polarisation } s \quad (1.56)$$

$$\Delta M = \pm 1 \quad \text{pour une polarisation } p \quad (1.57)$$

### III.A.2. FORCES D'OSCILLATEURS

Les forces d'oscillateurs des transitions DE des ions lanthanides incorporés dans une matrice, obéissent à la théorie de Judd [59] et Ofelt [60] qui permet de déduire les probabilités de transition entre les niveaux énergétiques. Cette théorie est basée sur les hypothèses que les niveaux Stark ont la même probabilité d'occupation (non Boltzmanienne) et que leur écart énergétique est négligeable ( $10^2 \text{ cm}^{-1}$ ) comparé à l'écart entre les électrons de la couche 4f et ceux provenant du mélange 4f 5d ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ).

La force d'oscillateur d'un ion lanthanide pour une transition DE d'un état  $\langle f^n(S, L)J |$  vers un niveau  $\langle f^n(S', L')J' |$  d'une couche  $4f^n$  est définie comme la somme des transitions  $P$  sur tous les états Stark  $M$  suivant la relation :

$$f_{DE} = \frac{8p^2 m_e c}{h I_m e^2} n \left( \frac{n^2 + 2}{3n} \right)^2 \sum_{MM'} \left| \langle f^n(S, L), J | P | f^n(S', L'), J' \rangle \right|^2 \quad (1.58)$$

Dans cette expression  $I_m$  est la longueur d'onde moyenne du pic d'absorption déterminée par les données expérimentales et  $n$  correspond à l'indice optique de la matrice. Après avoir effectué la somme sur les niveaux Stark, il apparaît le facteur  $1/(2J+1)$  et sur les polarisations  $p$  et  $s$ , apparition du facteur  $1/3$ , la force d'oscillateur d'une transition dipolaire électrique d'un ion lanthanide s'exprime donc par :

$$f_{DE} = \frac{8p^2 m_e c}{3h l_m (2J+1)} n \left( \frac{n^2+2}{3n} \right)^2 \sum_{l=2,4,6} \Omega_l \left| \langle f^n(S, L), J | U^{(l)} | f^n(S', L'), J' \rangle \right|^2 \quad (1.59)$$

Dans cette expression  $\Omega_l$  sont les paramètres phénoménologiques de Judd-Ofelt et  $U^{(l)}$  est le tenseur d'opérateur dipolaire du modèle de l'atome de Drude-Lorentz. Le terme de somme pour les paramètres de Judd-Ofelt sert à définir la force des transitions dipolaires avec, pour les transitions électriques, l'expression :

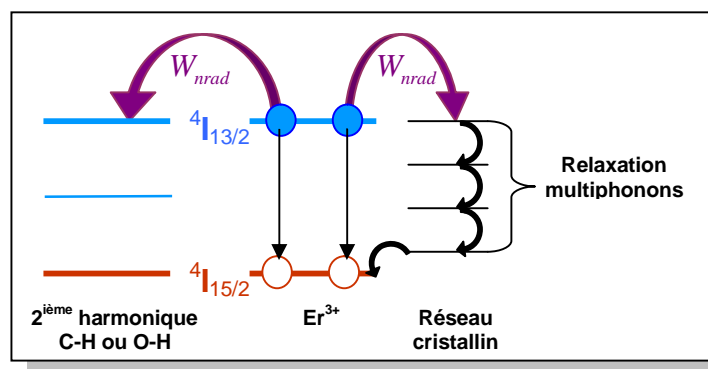
$$S_{ED}(J; J') = \sum_{l=2,4,6} \Omega_l \left| \langle f^n(S, L), J | U^{(l)} | f^n(S', L'), J' \rangle \right|^2 \quad (1.60)$$

On définit également une force de transition dipolaire magnétique  $S_{DM}$  basée sur le tenseur de dipôle magnétique. La force de transition totale correspond à la somme des forces des dipôles électriques et magnétiques et prend la forme :

$$f = f_{DE} + f_{DM} = \frac{8p^2 m_e c}{3h l_m (2J+1)} n \left( \left( \frac{n^2+2}{3n} \right)^2 S_{DE} + n^2 S_{DM} \right) \quad (1.61)$$

### III.A.3. TRANSITIONS NON RADIATIVES

L'énergie d'un électron excité peut se dissiper dans la matrice cristalline par le biais des phonons. Cela a pour conséquence d'augmenter l'amplitude de vibration des atomes de la matrice et de raccourcir le temps de vie observé  $t_{ob}$  du niveau excité. Cette relaxation peut se faire par le biais d'un ou de plusieurs phonons, on parle de relaxation multi-phonons si l'énergie de la recombinaison est supérieure à la valeur quantifiée des vibrations du cristal. Ce phénomène sera plus ou moins important en fonction de la nature du cristal hôte qui détermine la valeur et les modes des phonons.



*FigII.22 : Transitions non radiatives pour l'ion  $Er^{3+}$  avec une capture de l'énergie par les liaisons C-H ou O-H ou par les phonons du réseau cristallin.*

Outre les phonons, l'énergie de l'électron peut être absorbée par une liaison chimique de la matrice, ce qui est prépondérant dans les composés organiques; c'est pour cela que toutes les matrices ne sont pas adaptées aux ions Erbium. La diminution du temps de vie observée s'exprime par la somme

des probabilités de transitions radiative par émission spontanée  $W_{sp}$  et non radiative  $W_{nrad}$  :

$$\frac{1}{t_{ob}} = W_{sp} + W_{nrad} = \frac{1}{t_{sp}} + W_{nrad} \quad (1.62)$$

Le taux de transfert non radiatif par relaxation multiphonon s'exprime, selon la relation de Miyakawa–Dexter [61], en fonction de la pulsation du phonon  $w$  et de l'énergie de la transition  $\Delta E$  par la relation :

$$W_p \propto \exp(-a.\Delta E) \propto \exp\left(-B.\frac{\Delta E}{\hbar w}\right) \propto \exp(-B.N) \quad (1.63)$$

où  $a$  et  $B$  sont des constantes fonction du matériau hôte. Le rapport  $\Delta E/\hbar w$  représente le nombre de phonons  $N$  nécessaires à la transition. Moins ce nombre est important plus ce phénomène sera prépondérant.

### III.A.4. TRANSFERTS D'ÉNERGIE ENTRE IONS LANTHANIDES

C'est un processus dans lequel deux ions, un donneur (D) et un accepteur (A), échangent leur énergie du fait de leur proximité dans la matrice. La probabilité de ces événements dépend de la position des niveaux d'énergie des ions concernés avec recours ou non à la création de phonons. Il existe deux cas avec un transfert radiatif et un transfert non radiatif.

Ces phénomènes peuvent augmenter le rendement de fluorescence à 1550 nm de l'ion Erbium, mais peuvent également agir en sens inverse si ils sont mal dosés. Il existe donc un maximum de concentration dans la matrice pour lequel ce phénomène diminue fortement le rendement de fluorescence de l'ensemble du matériau, ce qu'on appelle la concentration d'extinction ou quenching en Anglais.

Ces effets dépendent de la distance entre les ions ( $R$ ). Lors d'un transfert d'énergie radiatif, un ion donneur émet un photon qui sera absorbé par un ion accepteur. Le taux de transfert radiatif,  $W_R$ , a pour expression :

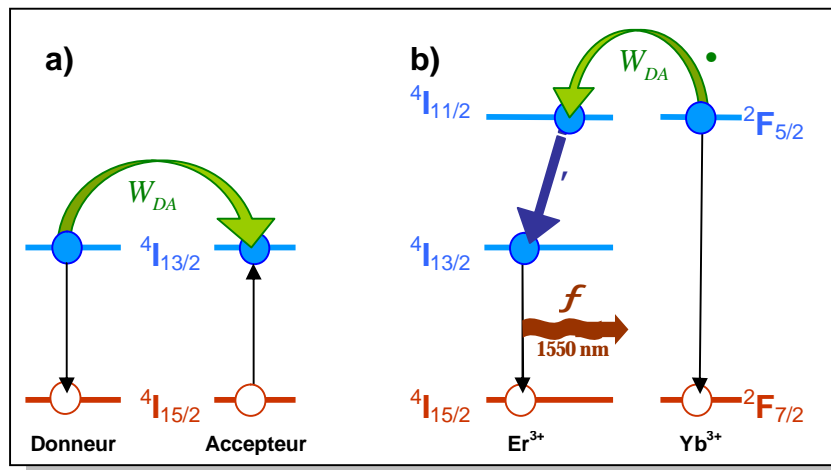
$$W_R = \frac{3c^4}{4pn_i^4 t_{sp}} \frac{1}{R^6} \int_0^\infty \frac{1}{w_D} g_D(w) S_A(w) dw \quad (1.64)$$

Les transferts d'énergie non radiatifs ont pour nature des interactions multipolaires électriques entre dipôle-dipôle ( $\propto 1/R^6$ ), dipôle-quadrupôle ( $\propto 1/R^8$ ) et quadrupôle-quadrupôle ( $\propto 1/R^{10}$ ). Il existe un taux de transfert donneur-accepteur  $W_{DA}$  que l'on définit par :

$$W_{DA}(R) = \frac{C}{t_0} \left(\frac{R_0}{R}\right)^n \quad (1.65)$$

où  $C$  est la constante de couplage,  $t_0$  est le temps de vie du donneur et  $R_0$  est la distance critique à partir de laquelle le taux de transfert d'énergie est égal au taux de désexcitation du donneur.

Dans le cas où les donneurs et les accepteurs sont identiques (fig.II.24.a) l'énergie d'un donneur est transmise à l'accepteur le plus proche, qui transmet à son tour son énergie à un autre accepteur dans l'état fondamental. On appelle cela une migration de l'excitation de proche en proche avec dans la majorité des cas la rencontre d'un défaut cristallin, et de la surface pour des nanoparticules, provoquant une désexcitation non radiative par phonons.



**FigII.23 :** (a) Transfert d'énergie non radiatif entre un donneur et un accepteur identiques (ici l'Erbium), ce phénomène peut se produire en chaîne pour donner naissance à une migration d'énergie de proche en proche. (b) L'ion donneur  $Yb^{3+}$  transfère son énergie à un ion  $Er^{3+}$  (•), l'électron redescend au niveau  $4I_{13/2}$  de manière radiative ou non selon le matériau hôte (,), pour ensuite se recombiner avec le trou en émettant un photon à 1550 nm.

On distingue trois cas de migration d'énergie avec des dynamiques bien différentes telle que le transfert direct (donneur - accepteur), la diffusion limitée (donneur - ... - donneur - accepteur) et la diffusion rapide (donneur - ... - donneur - piège).

On peut co-doper la matrice cristalline pour maximiser cet effet afin d'aider au remplissage d'un niveau de l'ion dopant pour favoriser l'émission à une longueur d'onde précise dans le cadre d'une application spécifique. Lorsque l'on désire maximiser la fluorescence et ainsi le gain à 1550 nm dans l'ion Erbium, on co-dope la matrice avec des ions d'Ytterbium eux aussi trivalents (Fig.II.24.b).

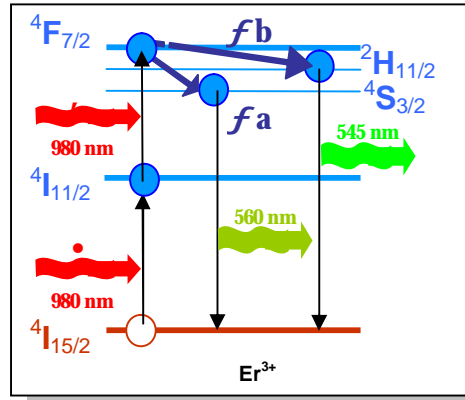
### III.A.5. MECANISMES D'UP-CONVERSION

Il existe différents mécanismes de conversion de la lumière dans les lanthanides, tous ont pour effet de créer des photons de plus courte longueur d'onde principalement dans le visible. Ce phénomène ouvre les portes à des applications dans l'affichage par exemple à des matériaux qui ont une fluorescence normale dans l'infrarouge, comme l'Erbium.

La conversion d'énergie peut se faire avec (Fig.II.25) ou sans recours au transfert d'énergie entre dopants (Fig.II.26 à Fig.II.28). Dans les deux cas, elle doit se produire pendant la durée de vie du niveau métastable excité. Ces différents mécanismes sont détaillés dans les paragraphes qui suivent.

III.A.5.a. **ABSORPTION À PARTIR D'UN ETAT EXCITE D'UN MEME ION**

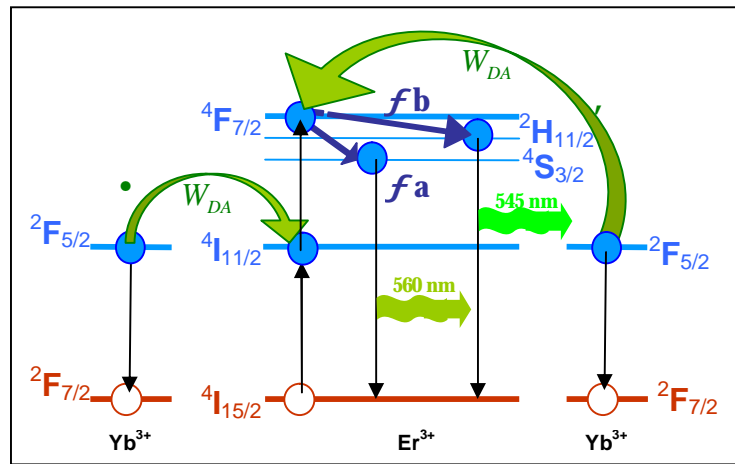
Ce phénomène est basé sur l'absorption d'un photon à partir d'un état excité comme décrit sur la figure II.25. Dans le cas de l'Erbium et sous pompage à 980 nm, les électrons excités sur le niveau  $4I_{11/2}$  absorbent de nouveau un photon pour atteindre le niveau  $4F_{7/2}$ . De là, il existe deux options avec une relaxation par phonons vers le niveau  $2H_{11/2}$  ou  $4S_{3/2}$ , et l'électron reviendra à son état fondamental  $4I_{15/2}$  avec une émission à 525 nm et/ou 560 nm respectivement.



FigII.24 : Mécanisme d'up-conversion par absorption de deux photons à 980 nm (• puis , ) suivit par une relaxation non radiative vers le niveau  $4S_{3/2}$  pour une émission à 560 nm (fa) et vers le niveau  $2H_{11/2}$  avec une émission à 545 nm (fb).

III.A.5.b. **ADDITION DE PHOTONS PAR TRANSFERT D'ENERGIE**

Ce mécanisme utilise le transfert d'énergie entre ions (Fig.II.26), pour qu'il soit efficace il est impératif que le taux de transfert soit supérieur au taux de recombinaison observé  $W_{DA} > 1/t_{ob}$ . Dans le cas de l'Erbium on utilise aussi des ions Ytterbium sous forte densité de photons excitateurs à 980 nm.



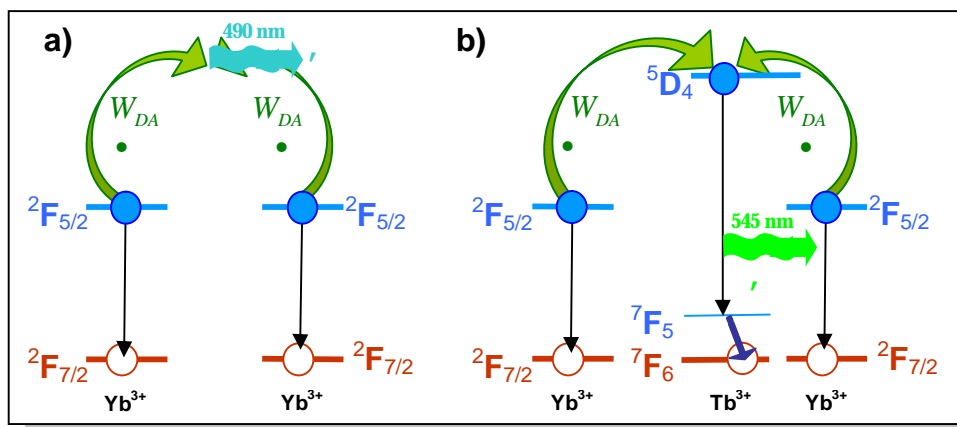
FigII.25 : Up-conversion par double transfert d'énergie en provenance d'ions Yb (• puis , ), l'électron va ensuite se relaxer sur le niveau  $4S_{3/2}$  (fa) ou  $2H_{11/2}$  (fb).

Il y a plusieurs cas possibles, car la première excitation de l'ion Erbium peut être provoquée par l'absorption directe d'un photon ou par transfert d'énergie provenant de la désexcitation d'un ion Yb proche. Les deux possibilités sont également envisageables pour la deuxième excitation du niveau  $^4I_{11/2}$  au niveau  $^4F_{7/2}$ .

Deux photons à 980 nm sont donc utilisés pour créer un photon de plus haute énergie mais il ne s'agit pas d'un doublement de fréquence de type génération de second harmonique, car le photon émis n'a pas une énergie double des photons incidents et le matériau est centrosymétrique ( $c^{(2)} = 0$ ).

### III.A.5.c. LUMINESCENCE ET SENSIBILISATION COOPERATIVE

Ces deux phénomènes sont à dissocier des autres car ils n'utilisent pas de niveaux intermédiaires de l'ion sensibilisé pour se produire. Ils sont provoqués par des transferts d'énergie simultanés entre deux donneurs (luminescence coopérative) ou vers un accepteur commun (sensibilisation coopérative). Cela est possible grâce à une combinaison linéaire des fonctions d'ondes.



*FigII.26 : (a) Processus de luminescence coopérative avec un transfert non radiatif simultané de 2 ions Yb pour émettre un photon d'énergie double. (b) sensibilisation coopérative simultanée d'un ion Tb par deux ions Yb.*

Dans le cas de la luminescence coopérative (Fig.II.27.a), deux ions Yb excités vont se coupler et se recombinaient simultanément pour émettre un photon d'énergie proche de la somme des énergies des deux photons incidents [62]. Cela est possible pour des concentrations élevées et parce qu'il n'y a pas pour l'ion  $Yb^{3+}$  de niveau correspondant à cette énergie [63].

Dans le cas de la sensibilisation coopérative (Fig.II.27.b), ce sont deux ions donneurs, comme le Yb, qui vont coupler leur transfert d'énergie vers un ion accepteur, le Terbium, simultanément et sans passer par un niveau intermédiaire.

### III.A.6. PRESENTATION DES PARTICULES A BASE D'ERBIUM

Des études précédentes [64] ont montré que l'utilisation de l'ion Erbium sous forme de complexe dans une matrice polymère était limitée en performance. Les phénomènes de quenching [65] restreignent la concentration

aux alentours de 1% en masse, et les liaisons organiques C-H et O-H provoquent des désexcitations non radiatives réduisant la durée de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  d'un facteur 2.

C'est en cela que réside l'intérêt de fabriquer des particules dopées Erbium (PER), isolant l'ion de la matrice organique. De plus, pour favoriser la fluorescence à 1550 nm et limiter le quenching en maximisant le gain, on peut avoir recours au co-dopage avec des ions de Cérium et d'Ytterbium favorisant le transfert des électrons vers le niveau  $^4I_{13/2}$ .

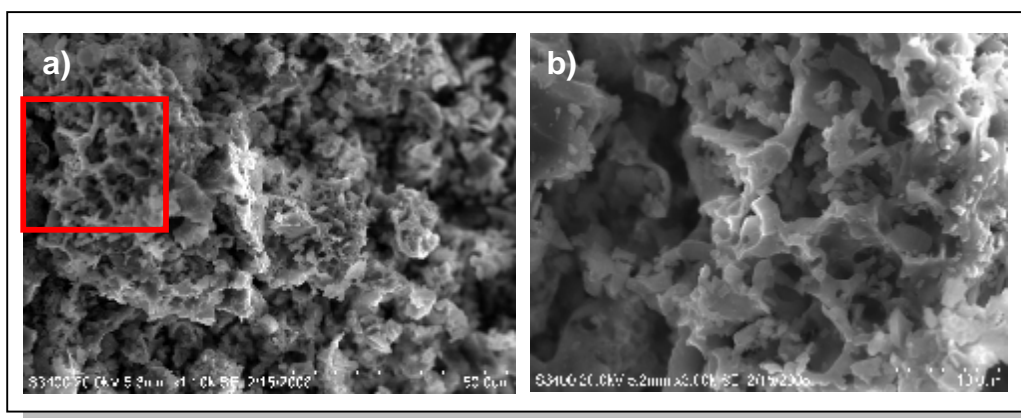
Il existe plusieurs familles de matrices cristallines que l'on peut doper à l'Erbium, et aux terres rares en général, et elles peuvent être fabriquées par divers procédés. Les plus courantes sont les oxydes  $Y_2O_3$  [66],  $MgSrAl_{10}O_{17}$  [67],  $CaAl_2O_4$  [68], les fluorés  $CaF_2$  [69],  $LaF_3$  [70],  $NaYF_4$  [71] et les ferrites  $Fe_5O_{12}$  [72] combinant des propriétés optiques et magnétiques.

Les techniques de fabrication sont diverses [73, 74] et progressent tous les jours dans le but de diminuer sans cesse leur taille et faciliter leur préparation [76].

### III.A.6.a. SYNTHÈSE ET DOPAGE DE PARTICULES CRISTALLINES.

Comme expliqué plus haut, il existe plusieurs techniques de préparation de PER. La technique décrite ici, dite de combustion est celle qui est pratiquée au laboratoire depuis l'arrivée de Vijay Singh en Décembre 2007 [68] dans le cas pratique de la réalisation de particules de  $CaAl_2O_4$  dopées à l'Erbium.

Les précurseurs utilisés pour la synthèse sont des nitrates de Calcium  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , d'Aluminium  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , l'urée  $NH_2CONH_2$  étant utilisée comme combustible. L'Erbium est introduit sous forme d'oxyde  $Er_2O_3$  pour former des particules de formule chimique finale  $Ca_{0.97}Er_{0.03}Al_2O_4$ . La chaleur dégagée par la réaction exothermique d'oxydoréduction des nitrates et de l'urée permet de déclencher la synthèse.



*FigII.27 : Images MEB des poudres de  $Ca_{0.97}Er_{0.03}Al_2O_4$  avec en (b) un grossissement correspondant à la zone entourée de rouge.*

Les matériaux de départ, après avoir été broyés et mélangés à de l'eau distillée, sont placés dans un four à  $500^\circ C$ . Après le dégagement de gaz et l'apparition de flammes, les particules se forment et sont sèches en quelques



minutes. Un second broyage des PEr est réalisé et le matériau est prêt à être caractérisé.

#### **IV PREMIERES CONCLUSIONS.**

Dans ce chapitre, nous avons décrit les phénomènes physiques mis en jeu dans l'amplification optique par le biais des mécanismes de transition entre niveaux énergétiques. Nous avons ensuite vu les théories permettant de décrire ces phénomènes pour les deux types de matériaux, les NC et les PEr, notamment en ce qui concerne la valeur énergétique et les propriétés de ces niveaux.

Les différents phénomènes dynamiques propres à chacun d'entre eux (état on et état off, MP pour les NC et up-conversion, transfert non radiatif pour les PEr) ont été décrits sur cette base.

Dans le chapitre suivant, nous aborderons la mise au point d'un polymère transparent, le PMMA, dopé aux NC pour la fabrication d'un composant.

Les PEr quant à elles sont encore trop agrégées pour permettre l'élaboration d'une matrice optique hôte de qualité en vue de la réalisation d'un composant. Au cours du chapitre qui suit, nous verrons donc l'influence des matrices cristallines et des co-dopants de l'erbium afin de déterminer la meilleure composition pour l'application visée.

## BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE II :

- [1] Zeno Toffano, Optoélectronique, composants photoniques et fibres optiques, collection Technosup, éditions ellipses.
- [2] Alain Petit, constantes des spectres atomiques, techniques de l'ingénieur, K 1 000.
- [3] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7ème édition, DUNOD 1996.
- [4] S. Carayon, Propriétés de fluorescence de nanocristaux de semi-conducteurs II-VI, thèse de doctorat (2005), Université de Grenoble I.
- [5] Richard D. Schaller and Victor I. Klimov, PRL 96, 097402 (2006).
- [6] Roch ESPIAU DE LAMAËSTRE, Synthèse assistée par faisceau d'ions d'agrégats dans les verres, thèse de doctorat (2005), Université de Paris XI.
- [7] Y. Wang and N. Herron, J. Phys. Chem. (1991) 95, 525-532.
- [8] Klaus Sattler, the energy gap of clusters nanoparticles, and quantum dots, Handbook of Thin Films Materials, edited by H.S. Nalwa Volume 5: Nanomaterials and Magnetic Thin Films Copyright © 2002 by Academic Press.
- [9] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57, 1046 (1990).
- [10] Frank TINJOUX, Mécanismes de formation des boîtes quantiques semi-conductrices, application aux nano structures II-VI et étude de leurs propriétés optiques, thèse de doctorat (2003), Université de Grenoble I.
- [11] A. Kigel, M. Brumer, A. Sashchiuk, L. Amirav, E. Lifshitz, Materials Science and Engineering C 25 (2005) 604-608.
- [12] Z. Hens, D. Vanmaekelbergh, E.S. Kooij, H. Wormeester, G. Allan, and C. Delerue, Phys. Rev. Lett. 92, 026808 (2004).
- [13] I. Kang and F.W. Wise J. Opt. Soc. Am. B 14 (1997) 1632.
- [14] Handbook of physic and chemistry 1986.
- [15] A. Sashchiuk, L. Langof, R. Chaim, E. Lifshitz, Journal of Crystal Growth 240 (2002) 431-438.
- [16] A. Sashchiuk, E. Lifshitz, R. Reisfeld, T. Saraidarov, Materials Science and Engineering C 19 (2002) 67-71.
- [17] R. D. Schaller, M. A. Petruska, and V. I. Klimov, J. Phys. Chem. B (2003) 107, 13765-13768.
- [18] Al. L. Efros and A. L. Efros, Sov. Phys. Semicond. 16, 772 (1982).
- [19] G. Bastard. Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures (Les Éditions de Physique, Paris, 1988).
- [20] Brus, L. E., J. Chem. Phys. 1984,80,4403.

- [21] Kayanuma, Y. Phys. Rev. B 1988, 38,9797.
- [22] Y. Wang and N. Herron, J. Chem. Phys. 95 (1991) 525.
- [23] Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, R. Kasowski, J Chem. Phys. 87 (1987) 7315.
- [24] A. D. Andreev, A. Lipovskii, PHYSICAL REVIEW B VOLUME 59, NUMBER 23.
- [25] G. E. Tudury, M. V. Marquezini, L. G. Ferreira, L. C. Barbosa, and C. L. Cesar, PHYSICAL REVIEW B VOLUME 62, NUMBER 11.
- [26] B.L. Wehrenberg, C. Wang, and P. Guyot-Sionnest, J. Phys.Chem. B 106, 10634 (2002).
- [27] G. Allan and C. Delerue. PHYSICAL REVIEW B 70, 245321 (2004)
- [28] A. Lipovskii, E. Kolobkova, V. Petrikov, I. Kang, A. Olkhovets, T. Krauss, M. Thomas, J. Silcox, F. Wise, Q. Shen, and S. Kycia, Appl. Phys. Lett. 71, 3406 (1997).
- [29] C.B. Murray, S. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T.A. Betley, and C.R. Kagan, IBM J. Res. Dev. 45, 47 (2001).
- [30] Y. Kayanuma and H. Momiji Phys. Rev. B 41 (1990) 10261.
- [31] C. Delerue, M. Lannoo, Nanostructures, Theory and Modelling, Springer édition, (2004).
- [32] L. Banyai, P. Gilliot, Y.Z. Hu, and S.W. Koch Phys. Rev. B 45 (1992) 14136
- [33] A. L. Efros and M. Rosen, Phys. Rev. Lett. 78, 1110 (1997)
- [34] S. Hameau, Y. Guldner, O. Verzelen, R. Ferreira, G. Bastard, J. Zeman, A. Lemaître, and J. M. Gérard. Phys. Rev. Lett., 83: 4152, 1999.
- [35] Richard D. Schaller, Jeffrey M. Pietryga, Serguei V. Goupalov, Melissa A. Petruska, Sergei A. Ivanov, and Victor I. Klimov PRL 95, 196401 (2005)
- [36] S. Xu, A. A. Mikhailovsky, J. A. Hollingsworth, and V. I. Klimov, Phys. Rev. B 65, 045319 (2002).
- [37] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale, and M. G. Bawendi. Science 287, 1011 (2000).
- [38] K. I. Kang et al., Phys. Rev. B 48, 15 449 (1993).
- [39] R. D. Schaller and V. I. Klimov, PRL 92 186601 (2004).
- [40] Richard D. Schaller, Milan Sykora, Jeffrey M. Pietryga, and Victor I. Klimov, NANOLETTERS (2006) Vol. 6, No. 3 424-429.
- [41] R.D. Schaller, V Agranovich and Victor I. Klimov, Nature physics, Vol 1, December 2005
- [42] J. S. Steckel et al., Adv. Mater. 15, 21 (2003)
- [43] D. Qi, Appl. Phys. Lett. 86, 093103 (2005)

- [44] F. Kulzer, S. Kummer, R. Matzke, C. Brauchle, and T. Basche. Single-molecule optical switching of terrylene in p-terphenyl. *Nature* 387, 688 (1997).
- [45] H. Htoon, M. J. O'Connell, P. J. Cox, S. K. Doorn, and V. I. Klimov. Low temperature emission spectra of individual single-walled carbon nanotubes : Multiplicity of subspecies within single-species nanotube ensembles. *Phys. Rev. Lett.* 93, 27401 (2004).
- [46] R. M. Dickson, A. B. Cubitt, R. Y. Tsien, and W. E. Moerner. On/off blinking and switching behaviour of single molecules of green fluorescent protein. *Nature* 388, 355 (1997).
- [47] D. A. V. Bout, W.-T. Yip, D. Hu, D.-K. Fu, T. M. Swager, and P. F. Barbara. Discrete intensity jumps and intramolecular electronic energy transfer in the spectroscopy of single conjugated polymer molecules. *Science* 277, 1074 (1997).
- [48] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, and L. E. Brus. Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals. *Nature* 383, 802 (1996).
- [49] T.D. Krauss and L.E. Brus. Charge, polarizability, and photoionization of single semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* 83, 4840–4843 (1999).
- [50] O. Cherniavskaya, L. Chen, and L. Brus. *J. Phys. Chem. B* 108, 4946–4961 (2004).
- [51] M. Dahan, *Nanocristaux semiconducteurs : des sources de lumière pour l'optique et la biologie. Habilitation à diriger des recherches* (2005).
- [52] A.I.Ekimov, A.I.L.Efros, A.A.Onushchenko; *Solid State Communications, Vol.56, No.11, pp.921-924, (1985).*
- [53] C.B. Murray, D.J. Norris, and M.G. Bawendi. *J. Am. Chem. Soc.* 115, 8706–8715 (1993).
- [54] M.A. Hines and P. Guyot-Sionnest. *S J. Phys. Chem.* 100, 468–471 (1996).
- [55] William W. Yu, Emmanuel Chang, Rebekah Drezek, Vicki L. Colvin, *Biochemical and Biophysical Research Communications* 348 (2006) 781–786.
- [56] K. Kang and K. Daneshvar, *Journal of Applied Physics* Volume 95, Number 9 (2004).
- [57] Brian M. Walsh, *Judd-Ofelt theory: principles and practices*, B. Di Bartolo and O. Forte (eds.), *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, 403-433 (2006), Springer.
- [58] P. Caro, *Structure électronique des éléments de transition : l'atome dans le cristal*, P. U. F., Paris, 1976.

- [59] B.R. Judd, H.M. Crosswhite, H. Crosswhite. *Phys. Rev.* 169 (1) (1968)130-138.
- [60] G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* 37 (3), 511-520 (1962).
- [61] Miyakawa T and Dexter D L 1970 *Phys. Rev. B* 1 2961.
- [62] E. Montoya, O. Espeso, L.E. Bausa, *Journal of Luminescence* 87-89 (2000) 1036-1038.
- [63] Schaudel Barbara, *Caractérisation par luminescence coopérative d'agrégats de terres rares dans des verres d'oxydes*, thèse de doctorat, Université de Paris 06, Paris (2000).
- [64] Anh Quoc LE QUANG, *Matériaux et guides d'ondes à base de polymère dopé erbium pour l'amplification optique à 1540 nm*, thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan (2006)
- [65] A. Polman, F.C.J.M. van Veggel, *J. Opt. Soc. Am. B* (2004), 21 (5), 871
- [66] Vijay Singh, Vineet Kumar Rai, Isabelle Ledoux, S. Watanabe, T. K. Gundu Rao, J.F.D. Chubaci, Laurent Badie, Fabienne Pelle, Svetlana Ivanova, *Journal of Physics D: Applied Physics*, soumis à publication.
- [67] Vijay Singh, T.K. Gundu Rao, Jun-Jie Zhu, *Journal of Luminescence* 128 (2008) 583-588
- [68] Vijay Singh, R. P. S. Chakradhar, I. Ledoux, Laurent Badie, Fabienne Pelle, Svetlana Ivanova, *Journal of luminescence*, soumis à publication.
- [69] S. Ivanova, F. Pellé, A. Tkachuk, M.-F. Joubert, Y. Guyot, V.P. Gapontzev, *Journal of Luminescence* 128 (2008) 914-917
- [70] Guobin Shan, Mark P. Andrews, Timothy Gonzalez, Hagop Djeghelian, *Materials Letters* 62 (2008) 4187-4190
- [71] H.C. Lu, G.S. Yi, S.Y. Zhao, D.P. Chen, L.H. Guo, J. Cheng, *J. Mater. Chem.* 14, 1336 (2004)
- [72] N.I. Tsidaeva, *Journal of Alloys and Compounds* 374 (2004) 160-164
- [73] Vijay Singh, T.K. Gundu Rao, Jun-Jie Zhu, *Journal of Luminescence* 126 (2007) 1-6.
- [74] JIA RuoKun, HE Dong-Liang, DAI Jie, YANG Wen-Sheng, BAI Yu-Bai, *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2007, 23(8) 1288-1290.
- [75] Yi Hu and Hung-Jiun Chen, *J Nanopart Res* 10 (2008) 401-407.
- [76] S. Bo1, J.Wang, H. Zhao, H. Ren, Q.Wang, G. Xu, X. Zhang, X. liu, Z. Zhen, *Appl. Phys. B* 91, 79-83 (2008).

## Chapitre III

### PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES MATÉRIAUX

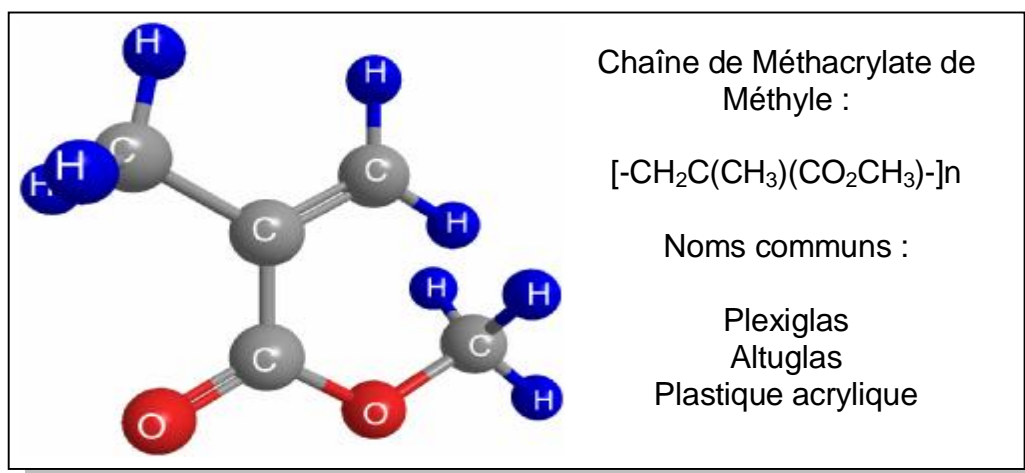
<b>I</b>	<b>ETUDE DES NC DE IV-VI.....</b>	<b>70</b>
I.A.	ELABORATION DU MATERIAU AMPLIFICATEUR.....	70
I.A.1.	<i>Choix de la matrice.</i> .....	70
I.A.2.	<i>Caractérisation du matériau.</i> .....	71
I.A.2.a.	Section efficace d'absorption. ....	71
I.A.2.a.1)	Principe de la mesure. ....	71
I.A.2.a.2)	NC en solution.....	72
I.A.2.a.3)	Remarques sur les NC de PbSe/PbS.....	75
I.A.2.a.4)	NC dans le PMMA .....	76
I.A.3.	<i>Indice de réfraction</i> .....	76
I.A.3.a.	Principe de la mesure.....	76
I.A.3.b.	Résultats.....	77
I.A.4.	<i>Fluorescence</i> .....	79
I.A.4.a.	En solution .....	79
I.A.4.b.	Dans le polymère.....	80
I.A.5.	<i>Stabilité dans le temps</i> .....	82
I.B.	ETAPES ULTERIEURES.....	83
<b>II</b>	<b>PROPRIETES OPTIQUES DES PARTICULES A BASES</b>	
	<b>D'ERBIUM. ....</b>	<b>83</b>
II.A.	DETERMINATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES PARTICULES.	
.....	.....	83
II.A.1.	<i>Description de la technique</i> .....	83
II.A.2.	<i>Mesures</i> .....	84
II.B.	FLUORESCENCE .....	86
II.B.1.	<i>Principe de la mesure</i> .....	86
II.B.2.	<i>Influence de la matrice sur le spectre de fluorescence</i> .....	87
II.B.3.	<i>Influence des codopants sur la fluorescence</i> .....	87
II.B.4.	<i>Temps de vie du premier niveau excité</i> .....	89
II.C.	UP-CONVERSION.....	90
II.C.1.	<i>Influence de la matrice sur le spectre d'up-conversion</i> .....	90
II.C.2.	<i>Influence des codopants sur l'up-conversion</i> .....	91
II.C.3.	<i>Temps de vie</i> .....	92
II.D.	PERSPECTIVES.....	92

## I ETUDE DES NC DE IV-VI.

### I.A. ELABORATION DU MATERIAU AMPLIFICATEUR.

#### I.A.1. CHOIX DE LA MATRICE.

Le sujet de ce travail est l'élaboration d'un composant optique pouvant amplifier les signaux utilisés pour les télécommunications et plus particulièrement dans la bande C (1525-1565 nm). Le laboratoire LPQM travaille sur des matériaux optiques à base de polymère et principalement de PMMA, dont on peut voir les caractéristiques sur la figure III.1.



*Fig.III.1 : Monomère et formule chimique du Méthacrylate de Méthyle*

Les meilleurs solvants pour les NC sont le toluène ou le cyclohexane car ils sont compatibles avec les ligands utilisés pour passiver leur surface. Le PMMA est soluble dans le toluène mais ce solvant a une tension de vapeur trop élevée, ayant pour effet de solidifier trop rapidement la couche déposée, ce qui altère grandement sa qualité. De plus, l'épaisseur en surface n'est pas homogène ce qui est critique pour la réalisation du composant, comme nous le verrons dans le chapitre traitant de sa réalisation.

Il faut donc trouver un solvant de base pour le polymère, compatible avec le toluène ou le cyclohexane, et qui soit bien adapté au dépôt par centrifugation pour la réalisation de composants. Nous utiliserons une résine commerciale de chez Microchem constituée d'un PMMA, d'une masse moléculaire 495 000 g/mol, dissous dans l'anisole à hauteur de 11% en masse (A11-495K) [1]. L'anisole, miscible avec le toluène, est avant tout très bien adapté au dépôt par tournette, ce mélange est d'ailleurs principalement utilisé pour la préparation de couches photosensibles destinées à l'insolation (e-beam, Deep-UV et rayons X) dans la nano structuration des matériaux. Le toluène, l'anisole et le PMMA sont parfaitement compatibles, c'est pour cela que l'on utilisera le toluène pour dissoudre les NC.

Compte tenu du fort apport en solvant dans le mélange (toluène pour dissoudre les NC et anisole pour le PMMA), la masse moléculaire du PMMA doit être grande pour garder une certaine viscosité permettant un dépôt de couche de taille micrométrique sur des wafers de silicium couverts de silice.

Ce chapitre décrit les différentes étapes de mise au point et de caractérisation de cette résine dopée aux NC pour obtenir un mélange homogène et d'une bonne qualité de propagation optique qui est un facteur essentiel à la réalisation d'un composant optique guidant.

### I.A.2. CARACTERISATION DU MATERIAU.

#### I.A.2.a. SECTION EFFICACE D'ABSORPTION.

##### I.A.2.a.i) PRINCIPE DE LA MESURE.

Pour réaliser le spectre d'absorption des NC, on utilise un spectrophotomètre à double faisceau (Perkin Elmer Lambda 900 [2]) avec une plage de mesure comprise entre 175 et 3300 nm provenant de lampes halogènes au deutérium et tungstène. Après passage dans un monochromateur le faisceau est séparé en deux bras d'égal intensité, l'un pour un échantillon de référence ( $I_0$ ) et l'autre pour le milieu contenant les NC ( $I$ ).

Les cellules utilisées pour la mesure sont en verre optique ou en silice d'un trajet de 1 cm; on mesure directement l'absorbance (ou densité optique)  $A$  qui a pour expression :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2.1)$$

Pour déterminer la section efficace d'absorption, on utilise la loi de Beer-Lambert [3] :

$$A = e C L = s_a n_{NC} L \quad (2.2)$$

où  $e$  est le coefficient d'extinction en [ $L.m^{-1}.mol^{-1}$ ],  $C$  est la concentration de NC en [ $mol.L^{-1}$ ] et  $L$  est le chemin optique en [m]. Dans le troisième membre,  $s_a$  correspond à la section efficace d'absorption en [ $m^2$ ],  $n_{NC}$  est la densité de NC dans la solution en [ $m^{-3}$ ].

Pour définir la densité de NC par rapport à la concentration massique, on utilise la relation :

$$n_{NC} = \frac{N_{NC}}{V_{mat} + V_{NC}} = \frac{V_{NC}}{v_{NC}} \frac{1}{(V_{mat} + V_{NC})} = \frac{V_{NC}}{v_{NC} V_{mat}} \frac{1}{\left(1 + \frac{V_{NC}}{V_{mat}}\right)} \quad (2.3)$$

Dans cette expression  $N_{NC}$  correspond au nombre de NC dans la solution,  $V_{NC}$  est le volume occupé par les NC dans la solution et  $v_{NC}$  correspond au volume unitaire d'un NC.  $V_{mat}$  est le volume de matrice dans lequel sont incorporés les NC. Cette matrice peut être le toluène, la résine ou le PMMA une fois tous les solvants évaporés. Par un développement limité au premier ordre,  $(1+e)^n$  ;  $(1+ne)$  pour  $e = 1$  où  $e = V_{NC}/V_{mat}$ , on trouve :

$$n_{NC} = \frac{V_{NC}}{v_{NC} V_{mat}} \left(1 - \frac{V_{NC}}{V_{mat}}\right) \quad (2.4)$$



Ensuite, il faut convertir les volumes de NC et de matrice en masse, celle-ci étant la grandeur physique accessible à l'expérience :

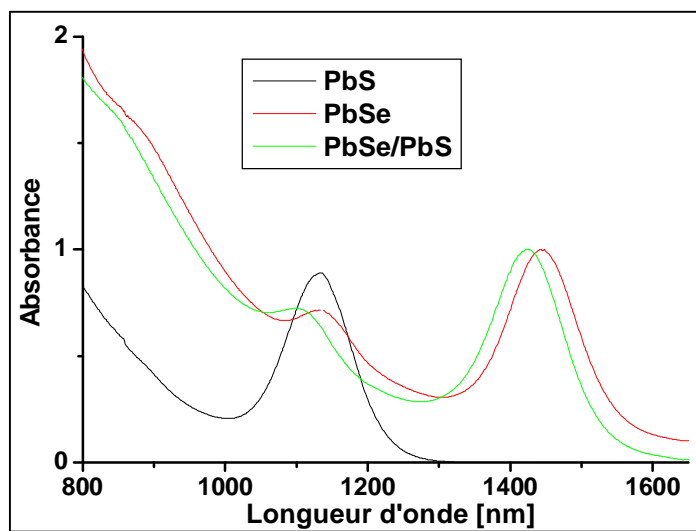
$$n_{NC} = \frac{1}{v_{NC}} \frac{m_{NC}}{r_{NC}} \frac{r_{mat}}{m_{mat}} \left( 1 - \frac{m_{NC}}{r_{NC}} \frac{r_{mat}}{m_{mat}} \right) = \frac{1}{v_{NC}} \frac{r_{mat}}{r_{NC}} C_m \left( 1 - \frac{r_{mat}}{r_{NC}} C_m \right) \quad (2.5)$$

Connaissant la concentration massique, on peut alors déduire la section efficace d'absorption directement des spectres mesurés :

$$S_a = \frac{A}{n_{NC} L} \quad (2.6)$$

### I.A.2.a.ii) NC EN SOLUTION

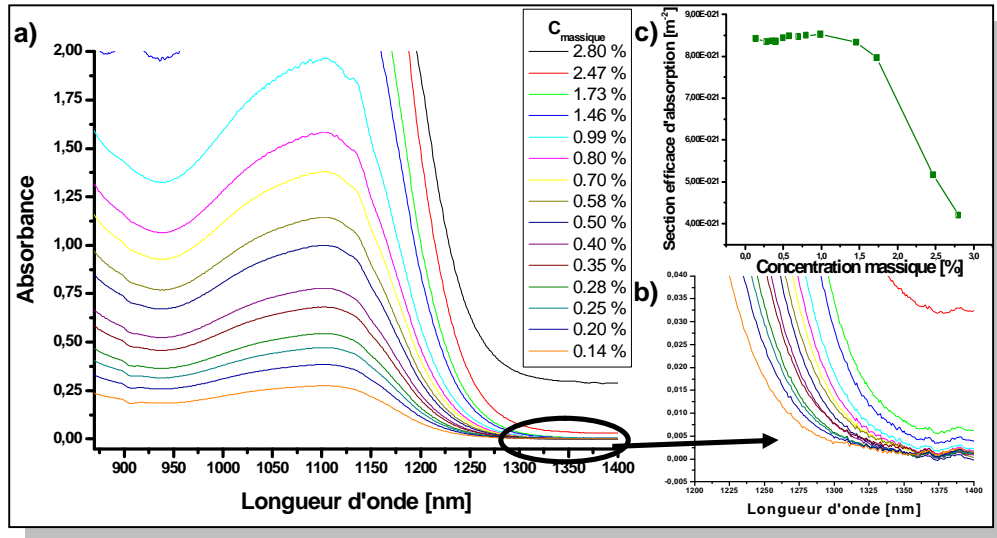
La figure III.3 montre les spectres d'absorption normalisés des NC utilisés dans ce travail :



*FigIII.3 : Spectres d'absorption des NC dans le toluène, les courbes sont normalisées au premier exciton (1135 nm, 1443 nm et 1426 nm pour le PbS, PbSe et PbSe encapsulé PbS respectivement).*

Comme il est dit plus haut, le meilleur solvant pour les NC est le toluène car il permet d'obtenir une suspension colloïdale stable des NC, grâce à l'enrobage entier de la surface du ligand par le solvant. L'avantage de la suspension colloïdale, ou matière molle [4], réside dans l'homogénéité de la concentration, ce qui permet de bonnes conditions d'enregistrement des spectres d'absorption.

On peut remarquer, sur les spectres des NC de PbSe et de PbSe encapsulés de PbS (nommé PbSe/PbS pour la suite) de la figure III.3, la présence du second pic excitonique dû à l'anisotropie de la bande de valence typique du PbSe (c'est le cas aussi pour le PbTe). Ce pic est toujours présent lorsque l'on recouvre le cœur de PbSe d'une coquille de PbS, ce qui prouve que le trou reste principalement dans le cœur.



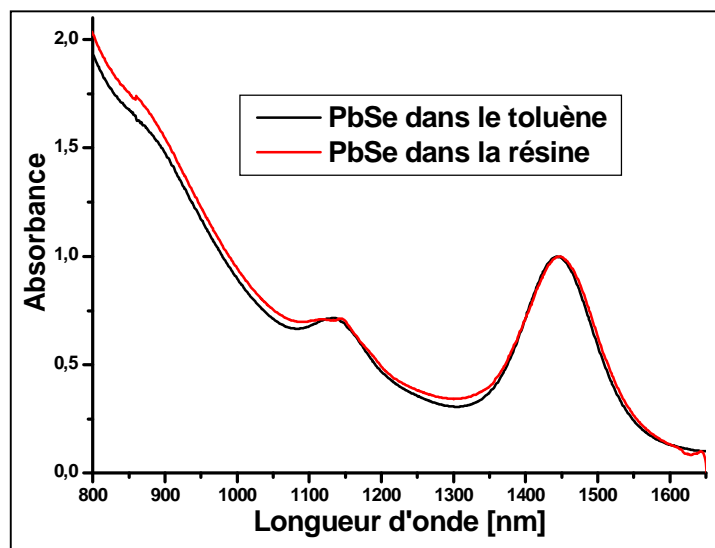
**FigIII.4 :** (a) Variation du maximum d'absorbance en fonction de la concentration de NC de PbS dans le toluène.(b) On peut voir dans le zoom la fin de la diffusion par des agrégats pour des concentrations inférieures à 0.99%, en (c) calcul de sections efficaces d'absorption mettant en avant la fin de cette diffusion.

On trouve une valeur de  $S_{a,tol}^{PbS} = 8,48.10^{-21} \text{ m}^2$  à 1103 nm,  $S_{a,tol}^{PbSe} = 10,06.10^{-21} \text{ m}^2$  à 1445 nm et  $S_{a,tol}^{PbSe/PbS} = 10,96.10^{-21} \text{ m}^2$  à 1423 nm, correspondant au premier exciton. Ces valeurs sont proches car tous les matériaux sont dans le même régime de confinement. Le gain en absorption avec la coquille de PbS n'est pas très important malgré un coeur de PbSe plus petit, donc avec un plus grand confinement. Comme il est dit dans le chapitre I, le rôle de cette coquille est principalement d'assurer une meilleure stabilité physicochimique, le coeur en PbSe étant protégé par la couche de PbS fonctionnalisée par ses ligands.

On peut voir sur les courbes d'absorption des NC de PbS en fonction de leur concentration (Fig.III.4.a), que la présence d'agrégats diffusants ne joue pas sur la valeur énergétique du maximum d'absorption. On peut en conclure que les NC même agglomérés (car il y a présence de diffusion), n'interagissent pas entre eux et que la couche de ligand reste complète, jouant donc son rôle isolant envers la matrice extérieure et vis à vis des NC voisins.

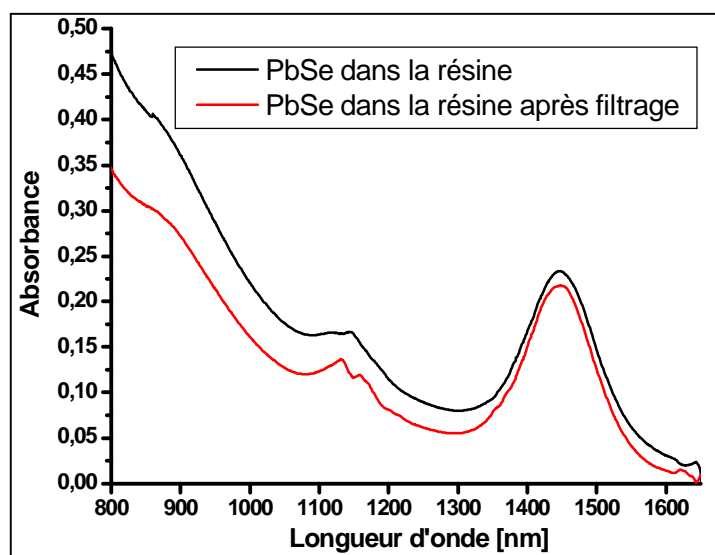
Lorsque l'on regarde la valeur mesurée à des longueurs d'ondes où les NC n'absorbent plus ( $> 1350 \text{ nm}$ ), on mesure une absorption résiduelle due à la présence d'agrégats diffusants pour des concentrations supérieures à 0.99% en masse (Fig.III.4.b). Le calcul de la section efficace d'absorption confirme la présence d'objets diffusants dans le matériau, du fait de sa valeur dépendante de la concentration pour celles supérieures 0.99% (Fig.III.4.c).

Le mélange de toluène et de NC est introduit dans la résine et le tout est agité pendant une heure pour s'assurer d'une parfaite homogénéité du mélange. On peut voir sur la figure III.5 deux spectres d'absorption normalisés pour les mêmes NC dans le toluène et la résine.



*FigIII.5 : Spectres d'absorption normalisés au premier exciton.*

On ne remarque pas de décalage pour le maximum d'absorption ni d'élargissement notable à mi-hauteur. La normalisation du spectre permet également de constater qu'il n'y a pas de diminution ni de décalage des forces d'oscillateur pour les pics de plus haute énergie par rapport au premier pic. Les NC sont toujours bien dilués une fois incorporés dans la résine puisque la solution reste non diffusante. Le changement de matrice ne semble pas influencer sur les NC, indiquant a priori qu'il n'y a pas de changement de valeur des barrières énergétiques, donc que les NC sont toujours passivés en surface par le ligand [5].



*FigIII.6 : Spectre d'absorption des NC dans la résine avant (noir) et après (rouge) filtrage pour le dépôt en couche mince*

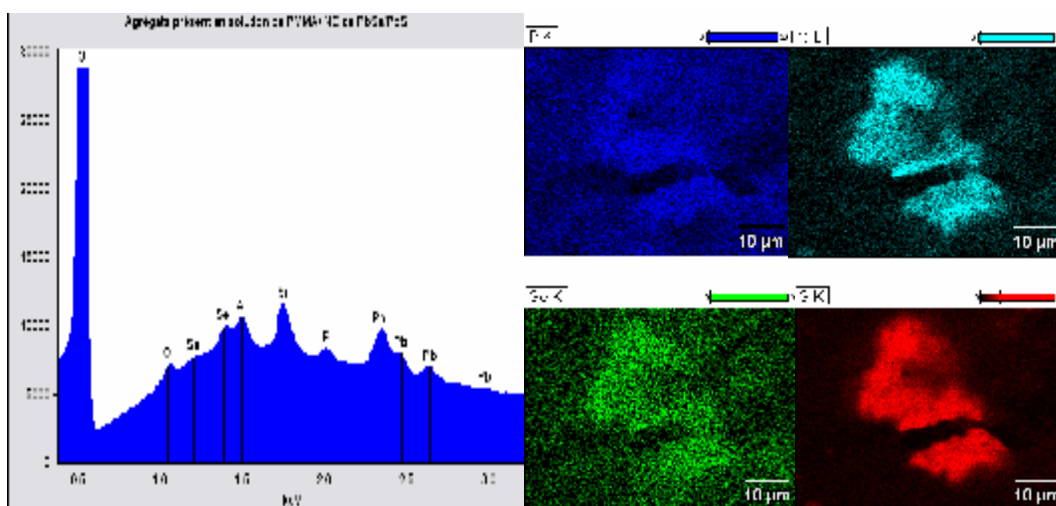
Afin de réaliser un matériau de bonne qualité optique, la résine est filtrée avant le dépôt en couche mince à l'aide d'un filtre en PTFE (Téflon®) hydrophobe de 0,45  $\mu\text{m}$ . Pour estimer les pertes en concentration après filtrage, on réalise le spectre d'absorption avant et après l'opération, puis par

l'intermédiaire de la loi de Beer-Lambert (2.2), on peut déterminer la concentration finale en NC dans la résine au moment du dépôt (Fig.III.6).

En se basant sur la section efficace calculée précédemment, on peut estimer la perte en densité NC qui est de l'ordre de  $1.10^{20} \text{ m}^{-3}$ . Cette perte, de l'ordre de 7 %, peut être due à la présence d'agrégats (de NC ou de PMMA) avant le filtrage mais aussi à des interactions des NC avec le PTFE car ils possèdent une surface spécifique importante (beaucoup d'atomes en surface pour une masse faible). Le téflon cependant est une substance suffisamment inerte pour que ce phénomène reste à priori négligeable, excepté pour les premières gouttes issues du filtre qui sont plus claires (moins de NC) que le reste de la résine filtrée.

### I.A.2.a.iii) REMARQUES SUR LES NC DE PbSe/PbS

Lors de la préparation et de la caractérisation de la résine dopée au NC composé de PbSe/PbS, on observe la présence en surface d'agrégats de nature organique. Ce phénomène n'est pas présent lorsque l'on introduit les NC de PbSe dans la résine. Ces agrégats ont été examinés par EDX (Energie Dispersive X-rays), dont le principe sera détaillé plus tard, afin d'en déterminer leur composition chimique, et les résultats sont présentés en figure III.7 :



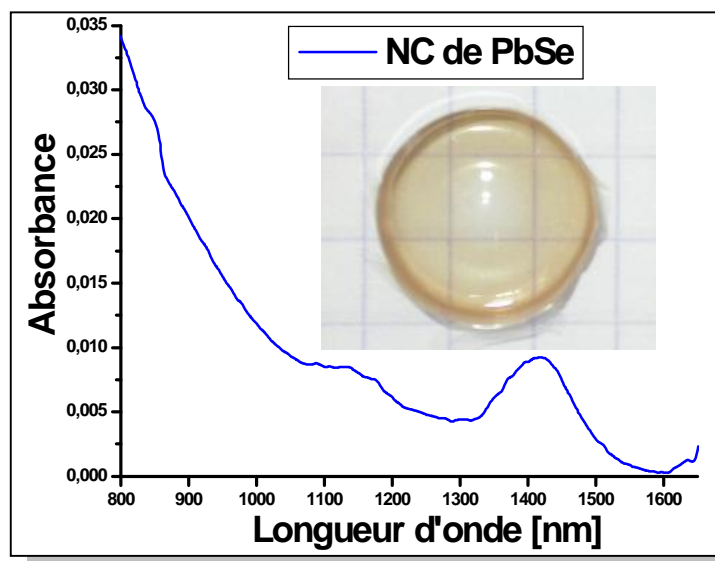
*Fig.III.7 : Spectre EDX et cartographie des agrégats formés en surface lors de la préparation des NC de PbSe/PbS.*

Sur la mesure, on peut remarquer la présence uniforme de phosphore qui est un des composants du ligand organique TBP utilisé ( $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$ ) et qui n'est présent dans aucun autre constituant de la résine. On repère également les éléments chimiques des NC, mais la résolution de la méthode d'EDX ne permet pas de déterminer s'il s'agit de NC complets agrégés ou de matériaux précurseurs ( $\text{Pb}[\text{OOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9]_2$ , TBP/TBP(Se) et TBP/TBP(S)) n'ayant pas réagi lors de la fabrication.

Il est également nécessaire, d'augmenter le volume de toluène pour obtenir une solution non diffusante.

### I.A.2.a.iv) NC DANS LE PMMA

Une fois le dépôt effectué et la couche séchée, les NC et leurs ligands seront entourés uniquement de PMMA. Il est important de contrôler la qualité optique du polymère dopé, pour s'assurer qu'il n'y a pas de formation d'agrégats une fois tous les solvants évaporés. De plus, il est également important de savoir si le ligand entoure toujours les NC et si les positions des pics excitoniques n'ont pas varié (Fig.III.8). Pour ce faire on évapore la résine dopée dans une fiole en verre afin d'obtenir une épaisseur de matériau conséquente. On casse ensuite la fiole pour récupérer l'échantillon solidifié pour en mesurer l'absorption (photographie sur la Fig.III.8).



*Fig.III.8 : Spectre d'absorption des NC de PbSe dans le PMMA après évaporation de tous les solvants.*

Le tableau III.1 récapitule les différentes valeurs de sections efficaces d'absorption pour chaque type de NC utilisé et pour chaque matrice.

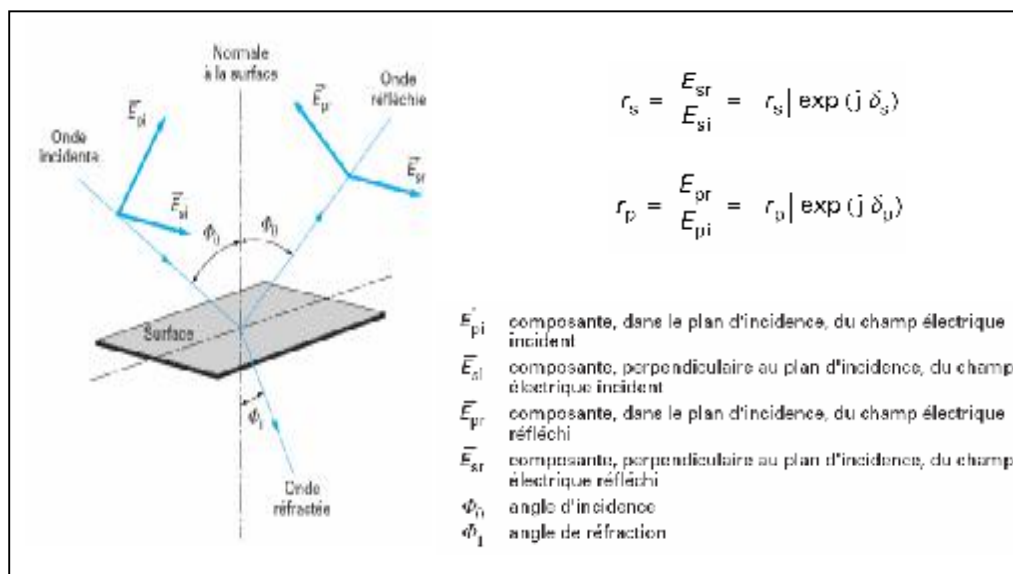
Matrice	Section efficace d'absorption [ $m^2$ ]		
	PbSe	PbSe/PbS	PbS
Toluène	$10,06 \cdot 10^{-21}$	$10,96 \cdot 10^{-21}$	$8,48 \cdot 10^{-21}$
Résine	$6,87 \cdot 10^{-21}$	$6,89 \cdot 10^{-21}$	$2,21 \cdot 10^{-21}$

*Tab.III.1 : Récapitulatif des sections efficaces d'absorption des NC en fonction de la matrice environnante.*

### I.A.3. INDICE DE REFRACTION

#### I.A.3.a. PRINCIPE DE LA MESURE

La technique utilisée est l'ellipsométrie spectroscopique, basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation après réflexion d'une lumière incidente blanche provenant d'une source au Xénon [6]. Cette source est polarisée rectilignement et après passage dans une couche mince du matériau à mesurer et réflexion sur le substrat, on peut déterminer l'indice complexe et l'épaisseur de la couche.



**FigIII.9: Principe de mesure en ellipsométrie spectroscopique. Les coefficients de réflexion sont définis comme le rapport du champ électrique réfléchi sur le champ électrique incident d'après [7].**

L'appareil est constitué d'un goniomètre relié à un monochromateur. Les réflexions aux interfaces air/couche et couche/substrat de ce faisceau sous une incidence déterminée  $\Phi_0$  ( $75^\circ$  dans notre cas), vont introduire un changement d'état de polarisation que l'on caractérise par le rapport  $\rho$  des coefficients de réflexion suivant les polarisations p (TM) et s (TE) comme indiqué sur la figure III.9, et ayant pour expression :

$$r = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{j(dr_p - dr_s)} = \tan(\Psi) e^{j\Delta} \quad (2.7)$$

où  $(dr_p - dr_s)$  est la différence de phase introduite par la réflexion entre les deux ondes. Après réflexion sur l'échantillon, l'extrémité du vecteur champ électrique parcourt une ellipse alors que la polarisation était rectiligne avant la réflexion. On caractérise cette ellipse par deux paramètres :

- L'ellipticité,  $\tan(\Psi)$ , qui est le module du rapport des coefficients de réflexion se traduisant sur l'ellipse par le rapport du petit et du grand axe de celle-ci.
- L'angle de rotation  $\Delta$  entre le grand axe p de polarisation initial et l'axe propre de l'ellipse.

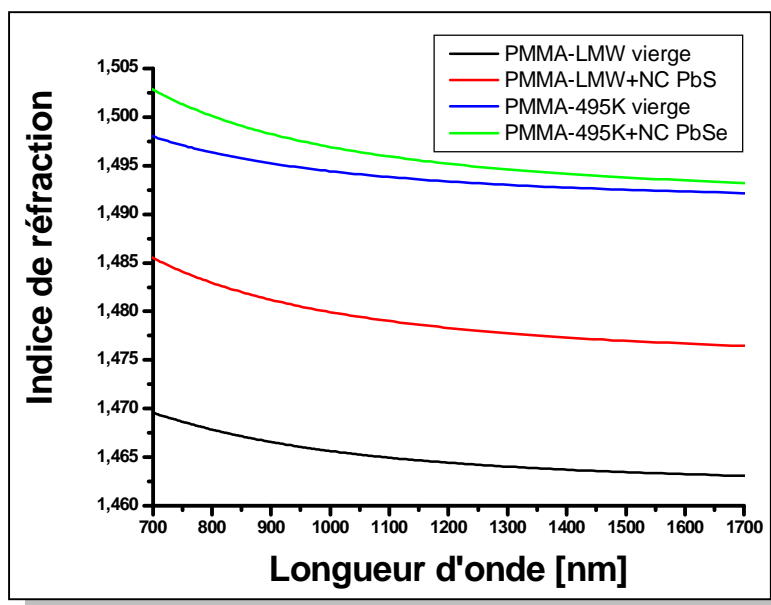
$\Psi$  et  $\Delta$  sont deux angles que l'on peut mesurer de façon indépendante, il s'agit donc d'une mesure absolue qui ne nécessite aucune référence. L'avantage principal de cette méthode est la détermination de la partie réelle et de la partie imaginaire de l'indice des matériaux,  $n(\lambda)$  et  $k(\lambda)$ , en fonction de la longueur d'onde.

### I.A.3.b. RESULTATS

En considérant le trajet optique et l'intensité d'absorption sur celui-ci on peut considérer la partie imaginaire comme négligeable. Des mesures ont

été faites dans deux types de PMMA, l'un avec une basse masse moléculaire (LMW) et l'autre avec une grande masse moléculaire (495K) qui sera utilisé pour la fabrication d'un composant. Le PMMA LMW permet de déposer des fines couches par spin-coating ( $\approx 100$  nm) pour d'autres applications.

Pour effectuer la mesure, on dépose à la tournette la résine dopée aux NC sur un substrat de silicium dont on a mesuré l'indice précédemment sur le même appareil. L'épaisseur des couches est de  $1.15 \mu\text{m}$  pour le 495K (150 nm pour le LMW) et un dépôt de PMMA vierge est également mesuré pour la comparaison.



*FigIII.10 : Indice de réfraction de couches de PMMA dopé aux NC et du PMMA vierge en fonction de la longueur d'onde*

La figure III.10 montre les courbes d'indice réel du PMMA vierge et dopé au NC avec une concentration de 2% en masse. Ces résultats ont été ajustés selon la loi de Cauchy dont les paramètres sont donnés dans le tableau III.1 :

<i>Loi de Cauchy : <math>n_i = A + \frac{B}{\lambda^2}</math></i>			
<i>Matériau</i>	<i>Paramètre A</i>	<i>Paramètre B</i>	<i>Indice de confiance</i>
<i>PMMA-LMW Vierge</i>	1,4576	$2,86 \cdot 10^{-3}$	0,9949
<i>PMMA-LMW +NC PbS</i>	1,4746	$5,35 \cdot 10^{-3}$	0.9824
<i>PMMA-495K Vierge</i>	1,4507	$3,427 \cdot 10^{-3}$	[1]
<i>PMMA-495K +NC PbSe</i>	1,4986	$1,9638 \cdot 10^{-3}$	0.9964

*Tab.III.2 : Valeur des coefficients de Cauchy obtenus par ajustement des mesures d'ellipsométrie spectroscopique (à l'exception du PMMA-495K qui est une donnée du fabricant).*

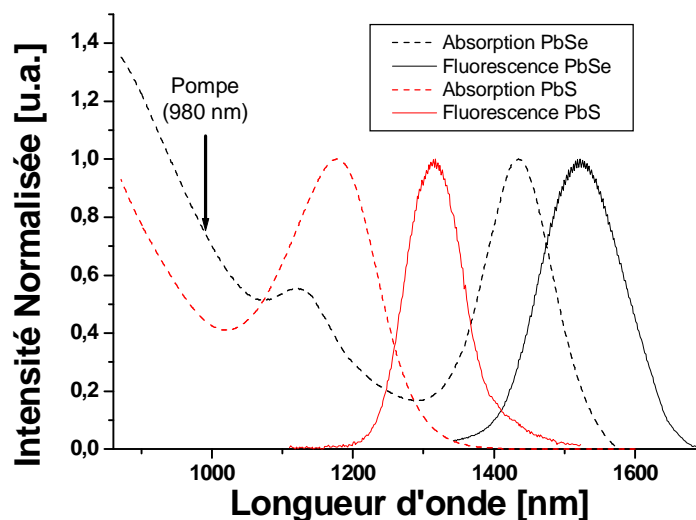
#### I.A.4. FLUORESCENCE

C'est là où réside le grand intérêt des NC, puisque la variation de taille va induire un changement de valeur de la longueur d'onde des pics d'absorption et de fluorescence, ce qui permet de couvrir plusieurs domaines d'application avec un même matériau et un même savoir-faire. On observe un décalage vers les basses énergies entre les maxima d'absorption et de fluorescence, comme indiqué sur la figure III.11. Ce décalage est attribué au couplage excitonique présent dans les SC massifs et présenté au début du premier chapitre.

##### I.A.4.a. EN SOLUTION

Les spectres de fluorescence des solutions liquides (toluène et résine) sont directement mesurés dans la cellule de spectrophotométrie et le signal est collecté perpendiculairement au faisceau d'excitation. Les NC sont excités par une diode laser monomode à 974 nm dont le faisceau en sortie de fibre est collimaté par un objectif de microscope x40. Le signal est capté par une fibre de collection de grand diamètre ( $\varnothing = 600 \mu\text{m}$ ) et dirigé vers un monochromateur Jobin-Yvon TRIAX 180 [7] équipé d'un réseau de 150 traits/mm et d'un détecteur CCD InGaAs simple canal refroidi par module Peltier.





*Fig.III.11: Spectres d'absorption et de fluorescence des NC dans le toluène*

On mesure un plus grand décalage entre la fluorescence et l'absorption avec les PbS (140 nm) qu'avec les PbSe (87nm) et également une largeur à mi-hauteur plus faible (92 nm et 149 nm pour les PbS et PbSe respectivement). Ce fait ne peut s'expliquer par la différence de régime de confinement (0.125 pour PbS et 0.06 pour le PbSe) qui aurait plutôt tendance à agir à l'inverse avec une augmentation du décalage avec le confinement. La largeur à mi-hauteur en absorption des PbS montre que la distribution en taille est même plus large que pour les PbSe alors que l'on constate l'inverse en fluorescence.

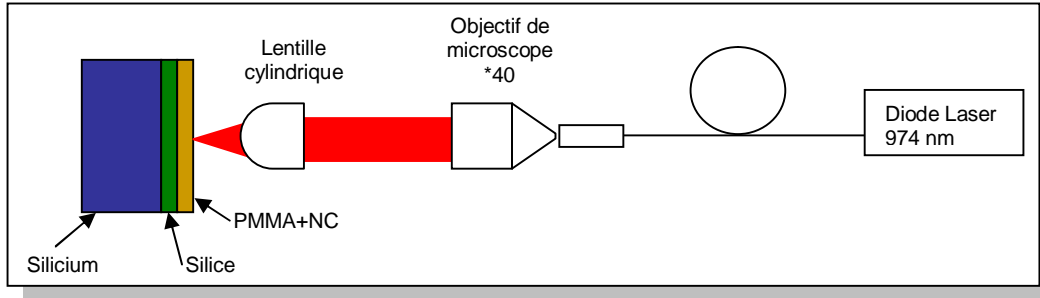
Cela est certainement dû à la position de la longueur d'onde de pompe. Pour les PbS utilisés, l'absorption à 980 nm correspond au recouvrement du premier exciton des plus petits NC dans la distribution de taille, et du deuxième exciton pour les plus grands NC. On se trouve dans un "creux" d'absorption où l'excitation est sélective et seuls les plus grands NC absorbent par le biais du deuxième niveau excitonique. On ne collectera que leur fluorescence, qui est la moins énergétique de la distribution.

L'énergie de la pompe ne joue pas directement sur la fluorescence du NC séparément mais sur l'ensemble car, quelle que soit la longueur d'onde, si le NC l'absorbe les relaxations internes et autres phénomènes Auger (cf Chap. I) mèneront à une recombinaison radiative du premier niveau excitonique. Cela démontre l'importance de la longueur d'onde de pompe qui, si elle n'est pas appropriée (située au niveau d'un creux par exemple) n'excitera pas les NC dans leur intégralité et influera considérablement sur le rendement de fluorescence de l'ensemble des NC et aussi du matériau final [3].

#### I.A.4.b. DANS LE POLYMERE

Pour collecter la fluorescence dans le PMMA solide et dans le but de créer une couche guidante [9], on dépose la résine par la tournette sur un substrat de silicium recouvert d'une couche de silice de 7  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Cela permet de disposer d'une couche de confinement optique d'indice inférieur ( $n= 1.44$ ) au PMMA contenant les NC ( $n=1.49$ ). Pour mettre en évidence le caractère amplificateur du matériau, on réalise un montage de pompage

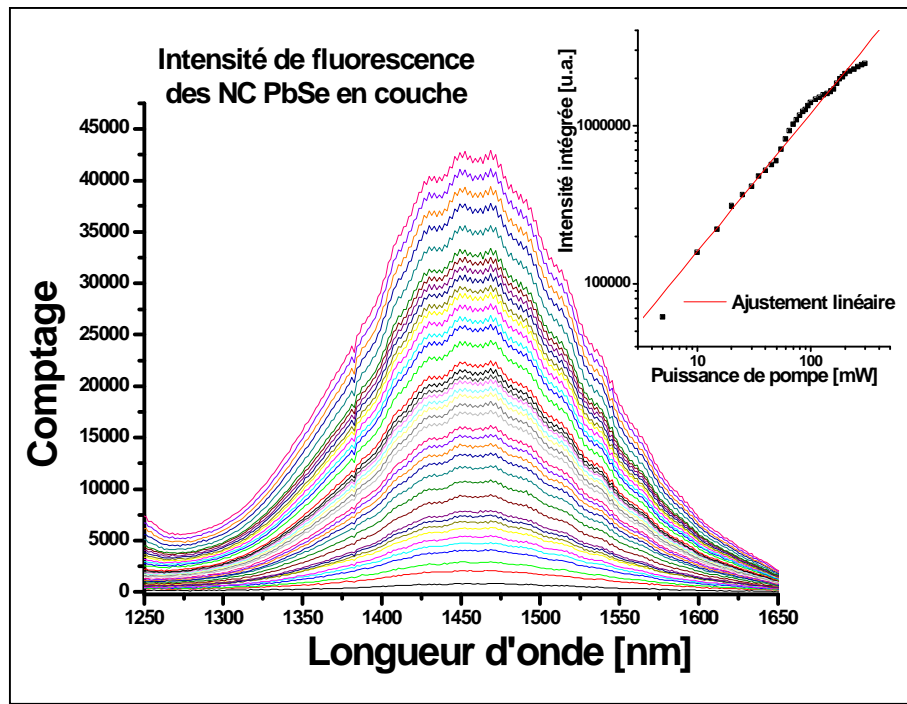
optique permettant de concentrer les photons sur une longueur donnée pour étudier le signal d'émission spontanée amplifiée (Amplified Spontaneous Emission en anglais ou guidage par le gain).



*Fig.III. 12: Schéma du montage pour l'ASE.*

Dans ce montage optique, les NC excités sont concentrés dans une zone unidimensionnelle définie par l'onde de pompe focalisée par une lentille cylindrique. La couche de polymère doit être guidante, ce qui implique que son épaisseur doit être supérieure à l'épaisseur de coupure pour la longueur d'onde considérée et de préférence monomode pour plus d'efficacité dans l'amplification de l'émission grâce à un facteur de confinement plus important (Fig.III.12).

Une fois l'inversion de population réalisée dans la zone de pompage, les photons émis par fluorescence vont stimuler les électrons excités dans les NC adjacents. Du gain optique va se développer dans cette zone (d'où le nom de guidage par le gain) correspondant à une augmentation nette du signal à la longueur d'onde de fluorescence.

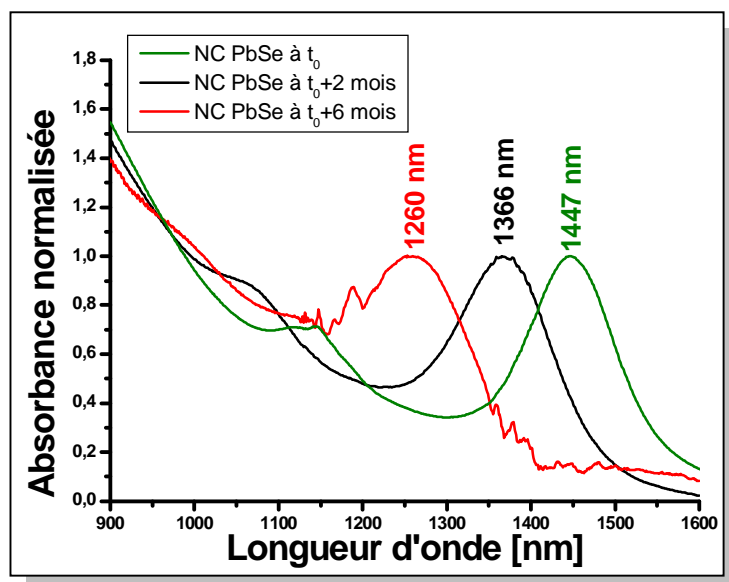


*Fig.III.13: Spectre de luminescence des NC de PbSe pour différentes intensités de pompe. En insert : variation de l'intensité de la fluorescence (intégrée sur toute la largeur de spectre) avec la puissance de pompe.*

Sur la figure III.13, on ne remarque pas de rétrécissement de la largeur à mi hauteur, ni de levée du pic d'ASE. Le signal croît linéairement, indiquant qu'il n'y a pas d'interaction entre photons et donc pas d'ASE.

#### I.A.5. STABILITE DANS LE TEMPS

Un problème survient cependant avec les NC au cours du temps. On observe un décalage vers les courtes longueurs d'onde des pics excitoniques, comme indiqué sur la figure III.14 :



FigIII.14 : Variation du maximum d'absorption dans le temps pour des NC de PbSe

Ce décalage en absorption induit évidemment le même écart pour la fluorescence et se produit quelle que soit la matrice environnante (atmosphère protectrice, solvant et PMMA). Cela traduit un changement dans le confinement de l'exciton.

Ce phénomène est d'autant plus gênant qu'on l'observe même après incorporation des NC dans le PMMA et la structuration des composants, comme nous le verrons au chapitre suivant.

Plusieurs causes sont possibles à ce changement de confinement de l'exciton :

- Perte du ligand organique :

Un changement d'environnement direct du NC équivaut à un changement des barrières de potentiels de confinement induisant un décalage des niveaux excitoniques. Pour provoquer un décalage vers les hautes énergies, il est nécessaire que ces barrières augmentent.

La valeur du gap des ligands organiques utilisés est typiquement de 5 eV pour le TOPO, TBP et acide oléique [10] alors qu'il est de 5.3 eV pour le PMMA [11]. Cette différence de gap induit une variation des barrières de potentiel de 0.15 eV, ce qui par rapport à la théorie, n'engendrerait pas un tel écart de confinement et surtout un décalage continu avec le temps.

- Diminution du diamètre du NC :

C'est la cause la plus probable de l'augmentation du confinement et de ce décalage. Une dislocation des NC avec la perte successive du ligand et des atomes en surface expliquerait la diminution du diamètre.

Pour le savoir, il faudrait mesurer leur taille à réception des NC et la surveiller au court du temps avec un Microscope Electronique à Transmission à Haute Résolution (HRTEM) car la taille des NC utilisés est en dehors de la gamme de mesure d'appareils de type MEB ou granulomètre laser dont est équipé l'IFR d'Alembert.

### ***I.B. ETAPES ULTERIEURES.***

Maintenant que l'on dispose d'un matériau actif, qui peut se déposer facilement sur substrat par spincoating, l'étape suivante est de le structurer pour réaliser un composant amplificateur. Le PMMA se structure par gravure ionique réactive (Reactive Ion Etching) après le dépôt d'une résine photosensible servant à transférer le motif à graver.

Ces travaux constitueront le coeur du chapitre suivant avec une description des différentes étapes de modélisation, de fabrication et de caractérisation du composant.

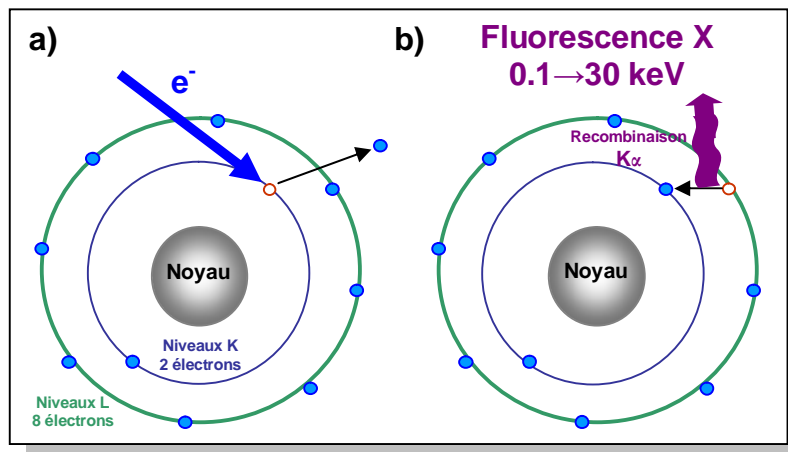
## **II PROPRIETES OPTIQUES DES PARTICULES A BASES D'ERBIUM.**

Dans cette partie, après un examen de leur composition chimique, nous décrirons les propriétés de fluorescence et d'up-conversion des différentes particules cristallines à disposition. Nous verrons l'influence des matrices et des co-dopants sur ces propriétés.

### ***II.A. DETERMINATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES PARTICULES.***

#### **II.A.1. DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE**

La technique utilisée pour déterminer la stœchiométrie des particules fabriquées est l'EDX, qui utilise le faisceau d'électrons d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB). Les éléments bombardés par les électrons vont interagir par des phénomènes élastiques et inélastiques en émettant des électrons rétrodiffusés et secondaires, des recombinaisons Auger, des plasmons, des phonons et des photons dans les domaines du visible et des rayons X.



*Fig.III.15 : Principe d'interaction utilisé pour la fluorescence X.*

Les photons X émis sont caractéristiques des éléments car ils proviennent des recombinaisons des électrons de coeur de l'atome, donc fortement liés, et sont créés par le biais d'interactions inélastiques (Fig.III.15.a) avec éjection de l'électron excité. Après le départ de la particule de son orbite, la recombinaison d'un électron provenant d'un niveau supérieur pour combler le trou peut se faire de manière radiative ou par échange Auger.

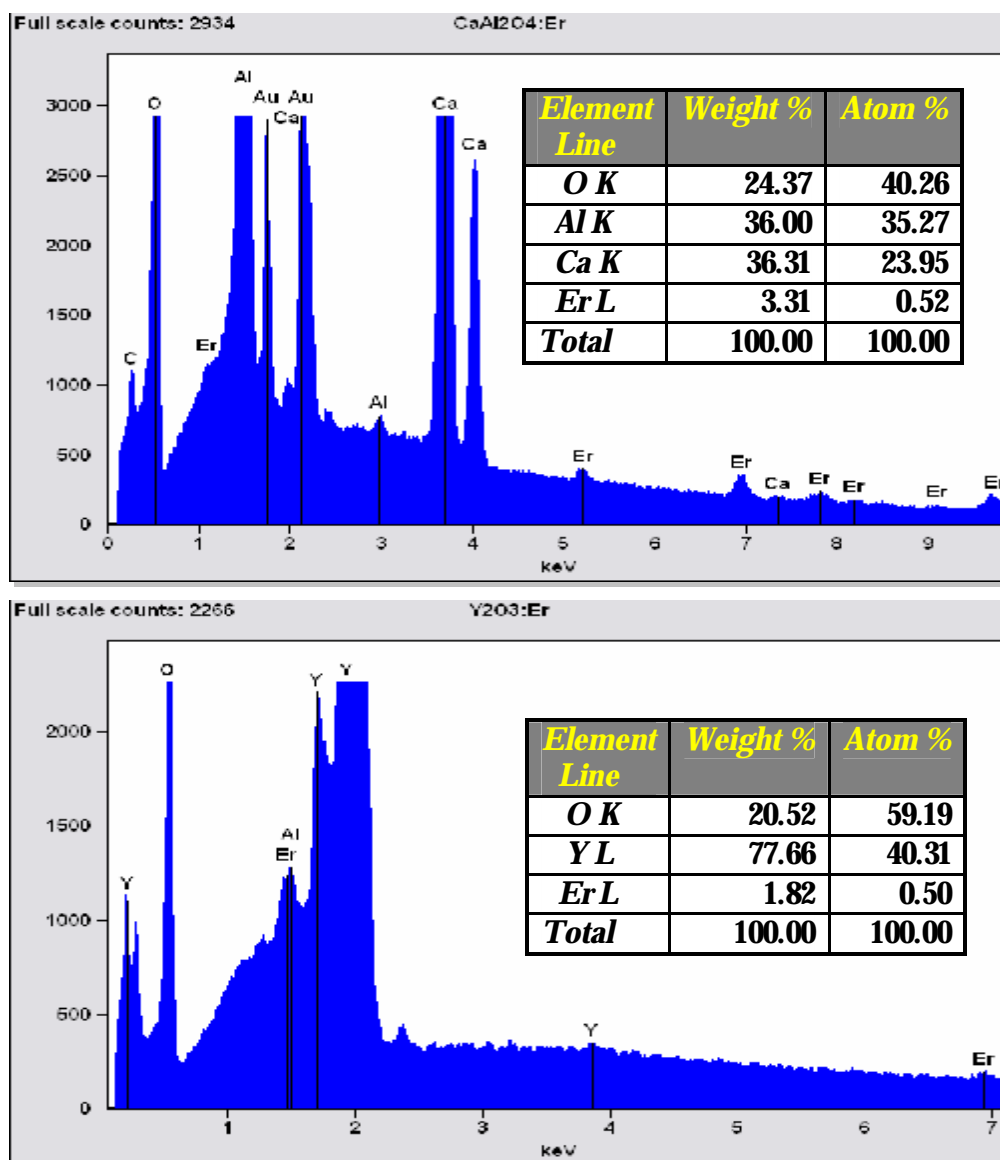
Dans la spectroscopie des rayons X, on nomme les valeurs du nombre quantique principal  $n$  par les lettres K, L, M, N et O pour les valeurs de  $n = 1, 2, 3, 4$  et  $5$  respectivement. Les transitions sont notées selon la règle de Siegbahn [12].

Les positions des pics de fluorescences dans le diagramme énergétique sont donc représentatives de l'atome excité et leurs intensités sont fonction de leur efficacité d'absorption et de leur concentration dans la zone exposée. Ces deux informations permettent de réaliser une étude qualitative et quantitative des composés.

Le balayage spatial du faisceau d'électrons permet également de faire une cartographie des éléments et de contrôler l'homogénéité chimique de la zone considérée.

### II.A.2. MESURES

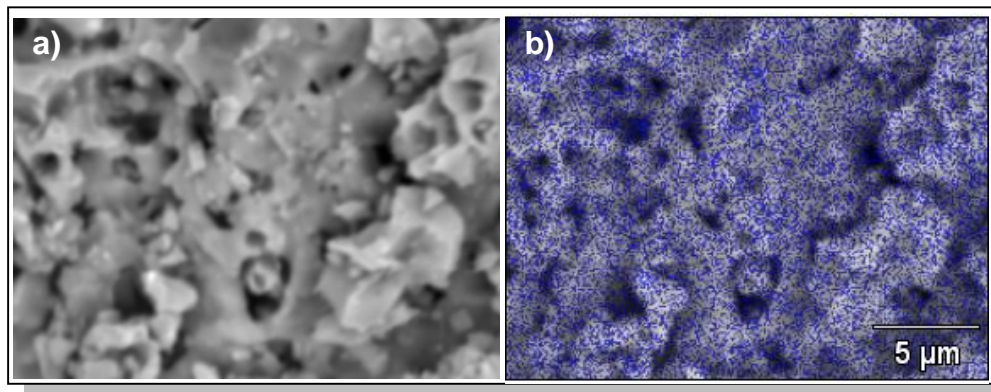
Ces mesures ont été réalisées sur l'ensemble des matrices cristallines utilisées au laboratoire pour contrôler les teneurs en ions dopants et co-dopants. La figure III.10 montre deux mesures sur les PEr qui ont été soumis à publication.



*FigIII.16 : Spectres EDX et mesure de la composition chimique des poudres de CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Er (a) et de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er (b).*

La stoechiométrie théorique de ces poudres est Ca<sub>0,97</sub>Er<sub>0,03</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et Y<sub>1,97</sub>Er<sub>0,03</sub>O<sub>3</sub>, ce qui correspond à des concentrations atomiques pour l'ion Er de 0.43% et de 0.6% respectivement. Les faibles concentrations en masse sont difficiles à déterminer par cette technique qui présente une erreur relative supérieure d'environ 10 % pour des concentrations massiques comprises entre 2% et 10%.

Des mesures analogues ont été effectuées sur tous les composés réalisés au laboratoire, et les concentrations déterminées correspondent toutes aux valeurs théoriques (dans l'erreur de mesure de l'appareil). A chaque fois les co-dopants ont été détectés dans les proportions attendues et leur concentration est spatialement homogène comme on peut le voir sur la figure III.17 :

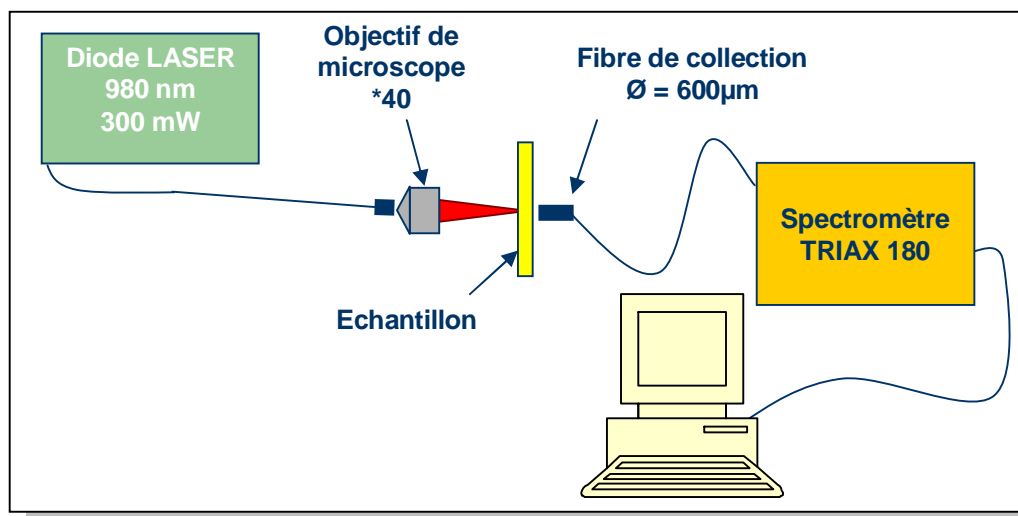


*FigIII.17 : (a) Cliché MEB d'une poudre de Y2O3 :Er et (b) superposition du signal d'EDX de l'Erbium sur le même cliché. On peut voir que la répartition est homogène.*

## **II.B. FLUORESCENCE**

### **II.B.1. PRINCIPE DE LA MESURE**

Pour toutes les mesures de fluorescence en pompage continu dans le proche infrarouge, on utilise le montage décrit sur la figure III.18. On utilise la même diode à 974 nm et le même spectromètre TRIAX 180 que pour les études sur les NC afin d'exciter et collecter le signal de luminescence de l'Erbium.



*FigIII.18 : Schéma de principe pour la mesure de fluorescence NIR.*

Afin de pouvoir comparer quantitativement les PEr entre elles, il est important de pouvoir les pomper et de collecter leur signal de manière reproductible et avec des échantillons comparables. Pour cela on dispose la poudre entre deux lames de microscope épaisses (1mm) permettant d'avoir des faces optiques de qualité et identiques entre tous les échantillons. Ces deux lames sont espacées entre elles par une autre lame de microscope plus fine (0.25 mm) et taillée en creuset.

L'épaisseur de poudre traversée par le faisceau excitateur est ainsi rigoureusement la même pour tous les PEr et après un tassement et un

contrôle visuel de l'homogénéité de la répartition des particules, les poudres sont prêtes à être caractérisées.

### II.B.2. INFLUENCE DE LA MATRICE SUR LE SPECTRE DE FLUORESCENCE

Comme il est expliqué au chapitre I dans la section consacrée à la structure électronique des ions lanthanides, la matrice cristalline va modifier les niveaux énergétiques des ions en fonction de sa nature, de sa symétrie et de la place qu'occupe l'ion dans la maille (Fig.III.19).

La matrice idéale serait celle qui permettrait d'obtenir le spectre de luminescence, donc de gain, le plus uniforme sur la bande de signal visée (bande C par exemple) pour l'amplification.

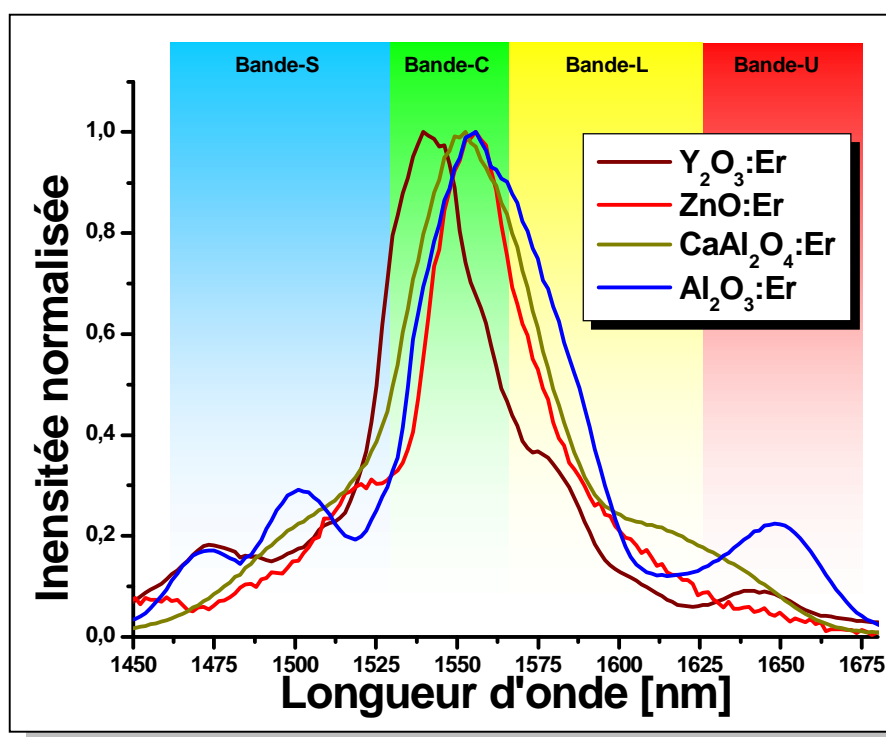


Fig.III.19 : Spectre de fluorescence des divers PEr utilisées.

On peut remarquer sur les spectres que les maxima sont tous situés dans la bande de télécommunication C, mais qu'aucune bande d'émission ne la couvre entièrement et de manière homogène. Cela pose problème notamment dans l'utilisation des signaux à base de technologie Wavelength Division Multiplexing (Dense ou non) et principalement les signaux issus du protocole Coarse (CWDM).

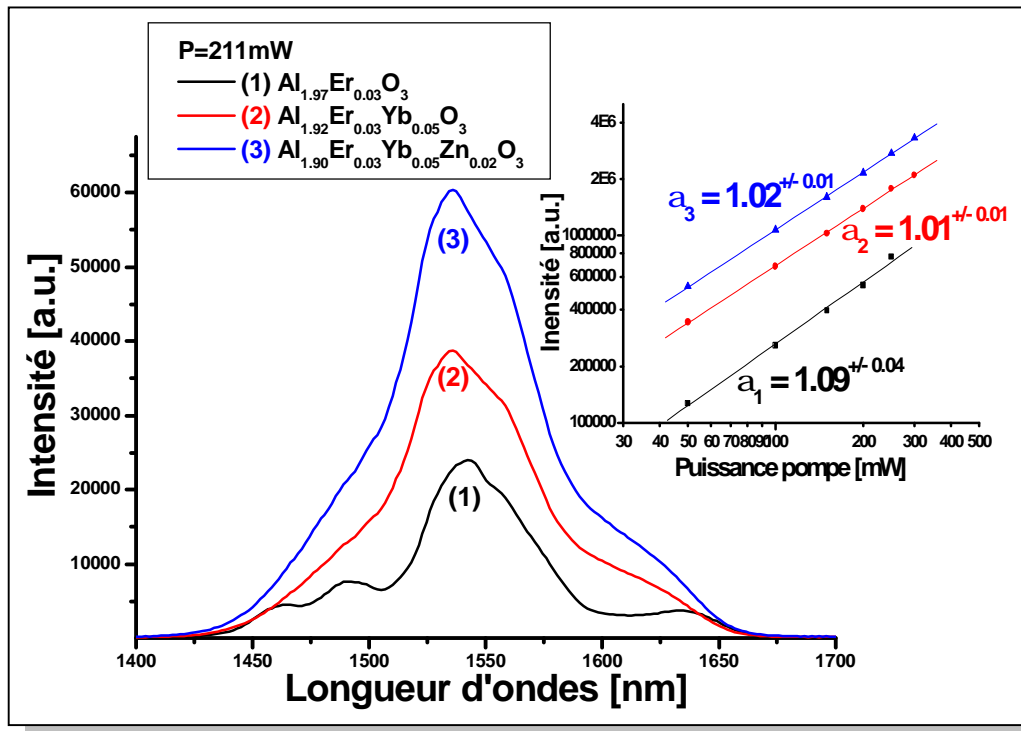
Des études sur l'intensité de fluorescence en fonction de la puissance de pompe incidente ont été faites et la pente reste linéaire même pour les intensités disponibles (14.3 kW/cm<sup>2</sup>) ne montrant aucun signe de saturation.

### II.B.3. INFLUENCE DES CODOPANTS SUR LA FLUORESCENCE.

Certains co-dopants sont reconnus pour favoriser la fluorescence d'un autre ion par transfert d'énergie,  $W_{AD}$ , comme l'Ytterbium pour la fluorescence



à 1550 nm de l'Erbium. Des comparaisons d'intensités de photoluminescence ont été réalisées dans ce sens pour juger de l'action des co-dopant Yb et Zn.

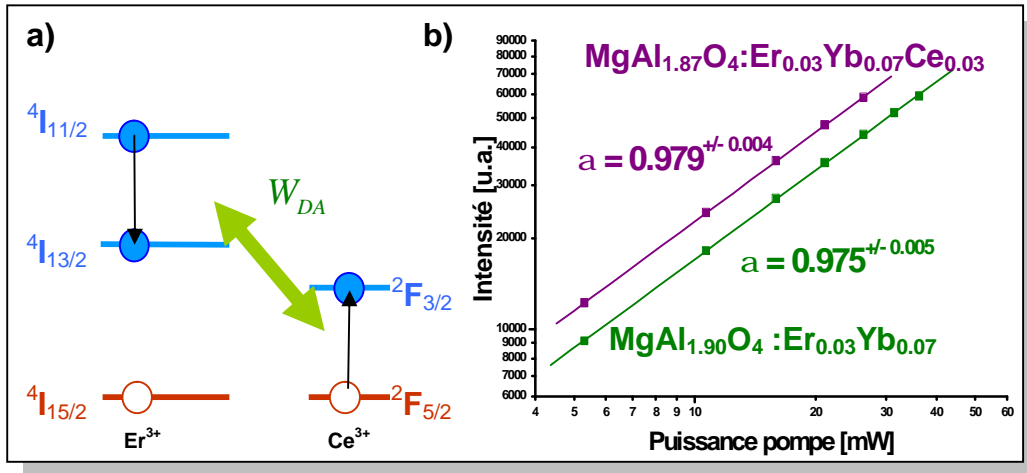


*FigIII.20 : Influence des ions Yb et Zn sur le spectre et l'intensité de fluorescence de l'ion Erbium dans une matrice  $Al_2O_3$ . La stoechiométrie en ion Erbium est la même pour les trois composés. Dans l'encadré, on peut voir les pentes et les valeurs des coefficients de chaque composé, prouvant que l'interaction reste proportionnelle à la puissance incidente.*

Sur la figure III.20, on observe une nette augmentation de l'intensité de fluorescence des PER avec l'introduction successive des co-dopants Ytterbium et Zinc. Les pentes des signaux restent linéaires et sont égales, dans une représentation logarithmique, prouvant qu'il s'agit d'interactions à un photon.

L'action de l'ion Ytterbium sur l'Erbium est bien définie (Fig.II.24.b), et se fait par transfert d'énergie  $W_{DA}$ , alors que celle du Zinc reste encore mal comprise. Des études sur son influence vis à vis des ions de terres rares [13] ont été faites pour des matrices organiques et il s'est avéré que la présence de Zn dans la matrice permet d'augmenter la concentration de quenching.

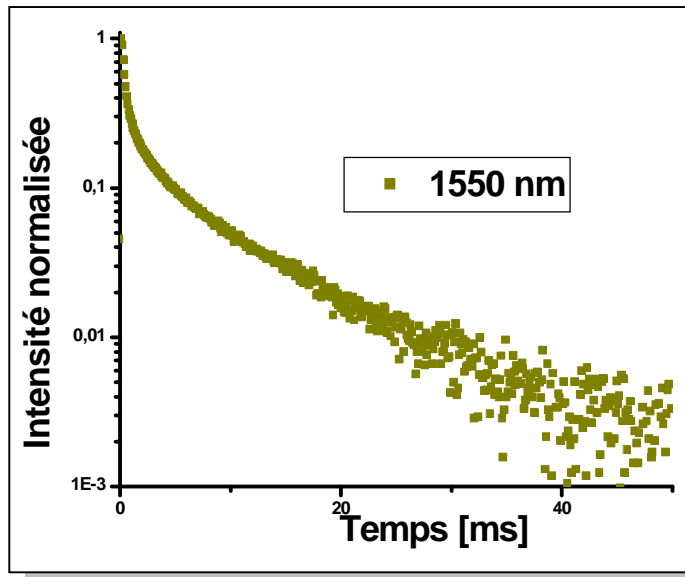
L'ion Cérium incorporé en co-dopant dans une matrice va jouer le rôle d'accepteur envers l'ion Erbium [14] par le biais de la relaxation croisée avec le niveau  $^4I_{11/2}$ . Par ce mécanisme, le Cérium va dépeupler ce niveau et favoriser le remplissage du niveau  $^4I_{13/2}$  (Fig.III.21.a), augmentant ainsi le rendement de fluorescence et donc le gain.



FigIII.21 : a) principe de la relaxation croisée entre l'Erbium et le Cérium qui accepte l'énergie provenant de la relaxation du niveau  $^4I_{11/2}$  favorisant ainsi le signal à 1550 nm. B) Pentes d'intensité, l'ajout de Cérium ne modifie pas le caractère linéaire de l'interaction tout en augmentant la population du niveau  $^4I_{13/2}$ .

#### II.B.4. TEMPS DE VIE DU PREMIER NIVEAU EXCITE

En collaboration avec Fabienne Pellé et Svetlana Ivanova du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP, UMR 7574), nous avons pu enregistrer le temps de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  sous pompage pulsé à 980 nm (Ti:Saphire 15 ns). Le montage est approximativement le même que pour la fluorescence en pompage continu, à la différence que le signal est dirigé vers un monochromateur Jobin-Yvon HR460 relié à une photodiode. Le signal est ensuite synchronisé et enregistré par un oscilloscope de fréquence d'échantillonnage 200 MHz.



FigIII.22 : Temps de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  de l'ion Erbium dans une matrice de  $CaAl_2O_4$  sous pompage à 980 nm (Ti-Saphire, 15 ns).

Les photons d'excitation sont absorbés par le niveau  $^4I_{11/2}$ , il s'ensuit une relaxation non radiative vers le niveau  $^4I_{13/2}$  avant l'émission des premiers

photons à 1550 nm après la fin du pulse d'excitation. La figure III.22 montre un enregistrement de ce type. On peut remarquer que le déclin n'est pas une simple exponentielle ce qui démontre la présence de transfert d'énergie entre ions dans la matrice.

On détermine le temps de vie observé  $t_{ob}$  par l'ajustement de ces mesures avec une fonction exponentielle décroissante tenant compte des transferts entre ions :

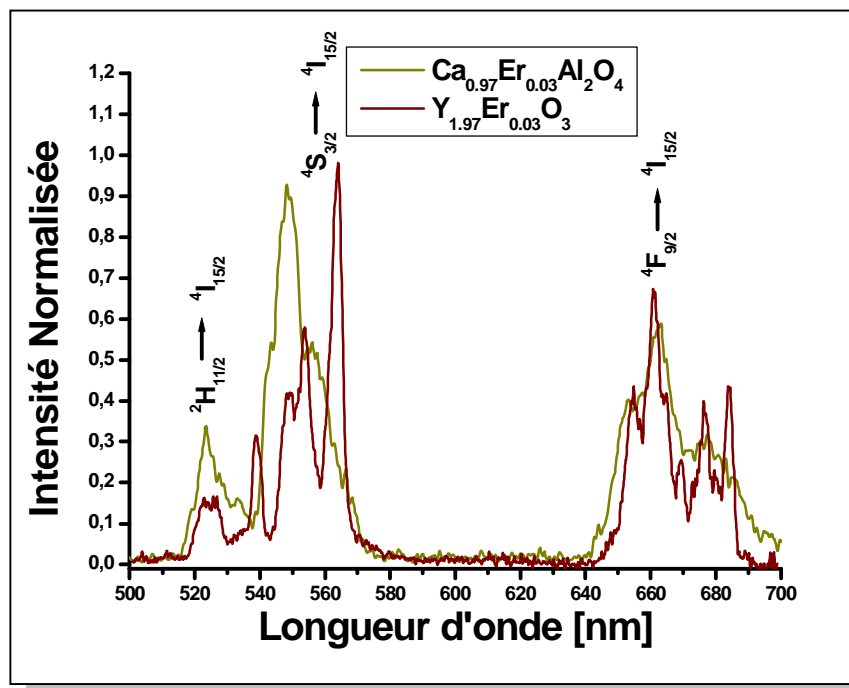
$$I = I_0 \exp\left(-\frac{t}{t_{ob}} - C\sqrt{\frac{t}{t_{ob}}}\right) \quad (2.8)$$

On trouve un temps de vie qui est plus faible que des valeurs mesurées dans des matrices de verre phosphaté (8.0 ms [15]), ou dans des complexes d'Erbium en matrice polymère (3.4 ms [16]). Elle est comparable à d'autres PEr (2.2ms dans LaF<sub>3</sub> [17], 6.24 ms dans Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [18]).

## II.C. UP-CONVERSION

### II.C.1. INFLUENCE DE LA MATRICE SUR LE SPECTRE D'UP-CONVERSION.

On a pu également étudier au LCMCP les matrices de Ca<sub>0.97</sub>Er<sub>0.03</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et Y<sub>1.97</sub>Er<sub>0.03</sub>O<sub>3</sub>, pompées par un laser pulsé Ti-Saphire à 980nm, avec une durée de pulse de 15 ns. Le signal est collecté par une fibre et dirigé vers un monochromateur Jobin-Yvon HR460 relié à un tube photomultiplicateur (PMT) R955 de chez Hamamatsu.



FigIII.23 : Spectres d'up-conversion des composés étudiés au LCMCP sous pompage pulsé à 980 nm (Ti-Saphire, 15 ns).

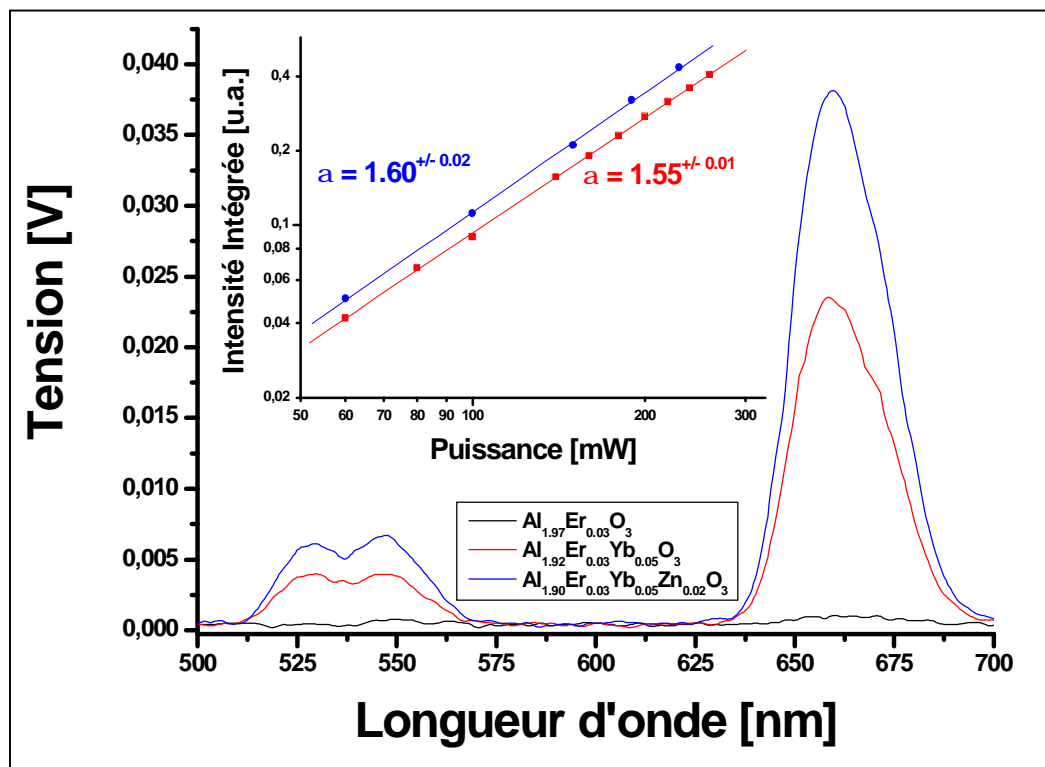
Sur la figure III.23, on peut voir clairement l'influence de la matrice sur les spectres enregistrés, avec une plus forte séparation des niveaux Stark pour

la matrice à base d'Yttrium. Le pompage pulsé permet d'étudier le temps de vie de ces émissions dans le visible que nous verrons après le paragraphe consacré à l'influence des matrices et co-dopants.

### II.C.2. INFLUENCE DES CODOPANTS SUR L'UP-CONVERSION.

Comme pour la fluorescence NIR, l'ajout de co-dopant et la modification de la matrice va influencer les spectres et le rendement d'up-conversion de l'ion Erbium. Les mesures présentées sur la figure III.24, montrent les spectres d'up-conversion pour les mêmes échantillons étudiés sur la fig.III.20.

La mesure a été effectuée au laboratoire et le signal est dirigé vers un monochromateur SprecraPro 275 (Acton Research Corporation [19]) équipé d'un réseau de 600 traits/mm relié à un PMT R712 de Hamamatsu.



*Fig.III.24 : Influence des ions Yb et Zn sur le spectre et l'intensité du signal d'up-conversion de l'ion Erbium dans une matrice  $Al_2O_3$ . La stoechiométrie en ion Erbium est la même pour les trois composés. Dans l'encadré, on peut voir les pentes et les valeurs des coefficients des composés co-dopés prouvant que l'interaction ne varie plus linéairement avec la puissance incidente.*

L'influence du co-dopant Ytterbium et l'ajout de Zinc dans la matrice cristalline augmentent également le rendement d'up-conversion. Ce qui est compréhensible pour l'Ytterbium car ce phénomène se produit par absorption d'un photon incident à partir d'un état excité, ou transfert d'énergie, à partir du niveau  $^4I_{11/2}$  dont le remplissage est favorisé par l'ion Yb.

### II.C.3. TEMPS DE VIE

Toujours en collaboration avec le LCMCP, nous avons pu mesurer le temps de vie du niveau  $^4S_{3/2}$ . Le signal est dirigé vers les mêmes monochromateur et tube photomultiplicateur (temps de réponse 1.2 ns), ce signal est ensuite synchronisé et enregistré par un oscilloscope de fréquence d'échantillonnage 200 MHz.

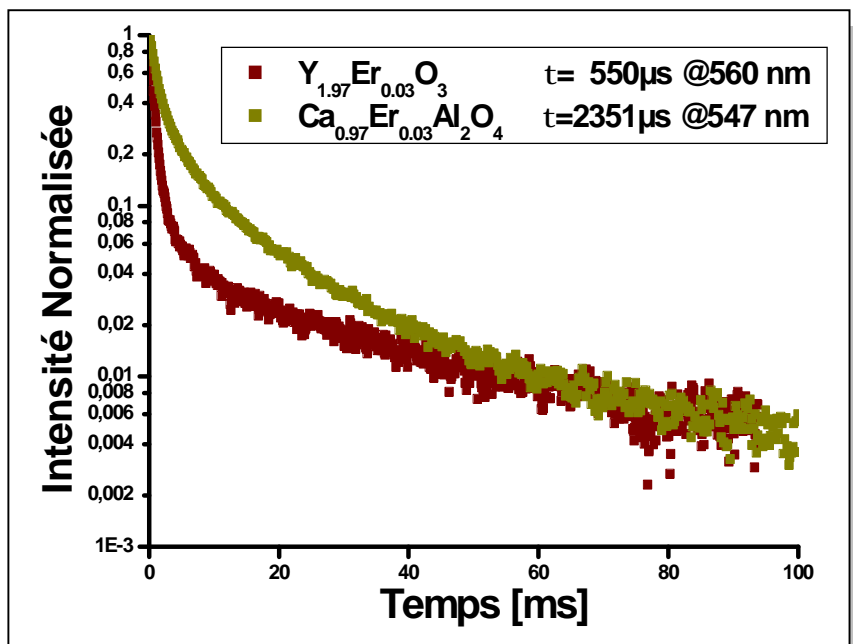


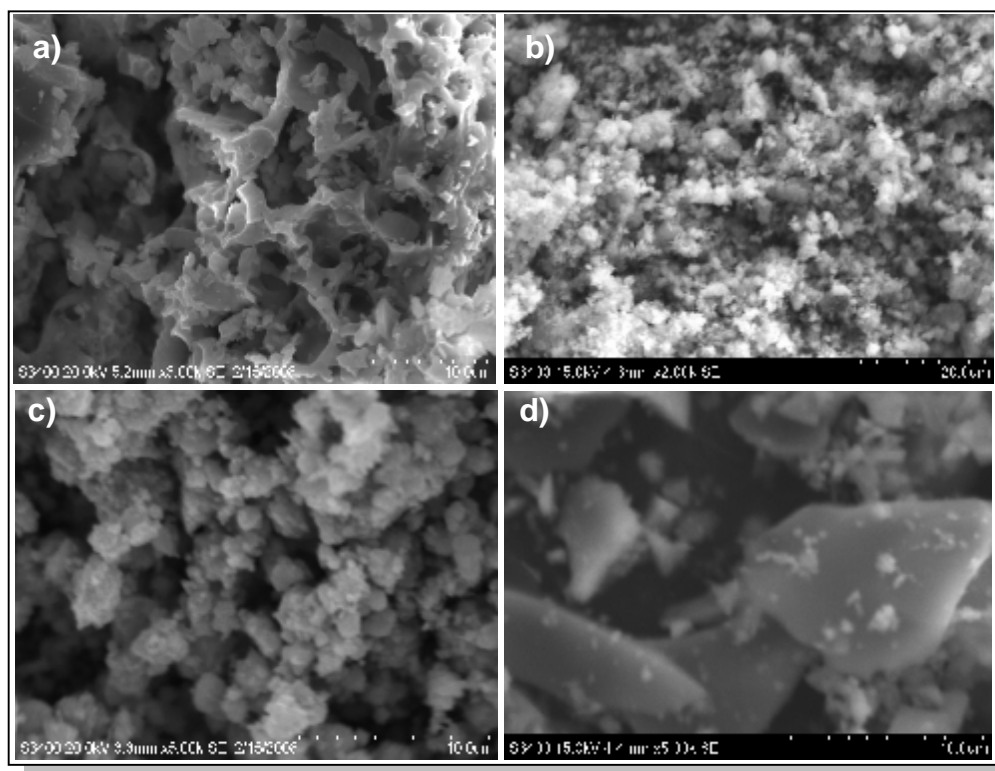
Fig.III.25 : Temps de vie mesuré pour la recombinaison  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  pour les deux composés ( $\lambda_{exc}=980$  nm).

On voit clairement l'influence de la matrice et des transferts d'énergie entre ions sur le déclin de luminescence du niveau  $^4S_{3/2}$  avec un temps de vie 5 fois inférieur pour l'oxyde d'Yttrium. Un temps de vie court implique un rendement de luminescence faible ce qui est un point négatif pour l'amplification.

Pour des applications dans l'affichage visible à fort taux de rafraîchissement d'image, des temps de vie courts peuvent être un avantage.

### II.D. PERSPECTIVES.

On peut voir sur les différents clichés MEB (Fig.III.26), que le problème des PEr est principalement leur taille. Pour réaliser des composants optiques avec une propagation de la lumière de qualité, il est nécessaire de supprimer la diffusion par des agrégats ou des particules trop grosses.



*Fig.III.26 : Clichés MEB des composés de  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Er}$  (a), de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}$  (b), de  $\text{ZnO}:\text{Er}$  (c) et de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Er}$  (d).*

On peut également remarquer des morphologies très différentes alors que la méthode de préparation est sensiblement la même.

Une étape importante à franchir reste la diminution de la taille de ces particules soit dans la fabrication (traitement ultrasonique par exemple) ou alors par broyage et tri ultérieur afin de sélectionner les particules avec des tailles contrôlées [20].

Pour leur composition, nous avons pu constater l'influence des matrices cristallines hôtes des ions sur leurs propriétés de fluorescence et d'up-conversion. La meilleure matrice est celle qui offrira le gain le plus large et le plus régulier sur une bande de télécommunication donnée, mais aussi le minimum de couplage (transitions non-radiatives) avec les ions dopants.

Nous avons démontré l'action des co-dopants Ytterbium et Zinc qui favorisent le remplissage du niveau  $^4\text{I}_{11/2}$  de l'Erbium et ainsi la fluorescence à 1550 nm. Leur action est à double tranchant car ils peuvent également favoriser l'up-conversion vers le niveau  $^4\text{F}_{7/2}$  qui est néfaste pour l'optimisation des propriétés d'amplification dans l'infrarouge.

### BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE III :

- [1] [www.microchem.com/products/pmma.htm](http://www.microchem.com/products/pmma.htm).
- [2] [las.perkinelmer.com/Catalog/ProductInfoPage.htm?ProductID=L950](http://las.perkinelmer.com/Catalog/ProductInfoPage.htm?ProductID=L950).
- [3] Cheng Cheng, Hang Zhang, Optics Communications 277 (2007) 372–378.
- [4] Jean-Marc di MEGLIO, la matière molle, Techniques de l'ingénieur, A 1A195.
- [5] K. Kang and K. Daneshvar, J. Appl. Phys., Vol. 95, No. 9 (2004) 4747.
- [6] [www.sopra-sa.com/ges5e-for-ret-d-pdt-5-16.php](http://www.sopra-sa.com/ges5e-for-ret-d-pdt-5-16.php).
- [7] Frank Bernoux, Ellipsométrie, Techniques de l'ingénieur, R 6 490.
- [8] [www.jobinyvon.fr/Optical-Spectroscopy/Spectrometers-&-Monochromators](http://www.jobinyvon.fr/Optical-Spectroscopy/Spectrometers-&-Monochromators).
- [9] L. Dal Negro, P. Bettotti, M. Cazzanelli, D. Pacifici, L. Pavesi, Optics Communications 229 (2004) 337–348.
- [10] W. William Yu, Lianhua Qu, Wenzhuo Guo, and Xiaogang Peng, Chem. Mater. 2003, 15, 2854-2860.
- [11] V. Svorcik, O. Lyutakov, I. Huttel, J. Mater. Sci. Mater. Electron. (2008) 19:363–367.
- [12] J.P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux - diffraction des rayons X, électrons et neutrons, spectrométrie des rayons X, électrons et ions, microscopie électronique, Dunod éditions 1989.
- [13] Liangjie Yuan, Zicheng Li, Jutang Sun, Keli Zhang, Spectrochimica Acta Part A 59 (2003) 2949-2953.
- [14] YaxunZhou, JunWang, ShixunDai, TiefengXu, QihuaNie, ShanglianHuang, Journal of Luminescence 129 (2009) 1–5.
- [15] D.K. Sardar, J.B. Gruber, B. Zandi, J.A. Hutchinson and C. Ward Russel, J. Appl. Phys. 93 (4) (2003), 2041-2046.
- [16] Anh Quoc LE QUANG, Matériaux et guides d'ondes à base de polymère dopé erbium pour l'amplification optique à 1540 nm, thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan (2006).
- [17] O. Péron, B. Boulard, Y. Jestin, M. Ferrari, C. Duverger-Arfulso, S. Kodjikian, Y. Gao, Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 3586–3591.
- [18] M. Kaczkan, M. Borowska, K. Kołodziejak, T. Łukasiewicz, M. Malinowski, Optical Materials 30 (2008) 703–706.
- [19] [www.princetoninstruments.com/products/spec/actonseries/dsheet.aspx](http://www.princetoninstruments.com/products/spec/actonseries/dsheet.aspx).

[20] Daisuke Matsuura, Tatsuya Ikeuchi, Kohei Soga, *Journal of Luminescence* 128 (2008) 1267–1270.



## Chapitre IV

### ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSANT

I	PROPAGATION GUIDEE DES ONDES ELECTROMAGNETIQUES .....	97
I.A.	<i>Cas général de la propagation d'une onde électromagnétique</i> .....	97
I.A.1.	Equation de propagation .....	98
I.B.	<i>Principe de la propagation guidée</i> .....	99
I.B.1.	Présentation des guides d'ondes.....	99
I.B.2.	Conditions de guidage .....	101
II	DIMENSIONNEMENT DU GUIDE D'ONDE .....	105
II.A.	<i>Simulation des modes de propagation</i> .....	106
II.A.1.	Considérations pratiques.....	106
II.A.2.	Résultats de simulation.....	107
III	FABRICATION DES GUIDES D'ONDES.....	108
III.A.	<i>Préparation et dépôt de la résine</i> .....	109
III.B.	<i>Dépôt et insolation de la résine photosensible</i> .....	109
III.C.	<i>Gravure par ions réactifs</i> .....	110
III.C.1.	Principe.....	110
III.C.2.	Détermination des vitesses de gravures et réalisation	110
IV	CARACTERISATION DES GUIDES D'ONDES.....	111
IV.A.	<i>Caractérisation géométrique</i> .....	111
IV.B.	<i>Caractérisation optique</i> .....	113
IV.B.1.	Régime de propagation.....	113
IV.B.2.	Mesure des pertes .....	114
IV.B.2.a.	Enumération des pertes présentes dans le guide ..	114
IV.B.2.a.i)	Pertes de couplage. ....	114
IV.B.2.a.ii)	Pertes internes au guide.....	115
IV.B.2.b.	Mesure de pertes .....	115
IV.B.2.b.i)	Guides d'ondes à base de NC de PbSe .....	116
IV.B.2.b.ii)	Guides d'ondes à base de NC de PbSe/PbS ..	118
IV.B.3.	Mesure du gain optique .....	120
IV.B.3.a.	Principe d'amplification .....	120
IV.B.3.b.	Mesure du gain .....	121
IV.B.4.	Détermination du gain net.....	123
IV.B.5.	Conclusion sur les mesures.....	124

# I PROPAGATION GUIDEE DES ONDES ELECTROMAGNETIQUES

## I.A. CAS GENERAL DE LA PROPAGATION D'UNE ONDE ELECTROMAGNETIQUE

Toutes les ondes électromagnétiques obéissent aux équations de Maxwell qui sont à la base de l'électromagnétisme et donc de la propagation guidée. La première de ces équations est celle de Maxwell-Faraday :

$$\nabla \wedge \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.1)$$

où  $\vec{E}$  est le champ électrique et  $\vec{B}$  l'induction magnétique. Cette équation traduit l'effet d'induction électromagnétique qui symbolise que toutes les variations temporelles du champ  $\vec{B}$  induisent une variation spatiale (rotation autour d'un point) du champ  $\vec{E}$ . Cette équation sera toujours vraie quel que soit le milieu de propagation de l'onde. La deuxième équation est celle de Maxwell-Ampère :

$$\nabla \wedge \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (3.2)$$

où  $\vec{H}$  est le champ magnétique,  $\vec{J}$  est la densité de courant et  $\vec{D}$  représente le vecteur de déplacement électrique. Cette équation est le théorème d'Ampère sous forme locale, indiquant que toutes les variations spatiales du champ  $\vec{H}$  induiront une densité de courant si le milieu est conducteur, donc un déplacement de charge, ainsi qu'une variation temporelle du vecteur de déplacement électrique, autrement dit du champ électrique. Le milieu de propagation utilisé dans ce travail, le PMMA, est un diélectrique ce qui induit que la densité  $\vec{J}$  sera nulle. La troisième équation est nommée Maxwell-Gauss, ou loi de Coulomb, et prend la forme :

$$\nabla \cdot \vec{D} = r \quad (3.3)$$

avec  $r$  représentant la densité de charge dans le milieu. Cette relation traduit que la présence de charges dans le milieu de propagation modifie le vecteur de déplacement électrique (champ électrique local). Dans le PMMA, la densité de charge est nulle et cette équation sera égale à zéro. La dernière relation est celle de Maxwell-Thomson :

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (3.4)$$

Cette équation traduit l'absence de monopôle magnétique et fait toute la différence entre l'élément unitaire électrique, la charge  $q$  qui va être positive ou négative, et l'élément unitaire magnétique qui est toujours un dipôle avec un pôle + et -. Cette relation est bien sûr toujours vraie quel que soit le milieu optique considéré.

Le champ électrique  $\vec{E}$  est lié au vecteur déplacement électrique  $\vec{D}$  par la relation :

$$\underline{\underline{D}} = e_0 [e_r] \underline{\underline{E}} \quad (3.5)$$

où  $e_0$  est la permittivité électrique du vide et  $[e_r]$  représente le tenseur de permittivité du milieu de propagation. Dans le cas du PMMA, qui est un polymère isotrope,  $[e_r]$  sera un scalaire que l'on notera  $e_r$ . Il existe également une relation liant le champ magnétique  $\underline{\underline{H}}$  au vecteur d'induction magnétique  $\underline{\underline{B}}$  :

$$\underline{\underline{H}} = \frac{1}{m_0 [m_r]} \underline{\underline{B}} \quad (3.6)$$

où  $m_0$  est la perméabilité magnétique du vide et  $[m_r]$  est le tenseur de perméabilité du milieu, qui sera dans le cas du PMMA, un scalaire noté  $m_r$  et égal à 1 puisque le polymère est non magnétique.

### I.A.1. EQUATION DE PROPAGATION

La propagation d'une onde est gouvernée par l'équation de propagation, ou équation d'onde, qui va dépendre des propriétés physiques et géométriques du milieu considéré. Cette équation est obtenue à partir des relations de Maxwell et possède l'avantage de découpler les champs électriques et magnétiques pour une résolution indépendante. Par application de l'opérateur rotationnel à la relation de Maxwell-Faraday (3.1) et substitution du champ  $\underline{\underline{B}}$  par la relation (3.6) on obtient :

$$\underline{\nabla} \wedge \underline{\nabla} \wedge \underline{\underline{E}} = -m_0 \frac{\partial}{\partial t} (\underline{\nabla} \wedge \underline{\underline{H}}) \quad (3.7)$$

Connaissant la relation d'analyse vectorielle :

$$\underline{\nabla} \wedge \underline{\nabla} \wedge \underline{\underline{E}} = -\underline{\nabla}^2 \underline{\underline{E}} + \underline{\nabla} \cdot (\underline{\nabla} \cdot \underline{\underline{E}}) \quad (3.8)$$

et en appliquant la relation de Maxwell-Gauss (3.3), on peut déterminer l'équation de propagation pour le champ électrique :

$$\underline{\nabla}^2 \underline{\underline{E}} - m_0 e_0 e_r \frac{\partial^2 \underline{\underline{E}}}{\partial t^2} = 0 \quad (3.9)$$

De la même manière mais en utilisant la relation de Maxwell-Thomson (3.4) on pourra obtenir pour le champ magnétique :

$$\underline{\nabla}^2 \underline{\underline{H}} - m_0 e_0 e_r \frac{\partial^2 \underline{\underline{H}}}{\partial t^2} = 0 \quad (3.10)$$

Les ondes électromagnétiques utilisées dans ce travail sont des faisceaux laser gaussiens qui seront approximés par des ondes planes monochromatiques d'expression :

$$\underline{\underline{A}}(r, t) = \underline{\underline{A}} \exp(j \underline{\underline{b}} \cdot r - j \omega t) \quad (3.11)$$

où  $\underline{\underline{A}}$  est un vecteur quelconque qui sera  $\underline{\underline{E}}$  ou  $\underline{\underline{H}}$ ,  $\underline{\underline{b}}$  est une constante de propagation spatiale et  $\omega$  est la pulsation temporelle de l'onde. Pour une

telle onde, l'équation de propagation devient, pour les champs électriques et magnétiques respectivement :

$$\overset{\cdot}{\nabla}^2 \cdot \overset{\cdot}{E} + w^2 m_0 e_0 e_r \overset{\cdot}{E} = 0 \quad (3.12)$$

$$\overset{\cdot}{\nabla}^2 \cdot \overset{\cdot}{H} + w^2 m_0 e_0 e_r \overset{\cdot}{H} = 0 \quad (3.13)$$

Pour des commodités de calcul et de représentation, on définit le nombre d'onde  $k_0$  qui représente le nombre de longueur d'ondes par unité de longueur dans le vide et a pour expression :

$$k_0 = w \sqrt{m_0 e_0} = \frac{2p}{I_0} \quad (3.14)$$

où  $I_0$  est la longueur d'onde dans le vide. On introduit également l'indice de réfraction du milieu,  $n_i$  qui représente le rapport de la vitesse de phase de l'onde dans le milieu sur celle dans le vide :

$$n_i = \frac{v}{c} = \sqrt{e_r} \quad (3.15)$$

Les équations (3.12) et (3.13) deviennent alors :

$$\overset{\cdot}{\nabla}^2 \cdot \overset{\cdot}{E} + n_i^2 k_0^2 \overset{\cdot}{E} = \overset{\cdot}{\nabla}^2 \cdot \overset{\cdot}{E} + k^2 \overset{\cdot}{E} = 0 \quad (3.16)$$

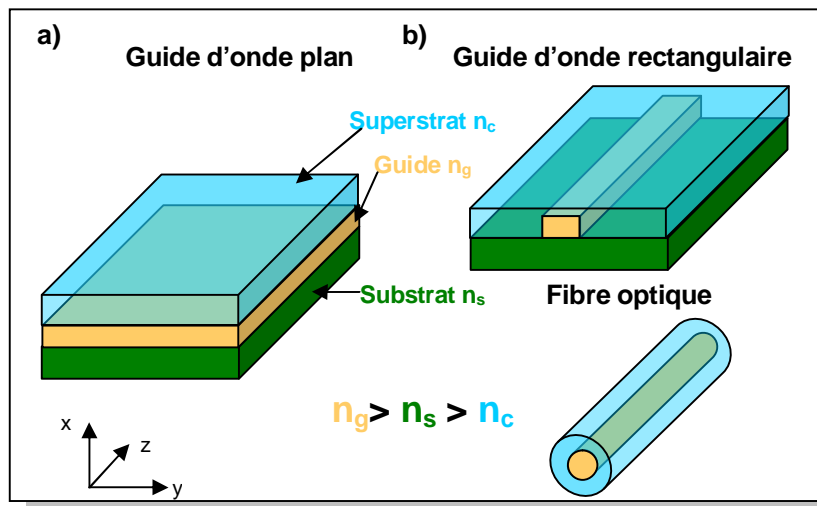
$$\overset{\cdot}{\nabla}^2 \cdot \overset{\cdot}{H} + n_i^2 k_0^2 \overset{\cdot}{H} = \overset{\cdot}{\nabla}^2 \cdot \overset{\cdot}{H} + k^2 \overset{\cdot}{H} = 0 \quad (3.17)$$

où  $k = n_i k_0$  est le nombre d'onde dans le milieu de propagation. Les relations (3.16) et (3.17) décrivent la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu infini et d'indice optique  $n_i$ . Nous allons maintenant adapter ces équations dans le cas d'un milieu structuré géométriquement, donc à indice variable, avec des champs orientés.

## ***I.B. PRINCIPE DE LA PROPAGATION GUIDEE***

### **I.B.1. PRESENTATION DES GUIDES D'ONDES**

Le principe de guidage de la lumière revient à confiner les photons dans un matériau d'indice optique supérieur  $n_g$  entouré par des milieux d'indice inférieur ( $n_c$  pour le superstrat et  $n_s$  pour le substrat), formant ainsi un guide de confinement comme montré sur la figure VI.1. Le plus répandu des guides d'ondes est bien sûr la fibre optique qui se déploie sur toute la planète jusque chez le particulier avec le développement du FTTH (Fiber To The Home).



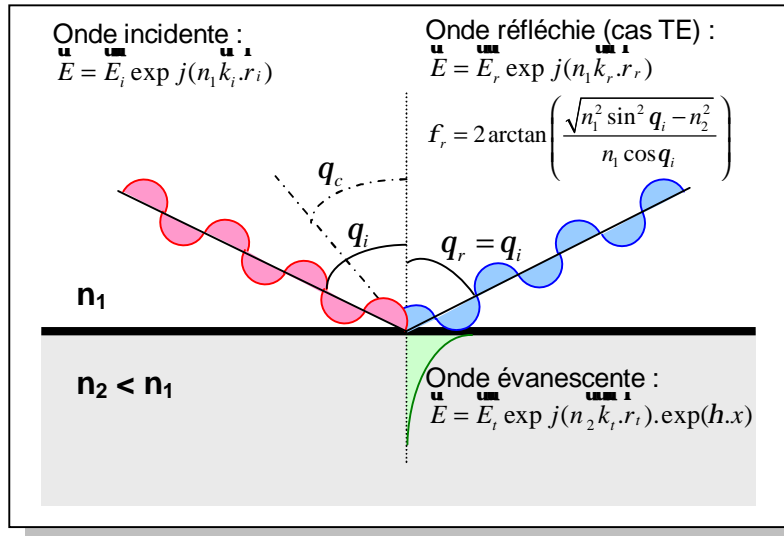
**Fig VI.1 :** a) Guide d'onde plan confinant la lumière uniquement selon la direction  $x$  (la largeur de la couche suivant  $y$  est très grande devant la longueur d'onde). b) Guide d'onde rectangulaire et fibre optique confinant la lumière dans les directions  $x$  et  $y$ .

Pour confiner la lumière selon une ou deux dimensions et la propager suivant une troisième, on utilise le phénomène de réflexion totale aux interfaces optiques. Cette réflexion apparaît lorsque l'angle d'incidence de l'onde provenant d'un milieu d'indice supérieur  $n_1$  dépasse un angle critique  $q_c$ , défini par rapport à la normale à l'interface, et qui a pour expression :

$$q_c = \sin^{-1} \left( \frac{n_2}{n_1} \right) \text{ avec } n_1 > n_2 \quad (3.18)$$

Dans le cas des guides d'ondes  $n_1$  sera l'indice du guide, donc  $n_g$ , et  $n_2$  correspondra à l'indice du substrat ou du superstrat,  $n_s$  et  $n_c$  respectivement. Lors d'une réflexion totale, la quasi-totalité de l'énergie est transmise à l'onde réfléchie qui va subir un déphasage  $f_r$  et seule une infime partie de l'énergie est transmise dans le milieu d'indice plus faible.

Cette onde est dite évanescente et son intensité décroît exponentiellement comme on peut le voir sur la figure VI.2. L'intensité de l'onde évanescente et le déphasage de l'onde réfléchie  $f_r$  dépendent de l'angle, des indices des matériaux et également de la polarisation p (TM) et s (TE) (définis sur la fig.II.9).



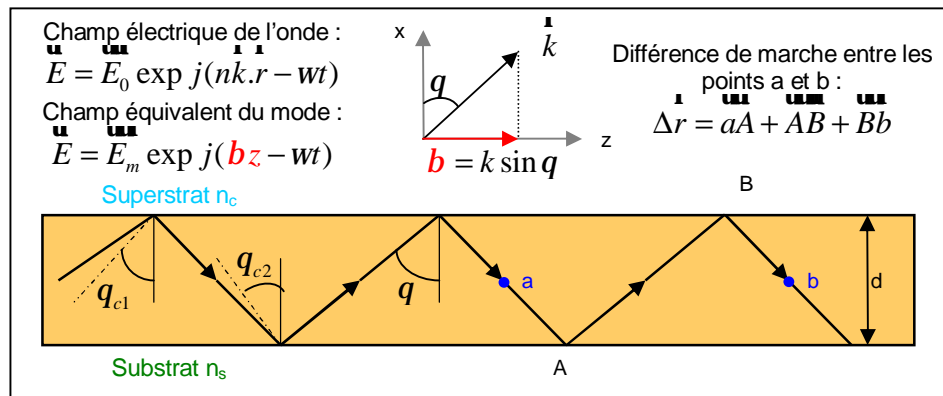
**FigVI.2 :** Réflexion totale sur une interface optique pour une incidence supérieure à l'angle critique  $q_c$ .

Grâce à ces réflexions multiples, l'énergie de l'onde va être dirigée selon la direction choisie, et on pourra ainsi dessiner des circuits optiques complexes en reliant différents composants actifs ou passifs.

### I.B.2. CONDITIONS DE GUIDAGE

On définit un mode guidé par une distribution de champ dont l'amplitude (en négligeant l'absorption) et la polarisation restent constantes le long de la direction de propagation.

Pour réaliser la condition de guidage, il faut que l'onde se propage selon un angle d'incidence supérieur aux angles critiques pour les deux types d'interfaces inférieure et supérieure (guide-superstrat  $q_{c1}$ , guide-substrat  $q_{c2}$ ), en premier abord.



**FigVI.3 :** Conditions à remplir pour obtenir un mode guidé. L'angle d'incidence doit être supérieur aux angles critiques  $q_{c1}$  et  $q_{c2}$ , et le déphasage entre les points a et b doit être nul ou un multiple de  $2\pi$ .

Mais cela ne suffit pas car il faut également remplir la condition d'interférence constructive pour des ondes stationnaires dans la couche de propagation. Autrement dit, les extremums des fronts d'ondes des champs

électromagnétiques réfléchis sur les deux interfaces doivent se superposer à l'intérieur du guide. Cela entraîne des conditions sur les couples de valeurs possibles pour  $q$  et  $d$  (l'épaisseur du guide).

En considérant les ondes stationnaires, le déphasage entre les points a et b s'exprime :

$$\Delta f = n_g \mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{r} - f_A - f_B = n_g k 2d \cos q - f_A - f_B = m 2\pi \quad (3.19)$$

où  $f_A$  et  $f_B$  sont les déphasages dus aux réflexions aux points A et B,  $d$  est l'épaisseur de la couche et  $m$  est un entier  $\geq 0$ . On appelle la relation (3.19) l'équation de dispersion des modes guidés traduisant la condition de résonance selon laquelle la différence de phase de l'onde aux points a et b doit être nulle ou égale à un multiple de  $2\pi$ . Cela implique des valeurs discrètes pour l'angle  $q$  qui est la seule variable de la relation pour une structure et longueur d'onde donnée.

Lorsqu'on cherche à dimensionner un guide par rapport aux matériaux et à la longueur d'onde, on cherche les couples  $d \cos q$  autorisant la propagation d'un ( $m=0$ ) ou plusieurs modes ( $m=0,1,2,3,\dots$ ). Ces valeurs ne peuvent être déterminées que par un traitement ondulatoire de la propagation. La valeur  $d_1$  à partir de laquelle le mode 1 ( $m=1$ ) sera capable de se propager s'appelle l'épaisseur de coupure du mode 1.

Cette propagation en zigzag, peut s'exprimer sous forme d'une onde équivalente se propageant selon la direction z avec une constante de propagation appelée  $b$  qui est la projection du vecteur d'onde  $k$  sur l'axe z. On définit également l'indice effectif de ce mode, qui correspond à l'indice que voit l'onde équivalente qui se propage suivant l'axe z :

$$n_{eff} = n_g \sin q = \frac{b}{k} \quad (3.20)$$

Cette onde n'échappe pas aux lois de Maxwell et doit satisfaire aux équations de propagation (3.16) et (3.17). Dans le cas d'une polarisation TE le champ électrique est perpendiculaire (suivant l'axe y sur la Fig.VI.3) au plan d'incidence défini par les ondes incidentes et transmises. Dans le cas d'un confinement suivant la direction x et une polarisation TE, le champ électrique a pour expression :

$$E_y(x, z) = E_y(x) \exp(-j b z) \quad (3.21)$$

Après application de l'équation de propagation on obtient [1] :

$$\frac{\partial^2 E_y(x)}{\partial x^2} + (k_0^2 n_i^2 - b^2) E_y(x) = 0 \quad (3.22)$$

où  $n_i$  sera l'indice du matériau considéré et l'équation garde la forme de Helmholtz. Pour obtenir un mode guidé, la solution de cette équation doit être sinusoïdale dans la couche guidante et évanescence dans le substrat et le

superstrat. La forme que prendra la solution sera déterminée par le signe de  $(k_0^2 n_i^2 - b^2)$  :

- Si  $(k_0^2 n_i^2 - b^2) > 0$  alors la solution sera oscillatoire et de la forme :

$$E_y(x) = E_0 \exp(\pm j \sqrt{k_0^2 n_g^2 - b^2} .x) \quad (3.23)$$

à l'intérieur du guide.

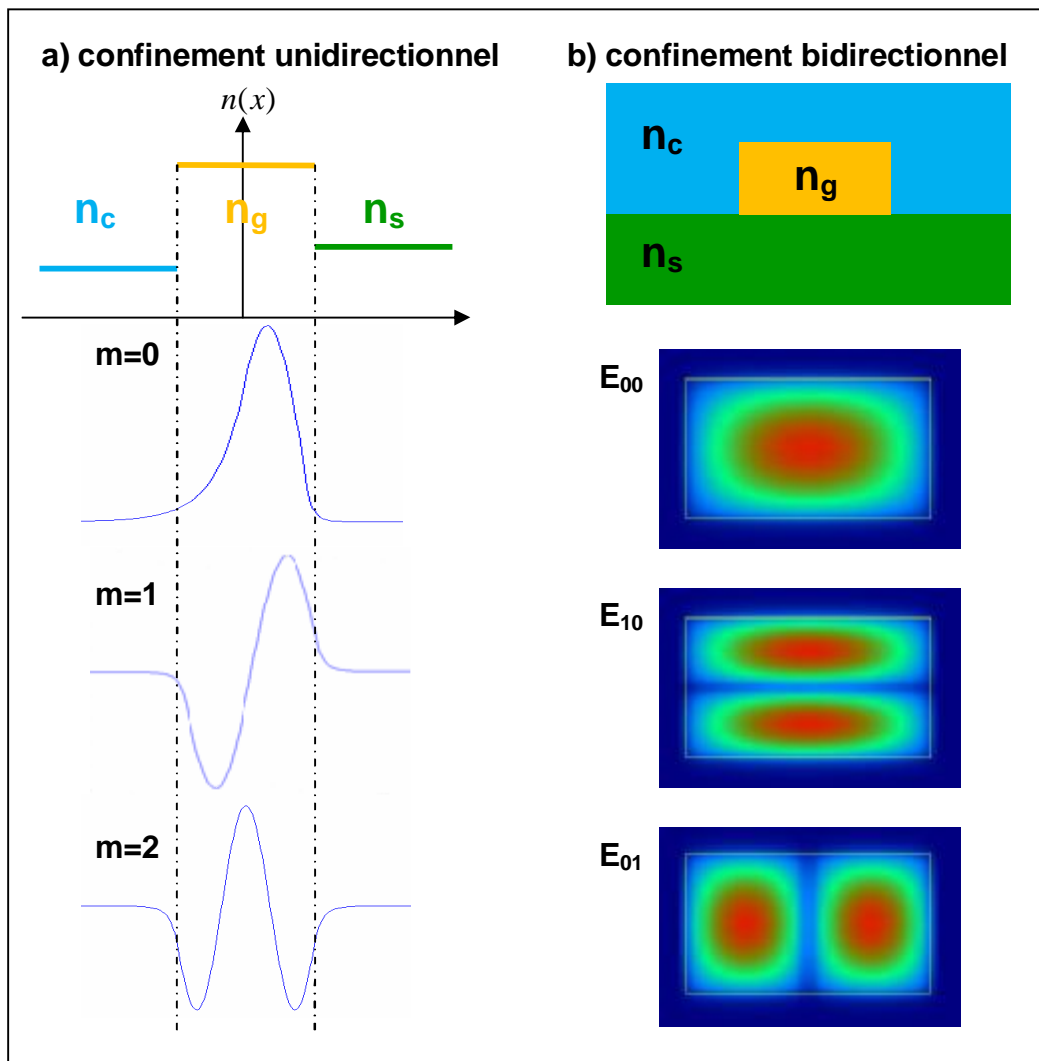
- Si  $(k_0^2 n_i^2 - b^2) < 0$  alors la solution sera évanescente avec pour expression :

$$E_y(x) = E_0 \exp(-\sqrt{b^2 - k_0^2 n_i^2} .x) \quad (3.24)$$

où  $n_i$  sera l'indice du substrat ou du superstrat.

$k_0^2 n_i^2$  étant fixé par le milieu et la longueur d'onde, c'est de  $b$  que va dépendre la forme de l'onde. Pour que celle-ci soit sinusoïdale dans le guide, il faut que  $b < k_0 n_g$ . Pour avoir des ondes évanescentes dans les milieux adjacents, la condition est telle que  $b > k n_s > k n_c$ . De plus l'équation de dispersion des modes guidés (3.19) montre que les valeurs de  $b$  sont discrètes. Il y aura donc un certain nombre de modes autorisés à se propager dans le guide, le premier est appelé mode fondamental et correspond à une valeur de  $m = 0$  dans l'équation (3.19) et donc à la plus grande valeur possible de  $b$ . La figure VI.4.a. montre la distribution du champ électrique dans un guide plan pour les trois premiers modes :



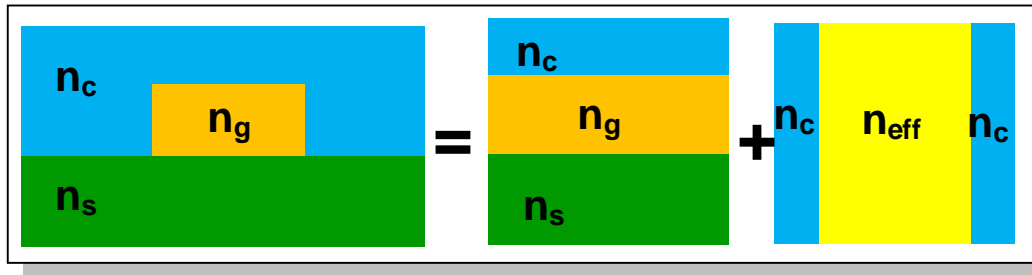


*Fig VI.4 : a) Trois premiers modes d'un confinement unidimensionnel où les indices sont constants dans les directions  $y$  et  $z$ . b) Mode fondamental et premiers modes transversaux d'un guide rectangulaire.*

Dans le cas d'un guide rectangulaire, les réflexions totales ont lieu sur les quatre interfaces du milieu guidant; c'est la géométrie la plus couramment utilisée puisque le confinement s'opère sur deux dimensions, ce qui permet de connecter ces guides avec les fibres optiques. Les modes qui se propagent sont une composition de deux parcours en zigzag perpendiculaires, avec des distributions de champs appelées quasi TE ( $E_{pq}^y$ ) ou quasi TM ( $E_{pq}^x$ ) car aucune composante de ces champs n'est nulle (fig. VI.4.b).

Pour résoudre le problème de propagation et de distribution des champs, plusieurs méthodes sont disponibles, chacune dans leur domaine de validité. La première fut proposée par Marcatili [2] et est basée sur l'approximation des champs nuls aux coins du guide : les modes  $E_{pq}^y$  sont alors équivalents à des modes TE (et les modes  $E_{pq}^x$  aux modes TM). Cette dernière approximation permet de séparer les variables  $x$  et  $y$ , ce qui revient à décomposer le guide rectangulaire en deux guides plans avec des solutions à résoudre séparément. Cette méthode est bien adaptée pour des dimensions de

guides larges devant la longueur d'onde mais découple entièrement les deux guides équivalents ce qui fait qu'elle est mal adaptée aux dimensions proches des épaisseurs de coupures.



*Fig.VI.5 : Décomposition d'un guide rectangulaire selon la méthode de l'indice effectif*

Pour améliorer la détermination des épaisseurs de coupures, la méthode de l'indice effectif a été proposée [3]. La décomposition en deux guides plans demeure mais le calcul de mode dans le premier guide sert à définir un indice effectif qui sera considéré comme l'indice du deuxième guide plan transversal (Fig.VI.5). C'est cette méthode qui sera utilisée pour le dimensionnement des guides à base de PMMA dopé avec les NC.

## II DIMENSIONNEMENT DU GUIDE D'ONDE

Pour l'application visée, qui est l'amplification d'un signal de télécommunication dans la bande C par pompage optique, deux longueurs d'ondes se propagent dans le guide. Pour un échange d'énergie optimal entre les deux ondes via les NC, elles doivent correspondre à des modes de même ordre (même valeur de  $pq$ ) afin d'obtenir un recouvrement maximum des champs.

Un autre paramètre important est le facteur de confinement qui représente la part de champ guidé sur le champ total (guidé plus évanescent). Ce facteur de confinement est plus important pour les modes d'ordre bas, on a donc tout intérêt à dimensionner le guide pour une propagation en mode fondamental pour les deux longueurs d'onde.

Maximiser les dimensions du guide revient à augmenter le nombre de NC potentiellement pompés et cela diminuera également les pertes de couplage et de découplage à l'entrée et à la sortie du guide.

Il faut alors dimensionner le guide pour des dimensions limites du régime monomode tout en tenant compte de la précision du procédé de fabrication et du décalage entre la théorie et la pratique, en se donnant une marge de sécurité dans le dimensionnement.

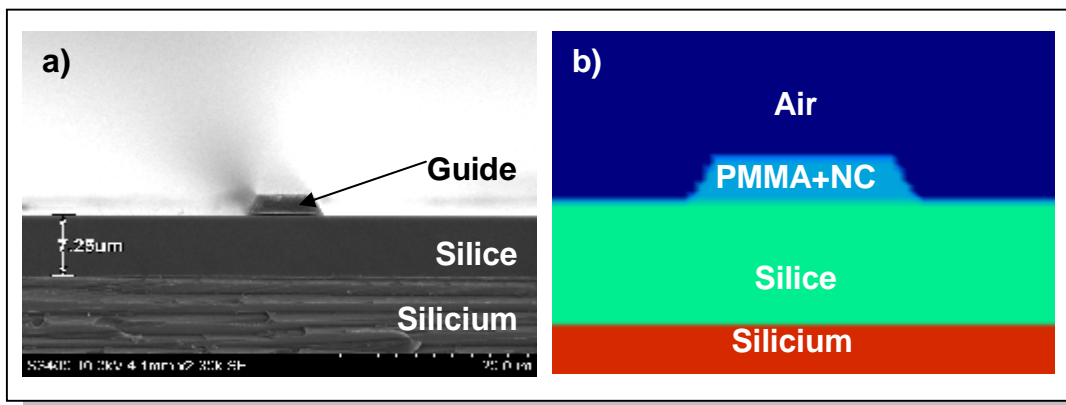
Le laboratoire possède des outils de simulation pour les guides d'ondes qui comportent plusieurs moteurs de simulation. C'est le logiciel Olympios qui a été utilisé [4]. Il permet, une fois la structure dessinée, de calculer les modes avec différentes méthodes de simulation (Marcatili, indice effectif, FDTD, BPM).

## II.A. SIMULATION DES MODES DE PROPAGATION

La méthode de simulation de référence sera celle de l'indice effectif mais les facteurs de confinement seront calculés avec les différents moteurs de calcul disponibles pour comparer leur influence sur le résultat.

### II.A.1. CONSIDERATIONS PRATIQUES

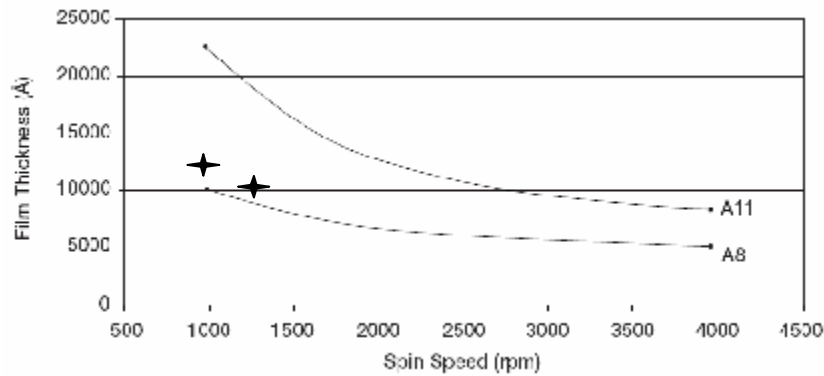
Lorsque les guides sont fabriqués par gravure plasma réactive (RIE), dont le principe sera développé plus tard, ce qui implique qu'ils n'ont pas une forme parfaitement rectangulaire mais plutôt trapézoïdale. Les flancs du guide ont une légère rugosité également et donc une largeur irrégulière que la simulation ne peut prendre en compte.



*Fig VI.6 : a) Profil typique d'un guide d'onde réalisé par RIE. b) Structure équivalente utilisée pour la simulation sous Olympios.*

Il est important de penser le dimensionnement du guide en fonction de la faisabilité pratique, notamment lors du dépôt par la tournette. Au chapitre II, il est expliqué que beaucoup de toluène est nécessaire pour dissoudre les NC, ce qui rend la résine moins visqueuse et l'épaisseur déposée est beaucoup plus faible.

Il faut ajuster la concentration en NC, donc indirectement en toluène, pour obtenir des épaisseurs de dépôt compatibles avec la réalisation du composant. Sur la figure VI.7, on peut voir que l'épaisseur maximum déposable pour une résine A8 (8% en masse de PMMA dans l'anisole) est de 1 μm à 1000 tour/min. Une fois le mélange effectué dans une résine A11-495K pour une concentration massique de 2% (concentration finale une fois tous les solvants évaporés), on obtient une viscosité légèrement supérieure à celle de la résine A8-495K.



**Fig.VI.7 :** Hauteur de dépôt des résines Microchem pour une concentration de 8%(A8) et 11%(A11) en masse. Lorsque les NC sont ajoutés à la résine A11, on obtient une viscosité équivalente à la résine A8. Les deux points sont les valeurs mesurées à 1000 et 1200 tr/min.

Ces considérations pratiques montrent qu'il ne sera pas possible de déposer une épaisseur supérieure à  $2.5 \mu\text{m}$  (en deux étapes) sans descendre à une concentration massique finale de 2% de NC dans le PMMA. C'est donc pour cela que cette concentration a été utilisée, et que les simulations ont été faites avec cette épaisseur et des largeurs variables.

### II.A.2. RESULTATS DE SIMULATION

Comme il est dit plus haut, on cherche les dimensions limites pour une propagation monomode pour les deux longueurs d'onde de pompe (980 nm) et de signal (1550 nm). L'équation de dispersion des modes guidés (3.19) montre que l'ordre du mode  $m$  est proportionnel à  $k$ , donc inversement proportionnel à  $l$ . Le deuxième mode apparaîtra plus tôt pour les petites longueurs d'ondes, c'est donc le signal de pompe qui va dimensionner la structure. Les valeurs des indices utilisés pour la simulation sont répertoriées dans le tableau suivant :

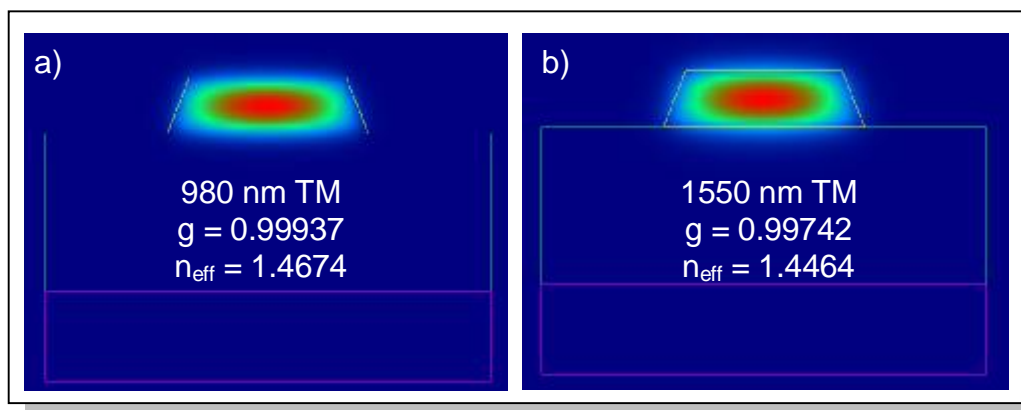
Matériau	Indice à 980 nm	Indice à 1550 nm
Superstrat : air	1	1
PMMA + NC	1.4971	1.4936
Substrat : silice	1.4507	1.440
$\Delta n = \text{PMMA-Silice}$	0.0295	0.0368

**Tab.VI.1 :** Valeur des indices pris en compte pour la simulation. L'indice du PMMA dopé a été mesuré par ellipsométrie (cf Tab.II.1) et les indices de la silice sont calculés par une loi de Sellmeier.

Une étude unidimensionnelle montre que les épaisseurs de coupure des modes  $\text{TE}_1$  et  $\text{TM}_1$  sont de  $2.55 \mu\text{m}$  et  $2.6 \mu\text{m}$  respectivement. Ces épaisseurs se vérifient pour la simulation des guides rectangulaires avec des limites d'épaisseur légèrement supérieures pour des guides d'environ  $8 \mu\text{m}$  de large, qui sera la largeur typiquement utilisée.

Pour obtenir des guides d'environ  $2,5 \mu\text{m}$  de hauteur, afin d'assurer de bonnes conditions de propagation et de couplage tout en restant monomode à  $980 \text{ nm}$ , il faudra procéder en deux dépôts. Cela permettra d'obtenir une valeur d'épaisseur maximum car il est préférable de ne pas répéter plus d'une fois l'opération. En effet, chaque dépôt occasionne un recuit proche de la température de transition vitreuse qu'il n'est pas bon de répéter sachant qu'il reste encore à déposer une résine photosensible à cuire à  $115 \text{ }^\circ\text{C}$ , ce qui fera au total 3 montées et descentes en température.

Sur la figure VI.8, on peut voir le résultat des simulations pour des guides de  $2,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur et une largeur à mi-hauteur de  $8 \mu\text{m}$ . Le signal à  $980 \text{ nm}$  est mieux confiné qu'à  $1550 \text{ nm}$  avec des valeurs de confinement  $g$  de  $0.99938$  et  $0.99742$  à  $980$  et  $1550 \text{ nm}$  respectivement.



*Fig VI.8 : Simulation par la méthode de l'indice effectif à  $980 \text{ nm}$  pour le faisceau de pompe (a) et à  $1550 \text{ nm}$  pour le signal à amplifier (b).*

Les calculs des coefficients de confinement avec les différents moteurs de simulation montrent des résultats comparables avec une valeur moyenne de  $0.998035$  et  $0.994711$  pour  $980 \text{ nm}$  et  $1550 \text{ nm}$  respectivement. Cette valeur théorique ne varie pas beaucoup avec la largeur du guide puisque la différence de confinement n'est que de  $6.10^{-5}$  et  $3.2.10^{-4}$  pour les deux longueurs d'ondes entre un guide de  $10 \mu\text{m}$  et  $5 \mu\text{m}$ .

Théoriquement les pertes de propagation dues au confinement de l'onde ne doivent pas varier avec la largeur du guide. Nous verrons dans la section consacrée à la caractérisation des guides que la largeur a une grande influence sur la qualité de la propagation et surtout sur le couplage avec la fibre.

Les signaux se propageant dans les fibres optiques n'étant pas polarisés, le guide est conçu pour être insensible à la polarisation avec des valeurs de confinement proches pour les modes quasi TE et quasi TM.

### III FABRICATION DES GUIDES D'ONDES

Ce paragraphe décrira les différentes étapes et les outils utilisés dans le processus de fabrication des guides d'ondes en PMMA.

### **III.A. PREPARATION ET DEPOT DE LA RESINE**

Le PMMA vierge est une résine A11-495K de chez Microchem dans laquelle on ajoute les NC préalablement dissous dans du toluène à hauteur de 0.6% en masse comme il est expliqué au chapitre II. La résine vierge est filtrée (filtre PTFE de 0.45  $\mu\text{m}$ ) une première fois pour éliminer toutes poussières ou agrégats. Le tout est agité pendant 2h pour s'assurer de l'homogénéité du mélange.

Les wafers utilisés pour les substrats, d'un diamètre de 3 pouces, sont en silicium oxydé thermiquement en surface sur une épaisseur de 7  $\mu\text{m}$ . Une fois le mélange homogène, on procède au dépôt par la tournette (spincoating) avec filtrage à 0.45  $\mu\text{m}$  selon les paramètres suivants :

- Accélération : 1000 tr/min.
- Vitesse : 1000 tr/min.
- Temps : 30s.

Le wafer est ensuite directement cuit sur une plaque chauffante à 100 °C pendant 3 min. Ce temps est suffisant pour évacuer la quasi totalité des solvants (toluène et anisole) et solidifier la couche. L'épaisseur de dépôt pour ces paramètres est de 1200 nm environ et il faut procéder au second dépôt de résine dans les mêmes conditions. On obtient une couche d'une épaisseur totale de 2500 nm que l'on met au four pendant 1h à 100 °C pour évacuer tout solvant résiduel. Cette dernière étape fait perdre un faible volume de PMMA (50 nm d'épaisseur), ce qui prouve qu'il restait un volume de solvant dans la couche.

### **III.B. DEPOT ET INSOLATION DE LA RESINE PHOTOSENSIBLE**

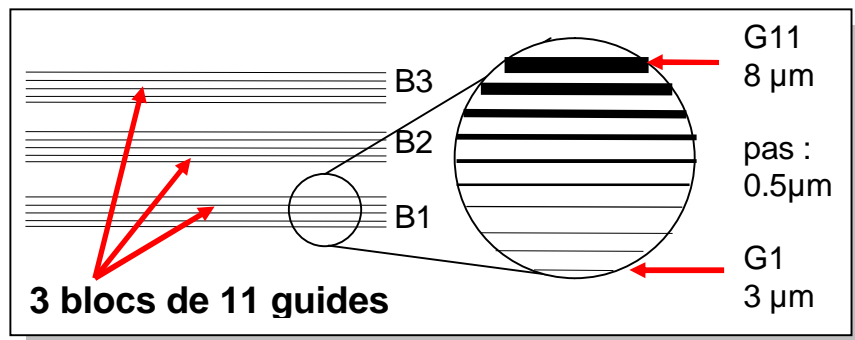
Pour structurer la couche de PMMA, on dépose préalablement une résine photosensible que l'on va insoler à travers un masque pour provoquer une dépolymérisation et ensuite développer pour révéler les motifs à transférer au PMMA.

La résine utilisée est de marque Shipley [5], disponible en plusieurs concentrations pour faire varier les épaisseurs de dépôt, c'est une résine positive (les parties exposées aux UV seront développées) qui s'utilise sous 365 nm (I-lines).

Le modèle de résine utilisé est la S1813, que l'on filtre à 0.2  $\mu\text{m}$  avant le dépôt à la tournette avec les paramètres suivants :

- Accélération : 5000 tr/min.
- Vitesse : 2500 tr/min.
- Temps : 25 s.

La couche est directement séchée sur plaque chauffante à 115 °C pendant 1 min. Pour ces conditions, l'épaisseur de résine est de 1200 nm, la justification de cette épaisseur sera donnée lors de la description du processus de RIE. Cette couche doit maintenant être insolée au UV grâce à un aligneur MJB3 de chez Karl SÜSS [6]. La figure VI.9 montre le masque utilisé pour l'exposition avec des largeurs de guide allant de 3 à 8  $\mu\text{m}$ .



*Fig VI.10 : Schéma du masque utilisé pour l'inscription des guides.*

La durée d'exposition de la résine Shipley pour une épaisseur de 1200 nm est de 8s pour la puissance de la lampe de l'aligneur. Après l'exposition, la résine est développée dans un bain de MF-351 (1/7 dans de l'eau dés ionisée) pendant 1 min et rincé dans de l'eau dés ionisée pure pendant 1 min également, afin d'arrêter la réaction de développement.

La hauteur des guides de résine photosensible est légèrement inférieure à celle de la couche initiale car il y a une zone de mélange à l'interface PMMA/résine qu'il faudra prendre en compte pour le processus de gravure qui suit.

### **III.C. GRAVURE PAR IONS REACTIFS.**

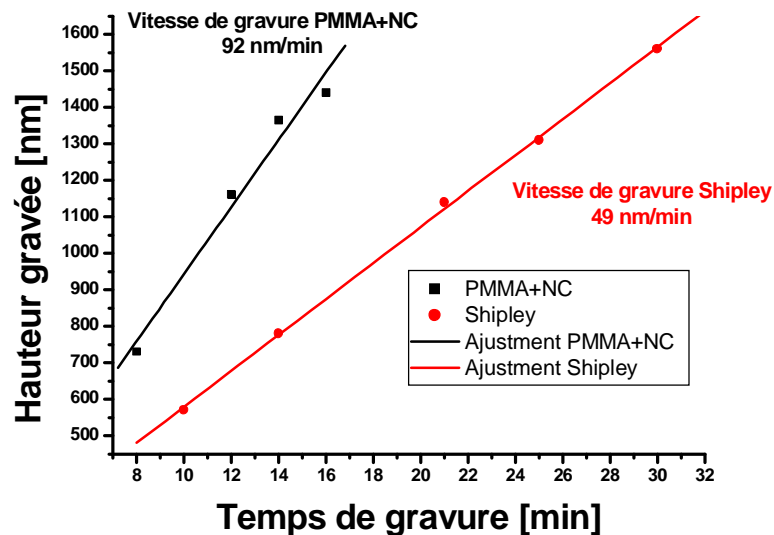
#### **III.C.1. PRINCIPE DE LA GRAVURE.**

Cette technique fait partie de la famille des gravures sèches (avec la RIBE et l'IABE) qui sont plus efficaces et moins polluantes que les techniques de gravures humides qui tendent à disparaître. Elles ont le grand avantage de produire une gravure anisotrope par interaction avec des ions provenant de différents gaz ( $O_2$  pour graver les polymères,  $CF_4$  pour graver le silicium par exemple,...).

Dans le cas de la RIE, le substrat à graver est placé entre deux électrodes d'une source radiofréquence dont on fixe la puissance et la fréquence pour créer le plasma lors du passage du gaz. Avec l'utilisation de l'oxygène, l'attaque est purement chimique; il s'agit d'une oxydation des polymères qui va créer des espèces volatiles évacuées par pompage. L'ajustement du débit de gaz à l'entrée va modifier la pression dans la chambre, donc le nombre d'ions entre les deux électrodes, et ainsi modifier la vitesse de gravure.

#### **III.C.2. DETERMINATION DES VITESSES DE GRAVURES ET REALISATION**

La figure VI.11 montre les mesures et l'ajustement des vitesses de gravures pour le PMMA dopé et la résine photosensible. Il s'agit donc d'une gravure différentielle et l'épaisseur de résine photosensible à déposer doit être ajustée pour avoir un temps de gravure au moins égal à celui de la couche de PMMA inférieure ce qui explique les 1200 nm de résine photosensible déposé à l'étape précédente.



*Fig.VI.11 : Vitesse de gravure du PMMA dopé aux NC et de la résine Shipley. Les paramètres de gravure sont : puissance RF 300W, fréquence RF 13.56 MHz et pression de gaz 20 mtorr.*

En pratique, on dépose une épaisseur de résine Shipley légèrement supérieure à celle nécessaire, dans le but de "racler" les bords des guides pour les rendre plus lisses et pour être sûr d'évacuer toute la matière résiduelle. De plus une minute de gravure supplémentaire est requise si on veut graver la zone de mélange présente à l'interface.

Maintenant que les vitesses de gravures sont déterminées, il reste à calculer le temps nécessaire pour réaliser les guides; il faudra typiquement une trentaine de minutes pour des composants de 2.5  $\mu\text{m}$  de hauteur. Il faut remarquer que l'on n'observe pas de différence de vitesse de gravure entre les différents types de NC une fois incorporés dans le polymère.

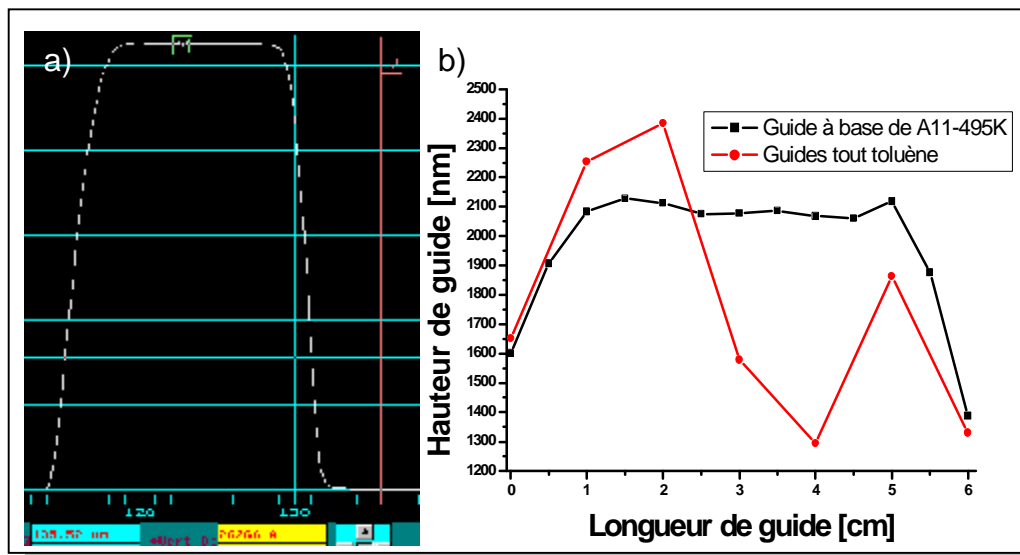
Pour utiliser les guides, il ne reste plus qu'à cliver les extrémités des composants à la longueur désirée.

## IV CARACTERISATION DES GUIDES D'ONDES

### IV.A. CARACTERISATION GEOMETRIQUE

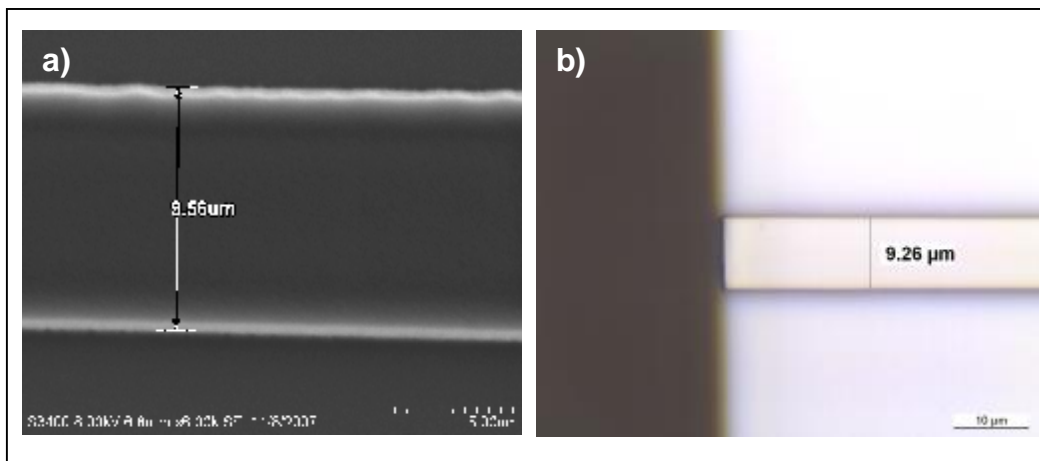
Une fois les guides réalisés, il faut contrôler leurs dimensions et également leur régularité. La figure VI.12.a montre le profil typique d'un guide de 2.5  $\mu\text{m}$  de hauteur mesuré par un profilomètre à stylet DEKTAK [7].





**Fig VI.12 :** a) Profil d'un guide mesuré par profilomètre à stylet (hauteur 2.63 µm). b) Hauteur des guides réalisés sur une base de résine A11-495K comme décrit au paragraphe III. (noir) et des guides réalisés avec du PMMA solide dissous dans du toluène (rouge).

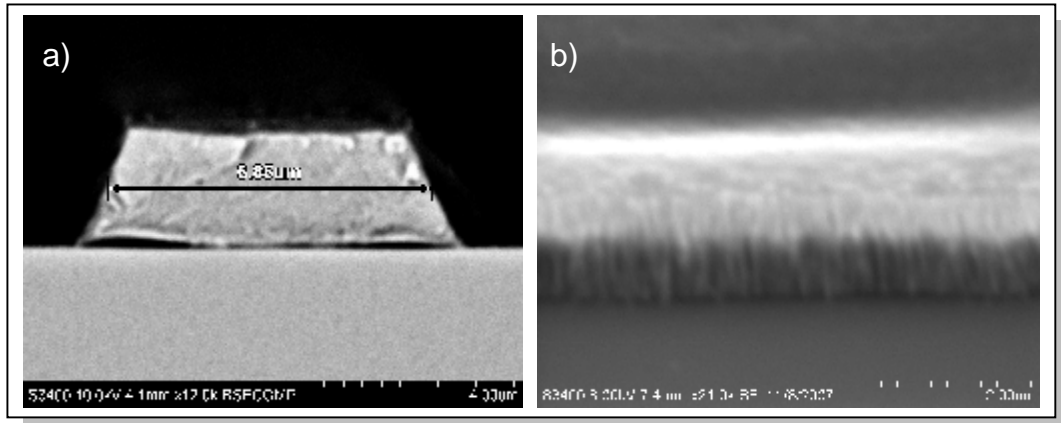
Sur la partie b) de cette figure on observe le suivi de la hauteur des guides sur toute leur longueur. Les guides préparés uniquement avec du toluène ne sont pas du tout réguliers et sont donc impossibles à utiliser. C'est pour cela qu'il faut utiliser un bon solvant de base pour la résine, ici l'anisole, qui soit parfaitement adapté au dépôt par la tournette. On peut voir la bonne homogénéité de la hauteur des guides à base de résine A11-495K, sachant que l'effondrement de celle-ci aux extrémités est intrinsèque au processus de fabrication.



**Fig VI.13 :** Vue de dessus des guides G10 en PMMA avec des NC de PbSe vue par MEB (a) et par microscope optique (b) avec un grossissement \*1000.

Des images de microscopies optique et électronique à balayage (MEB) ont également été réalisées (fig.VI.13 et VI.14) révélant la forme trapézoïdale des guides (Fig.VI.14.a), ainsi que leur rugosité sur les flancs (Fig.II.14.b). Les guides élaborés avec des NC de PbSe sont propres et se clivent facilement avec des surfaces de coupe nettes induisant peu de pertes (Fig.VI.13.b). Cela

est loin d'être le cas pour les guides à base de NC de PbSe/PbS qui révèlent la présence d'agrégats après l'étape de RIE.



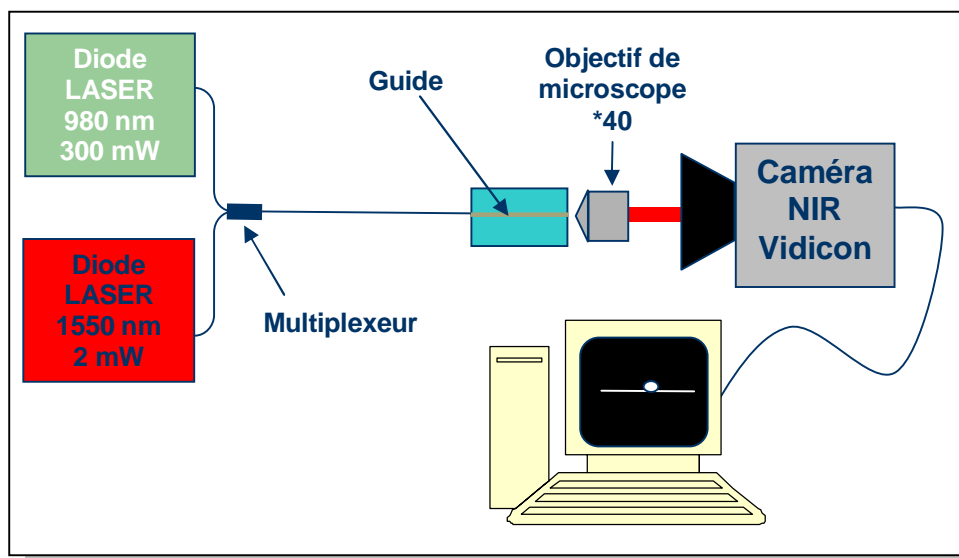
*Fig.VI.14 : a) Vue du plan de coupe du guide G08 réalisé par RIE et b) zoom sur le flanc du guide.*

Dans le cas des NC de PbSe on peut constater que les guides sont en moyenne plus larges d'1 μm au sommet, lorsqu'on les mesure au MEB (Fig.VI.13.a), par rapport à la valeur du masque. On peut remarquer également que les structures à base de PbSe/PbS sont plus larges que les autres avec en moyenne 70 nm de plus que les autres guides.

#### **IV.B.CARACTERISATION OPTIQUE**

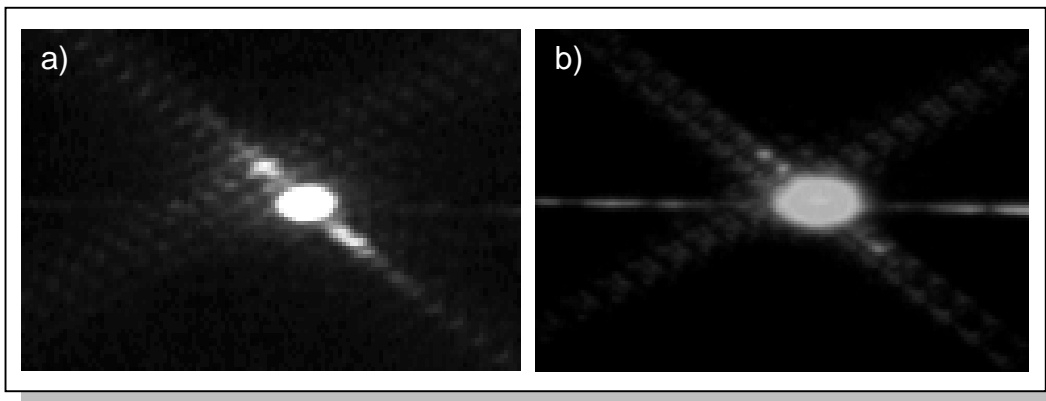
##### **IV.B.1. REGIME DE PROPAGATION.**

Il est important de vérifier que les guides réalisés sont fidèles à la simulation avec une propagation monomode pour les deux longueurs d'ondes (pompe à 980 nm et signal à 1550). Pour vérifier la qualité de la propagation, on utilise le montage décrit sur la figure VI.15.



*Fig.VI.15 : Schéma de principe du montage de contrôle du régime de propagation.*

La diode laser monomode à 980 nm utilisée est de marque Bookham (LC95A74-20R) fournissant une puissance maximum de 300 mW en sortie de fibre. Elle est multiplexée à une source monomode à 1550 nm Thorlabs par le biais d'un multiplexeur Gould équipé d'une fibre photonique (CL 980-16 de chez OFS). Ces nouvelles fibres photoniques disposent d'une plus grande ouverture numérique (0.16) et d'une différence de diamètre entre les deux modes moins importante (2.5  $\mu\text{m}$ ) qu'avec d'autres fibres (HI1060 ou 1060XP par exemple).



*Fig VI.16 : Contrôle du régime de propagation à 980 nm (a) et 1550 nm (b) pour le guide G11.*

La fibre de couplage est positionnée par une cale piézoélectrique 3 axes et l'objectif par un positionneur mécanique 3 axes également. Sur la figure VI.16 on voit la forme des modes pour le guide le plus large, pour le mode à 1550 nm (VI.16.b), on distingue les niveaux d'intensité du mode qui forment des ellipses concentriques.

## IV.B.2. MESURE DES PERTES

### IV.B.2.a. ENUMERATION DES PERTES PRESENTES DANS LE GUIDE

Il y a plusieurs types de pertes dans les guides d'ondes que l'on peut classer en deux catégories. La première correspond aux pertes dites de couplage regroupant l'insertion, la collection et les diffusions éventuelles dues à un défaut ou un agrégat. La seconde catégorie répertorie les pertes internes qui sont provoquées par l'absorption du PMMA et des NC ainsi que la rugosité des surfaces.

#### IV.B.2.a.i) PERTES DE COUPLAGE.

Les pertes de couplage sont présentes à l'entrée et à la sortie du guide par le biais de trois mécanismes. Elles sont dues aux changements géométriques des supports de propagation avec le passage de la lumière de la fibre au guide et du guide à l'air via l'objectif de microscope si l'on utilise ce moyen de couplage, elles seront nommées  $a_{inj}$ . Un autre mécanisme crée également des pertes à cause des réflexions engendrées par les différentes interfaces optiques du montage et sont appelées les pertes de Fresnel  $a_{fre}$ .

Les pertes de clivage,  $a_{cli}$ , jouent également un rôle important dans la puissance transmise ou récoltée aux interfaces du guide. Une surface clivée très rugueuse par exemple, occasionne de fortes pertes par diffusion.

On définit la somme de ces pertes par les pertes globales de couplage  $a_c$  :

$$a_c = a_{inj} + a_{fre} + a_{cli} \quad (3.25)$$

#### IV.B.2.a.ii) PERTES INTERNES AU GUIDE

Lorsque la lumière se propage, son intensité décroît avec l'absorption des matériaux (matrice PMMA et NC), la diffusion avec la rugosité des interfaces et également parce que toute la lumière n'est pas confinée dans le guide comme nous avons pu le voir au paragraphe consacré à la simulation. On décompose ces pertes internes  $a_{int}$  en pertes par absorption, qui sont fonction de la nature des matériaux utilisés, en pertes de propagation qui dépendent principalement de la géométrie de la structure et également des pertes par diffusion aux interfaces.

C'est l'absorption des NC qui contribue principalement à  $a_{abs}$  même si le PMMA en lui-même possède des liaisons O-H et C-H (cf Fig.II.1) avec des harmoniques pouvant absorber les radiations à 980 nm et 1550 nm. Pour les pertes de propagation, outre le confinement géométrique, la rugosité et les défauts de fabrication (agrégats et irrégularité de couche) sont des sources importantes de perte.

Les pertes totales du guide seront définies comme la somme des pertes internes et de couplage :

$$a_{tot} = a_c + a_{int} \quad (3.26)$$

#### IV.B.2.b. MESURE DE PERTES

La méthode utilisée pour déterminer les pertes totales dans le guide est appelée « cut-back » [8] dont le montage est décrit sur la figure VI.17. Le principe de la mesure, qui est destructive, est de quantifier la transmission du guide à des longueurs de propagation différentes par clivages successifs.

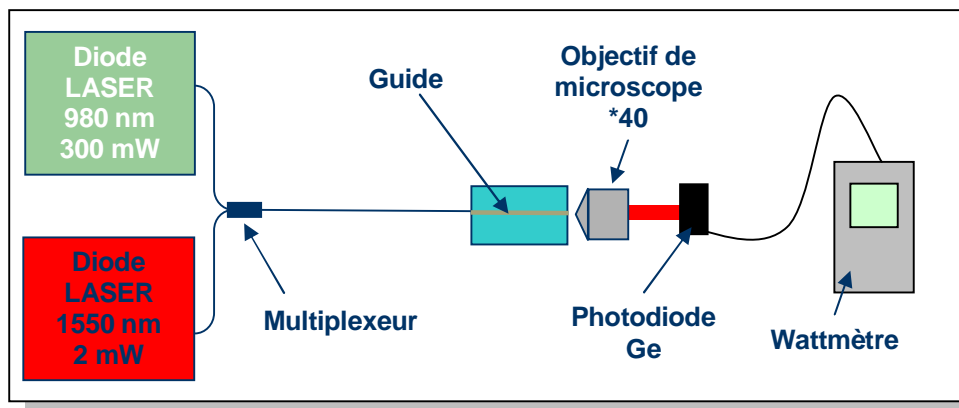


Fig.VI.17 : Schéma de principe du montage de mesure de pertes par la méthode cut-back.

Le rapport de la puissance transmise par le montage sans guide  $P_0$ , équivalente à guide de longueur nulle, et de la puissance transmise par le guide  $P(l)$  pour une longueur  $l$  donnée permet de calculer directement les pertes totales du guide :

$$a_{tot}(l) = 10 \cdot \log \left( \frac{P_0}{P(l)} \right) \quad (3.27)$$

La mesure pour différentes longueurs permet de différencier les pertes internes (variables avec la longueur), des pertes de couplage (constantes aux défauts de clivage près). Une dizaine de points ont été pris pour chaque guide et à chaque longueur dans le souci d'appuyer les résultats sur une statistique pour minimiser les effets d'instabilité des diodes laser et des positionneurs piézoélectriques utilisés pour l'alignement.

L'une des difficultés de la mesure est la non reproductibilité du clivage, particulièrement pour les guides à base de PbSe/PbS qui contiennent des agrégats, ce qui implique des pertes de collection très irrégulières selon les longueurs de guides. Le positionnement fibre-guide-objectif n'est également jamais rigoureusement le même impliquant une efficacité variable même si l'on injecte toujours avec le guide dans le même sens.

Dans la suite de ce chapitre, qui sera consacrée à la caractérisation optique des guides d'ondes, les mêmes guides seront utilisés et le tableau VI.2 répertorie toutes les dimensions géométriques de ces échantillons (la largeur est prise à mi-hauteur).

Numéro de guide	Dimensions hauteur*largeur ( $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$ )	
	PMMA+NC de PbSe	PMMA+NC de PbSe/PbS
G11	2.55*9.5	2.57*10.2
G10	2.54*8.7	2.55*9.2
G09	2.51*7.7	2.56*8.4
G08	2.48*6.8	2.56*7.4
G07	2.45*5.8	2.53*6.2

**Tab. VI.2 : Dimensions géométriques des guides utilisés pour la caractérisation optique**

#### IV.B.2.b.i) GUIDES D'ONDES A BASE DE NC DE PbSE

La figure VI.18.a montre les courbes de pertes mesurées dans les guides à base de PMMA et de NC au PbSe à 980 nm et 1550 nm dont les valeurs numériques sont répertoriées dans le tableau VI.3.

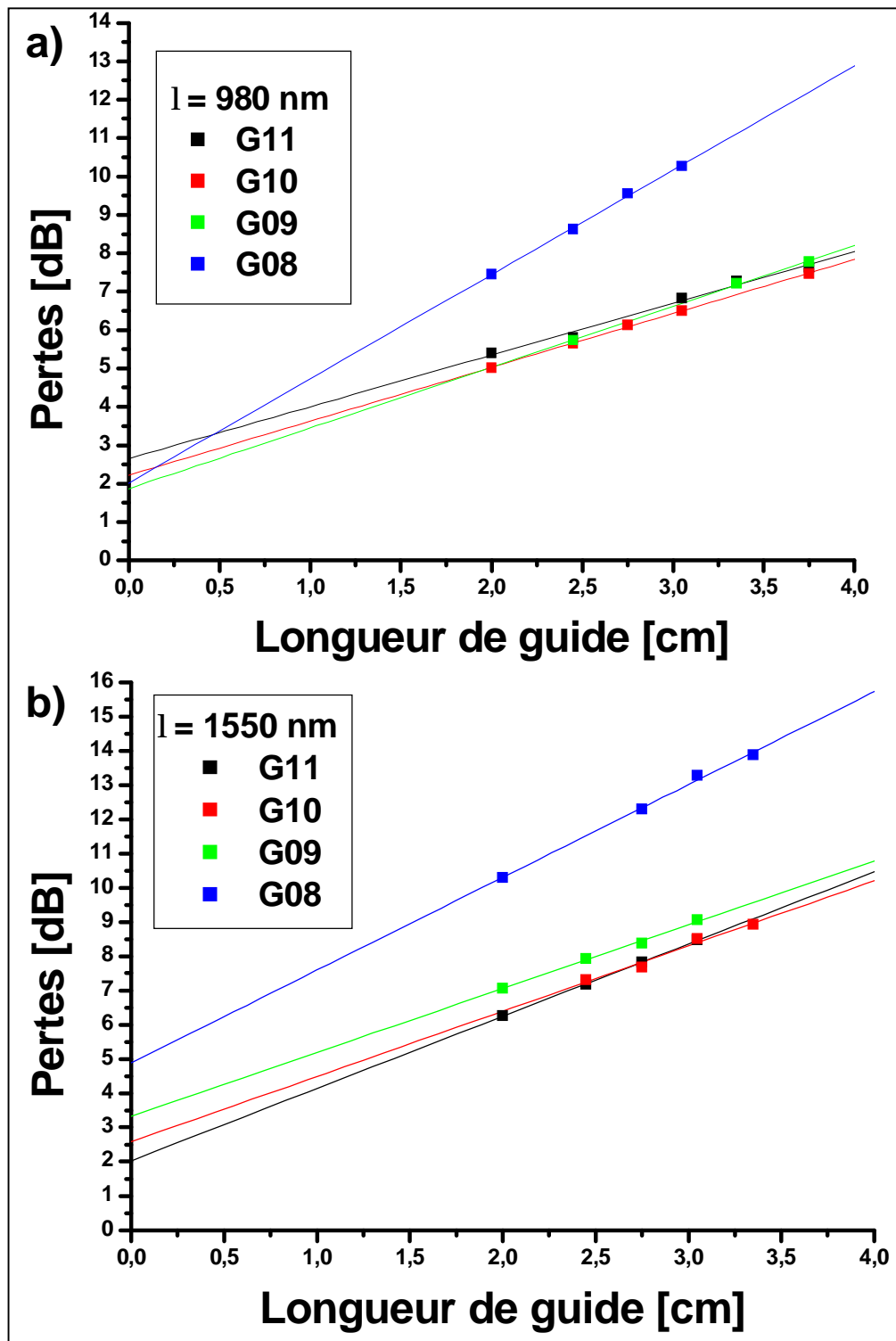


Fig VI.18 : Mesure des pertes en fonction de la longueur des guides à base de NC de PbSe aux longueurs d'onde 980 nm (a) et 1550 nm (b).

On observe, pour les mesures à 980 nm, des valeurs semblables pour les 4 guides les plus larges en pertes de couplage ce qui s'explique par un diamètre de mode dans la fibre ( $5 \pm 0.3 \mu\text{m}$ ) bien inférieur à la largeur du guide ( $6.8 \mu\text{m}$  pour G08).

Pour les mesures à 1550 nm, les pertes de couplage augmentent plus rapidement avec la diminution de la largeur du guide car le diamètre de mode est plus important dans la fibre (7.5  $\mu\text{m}$ ).

Des mesures ont été faites également sur le guide G07 mais un défaut au clivage occasionne de grandes pertes à l'insertion (14.25 dB à 980 nm et 13.76 dB à 1550 nm) et les valeurs ne sont pas présentes sur les graphiques.

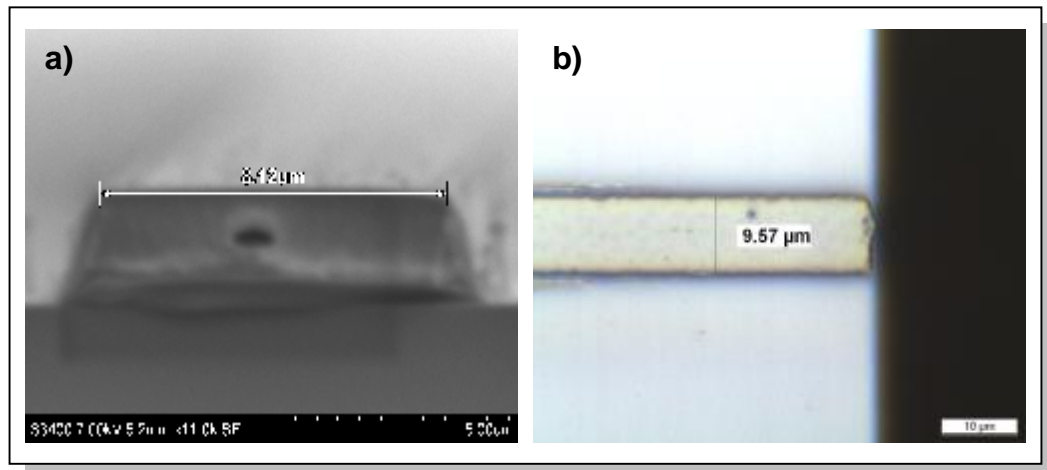
Numéro de guide	Ajustement linéaire :			
	$a_{tot}(l) = a_{int}.l + a_c$			
	$\lambda = 980 \text{ nm}$		$\lambda = 1550 \text{ nm}$	
	$a_{int} [dB/cm]$	$a_c [dB]$	$a_{int} [dB/cm]$	$a_c [dB]$
G11	1.348± 0.089	2.652± 0.266	2.108± 0.019	2.032± 0.048
G10	1.404± 0.024	2.220± 0.065	1.905± 0.203	2.585± 0.592
G09	1.583± 0.056	1.867± 0.182	1.863± 0.086	3.329± 0.223
G08	2.716± 0.079	2.014± 0.206	2.709± 0.111	4.886± 0.315
G07	2.367± 0.156	14.253± 0.463	3.523± 0.060	13.760± 0.144

*Tab.VI.3 : Résultat des mesures de pertes dans les guides de PMMA aux NC de PbSe*

Les pertes de propagation commencent à augmenter significativement pour le guide G08 avec une influence grandissante de la rugosité des parois et une diminution du confinement. Cela se confirme avec le guide G07 même si la valeur répertoriée dans le tableau VI.3 à 980 nm est légèrement inférieure à celle de G08 (des pertes de couplages élevées tendent à adoucir la pente pour l'ajustement car la puissance disponible pour la propagation est faible).

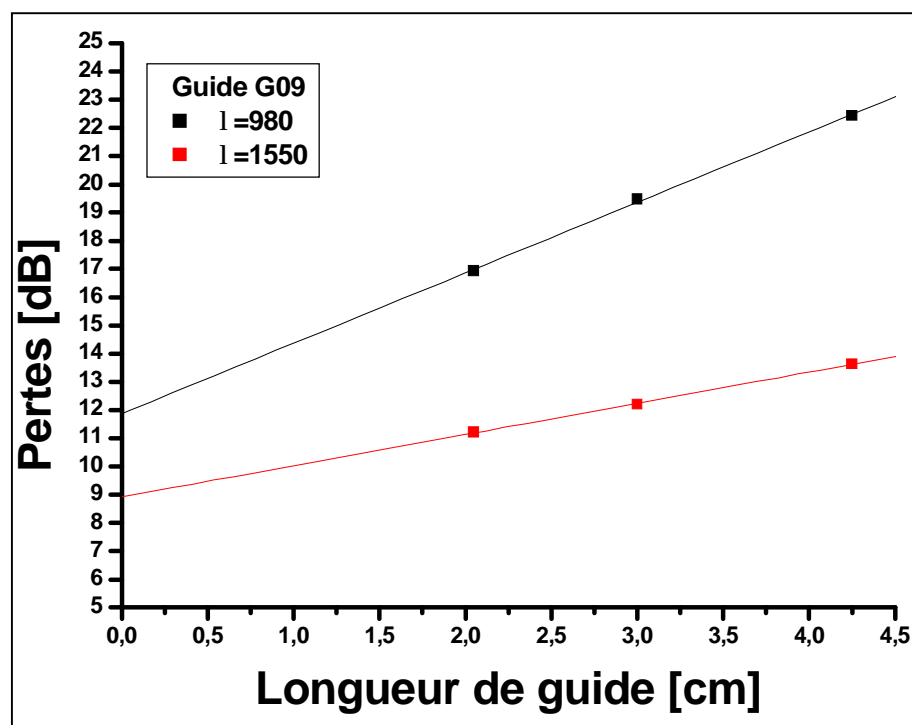
#### IV.B.2.b.ii) GUIDES D'ONDES A BASE DE NC DE PbSe/PBS

Tout de suite après la sortie de la RIE des guides à base de NC de PbSe/PbS, on remarque que les wafers sont couverts d'une pellicule diffusante composée d'agrégats de NC, comme le montre une observation au microscope. Leur présence occasionne beaucoup de pertes au clivage avec des guides dont les faces d'entrée et de sortie ne sont pas verticales et régulières (Fig.VI.19.b) ou ne sont pas exactement dans le même plan que le wafer, voir se décollent du bord.



*Fig VI.19. Vue en coupe au MEB (a) et de dessus au microscope optique (b) des guides réalisés en PMMA avec des NC de PbSe/PbS.*

Comme il est dit au chapitre II, pour obtenir une solution non diffusante à base de ces NC, on a besoin d'augmenter la quantité de toluène pour les dissoudre par rapport au NC à base de PbSe. Cela implique donc de baisser la concentration en NC par rapport au PMMA afin de pouvoir déposer des épaisseurs compatibles avec la fabrication des composants. L'apparition des agrégats a lieu pendant l'étape de RIE, car un contrôle optique lors de chaque étape de préparation (dépôt de résines, insolation et développement) permet de s'assurer de leur absence avant le processus de gravure.



*Fig VI.19 : Pertes mesurées en fonction de la longueur d'un guide de PMMA avec des NC de PbSe/PbS pour la pompe (noir) et le signal (rouge).*

Le signal à 1550 nm est moins sensible à ces sources de diffusion que la pompe de longueur d'onde plus courte, ce qui entraîne des pertes de



propagation et de couplage plus faibles. La figure VI.19 montre les mesures pour le guide G09. Le tableau VI.4 montre les valeurs d'ajustement linéaire :

Numéro de guide	Ajustement linéaire :			
	$a_{tot}(l) = a_{int}.l + a_c$			
	$\lambda = 980 \text{ nm}$		$\lambda = 1550 \text{ nm}$	
	$a_{int} [dB/cm]$	$a_c [dB]$	$a_{int} [dB/cm]$	$a_c [dB]$
G09	$2.497 \pm 0.084$	$11.869 \pm 0.272$	$1.106 \pm 0.028$	$8.919 \pm 0.91$

Tab. VI.4 : Résultat des mesures de pertes dans le guide de PMMA aux NC de PbSe/PbS.

La mauvaise qualité de ces guides rend inutile la mesure de gain, car il faut d'abord résoudre le problème de la formation de ces agrégats pour obtenir un matériau de bonne qualité optique. Les mesures de gain qui font l'objet du paragraphe suivant ne concerneront donc que les guides à base de PbSe.

### IV.B.3. MESURE DU GAIN OPTIQUE

#### IV.B.3.a. PRINCIPE D'AMPLIFICATION

Le principe de l'amplification optique est d'exciter le milieu actif par un faisceau de pompe de haute énergie (ici 980 nm) afin que l'émission stimulée domine l'absorption lors de la propagation du signal (1550 nm) dans le matériau. Ce mécanisme peut se schématiser par un système à quatre niveaux d'énergie.

Les processus non radiatifs amenant les électrons au niveau permettant l'émission stimulée ont été décrits dans le chapitre I. Pour obtenir du gain, il faut donc exciter suffisamment de NC dans le guide pour combler l'absorption du signal par des NC avec des niveaux d'énergies libre pour l'absorption. Plusieurs différences sont à noter par rapport à un milieu optique à gain à base de niveau énergétiques atomiques et non excitoniques.

La dispersion en taille des NC implique plutôt des bandes d'absorption et d'émission, donc de gain, plus larges qu'avec un dopage ionique. Cette dispersion en taille n'empêche pas de considérer l'intégralité des NC excités par le faisceau de pompe, car la multiplicité des niveaux excitoniques autour de 980 nm (cf Chap.I) pour les NC utilisés fait que l'on peut considérer qu'il y a toujours un niveau correspondant quelle que soit la taille du NC. La dégénérescence de niveau 4 pour les vallées équivalentes L (qui sont le lieu des recombinaisons radiatives) quadruple le nombre d'électrons à exciter pour pouvoir stimuler les photons.

L'addition de la compétition entre les transferts d'énergie par mécanisme Auger, de la dégénérescence des niveaux et de la multiplication des porteurs prédisait que les NC de PbSe seraient de bons candidats pour les applications de conversion photons-électrons [9] mais moins efficace pour l'amplification optique [10].

La mesure de gain effectuée détermine le gain on-off caractérisant l'amplification du signal transmis par le guide avec  $P_{on}$  et sans pompe  $P_{off}$ . La valeur de ce gain en dB,  $g_{on-off}$  est déterminée par la relation suivante :

$$g_{on-off} = 10 \cdot \log \left( \frac{P_{on}}{P_{off}} \right) \quad (3.28)$$

Pour caractériser le gain indépendamment de la structure utilisée, on définit le gain net qui déduit du gain on-off les pertes de propagations et de couplages propres à la structure et au montage optique, mais aussi l'absorption du signal durant sa propagation. Après détermination des pertes internes et de couplage on peut déterminer le gain net du guide par la relation :

$$g_{net} = g_{int} - a_c - a_{pro} = g_{on-off} - a_c - a_{int} \quad (3.29)$$

où  $g_{int}$  est le gain interne du guide qui tient compte de l'absorption du signal lors de sa propagation.

#### IV.B.3.b. MESURE DU GAIN

Le montage utilisé est décrit sur la figure VI.21 et permet de mesurer le gain on-off. Les filtres utilisés pour stopper la puissance de pompe sont des filtres interférentiels de longueur d'onde de coupure 1100 nm et 1200 nm.

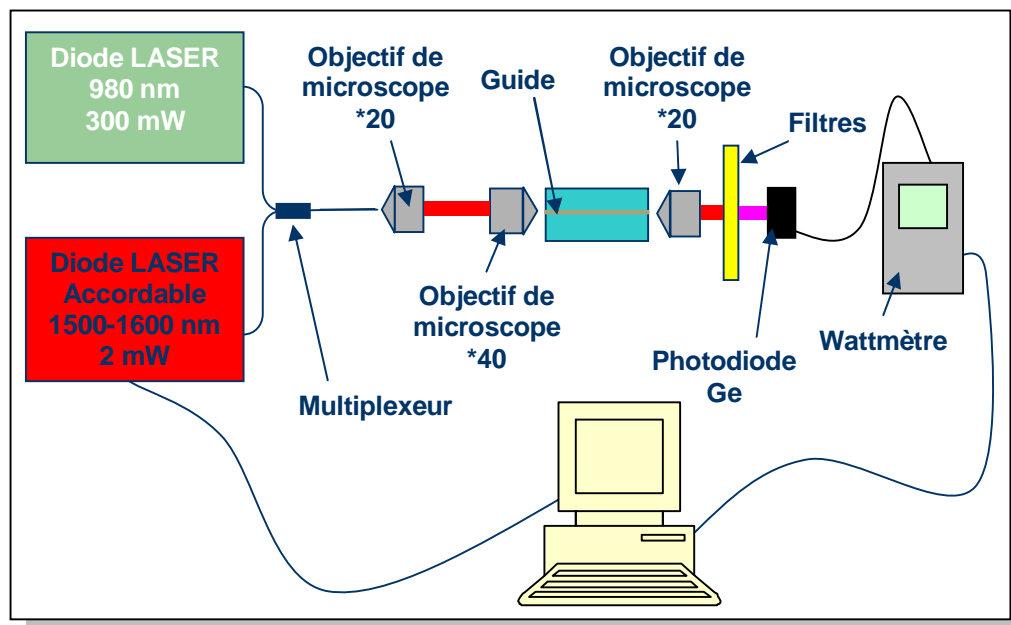
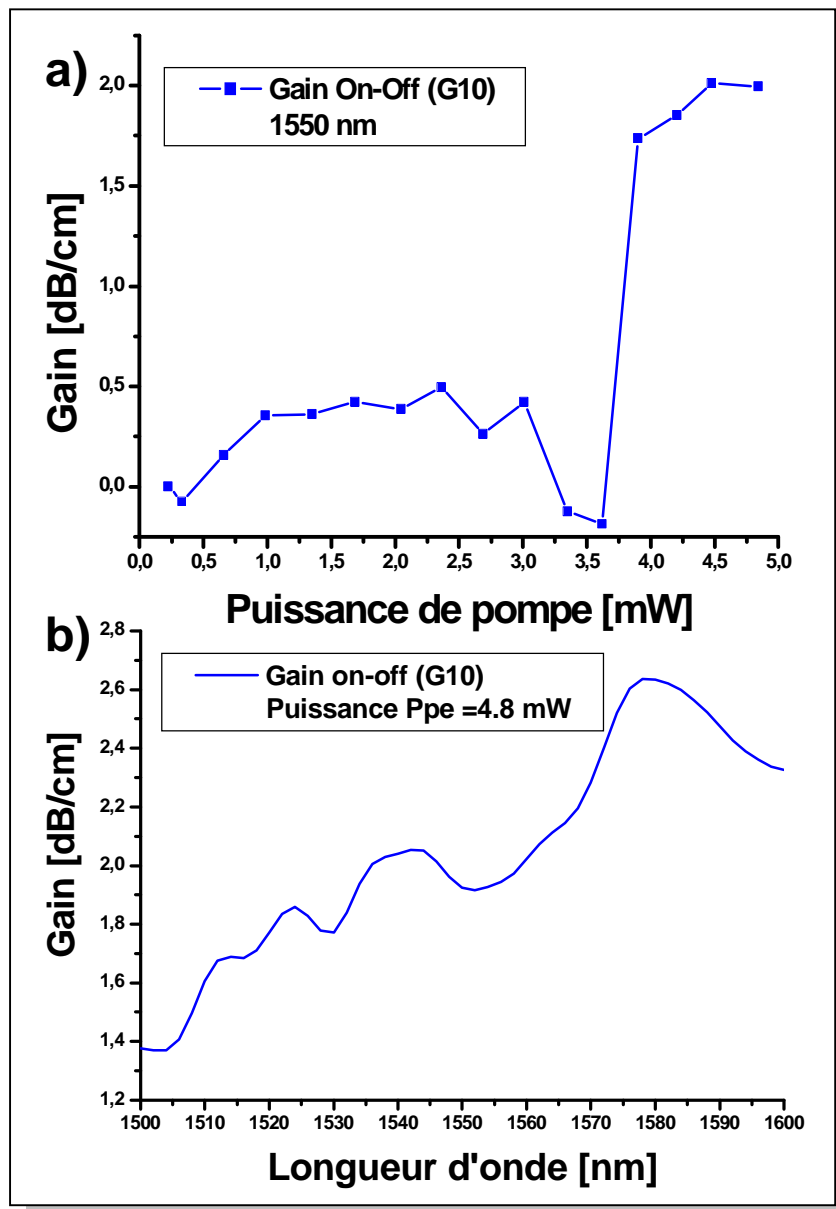


Fig VI.21 : Montage pour la mesure de gain On-Off

Ce gain dépend également de la quantité de NC disponible pour fournir des électrons à stimuler et donc de la longueur de guide. Les NC possèdent une fluorescence de largeur à mi-hauteur de 149 nm ce qui est prometteur pour une amplification continue des signaux sur plusieurs bandes de communication dans le cadre d'applications en longueur d'onde multiplexées. C'est pour cela que l'on utilise une source accordable en longueur d'onde 1500-1600 nm afin de balayer le spectre de gain des NC comme montré sur la figure VI.22.b.



*Fig VI.22 : (a) Courbe de gain on-off par centimètre du guide G10 à la longueur d'onde de 1550 nm et (b) variation du gain en fonction de la longueur d'onde du signal.*

Les mesures de la figure VI.22 ont été faites peu de temps après la réception des NC lorsque leur décalage en absorption et en fluorescence n'est pas encore perceptible. Cela permet d'atteindre des valeurs de gain on-off élevées, 2.68 dB/cm à 1580 nm pour un maximum de fluorescence à 1545 nm et des puissances de pompes relativement faibles.

La valeur du gain augmente avec la longueur d'onde jusque 1580 nm du fait de la chute du recouvrement avec l'absorption des NC. La valeur décroît après cette longueur d'onde car le nombre de NC pouvant stimuler ces photons chute également du fait de la dispersion en taille (le maximum de fluorescence, donc indirectement du nombre de NC, est à 1545 nm).

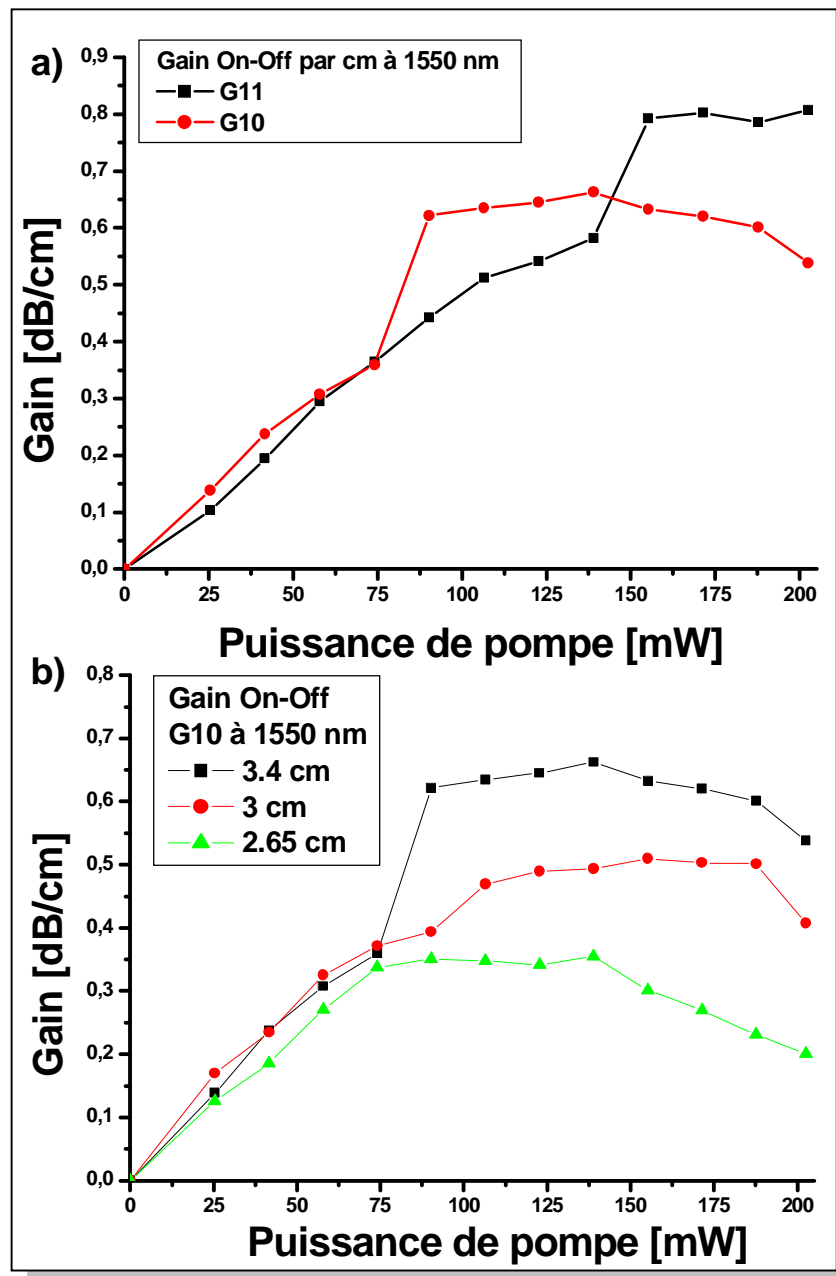


Fig VI.23 : (a) Gain On-Off pour les guides G11 et G10 d'une longueur de 3.4 cm et (b) variation de ce gain avec la longueur de guide G10.

Après quelques semaines, comme cela est expliqué au chapitre II, les NC dévient de leur maximum de fluorescence et le gain chute. Les mesures présentées à la figure VI.23.a montrent le gain mesuré pour deux guides différents, G10 et G11, après une période de 7 mois à la longueur d'onde de 1550 nm.

#### IV.B.4. DETERMINATION DU GAIN NET.

Pour déterminer le gain net, il faut connaître la perte d'insertion à l'entrée du guide pour le signal. En considérant que l'efficacité de collection de l'objectif de microscope est la même pour la sortie de la fibre et celle du guide, cette perte correspond à un guide de longueur nulle (Fig.VI.18).

Cette approximation peut se justifier par le fait que la surface de collection de l'objectif est bien plus grande que la section du guide et de la fibre. De plus les différences d'indices entre l'air et les constituants de la fibre ou du guide sont proches, ce qui induit des ouvertures numériques proches elles aussi.

Il est maintenant possible de déterminer le gain interne pour la mesure portant sur les guides de PbSe âgés de 7 mois (la mesure précédente a été effectuée sur un autre montage et avec une méthode de couplage différente).

Pour ces guides et pour une longueur de 3.4 cm, on trouve une valeur pour le gain net de -4.52 dB et -4.78 dB pour G11 et G10 respectivement. Cela correspond donc à des pertes et montre que le composant ne comble pas toutes les pertes qu'il induit.

#### **IV.B.5. CONCLUSION SUR LES MESURES.**

Ce résultat constitue la première mesure de gain en régime guidé monomode avec des NC de SC dans l'infrarouge sous pompage continu à 980 nm. Les mesures sur un composant avec des NC récents (Fig.VI.22.a) montrent un gain on-off plus élevé (2.1 dB/cm à 1550 nm) pour des puissances de pompages faibles mais la perte d'insertion n'a pas été déterminée.

La détérioration des NC au cours du temps fait chuter ce gain on-off (0.8 dB/cm) ce qui est un inconvénient majeur. Pour limiter cette chute, il convient de protéger le guide par un enrobage inerte isolant pour protéger les NC de l'oxydation et de l'humidité. Nous verrons un exemple de solution dans le chapitre de conclusions et perspectives qui suit.

Le tableau VI.5 compare les valeurs mesurées avec des données provenant d'autres réalisations :

<i>Tableau comparatif pour les valeurs de gain à 1550 nm</i>				
<i>Nature du composant</i>	<i>Régime de propagation</i>	<i>Pompage (puissance)</i>	<i>Gain [dB/cm] (nature)</i>	<i>Référence</i>
<b>PMMA+NC</b>	<b>Monomode</b>	<b>980 nm (4.5 mW)</b>	<b>2.10 (on-off)</b>	<b>Ce manuscrit</b>
<b>PMMA+ complexe Erbium</b>	<b>Monomode</b>	<b>980 nm (70 mW)</b>	<b>2.21 (on-off)</b>	<b>[11]</b>
<b>Silice+ ion Er<sup>3+</sup></b>	<b>Multimode (guide plan)</b>	<b>980 nm (80 mW)</b>	<b>0.75 (?)</b>	<b>[12]</b>
<b>Silice+ ions Er<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup></b>	<b>Monomode</b>	<b>980 nm (200 mW)</b>	<b>3.66 (net)</b>	<b>[13]</b>
<b>Alumine+ ions Er<sup>3+</sup></b>	<b>Monomode</b>	<b>1480 nm (9 mW)</b>	<b>0.58* (interne)</b>	<b>[14]</b>
<b>Verre phosphaté + Er<sup>3+</sup></b>	<b>Monomode</b>	<b>980 nm (21 mW)</b>	<b>4.10 (net)</b>	<b>[15]</b>
<i>*valeur obtenue pour un composant en spirale intégré avec un multiplexeur sur un substrat de silicium pour une surface totale de 15 mm<sup>2</sup></i>				

**Tab. VI.5 : Tableau comparatif des résultats de ce travail avec des valeurs de la littérature**

On peut remarquer que les guides à base de matrice organique sont moins performants pour le moment, mais pour comparer les matrices quantitativement, il faudrait des structures et des concentrations équivalentes, ce qui n'est jamais le cas en raison des méthodes et possibilités propres à chaque matrice.

Cette performance légèrement inférieure des guides organiques peut être compensée par une facilité de réalisation et un coup moins élevé. Pour améliorer ces performances, l'augmentation des concentrations paraît la solution la plus directe. Pour cela la chimie peut apporter des nouvelles fonctionnalisations des particules ou de nouvelles matrices permettant un dopage plus important sans interactions entre les dopants.

## *BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE IV :*

- [1] K. Okamoto Fundamentals of optical waveguides, Academic Press (2000).
- [2] E.A.J. Marcatelli, Bell Syst. Tech. J., 48, 2071-2102, 1969.
- [3] R.M. Knox and P.P. Toullos, Proc. Symp. On Submillimeter Waves, Polytech. Press, Brooklyn 1970, 497)
- [4] [http://www.c2v.nl/fr\\_index.shtml?/products/software/olympios-software.shtml](http://www.c2v.nl/fr_index.shtml?/products/software/olympios-software.shtml)
- [5] [http://www.rohmhaas.com/wcm/products/product\\_detail.page?product=1121092](http://www.rohmhaas.com/wcm/products/product_detail.page?product=1121092)
- [6] [http://www.suss.com/products/lithography/mask\\_aligner/mask\\_aligner](http://www.suss.com/products/lithography/mask_aligner/mask_aligner)
- [7] [http://www.veeco.com/Products/metrology\\_and\\_instrumentation/Stylus\\_Profilers/index.aspx?sltLanguage=http%3A%2F%2Fwww.veeco-europe.com%2Fpublic.home.screen&x=12&y=6](http://www.veeco.com/Products/metrology_and_instrumentation/Stylus_Profilers/index.aspx?sltLanguage=http%3A%2F%2Fwww.veeco-europe.com%2Fpublic.home.screen&x=12&y=6)
- [8] Yurii A. Vlasov and Sharee J. McNab, OPTICS EXPRESS 1622 (2004) Vol. 12, No. 8.
- [9] R. D. Schaller and V. I. Klimov, PRL 92 186601 (2004).
- [10] R. D. Schaller, M. A. Petruska, and V. I. Klimov, J. Phys. Chem. B (2003) 107, 13765-13768.
- [11] Anh Quoc LE QUANG, Matériaux et guides d'ondes à base de polymère dopé erbium pour l'amplification optique à 1540 nm, thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan (2006).
- [12] K. Hattori, T. Kitagawa, M. Oguma, M. Wada, J. Temnyo, M. Horiguchi, Electron. Lett. 29, 357 (1993).
- [13] Florent Gardilloua and Jean-Emmanuel Broquin, Integrated Optics: Devices, Materials, and Technologies IX, edited by Yakov Sidorin, Christoph A. Wächter, Proc. of SPIE Vol. 5728 (SPIE, Bellingham, WA, 2005).
- [14] G.N. van den Hoven, R.J.I.M. Koper, A. Polman, C. van Dam, J.W.M. van Uffelen, M.J. Smit, Appl. Phys. Lett. 68, 1886 (1996).
- [15] Y.C. Yan, A.J. Faber, H. de Waal, P.G. Kik, A. Polman, App. Phys. Lett. 71, 2922 (1997).

## *Chapitre V*

### CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

#### **I CONCLUSIONS.**

Ce travail a démontré la faisabilité d'un composant optique intégré à base de PMMA. Ce polymère, de par sa transparence dans de nombreux domaines du spectre et sa variété en terme de masses moléculaires, permet de nombreux champs d'applications (visible et NIR, nano et micrométrique).

La facilité de mélange avec des dopants de diverses natures (colorants ou particules) aux propriétés variées permet d'envisager de multiples fonctionnalités. En particulier pour les entités actives de tailles nanométriques garantissant une bonne propagation de la lumière avec de fortes concentrations.

Dans le chapitre II, nous avons vu les propriétés physiques des NC propres au confinement quantique. Certaines sont bénéfiques pour l'application visée (augmentation des forces d'oscillateur, multiplication des porteurs et dispersion en taille élargissant la bande d'amplification). D'autres sont source de problèmes (exaltation des phénomènes Auger, états énergétiques de surface provoquant le clignotement), leur existence tend à réduire le formidable potentiel théorique de ce matériau. La probable détérioration des NC pose également un problème de taille qu'il faut résoudre par une encapsulation entièrement imperméable par exemple.

Dans le cadre des PEr, c'est la stabilité du matériau (transitions atomiques et contraction lanthanidique), ainsi que les possibilités de co-dopage qui font leur force. La propriété d'up-conversion est un atout supplémentaire en vue d'autres applications. Il est nécessaire de réduire leur taille tout en restant conscient que le passage vers les nano PEr induira également des phénomènes propres aux nano-objets (états de surface, tendance à l'agrégation).

Le chapitre III a consisté pour les boîtes quantiques de semi-conducteurs à suivre les différentes étapes de préparation d'un matériau homogène et dopé, de bonne qualité optique à base de PMMA, ce qui est indispensable pour le dépôt de couches minces permettant une structuration ultérieure.

Nous avons exploré les propriétés de fluorescence et d'up-conversion des PEr et l'influence de diverses matrices et co-dopant. Mais leur taille trop importante interdit le dépôt dans de bonnes conditions et donc la micro-structuration.

Le chapitre IV a dévoilé les trois étapes majeures dans la réalisation de tout composant : simulation, fabrication et caractérisation. Il a surtout été mis



en avant que la dégradation des NC au court du temps engendre une chute du gain mesuré et donc de la performance du composant.

Cependant, une encapsulation des NC ou du composant contenant ces NC permet d'envisager des perspectives d'application avec ce matériau comme nous allons le voir dans ce qui suit.

## **II PERSPECTIVES.**

### ***II.A. COTE MATERIAUX.***

Les NC de chalcogénures de Plomb, semblaient des candidats idéaux pour réaliser l'amplification des signaux de télécommunications à 1.3  $\mu\text{m}$  et 1.55  $\mu\text{m}$ . Leur taille nanométrique ( $\approx 5$  nm) et leur ligand organique leur assurent une parfaite compatibilité avec le PMMA et d'autres polymères.

Cependant, nous avons vu qu'il se produisait un décalage dans le temps au niveau de la position des excitons. Ce phénomène annihile la fluorescence et donc le gain à 1.55  $\mu\text{m}$  au cours du temps, ce qui n'est pas envisageable pour un composant car cela réduit grandement sa durée de vie.

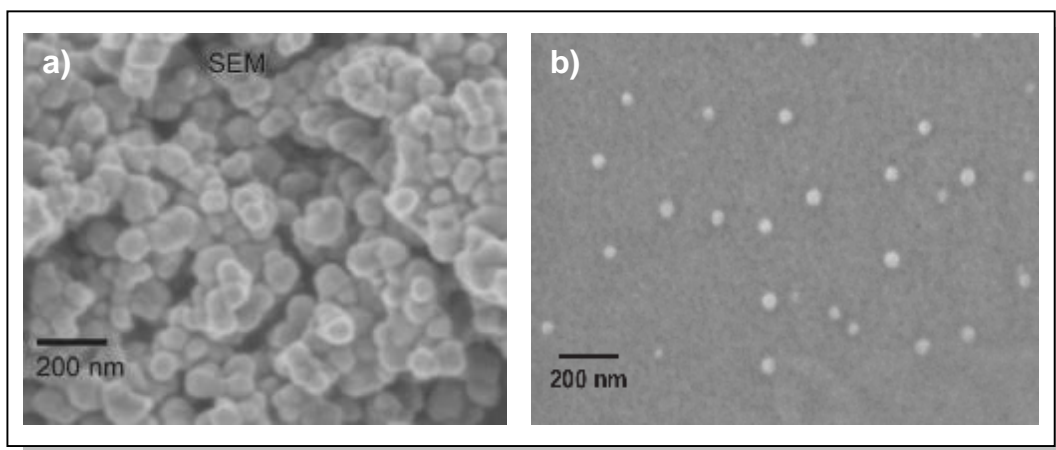
Une récente référence, apparue au cours de la rédaction [1], explique que ce décalage serait dû à une oxydation de la surface et à une réduction du diamètre effectif du NC. Cette diminution se poursuit avec le temps, ce qui prouverait que l'oxydation, si elle est responsable de ce décalage, ne s'arrêterait pas à la surface.

Pour pallier à ce phénomène, les NC sont stockés sous atmosphère neutre (Azote), mais le décalage est ralenti et non pas supprimé. Les diverses coquilles semi-conductrices ( $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSe}_x\text{S}_{1-x}$ ) qu'il est possible de greffer au coeur en  $\text{PbSe}$  ont pour effet de ralentir cette dégradation mais ne la supprime pas totalement.

Il semble indispensable, si la dégradation des NC est continue, de pallier à ce phénomène avec des coquilles et des ligands complètement imperméables à l'oxydation pour une utilisation prolongée. Une coquille en silice pourrait remplir cette fonction de par la nature extrêmement stable de ce matériau, mais son élaboration reste problématique.

Par contre, dans le cadre d'une utilisation plus ponctuelle comme l'imagerie ou le marquage biologique, cet inconvénient peut ne pas gêner le développement de ce type d'applications à usage unique pour le matériau.

Vis à vis des particules cristallines dopées aux ions lanthanides, l'urgence, au sein du laboratoire, est de réduire leur taille et de les fonctionnaliser pour pouvoir les insérer dans une matrice optique. Plusieurs solutions sont envisageables avec la production directe de tailles nanométriques [2], ou bien par réduction de leur taille (ultrasons, broyage par billes) suivie d'un tri sélectif en taille (centrifugation ou décantation) après enrobage d'un monomère ayant une affinité avec leur surface (porphyrine par exemple).



*Fig.V.1 : (a) Photographie MEB de nanoparticules de  $Y_2O_3 : Er, Yb$  agglomérées après leur fabrication et en (b) les mêmes nanoparticules après une séparation par broyage et décantation [3].*

Matsuura et al. [3] ont développé une technique en deux étapes permettant de casser et de séparer des agrégats de nanoparticules de  $Y_2O_3 : Er$  (Fig.IV.1). La première étape consiste à broyer les agrégats dans une solution, formée de méthyl isobutyl cétone (MIKB) et d'un copolymère (Disperbyk-61) aux propriétés dispersantes, avec des billes de zirconium d'un diamètre de 50  $\mu m$ .

Le copolymère est choisi pour son affinité avec la surface des nanoparticules qui vont être recouvertes et ainsi isolées les unes des autres pour écranter leur attraction naturelle par les forces de Van der Waals.

Dans la deuxième étape, et après séparation du produit et des billes de broyage, la solution colloïdale ainsi formée est laissée à décanter le temps qu'une sélection naturelle en taille se fasse avec la chute des particules les plus grosses et la suspension des plus petites.

Afin d'augmenter leur compatibilité avec les solvants et matrices organiques, il sera également nécessaire de les fonctionnaliser avec un ligand compatible avec leur surface.

La position de la fluorescence de l'Erbium est intrinsèque à l'élément et ne risque pas de dévier au cours du temps comme pour les NC. Ce critère fera peut être la différence entre les deux matériaux pour le développement de futurs composants amplificateurs.

### **II.B. COTE COMPOSANT.**

Tout élément guidant d'une structure photonique se doit d'être isolé (capping) pour le protéger de l'oxygène et de l'humidité de l'air extérieur surtout pour des applications dans l'infrarouge. Pour que le guidage optique soit encore possible, il faut bien sûr que l'indice optique du guide reste supérieur à celui du matériau enrobant.

Les monomères et polymères fluorés, présentés en introduction de ce manuscrit, remplissent cette tâche avec un indice optique de 1.383 à 588 nm pour le Poly-heptafluorobutyl méthacrylate par exemple, ce qui entraîne une

différence d'indice avec le PMMA dopé aux NC de 0.125 à cette longueur d'onde, permettant un guidage correct.

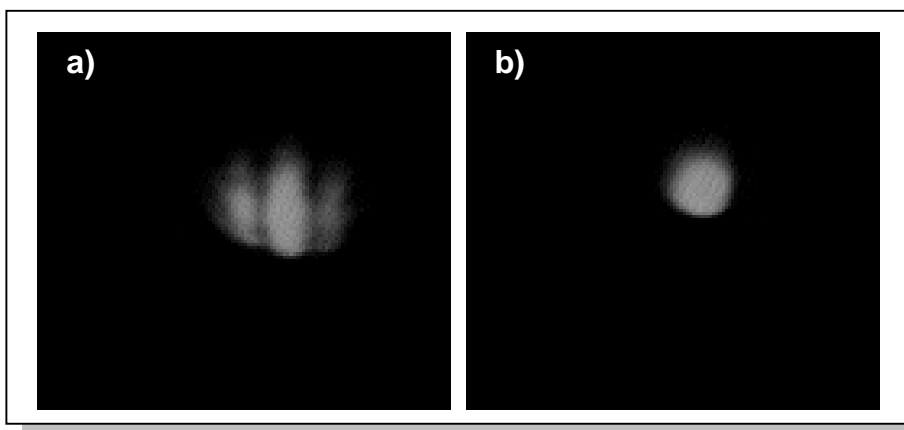
Ce type de polymère est soluble dans le tétrahydrofuran (THF), solvant inerte vis à vis du PMMA, ce qui permet un dépôt en toute sécurité vis à vis du guide.

Il est aussi envisageable de protéger le guide d'onde (ou le guide et son enrobage en fluoropolymère) par des résines à base de silice. Ce type de matériau est utilisé dans l'affichage, par exemple, pour combler les espaces entre deux éléments afin de minimiser la discontinuité d'indice entre les matériaux et l'air.

On peut citer le gel Q3-6646 de chez DOW CORNING, utilisé également pour recouvrir les éléments en semi-conducteur des dispositifs électroniques et optoélectroniques afin les protéger des agressions extérieures.

Cette résine est réputée pour sa stabilité dans le temps, et sa grande viscosité (650 mPa.s) permet le dépôt d'épaisseurs conséquentes à l'inverse des fluoropolymères qui ont des petites masses moléculaires entraînant des dépôts beaucoup plus fins.

La solidification de cette résine peut se faire par recuit à des températures inférieures à la température de transition vitreuse du PMMA ou même à température ambiante, ce qui ne fait courir aucun risque de dégradation au guide.



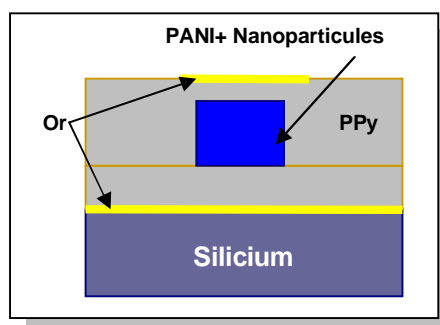
*Fig V.2 : Image en champ proche à 980 nm d'un guide en PMMA dopé aux NC avec un enrobage de Q3-6646. En (a) le guide G11 est devenu multimode et en (b) le guide G10 est resté monomode.*

L'indice de ce matériau est de 1.393 à 1554 nm alors qu'il est de 1.494 à la même longueur d'onde pour le PMMA contenant les NC. Cette différence permet également un guidage optique dans de bonnes conditions comme on peut le voir sur la figure IV.2.b.

On remarque cependant que le guide le plus large (G11), de 9.5  $\mu\text{m}$  de large pour 2.55  $\mu\text{m}$  de hauteur, est passé multimode. La propagation à la longueur d'onde de 1550 nm reste quant à elle monomode pour ce guide.

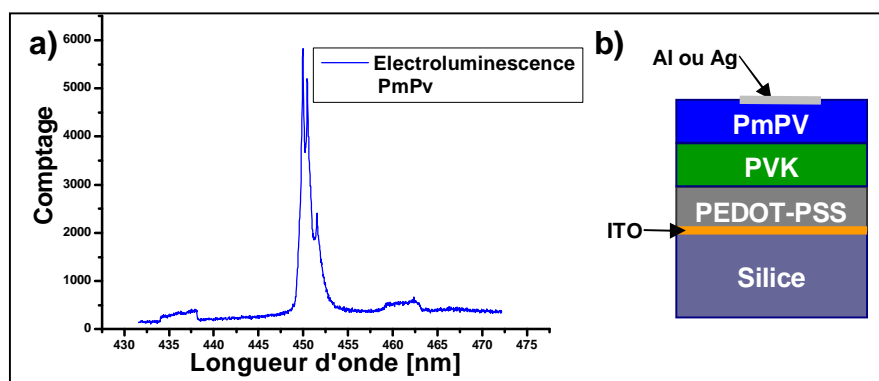
Une piste non négligeable, compte tenu du développement des polymères semi-conducteurs, serait le pompage électrique. Des polymères comme les polythiophènes (PEDOT), les Polyanilines (PANI) et les Polypyrroles (PPy) sont de bons conducteurs de charges et peuvent servir de matrice hôte aux particules dopantes. Leur indice optique à 588 nm est de 1.577, 1.465 et 1.407 respectivement.

Pour effectuer le guidage optique, il est nécessaire de disposer également de polymères avec un indice plus faible et des propriétés conductrices pour amener les charges dans le matériau guidant. Une structure comme sur la figure IV.3 par exemple, jumelle de celle du modulateur électro-optique fabriqué au laboratoire, avec un coeur en PANI structuré et entouré de PPy pourrait être réalisable en première approche.



*FigV.2 : Exemple de réalisation possible d'un guide d'onde dopé avec des nanoparticules et pompé électriquement.*

A la manière des PLED, une sophistication de ce composant serait une structure multicouche avec des polymères injecteurs de charges pour faciliter la sortie des porteurs provenant des électrodes. Ils ont pour rôles de minimiser les écarts entre les niveaux conducteurs (HOMO et LUMO) des électrodes métalliques et les polymères transporteurs qui possèdent une meilleure conductivité.



*FigV.3 : (a) Spectre d'électroluminescence d'une PLED de PmPV réalisée au laboratoire et (b) schéma de la structure utilisée.*

Nous avons réalisé des PLED simples dans le but d'une première approche et dans le cadre d'une collaboration au sein de l'IFR d'Alembert pour la caractérisation en électroluminescence de divers matériaux en provenance des différents laboratoires constituants (PPSM, LBPA et SATIE).

Cette première étape est nécessaire afin de pouvoir amener des charges dans une couche active, ici le PmPv. Dans le cadre de l'utilisation des NC ou des PEr, cette couche active sera constituée d'un polymère hôte transporteur de charges (PANI par exemple) dans lequel seront incorporés ces dopants.

Les recombinaisons des charges dans les PLED ont lieu à l'interface entre deux couches, une possibilité serait donc de les disperser les dopants, sans matrice hôte, à la surface d'une couche transporteuse de trous par exemple, et sera ensuite recouverte par un polymère transporteur d'électrons [4].

Ces structures peuvent également être utilisées en mode photovoltaïque en appliquant une tension de polarisation et sous exposition à un flux lumineux [5, 6].

## BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE V

- [1] Mohamed Henini, Handbook of self assembled semiconductor nanostructures for novel devices in photonics and electronics, Elsevier editions (2008).
- [2] JIA Ruo-Kun, HE Dong-Liang, DAI Jie, YANG Wen-Sheng, BAI Yu-Bai, Acta Phys. -Chim. Sin., 2007, 23(8):1288-1290
- [3] Daisuke Matsuura, Tatsuya Ikeuchi, Kohei Soga, Journal of Luminescence 128 (2008) 1267–1270.
- [4] J. S. Steckel, S;Coe-Sullivan, V. Bulovic and M. G. Bawendi, Adv. Mater. 21 (2003) 1862-1866.
- [5] Einosuke Kikuchi, Seiki Kitada, Akira Ohno, Shinji Aramaki, and Shinya Maenosono, APPLIED PHYSICS LETTERS 92, 173307 (2008).
- [6] Steven A. Mcdonald, Gerasimos Konstantatos, Shiguo Zhang, Paul W. Cyr, Ethan J. D. Klem, Larissa Levina and Edward H. Sargent, nature materials Vol. 4, February 2005.

### **Liste des travaux soumis à publication :**

- [1] NIR to Visible up-conversion, Infrared luminescence, Thermoluminescence and defect centers in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er phosphor, Vijay Singh, Vineet Kumar Rai, Isabelle Ledoux, S. Watanabe, T. K. Gundu Rao, J.F.D. Chubaci, Laurent Badie, Fabienne Pelle, Svetlana Ivanova, Journal of Physics D: Applied Physics (Soumis).
- [2] Infrared and visible emission of Er<sup>3+</sup> in combustion synthesized CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphors, Vijay Singh, R. P. S. Chakradhar, Isabelle Ledoux, Laurent Badie, Fabienne Pelle, Svetlana Ivanova, Journal of Luminescence (Soumis).
- [3] Efficient Visible upconversion and Infrared emissions in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Zn<sup>2+</sup> co-doped  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> obtained by solution combustion reaction, Vijay Singh, R. P. S. Chakradhar and I. Ledoux, Laurent Badie, Fabienne Pelle, Svetlana Ivanova, Journal of Luminescence (en préparation).

### **Posters :**

- [1] Demonstration of net gain at 1550 nm in an erbium-doped polymer single mode rib waveguide, Anh Quoc Le Quang, Laurent Badie, Rolland Hierle, Joseph Zyss, Isabelle Ledoux, Silvia Pietralunga, PhOREMOST – 2nd Annual Workshop “Advances in Nanophotonics, Vilnius, Lithuanie.
- [2] Design of a polymer single mode amplifying waveguide, Laurent BADIE, Anh Quoc LE QUANG, Rolland HIERLE, Joseph ZYSS, Isabelle LEDOUX, Davide PICCININ, Silvia PIETRALUNGA, Stephen HICKEY, PhOREMOST General Assembly, Rome, Italie
- [3] Gain properties of PbSe quantum dots in PMMA matrix in the NIR wavelength range, Laurent BADIE, Chi Thanh NGUYEN, Isabelle LEDOUX, A. Kigel, E. Lifshitz, PhOREMOST Workshop “Advances in Nanophotonics”, 13-15 September 2007 – Istanbul, Turquie.

**Laurent BADIE**

Adresse :

**27 rue des Tournelles**

**94235 CACHAN**

' **personnel : 06.83.22.29.37.**

**badie@lpqm.ens-cachan.fr**

**Né le 08/11/79, nationalité française**

**Célibataire, déchargé des obligations militaires**



## **FORMATION :**

Depuis Octobre 2005 : Thèse de doctorat au Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire sur l'étude de matériaux amplificateurs à base de nanoparticules et réalisation d'un composant polymère pour les télécommunications optiques.

Jun 2005 : Obtention du DEA POEM mention Bien, Université de Metz.

Jun 2004 : Obtention de la maîtrise I.U.P. G.S.I mention Bien, Université de Metz.

Jun 2001 : Obtention du D.U.T. Mesures Physiques, Université de Metz.

Jun 1999 : Obtention du BAC S.T.I. Génie Energétique, Lycée E. HERE à Laxou.

Jun 1997 : Obtention du B.E.P. M.E.C.S.I., Lycée E. LEVASSOR à Dombasle sur Meurthe.

## **STAGES :**

Avril à Juin 2005 : Modélisation, réalisation et caractérisation de cristaux à bande interdite photonique dans le LiNbO3 pour les télécommunications.

Février à Juin 2004 : Stage de cadre chez PSA à Metz sur l'élaboration d'une procédure de gestion de crise et d'un plan de reprise d'activité suite à un accident majeur paralysant la production du site.

Hiver 2002 : Stage ouvrier de vendeur au rayon électricité du magasin Bauhaus (bricolage) de Metz.

Avril à Juin 2001 : Stage de technicien supérieur chez Saint-Gobain Pont à Mousson sur la détection des fuites dans les tuyaux en fonte par émission acoustique.

## **EXPERIENCE PROFESSIONNELLE :**

Étés 2000⇒2003 : Emploi à la réception des marchandises (manutentionnaire de niveau 1) au magasin Leroy Merlin de Champigneulle (54250).

Août 1999 : Emploi de vacataire à la préfecture de Meurthe et Moselle au service des cartes d'identité.

## **DIVERS :**

Permis de conduire B.

Romans, musique et concerts.