



HAL
open science

Croissance, structuration et analyse de films synthétisés par PLD couplant des ions terres rares luminescents et des nanostructures métalliques (Al, Ag) en vue d'application à la conversion spectrale UV-Visible

Nora Abdellaoui

► **To cite this version:**

Nora Abdellaoui. Croissance, structuration et analyse de films synthétisés par PLD couplant des ions terres rares luminescents et des nanostructures métalliques (Al, Ag) en vue d'application à la conversion spectrale UV-Visible. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015. Français. NNT : 2015LYO10193 . tel-01303957

HAL Id: tel-01303957

<https://theses.hal.science/tel-01303957>

Submitted on 18 Apr 2016

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.

THÈSE

présentée

devant l'Université Claude Bernard - LYON I

pour l'obtention du

DIPLÔME DE DOCTORAT

(arrêté du 30 mars 1992)

présentée et soutenue publiquement

le Mercredi 28 Octobre

par

Nora Abdellaoui

Croissance, structuration et analyse de films synthétisés
par PLD couplant des ions terres rares luminescents et
des nanostructures métalliques (Al, Ag) en vue
d'application à la conversion spectrale UV-Visible

Directeur de thèse : **Anne Pillonnet & Bernard Moine**

Jury :

Président :	M.	COLAS DES FRANCS Gérard	Professeur des Universités
Rapporteurs :	Mme.	LEBORGNE Chantal	Professeur des Universités
	Mme.	NAZABAL Virginie	Directeur de Recherche
Examineurs :	M.	GERARD Davy	Maître de conférences
	M.	PEREIRA Antonio	Maître de conférences
	M.	MOINE Bernard	Directeur de Recherche
	Mme.	PILLONNET Anne	Professeur des Universités

Remerciements

Ces trois belles années de thèse ont été réalisées à l'Institut Lumière Matière de l'Université de Lyon 1, je tiens donc à remercier la directrice Marie-France Joubert pour m'y avoir accueilli.

Je remercie sincèrement mon jury de thèse pour avoir évalué mon travail. Mes remerciements vont à Gérard Colas des Francs pour avoir accepté de présider mon jury ainsi que pour ses éclaircissements ponctuels apportés durant ma thèse. Chantal Leborgne et Virginie Nazabal, mes deux rapporteurs, je vous remercie pour vos corrections et vos critiques judicieuses faites à mon manuscrit. Enfin, je remercie Davy Gérard pour avoir accepté d'être examinateur de ma thèse.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Anne Pillonnet, ma directrice de thèse, pour avoir partagé son optimisme inconditionnel avec moi. Ce fut un réel plaisir de travailler avec toi et je sais que ta positivité est ce dont j'avais besoin pour mener à bien ces travaux. Cher co-directeur, Bernard Moine, je te remercie pour avoir râlé pendant ma thèse quand cela était nécessaire. Tes précieux conseils m'ont toujours beaucoup apporté : je pense donc mettre les mains dans ma "Formule 1" maintenant que j'ai le permis. Je voudrais ensuite exprimer ma profonde gratitude à Antonio Pereira, mon troisième encadrant, qui s'est investi de manière remarquable dans mes travaux. Tes qualités humaines et scientifiques m'ont été très bénéfiques.

Je remercie également toute les personnes qui ont participé à ce travail, Roger Brenier, Xavier Jaurand, Nicholas Blanchard, Jose Penuelas, Emmanuel Drouard, Eva Kovacevic, Joanes Berndt, Julien Lavardant, Gerarld Breton, Agnès Piednoir, Omar Benamara, Alice Berthelot, Michal Novotny, Jiri Bulir, Jan Lancok, Yves Pipon, Nicolas Béererd, vos conseils et vos compétences respectives m'ont été précieux et indispensables pour l'accomplissement de ma thèse.

Je souhaite témoigner toute mon amitié aux doctorants avec qui j'ai eu la chance de partager des parties de coinche, des soirées, des sorties conviviales et mêmes des mariages ! Merci à Menka Stojanova, Simon Gravelle, Catherine Sempere, Adrien Girard, Robson Ferrari Muniz, Anne-Laure Bulin, Antoine Guille, Maxime Gougis, Vu Ngoc Hoang, Marcelo Sandrini, Alexandra Mailleur, Guillaume Lheureux, Daniel Forster, Joseph Dalessandro et tous les stagiaires Daniel, Mathieu, Thibault, Mariana, Yorrick, Kaba, Justine... avec lesquelles j'ai pu partager des conversations passionnantes lors de leur court séjour dans le bureau.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Julien Lam et Antoine Aubret pour avoir fait de ma thèse un très beau souvenir par leur présence et leurs sagesses respectives. Antoine, mon cobureau de 3 ans, tu as réussi par tes "hum hum" à me faire croire que j'étais intéressante. Et Julien, ta bonne humeur a permis d'enjoliver le quotidien. Nos débats sur à peu près tous les sujets imaginables resteront mémorables. Chers amis (ou collègues selon l'humeur) je vous remercie sincèrement, vous m'avez fait mûrir.

Mes remerciement chaleureux vont ensuite à toutes les personnes de la salle café qui ont sup-

porté les discussions agitées, sans queue ni tête, que nous avons en permanence avec mes deux acolytes. Merci Amina Bensallah-Ledoux, Stephan Guy, Jérémie Margueritat, David Amans, Christophe Dujardin, Anne-Marie Jurdyc, Jean-François Sivignon, Jean-Marc Ingargiola, Laurent Grosvalet, Yannick Guyot, Florian Kuzler, Julien Houel, Brigitte Prével, Gille Ledoux, Yann Guillin, Elodie Roméo, Christine Martinet, Cécile Leluyer Urlacher et Valérie Martinez. Je vous suis grandement reconnaissante de votre partage de connaissance et de votre patience qui nous ont permis d'éclaircir nos questionnements d'ordre "philosophiques". Je pense à nos débats sur les valeurs, sur la machine à café idéale, sur le prix de la baguette, sur le meilleur investissement financier... bref il y en eu !

Et pour finir je remercie ma famille et ma "Halaqa des Buers" pour leur présence et leur soutien. Amélie, Leila, Morad, merci pour votre générosité et mes chers parents je vous remercie de m'avoir appris, depuis petite, à me poser des questions et à ne rien prendre pour acquis. Papa je te remercie de m'avoir fait comprendre qu'il fallait vivre chaque jour comme le dernier et maman ta force et tes valeurs sont admirables. Merci de m'avoir permis, par votre éducation, de vivre cette belle expérience de thésarde.

Table des matières

Introduction	1
1 Luminescence des ions terres rares et voies d'exaltation : état de l'art	5
1.1 Introduction	6
1.2 Les luminophores à base d'ions terres rares	6
1.2.1 Structure électronique des ions terres rares $4f^n$	6
1.2.1.1 Spécificités des terres rares $4f^n$	6
1.2.1.2 Niveaux d'énergie des ions terres rares (ions libres)	6
1.2.1.3 Niveaux d'énergie des ions terres rares dans un cristal	7
1.2.2 Propriétés de luminescence des ions terres rares	8
1.2.2.1 Transitions optiques entre les niveaux des ions terres rares	8
1.2.2.2 Processus d'absorption : cas de l'ion Eu^{3+} dans Y_2O_3	10
1.2.2.3 Processus d'émission : cas de l'ion Eu^{3+}	12
1.2.2.4 Spectroscopie des ions terres rares et indications majeures	13
1.2.3 Problématiques de la diminution de la taille	14
1.3 Processus plasmonique pour l'exaltation de la luminescence des ions TR	14
1.3.1 Propriétés optiques des métaux	14
1.3.1.1 Plasmon de surface délocalisé propagatif	15
1.3.1.2 Plasmon de surface localisé	16
1.3.1.3 Facteurs qui influencent la résonance plasmon de surface	17
1.3.2 Interaction émetteur TR/métal	21
1.3.2.1 Théorie des interactions entre un émetteur luminescent et un métal	21
1.3.2.2 Interaction d'un émetteur TR avec une nanoparticule métallique	23
1.3.2.3 Interaction d'un émetteur TR avec un miroir métallique	25
1.3.2.4 Interaction d'un émetteur TR avec un film discontinu	25
1.4 Processus photonique pour l'exaltation de la luminescence des ions TR	28
1.4.1 Propriétés générales des cristaux photoniques	28
1.4.2 Interaction émetteur TR/CPh	29
1.5 Conclusion	29

2	Contexte expérimental : du matériau massif à la couche mince nanostructurée	31
2.1	Introduction	33
2.2	Synthèse de céramiques par réaction à l'état solide	33
2.3	Élaboration de couches minces par ablation laser pulsé	34
2.3.1	Description théorique	34
2.3.1.1	Interaction laser-cible	34
2.3.1.2	Désorption et formation du panache	37
2.3.1.3	Expansion du panache	37
2.3.1.4	Croissance du film	38
2.3.2	Influence des paramètres expérimentaux sur la croissance des films	38
2.3.2.1	La fluence	38
2.3.2.2	La pression de gaz	38
2.3.2.3	La distance cible-substrat	39
2.3.2.4	La nature du substrat	39
2.3.2.5	La température du substrat	39
2.3.3	Avantages et inconvénients de la méthode	40
2.3.4	Dispositif expérimental	40
2.4	Élaboration de couches minces par pulvérisation cathodique	41
2.4.1	Description théorique	41
2.4.2	Dispositif expérimental	42
2.5	Mesures électriques et optiques in-situ pour le suivi de la croissance des couches minces	43
2.5.1	Mesures I-V sur les films	43
2.5.2	Ellipsométrie	44
2.6	Caractérisations structurales	45
2.6.1	Analyses par rayons X	45
2.6.1.1	Réflectométrie des rayons X (XRR)	45
2.6.1.2	Diffraction des rayons X (DRX)	47
2.6.1.3	Appareillage	48
2.6.2	Profilométrie	48
2.7	Caractérisations morphologiques	49
2.7.1	Microscopie électronique à balayage (MEB)	49
2.7.1.1	Appareillage	51
2.7.2	Microscopie électronique à transmission (MET)	51
2.7.2.1	Dépot sur grille SiO ₂ et carbone	51
2.7.2.2	Originalité du dépôt sur NaCl	51
2.7.3	Microscopie à force atomique (AFM)	51
2.8	Caractérisations optiques	53
2.8.1	Spectroscopie de luminescence	53
2.8.1.1	Dispositif expérimental	53
2.8.1.2	Spectre d'émission et d'excitation	53
2.8.1.3	Mesure de déclin de luminescence	54
2.8.2	Spectroscopie d'absorption, transmission	54
2.8.3	Spectroscopie des lignes noires : M-lines	54
2.9	Conclusion	56

3	Croissance de nanostructures métalliques par ablation laser pulsé	57
3.1	Introduction	58
3.2	Etat de l'art : synthèse de films d'Ag et d'Al par PLD	58
3.2.1	Ablation de l'argent	58
3.2.2	Ablation de l'aluminium	60
3.2.2.1	Cas particulier de l'ablation en milieu liquide	60
3.3	Croissance d'Ag par PLD	62
3.3.1	Dépôt sous vide	62
3.3.2	Dépôt sous Argon	64
3.3.2.1	Résultats par réflectométrie des rayons X	64
3.3.2.2	Résonance plasmon et morphologie	66
3.3.3	Conclusion	68
3.4	Croissance d'Al par PLD	69
3.4.1	Études préliminaires : constantes diélectriques, DRX, MET	69
3.4.2	Modes de croissance de l'Al identifiés par AFM et XRR	70
3.4.3	Influence des propriétés de mouillage de SiO ₂ et de Y ₂ O ₃	76
3.4.3.1	Coefficient d'étalement <i>S</i>	76
3.4.3.2	Mesures expérimentales des angles de contact sur nos substrats	76
3.4.4	Propriétés optiques et plasmoniques de l'Al déposé par PLD	78
3.4.4.1	Transmittance des films continus d'Al sur SiO ₂ en fonction de l'épaisseur	78
3.4.4.2	Propriétés plasmoniques de surface des films percolés d'Al dans l'UV	78
3.4.5	Conclusion	79
3.5	Suivi in-situ des croissances d'Ag et d'Al par conductivité électrique	80
3.6	Croissance d'Al : comparaison entre la PLD et la technique de pulvérisation cathodique	82
3.6.1	Résultats	82
3.6.2	Discussion	84
3.7	Conclusion	85
4	Exaltation de la luminescence de CYA :Pr³⁺,Yb³⁺ pour le down shifting	87
4.1	Introduction	88
4.2	Paramètres expérimentaux	90
4.3	Propriétés de structure et de luminescence des films minces synthétisés à partir de la cible CaYAIO ₄ (CYA)	90
4.3.1	Influence du recuit	90
4.3.2	Analyses spectroscopiques approfondies des films minces à base de CYA	93
4.3.3	Influence du recuit sur les NPM d'Ag	96
4.4	Étude de la luminescence de CaAl ₂ O ₄ dopé Pr ³⁺ et/ou Ce ³⁺	96
4.4.1	Sensibilisation des ions Pr ³⁺ par Ce ³⁺ dans CaAl ₂ O ₄ :Ce ³⁺ ,Pr ³⁺	97
4.4.2	Étude de la luminescence de CaAl ₂ O ₄ :Pr ³⁺	98
4.5	Discussion	100
4.6	Conclusion	101

5	Exaltation de la luminescence de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ pour le down shifting	103
5.1	Introduction	104
5.2	Étude du couplage Al- Eu^{3+} par la conception de films multicouches	105
5.2.1	Paramètres expérimentaux	106
5.2.2	Contrôle de la croissance de la couche $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ en utilisant les ions Eu^{3+} comme sonde structurale locale	108
5.2.2.1	Changements structuraux : analyses par spectroscopie de luminescence	108
5.2.2.2	Changement structuraux : analyses par Microscope Électronique à Transmission	115
5.2.3	Influence de la distance d et de l'architecture	116
5.2.3.1	Architecture A : effet d'un film continu	118
5.2.3.2	Architecture B : effet d'un film percolé $t_{\text{eq}}^{\text{Al}} = 1,5 \pm 0,8$ nm	118
5.2.3.3	Architecture C : effet d'un film rugueux avec $t_{\text{eq}}^{\text{Al}} = 15 \pm 3$ nm	121
5.2.3.4	Conclusion	122
5.3	Effet photonique par structuration sur membrane d'alumine poreuse	123
5.3.1	Paramètres expérimentaux	124
5.3.2	Contrôle de la croissance	124
5.3.3	Influence de la structure sur les propriétés de luminescence	126
5.3.3.1	Exaltation de la luminescence	126
5.3.3.2	Modélisation	128
5.4	Conclusion	130
	Conclusion et perspectives	133

Table des figures

1.1	Séquence des perturbations conduisant aux niveaux d'énergie des ions terres rares dans un cristal.	8
1.2	Représentation schématique du diagramme d'énergie de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ pour une structure cubique de symétrie C2 avec les transitions f-f intraconfigurationnelles et la Bande de Transfert de Charge (BTC).	10
1.3	Courbe de configuration extraite du livre de G. Blasse sur les matériaux luminescents [11].	11
1.4	Spectres d'émission de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ pour une structure cubique de symétrie C2.	12
1.5	Représentation schématique permettant l'explication de l'origine du plasmon.	15
1.6	Représentation schématique des propriétés de base et des grandeurs caractéristiques d'un plasmon de surface délocalisé à l'interface entre un métal et un diélectrique extrait de l'article O. Benson [18]	16
1.7	Représentation schématique illustrant le plasmon de surface localisé.	17
1.8	Spectres d'extinction calculés à partir de la théorie de MIE pour des particules sphériques d'Ag (a) et d'Al (b) de différents diamètres d dans une matrice d'indice $n = 1,7$	18
1.9	Influence de la distance inter-particules sur les spectres d'extinction pour deux nanosphères d'Al (diamètre = 20 nm) dans une configuration de dimère. La distance inter-particules varie de 1 à 10 nm pour les deux axes de polarisation : (a) le champ est polarisé parallèlement à l'axe du dimère (b) le champ est polarisé perpendiculairement à l'axe du dimère. Résultats extrait de l'article de J. Katyal <i>et al.</i> [21].	19
1.10	Section efficace d'absorption maximale en champ lointain Q_{abs}^{max} et intensité d'exaltation en champ proche $ E _{max}^2$ en fonction de l'énergie du pic de résonance pour une hémisphère de rayon 20 nm sur un substrat de saphir. La partie grisée correspond au domaine UV. Schéma extrait de l'article de Sanz <i>et al.</i> [24].	20
1.11	Evolution de l'exaltation électromagnétique EM et de l'extinction en fonction de la distance séparant une nanoparticule métallique et un fluorophore. Schéma adapté du livre de J. Gersten [25].	23

1.12 (a) Représentation de la structure cœur coquille étudiée avec la cartographie du facteur d'exaltation de SiO_2 dopé Eu^{3+} entourant la sphère d'Ag de diamètre 30 nm et (b) facteur d'exaltation de la couche α_{couche} en fonction de la distance entre l'émetteur et la NPM. Le AEF , correspondant au facteur d'exaltation de la couche dopée entière, est de 11,0. La ligne horizontale indique le seuil entre l'exaltation et l'extinction de la luminescence. Résultats extraits de l'article de S. Derom <i>et al.</i> [41].	24
1.13 Durée de vie de Eu^{3+} en fonction de la distance séparant Eu^{3+} d'un miroir d'argent (épaisseur de 200 nm). La ligne continue correspond à l'ajustement théorique. Résultat extrait de l'article de J. Lakowicz [26].	25
1.14 Déclins de $\text{Eu}(\text{ETA})_3$ déposé sur des îlots d'Ag ou sur verre. Résultat extrait de l'article de J. Lakowicz [26].	26
1.15 Émission d'un fluorophore couplé à un réseau métallique. Configuration de l'échantillon : film de molécules fluorescentes (rhodamine B) (a) sur une lame de verre et (b) sur un film métallique structuré périodiquement (période $L = 300$ nm) par traitement d'une sous-couche photo-résistante. Le film de colorant est séparé de la surface métallique par une couche de diélectrique (LiF) d'épaisseur $e = 200$ nm. Lobes d'émission de fluorescence (mesures expérimentales) sur (a) la lame de verre et (b) le réseau métallique. Notez la différence d'échelle d'intensité entre les deux figures, extraits de l'article de J. Lakowicz [26].	27
1.16 Représentation schématique d'un cristal photonique 1D, 2D ou 3D.	28
2.1 Schéma du principe de la PLD.	36
2.2 Photographie de notre montage expérimental.	41
2.3 Schéma du principe de la pulvérisation cathodique.	42
2.4 (a) Photographie de notre support avec un substrat pour le suivi de la résistance in-situ R_f en fonction du temps de dépôt lors de la synthèse d'un film métallique par PLD ou par pulvérisation cathodique et (b) représentation schématique du principe des mesures de R_f par la méthode quatre pointes.	43
2.5 Schéma de détermination de la loi de Bragg étendue.	46
2.6 Résumé des informations détenues dans une mesure XRR.	48
2.7 Géométrie d'un diffractomètre à rayon X en configuration $\theta/2\theta$	49
2.8 Schéma de la poire d'interaction.	50
2.9 Images par microscopie (a) optique et (b)(c) électronique en transmission du film d'Ag enrobé par deux couches de 30 nm et 20 nm de Y_2O_3 au dessus et en dessous respectivement.	52
2.10 Schéma du montage permettant d'enregistrer des spectres d'émission et d'excitation extrait de la thèse de A. Guille [7].	54
2.11 (a) Montage expérimental de la mesure M-lines et (b) représentation schématique du couplage entre le guide d'onde et le prisme.	55
3.1 Nanoparticules d'Al synthétisées par la méthode PLAL : (a) image MET d'une nanoparticule d'Al synthétisée par PLAL [104] et (b) illustration schématique de la structure polymère protectrice d'une NPM d'Al générée par PLAL d'une cible massif d'Al [105].	61

3.2	Évolution de l'absorption d'un film d'Ag déposé sous vide en fonction du nombre de tirs. Les épaisseurs équivalentes correspondantes sont indiquées.	63
3.3	Couche de NPM d'Ag déposée par PLD (100 tirs) : (a) image MET avec en insert la distribution en taille et (b) absorbance expérimentale correspondante avec en insert les coefficients d'extinction calculés pour un diamètre d de 9,3 nm et une hauteur h variable.	64
3.4	Courbes XRR de films d'Ag déposés par PLD sur SiO ₂ avec les conditions expérimentales suivantes : (a) P _{Ar} = 0,1 mbar, d _{c/s} = 4 cm et un nombre de tirs variable ; (b) 3000 tirs, d _{c/s} = 4 cm et P _{Ar} variable ; (c) 3000 tirs, P _{Ar} = 0,5 mbar et d _{c/s} variable. Les lignes rouges en pointillées sont les résultats de l'ajustement.	65
3.5	Evolution de l'absorbance et de la morphologie de films d'Ag déposés par PLD sur SiO ₂ avec les conditions expérimentales suivantes : (a) P _{Ar} = 0,1 mbar, d _{c/s} = 4 cm et un nombre de tirs variable, (b) 3000 tirs, d _{c/s} = 4 cm et P _{Ar} variable et (c) P _{Ar} = 0,5 mbar, 3000 tirs et d _{c/s} variable. Les images MEB ou AFM correspondantes sont présentées.	67
3.6	(a) Spectres ellipsométriques mesurés (lignes continues) et calculés (lignes pointillées) sur le film de calibration, $t_{eq}^{Al}=380$ nm, déposé par PLD et (b) les constantes optiques associées en utilisant pour l'ajustement les constantes optiques d'Al de Palik (pointillées) [106]. L'erreur sur l'ajustement <i>Mean Square Error</i> est de 3,581.	70
3.7	(a) Image MET et (b) analyse dispersive en énergie associée, d'un film de 5 nm d'Al déposé par PLD sur une grille de carbone.	71
3.8	Courbes XRR de films d'Al déposés par PLD simultanément sur (a) SiO ₂ et (b) Y ₂ O ₃ pour différentes valeurs de t_{eq}^{Al} . Le vecteur de diffusion q est défini par $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$. La ligne rouge continue est le résultat de l'ajustement suivant les paramètres décrits Table 3.3.	72
3.9	Représentation schématique des paramètres d'ajustement utilisés pour la modélisation des mesures XRR lorsque Al est déposé (a) sur SiO ₂ et (b) sur Y ₂ O ₃	73
3.10	Images AFM (5 μ m x 5 μ m) d'un film d'Al déposé par PLD simultanément (a) sur SiO ₂ et (b) sur Y ₂ O ₃ pour différentes valeurs de t_{eq}^{Al} . Les rugosités (RMS) indiquées sur les images sont moyennées sur plusieurs mesures AFM.	74
3.11	(a) Images AFM (500x500nm) de films d'Al déposés par PLD sur Y ₂ O ₃ pour t_{eq}^{Al} de 5 et 20 nm et (b) les profils de surfaces correspondants.	75
3.12	Hauteur de la structure d'Al en fonction de t_{eq}^{Al} avec une représentation schématique du processus de croissance d'Al sur Y ₂ O ₃	75
3.13	Angles de contact mesurés avec une goutte d'eau déposée sur (a) SiO ₂ et (b) sur Y ₂ O ₃	77
3.14	Évolution de la transmittance d'un film d'Al déposé sous vide en fonction du nombre de tirs.	78
3.15	Absorbances mesurées pour un film d'Al d'épaisseur équivalente 5 nm déposé sur un substrat de SiO ₂ et sur Y ₂ O ₃ par PLD.	79
3.16	Mesure in-situ de la résistance d'un dépôt synthétisé par PLD (P \sim 6.10 ⁻⁷ mbar, fréquence = 1 Hz) d'Ag et d'Al sur SiO ₂ pour 500s de dépôt avec les images MEB (Gx100000) correspondant au film d'Ag et d'Al.	80

3.17	Mesure in-situ de la résistance d'un dépôt synthétisé par PLD ($P \sim 6.10^{-7}$ mbar, fréquence = 1 Hz) d'Ag et d'Al sur SiO_2 pour 320s et 190s de dépôt respectivement avec les images MEB (Gx100000) correspondant au film d'Ag et d'Al.	81
3.18	Courbe Rt^2 en fonction de l'épaisseur t pour Al pulvérisé sur un substrat de SiO_2 et Y_2O_3 pour un temps de dépôt de 30s. Les épaisseurs ont été calculées à partir du taux de dépôt ($t_{\text{eq}}^{\text{Al}} = 12$ nm) ou déterminées à partir des mesures ellipsométriques ($t_{\text{calc}}^{\text{Al}} = 15,5$ et $14,9$ pour un dépôt sur SiO_2 et Y_2O_3 respectivement).	83
3.19	Images AFM d'un film d'Al d'épaisseur équivalente $t_{\text{eq}}^{\text{Al}} = 4$ et 12 nm déposé sur un substrat (a) de SiO_2 et (b) sur Y_2O_3 . Les images AFM des dépôts d'Al par PLD sur SiO_2 et sur Y_2O_3 pour une épaisseur $t_{\text{eq}}^{\text{Al}} = 5$ nm sont reportées pour comparatif.	84
4.1	Spectres solaire AM 1,5. La fraction du spectre convertie efficacement par une cellule silicium standard est représentée en orange. Les zones pouvant être exploitées pour la conversion spectrale par <i>up-</i> et <i>down-shifting</i> sont représentées en hachurées.	88
4.2	Principe de la sensibilisation du <i>quantum-cutting</i> avec le couple Pr^{3+} - Yb^{3+} en utilisant la transition $4f - 5d$ de l'ion Ce^{3+} . Schéma extrait de la thèse de A. Guille [7].	89
4.3	(a) Spectre d'émission de la cible CYA : Pr^{3+} utilisée pour la synthèse des films minces ($\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm) et (b)(c) Spectres d'émission d'un film de 450 nm synthétisé à partir de la cible CYA : Pr^{3+} après recuit à 800°C ou 1000°C pendant 2h ou 8 h sous Ar ou O_2 . La ligne en pointillée correspond au recuit de la matrice non dopée dans des conditions équivalentes.	91
4.4	Images MEB des films ($t_{\text{eq}} = 450$ nm) déposés à partir d'une cible de CYA : Pr^{3+} après traitements thermiques pendant 8h à (a) 800°C et (b) 1000°C sous Ar ou (c) à 1000°C sous O_2	92
4.5	Spectres de diffraction de films ($t_{\text{eq}} = 450$ nm) déposés à partir d'une cible de CYA : Pr^{3+} recuit dans un four tubulaire sous différentes conditions.	93
4.6	(a) Spectre d'émission de la cible CYA : Ce^{3+} , Pr^{3+} à $\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm, (b) spectre d'émission pour $\lambda_{\text{exc}} = 300$ nm des ions Ce^{3+} d'un film mince de 450 nm déposé à partir d'une cible de CYA : Ce^{3+} , Pr^{3+} par PLD et (c) spectre d'excitation pour $\lambda_{\text{em}} = 400$ nm.	94
4.7	Diagramme de phase $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ exprimé en pourcentage molaire extrait de l'article de Richter <i>et al.</i> [124].	94
4.8	Spectre de diffraction d'un film ($t_{\text{eq}} = 450$ nm) déposé à partir d'une cible de CYA : Pr^{3+} recuit sous Ar pendant 8h à 1000°C	95
4.9	Résonance plasmon de surface du film d'Ag ($t_{\text{eq}} \sim 1$ nm) avant et après recuit sous Ar ou O_2	96
4.10	Spectres d'émission des cibles (a) CaAl_2O_4 : Ce^{3+} , Pr^{3+} et (b) CYA : Ce^{3+} , Pr^{3+} sous excitation à 350 nm. Les bandes d'excitation des ions Pr^{3+} dans CaAl_2O_4 sont représentées pour $\lambda_{\text{em}} = 608$ nm.	97
4.11	Spectre d'excitation à $\lambda_{\text{em}} = 608$ nm et spectre d'émission à $\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm de la cible CaAl_2O_4 : Pr^{3+}	98

4.12	Déclins de luminescence mesurés sur une cible de $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}$ pour différentes λ_{em}	99
4.13	Spectres d'émission résolue en temps mesurés sur une cible de $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}$	99
5.1	Schémas des deux types de structure étudiées pour l'exaltation de la luminescence de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (a) par couplage avec une nanostructure d'Al et (b) par structuration photonique de la couche active.	104
5.2	Schémas des 3 types d'architectures multicouches synthétisées par PLD avec : une couche luminescente de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ d'épaisseur 10 nm déposée (a) sur un film continu d'Al d'épaisseur $t_{\text{eq}}^{\text{Al}}$ de 1,5 ou 15 nm (b) sur un film continu d'Al recouvert d'un film percolé d'Al d'épaisseur $t_{\text{eq}}^{\text{Al}} = 1,5 \pm 0,8$ nm et (c) sur un film continu d'Al recouvert d'un film rugueux d'Al d'épaisseur $t_{\text{eq}}^{\text{Al}} = 15 \pm 3$ nm. La distance d correspond à l'épaisseur de la couche passive de Y_2O_3 entre Al et $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	106
5.3	Images AFM 500x500nm d'un film d'Al $t_{\text{eq}}^{\text{Al}} \sim 1,5$ et 20 nm déposé simultanément par PLD sur (a) SiO_2 et (b) Y_2O_3	107
5.4	(a) Spectres d'excitation de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ massif (cible) pour $\lambda_{\text{em}} = 612$ nm (rouge) et pour un film de 10 nm de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ déposé sur SiO_2 pour $\lambda_{\text{em}} = 612$ nm (noir) ou $\lambda_{\text{em}} = 624$ nm (gris) et (b) spectres d'émission de la cible (noir) et du film (gris) pour $\lambda_{\text{exc}} = 270$ nm.	109
5.5	Spectres d'excitation d'un nanofilm de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ déposé sur SiO_2 (référence) et sur une couche d'Al sans couche passive ($d = 0$ nm) et avec une couche passive ($d = 20$ nm) pour $\lambda_{\text{em}} = 612$ nm.	110
5.6	Spectres d'émission (transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2}$) du nanofilm de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ déposé sur suprasil (référence) et sur Al avec différentes épaisseurs de couche passive d , obtenue sous excitation (a)(c) à 240 nm, et (b)(d) à 270 nm.	111
5.7	Représentation schématique de la procédure d'ajustement utilisée pour la détermination du % de sites de volume en fonction de d présentée Fig. 5.9.	113
5.8	Ajustements des spectres d'émission (transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,2}$) d'un nanofilm de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ déposé sur (a)(c) suprasil ou (b)(d) sur Al, obtenus sous excitation à 270 nm. La courbe verte, C1, et la courbe rouge, C2, correspondent aux sites de surface et de volume respectivement. La courbe bleu C3 correspond à l'ajustement du spectre d'émission expérimental.	114
5.9	Évolution du pourcentage d' Eu^{3+} dans les sites de volume en fonction de l'épaisseur entre la couche d'Al et de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Les pourcentages sont extraits de l'ajustement du pic ${}^7\text{F}_2$ (noir) et ${}^7\text{F}_0$ (rouge). Les lignes correspondent aux pourcentages extraits de l'ajustement du spectre d'émission de la référence (plusieurs échantillon), soit $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ déposé sur suprasil dans les mêmes conditions.	114
5.10	Images MET des nanocristallites de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ déposé sur (a) SiO_2 ou (b) sur une couche continu d'Al. L'insert présente une image haute résolution d'une nanocristallite de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ sur Al.	115
5.11	Distribution du diamètre des nanocristallites de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ déposées sur SiO_2 ou sur une couche continue d'Al extraite des analyses MET.	116

5.12 (a) Absorbance d'un film percolé d'Al déposé sur $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ (courbe noire). (b) Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 240 \text{ nm}$) et (c) d'excitation ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}$) d'un film de 10 nm de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ (référence).	117
5.13 Evolution du facteur d'exaltation d'un film de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ pour $\lambda_{exc} = 240 \text{ nm}$ en fonction de la distance d entre la couche d'Al ($t_{eq}^{Al} = 15 \text{ nm}$) et la couche luminescente. Le facteur d'exaltation est le rapport entre l'intensité de l'émission à 612 nm de la structure Al/ $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ par rapport à une couche de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ seule. La courbe en pointillée est un guide de l'oeil.	118
5.14 Evolution du facteur d'exaltation d'un film de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ pour $\lambda_{exc} = 240 \text{ nm}$ en fonction de la distance d entre la couche d'Al ($t_{eq}^{Al} = 1,5 \text{ nm}$) et la couche luminescente. Le facteur d'exaltation est le rapport entre l'intensité de l'émission à 612 nm de la structure Al/ $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ par rapport à une couche de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ seule. La courbe en pointillée est un guide de l'oeil.	119
5.15 Facteur d'exaltation calculé en fonction de la distance d entre un dimère Al-Al.	120
5.16 Déclins de luminescence de l'émission à 612 nm d'un film de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ pour $\lambda_{exc} = 240 \text{ nm}$ en fonction de la distance d	121
5.17 Evolution du facteur d'exaltation d'un film de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ pour $\lambda_{exc} = 240 \text{ nm}$ en fonction de la distance d entre la couche d'Al ($t_{eq}^{Al} = 15 \text{ nm}$) et la couche luminescente. Le facteur d'exaltation est le rapport entre l'intensité de l'émission à 612 nm de la structure Al/ $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ recouverte par un film rugueux d'Al par rapport à la structure Al/ $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ non recouverte. La courbe en pointillée est un guide de l'oeil.	122
5.18 Images MEB d'un film de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ ($t_{eq} = 60 \pm 5 \text{ nm}$) déposé sur une membrane macroporeuse noPAM ₂₀₀ sous pression d'oxygène variable.	124
5.19 Images MEB d'un film de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ ($t_{eq} = 60 \pm 5 \text{ nm}$) déposé sur (a) suprasil, (b) noPAM ₁₀₀ et (c) noPAM ₂₀₀ pour $P_{O_2} = 1.10^{-3} \text{ mbar}$	125
5.20 (a) Profil brut extrait d'une image MEB de noPAM ₂₀₀ et (b) distribution de la taille des pores de noPAM ₂₀₀ avec l'ajustement gaussien correspondant.	126
5.21 Spectres d'excitation de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ ($t_{eq} = 60 \pm 5 \text{ nm}$) pour $\lambda_{em} = 612 \text{ nm}$ déposé sur suprasil ou sur une membrane macroporeuse noPAM ₁₀₀ et noPAM ₂₀₀	126
5.22 Spectres d'émission de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ ($t_{eq} = 60 \pm 5 \text{ nm}$) déposé sur suprasil ou sur une membrane macroporeuse noPAM ₁₀₀ et noPAM ₂₀₀ mesurés en sphère intégrante pour $\lambda_{exc} = 240 \text{ nm}$, $\theta_{inc} = 0^\circ \text{C}$	127
5.23 Evolution de l'intensité de luminescence de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ déposé sur noPAM ₂₀₀ en fonction de l'angle d'incidence pour 3 angles coniques ($\lambda_{exc} = 240 \text{ nm}$). En insert est présenté une rotation horaire à 90°C d'une image MEB de la structure.	128
5.24 Représentation schématique de la structure considérée pour le calcul analytique par la méthode RCWA des propriétés d'absorption de la structure avec d le diamètre des pores, p la période, n et k les indices optiques. On considère une maille triangulaire.	129

5.25	Calcul de l'absorption de la structure $Y_2O_3 :Eu^{3+}/noPAM_{200}/suprasil$ en fonction de la longueur d'onde avec (a) la période moyenne $p = 315$ nm et d variables et (b) la somme des absorptions calculées pour $p = 285, 315, 345$ nm et $d = 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240$ nm. La courbe rouge correspond au calcul de l'absorption pour la référence constituée d'un film de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ continu déposé sur suprasil.	130
------	--	-----

Introduction

L'un des grands challenges lancé au monde scientifique est de rendre possible un renouveau énergétique durable. Mon travail de thèse s'inscrit dans cette dynamique et s'intéresse plus particulièrement aux matériaux luminescents à base d'ions terres rares (TR). En effet, ces éléments possèdent des propriétés uniques qui les rendent utiles dans de nombreuses applications optiques *e.g.* luminophore, amplificateur optique [1], marqueur biologique [2], ou encore comme couche de conversion pour les panneaux solaires [3]. Ainsi, leur utilisation s'est accrue depuis la fin du XXe siècle et la demande en ions terres rares est grandissante. Ces matériaux sont aujourd'hui utilisés dans leur forme massive, mais la tendance est de les développer sous forme nanométrique et notamment en couche mince. Cependant, lorsque l'on passe aux échelles nanométriques les propriétés établies des ions terres rares peuvent être modifiées. Aussi, leur utilisation sous forme de couche mince est délicate car bien que les oxydes dopés terres rares aient souvent un rendement quantique de luminescence proche de 1, la plupart d'entre eux ont un faible coefficient d'absorption. L'enjeu de la thèse est donc d'améliorer l'absorption des couches minces d'oxydes dopés avec des ions terres rares afin d'optimiser leurs propriétés de luminescence. L'exaltation de la luminescence permettrait d'obtenir les mêmes propriétés optiques avec une quantité réduite de terres rares ou de développer de nouvelles applications dans le domaine florissant des nanomatériaux.

Dans cette optique, je développe de nouveaux dispositifs nanostructurés combinant une couche mince luminescente à base d'ions terres rares (Eu^{3+} , Pr^{3+} , Yb^{3+} , Ce^{3+}) avec une structure plasmonique ou photonique permettant l'exaltation de la luminescence des ions terres rares via l'augmentation de l'absorption. Les structures plasmoniques, généralement métalliques, présentent la particularité de pouvoir exalter localement le champ électromagnétique lorsqu'elles sont excitées à leur fréquence de résonance plasmon. Ainsi, en couplant la résonance plasmon (dépendante de la géométrie, de l'environnement et de la nature du métal) avec les niveaux d'absorption de l'ion TR, il est possible d'exalter cette absorption est donc d'augmenter l'émission de l'ion luminescent. Dans cette thèse, l'étude de l'exaltation de la luminescence est envisagée pour les bandes d'absorption de l'ion Pr^{3+} et de l'ion Eu^{3+} à ~ 450 nm et ~ 250 nm respectivement. Mon choix se porte donc naturellement sur l'utilisation de l'Ag, qui présente un plasmon efficace dans le visible [4], et sur l'Al qui est identifié comme l'un des meilleurs matériaux plasmoniques dans l'UV [5]. Dans le cas d'un couplage photonique, une nanostructuration périodique de la couche luminescente permet de modifier la propagation de l'onde électromagnétique dans la couche mince. Ainsi, en jouant sur la structure (défaut, indice optique, épaisseur, réseau) il est possible de "ralentir" les photons ou encore de créer des modes guidés pouvant améliorer les processus d'absorption de la couche luminescente [3].

Pour répondre à ce challenge, mon travail consiste à comprendre les mécanismes de croissance des couches luminescentes de conversion et des structures métalliques d'Ag et d'Al, déposées par ablation laser pulsé (PLD). La maîtrise de cette voie de synthèse me permet d'obtenir des films aux dimensions et caractéristiques contrôlées pour aboutir à l'étude des propriétés d'émission des ions terres rares, lorsqu'ils sont couplés à une nanostructure plasmonique ou photonique.

Le chapitre 1 est consacré à une présentation des propriétés de luminescence des ions terres rares, suivi d'une présentation des processus plasmonique et photonique envisageables pour l'exaltation de la luminescence. Pour les deux voies d'exaltation proposées, nous commençons par définir les processus d'interaction lumière/matière pour une nanostructure plasmonique (métal) ou photonique (avec un cristal photonique CPh). Ensuite, un état de l'art des études portant sur l'interaction métal/TR ou CPh/TR est présenté. L'accent est mis sur l'interaction métal/TR qui est développée plus amplement dans ma thèse.

Le chapitre 2 présente les techniques expérimentales utilisées pour la synthèse et la caractérisation optique, structurale et morphologique des films minces élaborés. La majorité des films minces étant synthétisée par PLD, le début du chapitre est consacré à la présentation de cette technique de dépôt et des processus physico-chimiques impliqués lors de l'ablation sous vide ou sous gaz. Ensuite, je présente le principe de la pulvérisation cathodique utilisée ponctuellement dans mon travail. Enfin, je termine par une description des techniques de caractérisation utilisées pour la compréhension des processus de croissance et des phénomènes de couplage métal/TR et CPh/TR.

Mes résultats expérimentaux sur l'étude de la croissance des nanostructures métalliques par ablation laser pulsé sont présentés dans la chapitre 3. Ce travail d'élaboration est indispensable en vue d'un couplage plasmonique avec les ions terres rares. Ce chapitre commence par l'état de l'art de la synthèse des films minces d'Ag et d'Al par PLD. Nous verrons que la croissance de nanoparticules d'Ag est relativement maîtrisée, contrairement à la synthèse de nanostructures d'Al pour lesquelles les études de croissance par PLD sont quasiment inexistantes. Ainsi, une part importante de ce chapitre traite du développement de la croissance d'Al par PLD. Ces travaux permettent d'identifier et de contrôler la morphologie, les propriétés structurales et optiques des films obtenus en fonction des conditions de dépôt. La dernière partie du chapitre se veut comparative en s'intéressant en particulier (i) à l'auto-organisation de l'Ag et de l'Al déposés par PLD grâce à des techniques de caractérisation in-situ et (ii) aux différences de croissance de l'Al lorsqu'il est élaboré par PLD ou par pulvérisation cathodique pour différentes énergies de surface de la couche sous-jacente.

Dans le chapitre 4, pour faire suite à mes conclusions sur la croissance de nanostructures métalliques par PLD, je propose d'étudier l'exaltation de l'absorption de CaYAIO_4 (CYA) codopé Ce^{3+} , Pr^{3+} , Yb^{3+} par couplage avec les NPM d'Ag. Ces NPM possèdent une résonance plasmon ajustée sur les bandes d'absorption de l'ion Pr^{3+} . L'oxyde CYA : Ce^{3+} , Pr^{3+} , Yb^{3+} est identifié pour ses propriétés de down shifting et de quantum cutting dans le matériaux massif [6]. L'enjeu de mon travail de thèse, est d'étudier sa croissance sous forme de couche mince puis d'évaluer les possibilités de couplage avec les NPM d'Ag afin d'augmenter l'efficacité des panneaux solaires (cellules en silicium cristallin). En effet, CYA : Ce^{3+} , Pr^{3+} , Yb^{3+} déposé en couche mince en face avant de la cellule permettrait une utilisation plus efficace de la partie UV-visible du spectre solaire ce qui laisse envisager une augmentation significative du rendement des cellules photovoltaïque en silicium cristallin, de l'ordre de 3% [7]. Ainsi, dans la première partie du cha-

pitre j'étudie les propriétés de luminescence du film CYA :Ce³⁺,Pr³⁺,Yb³⁺ déposé par PLD. Les études de structure et de luminescence mettent en avant un problème de conservation de stœchiométrie de l'oxyde déposé qui réduit les possibilités de couplage avec des nanoparticules métalliques (NPM) d'Ag.

Le chapitre 5 propose alors l'étude du couplage TR avec une structure photonique et plasmonique en utilisant le matériau modèle Y₂O₃ :Eu³⁺, qui ne présente pas de défaut stœchiométrique après dépôt. La première partie du chapitre est consacrée à l'étude du couplage entre l'Al et Y₂O₃ :Eu³⁺ qui possède tous deux une absorption dans l'UV. Des architectures multicouches, associant une nanostructure d'Al (continue, rugueuse ou percolée) et un film luminescent de Y₂O₃ :Eu³⁺, sont réalisées par PLD. L'étude de la croissance de Y₂O₃ :Eu³⁺ dans l'architecture multicouche est effectuée en utilisant les ions Eu³⁺ comme sonde structurale. Ensuite, l'influence de l'architecture multicouche sur la luminescence des ions Eu³⁺ est étudiée par spectroscopie de luminescence. La deuxième partie du chapitre propose de modifier les propriétés d'absorption du film de Y₂O₃ :Eu³⁺ en faisant croître le matériau luminescent sur une membrane macroporeuse nanostructurée. Ainsi, le film élaboré par auto-organisation présente une structure pseudo-périodique avec un contraste d'indice (structure 2D) qui peut s'apparenter à un cristal photonique. Les propriétés de luminescence des films de Y₂O₃ :Eu³⁺ structurés et continus sont comparées. Les processus d'absorption impliqués par cette structuration 2D sont discutés en complétant l'étude expérimentale par une modélisation des processus optiques d'absorption de la structure.

Chapitre 1

Luminescence des ions terres rares et voies d'exaltation : état de l'art

Sommaire

1.1	Introduction	6
1.2	Les luminophores à base d'ions terres rares	6
1.2.1	Structure électronique des ions terres rares $4f^n$	6
1.2.2	Propriétés de luminescence des ions terres rares	8
1.2.3	Problématiques de la diminution de la taille	14
1.3	Processus plasmonique pour l'exaltation de la luminescence des ions TR	14
1.3.1	Propriétés optiques des métaux	14
1.3.2	Interaction émetteur TR/métal	21
1.4	Processus photonique pour l'exaltation de la luminescence des ions TR	28
1.4.1	Propriétés générales des cristaux photoniques	28
1.4.2	Interaction émetteur TR/CPh	29
1.5	Conclusion	29

1.1 Introduction

Le Chapitre 1 débute par une présentation des propriétés de luminescence des ions terres rares $4f^n$ et, plus précisément, des processus de luminescence des ions Eu^{3+} étudiés dans cette thèse. Les caractéristiques de luminescence des ions Eu^{3+} utilisables comme sonde cristalline seront décrites. Deux voies d'exaltation de la luminescence des ions terres rares (TR), plasmonique et photonique, seront ensuite présentées. Pour chacune, nous commencerons par réaliser une description des propriétés d'interaction entre la lumière et la structure plasmonique ou photonique. Puis, après avoir introduit les concepts théoriques de l'interaction émetteur/métal et émetteur/cristaux photoniques (CPh), nous évoquerons quelques études théoriques ou expérimentales reportées sur ces deux types de couplage en nous focalisant sur les émetteurs terres rares. Cette thèse portant principalement sur l'étude du couplage terres rares/métal, la partie sur les processus plasmoniques pour l'exaltation de la luminescence sera décrite plus amplement.

1.2 Les luminophores à base d'ions terres rares

Les ions terres rares luminescents regroupent le lanthane et les 14 lanthanides. La spécificité de leurs structures électroniques engendre des propriétés de luminescence. Nous commencerons par une description des mécanismes de formation des niveaux d'énergie des ions terres rares utilisés comme dopant. Dans un second temps, après avoir défini les concepts de base de la photoluminescence, nous décrirons les voies d'absorption et d'émission des ions terres rares. Cette approche permettra d'introduire la différence d'émission entre un cristal massif et un nanocristal dopé terre rare.

1.2.1 Structure électronique des ions terres rares $4f^n$

1.2.1.1 Spécificités des terres rares $4f^n$

Les ions TR sont classés "à part" dans le tableau de Mendeleïev. Leur structure électronique s'écrit $[\text{Xe}] 4f^{n-1} 6s^2$. Dans les matériaux solides, on les retrouve principalement sous forme d'ions trivalents de configuration $[\text{Xe}]4f^n$. Le remplissage progressif de la couche 4f détermine les propriétés optiques de chaque terre rare. L'originalité des ions terres rares réside dans la faible expansion radiale des orbitales 4f. Elles sont "enfouies" dans le nuage électronique et protégées de l'extérieur par les couches externes 5s et 5p. Ceci leur confère des propriétés chimiques analogues car les couches 5s et 5p participent aux liaisons chimiques de manière similaire. Les transitions issues des niveaux d'énergie de la configuration incomplète 4f engendrent des raies intenses dont la position en longueur d'onde (de l'UV à l'IR moyen) varie peu d'une matrice hôte à une autre. Le comportement est proche de celui des atomes dans un gaz, plutôt que de celui dans un cristal.

1.2.1.2 Niveaux d'énergie des ions terres rares (ions libres)

Pour les niveaux d'énergie de l'ion libre, on considère l'équation de Schrödinger de l'ion isolé $H_{\text{libre}}\psi = E\psi$. Les niveaux d'énergie sont dus aux interactions entre les N électrons de

la couche 4f entre eux et à leurs interactions avec le noyau. H_{libre} est l'hamiltonien qui contient tous les termes de l'énergie de l'ion libre avec

$$H_{\text{libre}} = H_0 + H_e + H_{\text{SO}} \quad (1.1)$$

Dans l'équation 1.1, H_0 est défini comme l'hamiltonien de configuration. Il se rapporte à l'énergie potentielle et cinétique de tous les électrons dans le champ du noyau dans l'approximation du "champ central". Les électrons sont répartis sur différentes configurations caractérisées par les nombres quantiques principaux n et secondaires l . H_e représente les interactions coulombiennes entre les électrons. Il conduit à la dégénérescence des niveaux 4f en différents termes ^{2S+1}L avec S la résultante des moments cinétiques de spin et L le moment orbital. H_{SO} traduit les interactions entre le spin et le moment orbital de chaque électron, c'est le couplage spin-orbite. Il décompose chaque terme en sous niveaux notés $^{2S+1}L_J$. Avec J le nombre quantique du moment cinétique total, et $2S + 1$ le moment cinétique total du spin.

1.2.1.3 Niveaux d'énergie des ions terres rares dans un cristal

L'ion terre rare inclus comme dopant dans une matrice est affecté par la symétrie particulière de ce milieu au lieu de la symétrie sphérique du vide. Les ions voisins créent un champ électrique appelé champ cristallin qui vient perturber les niveaux énergétiques de l'ion libre. Ceci se traduit par l'hamiltonien du champ cristallin H_{cc} qui vient s'ajouter à l'hamiltonien de l'ion libre H_{libre} décrit précédemment. Ainsi l'hamiltonien total devient :

$$H = H_{\text{libre}} + H_{\text{cc}} = H_0 + H_e + H_{\text{SO}} + H_{\text{cc}} \quad (1.2)$$

Le champ cristallin brise la symétrie sphérique de l'ion libre et permet l'éclatement des niveaux J en sous niveaux Stark. D'après la théorie des groupes, le nombre de niveaux Stark dépend de la symétrie du site. Cette abaissement de symétrie se traduit par une levée de dégénérescence des multiplets $^{2S+1}L_J$ qui se décomposent en $2J + 1$ sous niveaux Stark maximum si J est entier, et en $J + 1/2$ sous niveaux si J est demi-entier.

Pour résumé, la Figure 1.1 représente la séquence des différentes perturbations qui conduisent aux niveaux d'énergie des ions TR dans un cristal. On retrouve les niveaux correspondant à l'ion libre et les niveaux de l'ion en matrice. Les niveaux de l'ion en matrice sont particulièrement intéressants pour l'utilisation des ions terres rares comme sonde structurale. Cette sensibilité à la symétrie du site local est très utilisée pour les ions Eu^{3+} .

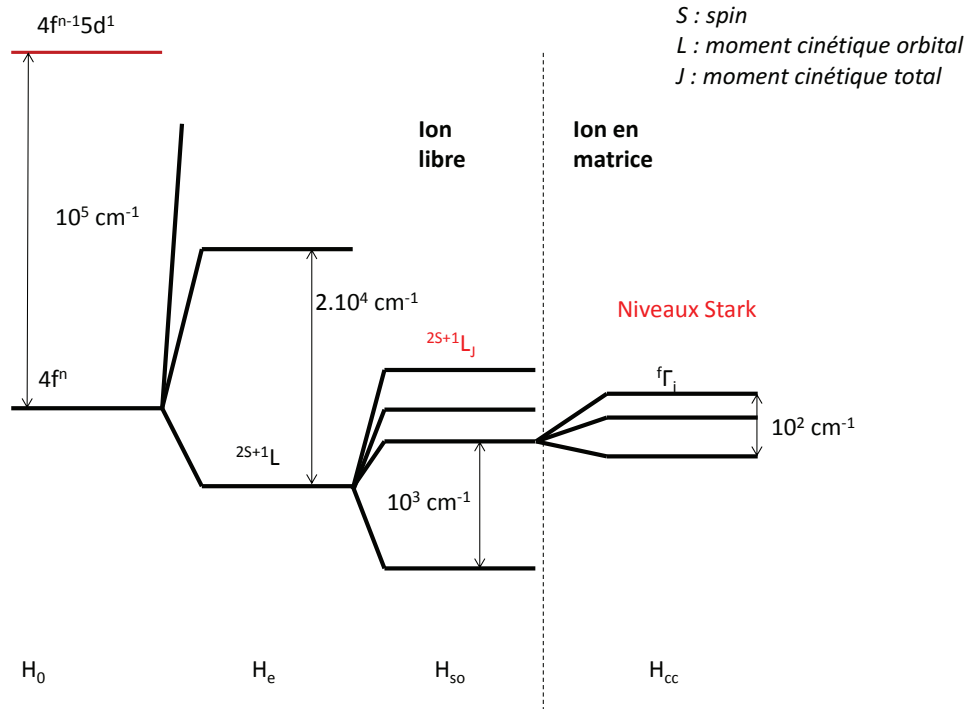


FIGURE 1.1: Séquence des perturbations conduisant aux niveaux d'énergie des ions terres rares dans un cristal.

1.2.2 Propriétés de luminescence des ions terres rares

Qu'est-ce qu'un matériau luminescent ? C'est un matériau qui convertit une forme d'énergie en un rayonnement électromagnétique. On peut exciter un matériau luminescent à partir d'une onde électromagnétique (c'est la photoluminescence), d'un faisceau d'électrons (c'est la cathodoluminescence), d'un courant électrique (c'est la électroluminescence), d'une énergie mécanique (c'est la triboluminescence), etc. [8]. Le processus de luminescence a lieu de la manière suivante : l'énergie électromagnétique incidente est absorbée par l'ion luminescent qui passe dans un état excité puis revient à son état initial en émettant des photons.

1.2.2.1 Transitions optiques entre les niveaux des ions terres rares

Les transitions entre les niveaux décrits précédemment peuvent être soit radiatives, c'est à dire avec émission de photons, soit vibroniques avec émission partielle de photons et de phonons, soit non radiatives, c'est à dire sans émission de photon mais avec émission de phonons ou de vibrations localisées [9].

- Transition radiative :

Les émissions radiatives sont de type Dipolaire Électrique (DE) ou Dipolaire Magnétique (DM). En principe, les transitions intraconfigurationnelles $4f^n$ sont interdites à l'ordre DE, seules sont permises les transitions $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$. Cependant, dans un solide, ces règles sont affaiblies par le mélange des orbitales et il est possible de rencontrer à l'intérieur de la configuration $4f^n$, des raies DE de même intensité que les DM. Ces transitions sont dites forcées par le champ cristallin. La théorie de Judd et Ofeld rend compte de cette situation. Le lecteur trouvera plus d'informations dans le livre sur les matériaux luminescents de Blasse [9].

- Transition non radiative :

L'énergie de transition peut être transférée à la matrice par émission de phonons. Ces vibrations ont des énergies quantifiées et caractéristiques de la matrice hôte, elles sont liées à la composition et la structure des matériaux. Ainsi, plus l'écart entre les niveaux électroniques des terres rares est grand, plus la probabilité de désexcitation non radiative est faible.

Dans le cas de l'ion Eu^{3+} , l'écart d'énergie entre les niveaux ${}^5\text{D}_0$ et ${}^7\text{F}_0$ est de l'ordre de 20000 cm^{-1} . Dans une matrice d'alumine (Al_2O_3) dont l'énergie maximale de phonons est de 750 cm^{-1} , il faut au moins 26 phonons pour effectuer la transition alors que, dans une matrice fluorée type LaF_3 dont l'énergie maximale de phonon est de $\sim 380 \text{ cm}^{-1}$ une cinquantaine de phonons sont nécessaires. La probabilité de transition non radiative est donc plus faible pour la matrice fluorée. Pour la transition entre les niveaux ${}^5\text{D}_1$ et ${}^5\text{D}_0$, la probabilité non radiative augmente car les niveaux sont proches ($\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$). Plus l'énergie de phonons est élevée pour une matrice, plus les transitions non radiatives sont probables. A titre d'exemple je cite quelques valeurs pour les différents types de matrices hôtes couramment utilisées $\text{YBO}_3 \sim 1050 \text{ cm}^{-1}$, $\text{Y}_2\text{O}_3 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ et $\text{LaF}_3 \sim 980 \text{ cm}^{-1}$ [10].

- Durée de vie d'un niveau ou probabilité de transition :

En tenant compte des deux processus de désexcitation, radiatif ou non radiatif, la constante de temps du déclin de fluorescence appelée durée de vie τ (s) du niveau excité s'écrit :

$$\frac{1}{\tau} = W = W_{\text{rad}} + W_{\text{nr}} \quad (1.3)$$

où le taux de transition W (s^{-1}) est la somme des probabilités de désexcitation radiative W_{rad} (s^{-1}) et non radiative W_{nr} (s^{-1}). Dans le cas des transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ de l'ion Eu^{3+} , la probabilité de transfert non radiatif est faible. Les durées de vie mesurées sont de l'ordre de la milliseconde.

- Rendement Quantique Q :

Q est défini par le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés par l'émetteur. Un bon émetteur fluorescent aura donc un Q proche de 1, c'est à dire une faible probabilité de transfert non radiatif. Dans le cas de Eu^{3+} , $Q \sim 1$ dans Y_2O_3 . Dans le cas des molécules, il est souvent plus faible car le couplage électrons-phonons est plus important. Par contre, le coefficient d'absorption des terres rares $4f^n$ reste faible au regard d'autres types d'émetteurs.

1.2.2.2 Processus d'absorption : cas de l'ion Eu^{3+} dans Y_2O_3

Considérons $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ massif que nous allons étudier dans ce travail sous forme de couche mince (cf. Chap. 5). Deux types d'absorption sont possibles [11] :

- l'absorption se fait dans la matrice (pour $\lambda < 230$ nm). Ensuite l'énergie absorbée est transférée à l'ion Eu^{3+} . Ce mode d'excitation n'est pas intuitif, il est décrit précisément par G. Blasse dans son excellent livre sur les matériaux luminescents [12] ;

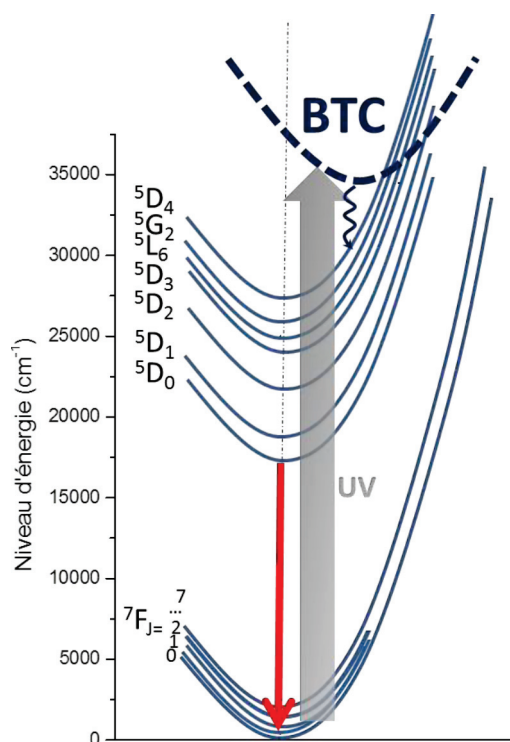


FIGURE 1.2: Représentation schématique du diagramme d'énergie de $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ pour une structure cubique de symétrie C_2 avec les transitions f-f intraconfigurationnelles et la Bande de Transfert de Charge (BTC).

- l'absorption se fait directement dans l'ion Eu^{3+} [Fig. 1.2]. Elle se fait soit dans des niveaux f-f (absorption étroite) ou soit dans la bande de transfert de charge (BTC). La BTC correspond à une transition électronique entre le ligand et l'ion dopant. La position de cette bande (autour de 250 nm) dépend de la matrice hôte et plus particulièrement de son électronégativité, de la distance ion-ligand et du nombre de ligands. A titre d'exemple, la BTC de $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ est à 240 nm, pour $\text{Eu}^{3+} : \text{La}_2\text{O}_3$ elle apparaît à 297 nm et pour $\text{Eu}^{3+} : \text{YPO}_4$ à 222 nm [11]. Dans une matrice de même composition la position de la BTC est liée à la structure cristalline locale. Ainsi, pour $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ elle apparaît à ~ 240 nm pour la phase cubique, à ~ 290 nm pour la phase monoclinique et à ~ 300 nm pour la structure amorphe [13].

Les absorptions dans la BTC ou les niveaux f-f correspondent toutes deux à une excitation des niveaux de Eu^{3+} . Cependant nous observons dans un cas, une bande large (BTC) et, dans un autre cas des niveaux d'excitation f-f étroits ($\lambda > 300 \text{ nm}$). Cela s'explique à partir du diagramme des courbes de configuration [Fig. 1.3] qui trace l'énergie E en fonction de la distance entre le métal et le ligand R .

Les niveaux énergétiques sont sous formes paraboliques (*i.e.* modèle de l'oscillateur harmonique) avec le minimum pour R_0 . $E = \frac{1}{2}k(R - R_0)^2$ décrit l'interaction entre le dopant

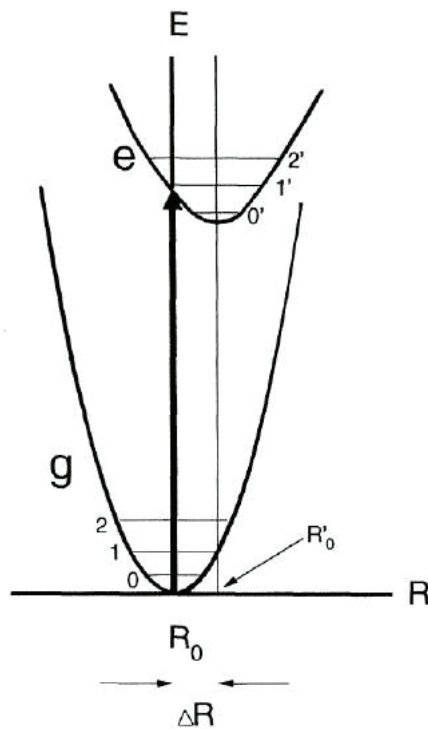


FIGURE 1.3: Courbe de configuration extraite du livre de G. Blasse sur les matériaux luminescents [11].

et les vibrations des ligands. Les états vibroniques sont déduits de la mécanique quantique : $E_v = (v + 1/2)h\nu$ où $\nu = 0; 1; 2...$ et ν est la fréquence de vibration de l'oscillateur. Cette description est valable pour tous les états du dopant : l'état fondamental avec $(k; R_0)$ mais également pour un état excité avec $(k'; R'_0)$. Dans un état excité, les valeurs k' et R'_0 ont des liaisons chimiques différentes ce qui peut entraîner un décalage des positions d'équilibre avec $\Delta R = R'_0 - R_0$. Deux cas apparaissent :

- $\Delta R = 0$: les modes vibroniques sont alignés pour $\nu = 0$ et $\nu' = 0$ (R et R_0 sont alignés). On a alors un spectre de raies correspondant à des transitions entre niveaux électroniques protégés de leur environnement ou faiblement perturbés. Cette configuration est caractéristique des niveaux f-f de l'euprium. De plus, ces transitions sont peu intenses d'une part à cause de

la faible concentration de Eu^{3+} par rapport au liaison Eu-O (un ion Eu^{3+} pour 4 liaisons Eu-O) et, d'autre part à cause des règles de sélection qui interdisent les transitions dipolaires électriques ;

- $\Delta R \neq 0$: pour $\nu = 0$ il y a plusieurs possibilités pour ν' . La largeur de la bande d'absorption est intéressante car plus ΔR est grand, plus les interactions entre les électrons et les modes de vibrations du centre émetteur sont importantes. La BTC correspond au "saut" d'un électron de l'oxygène à l'euporium. On comprend alors que dans le cas de l'absorption dans la BTC, l'état excité est décalé de l'état fondamental, ce qui se traduit par une bande large et intense.

1.2.2.3 Processus d'émission : cas de l'ion Eu^{3+}

Les longueurs d'onde d'émission correspondent à l'énergie nécessaire pour le retour à l'état fondamental. L'émission de Eu^{3+} (de type $4f^6$) se situe dans le rouge. Les raies d'émissions présentées Figure 1.4 correspondent aux transitions radiatives ${}^5\text{D}_0$ à ${}^7\text{F}_{J(J=0,1,2,3,4)}$ [Fig. 1.2]. Les transitions radiatives sont de nature dipolaire électrique (${}^7\text{F}_{0,2,3}$) et dipolaire magnétique (${}^7\text{F}_1$). L'action d'un champ cristallin non-centrosymétrique provoque un mélange entre les configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}5d$ et les transitions dipolaires électriques ne sont plus strictement interdites. On parle de transitions dipolaires électriques forcées. Ces transitions restent peu probables. Ceci explique en partie la durée de vie importante (de l'ordre de la milliseconde) des niveaux $4f$ excités.

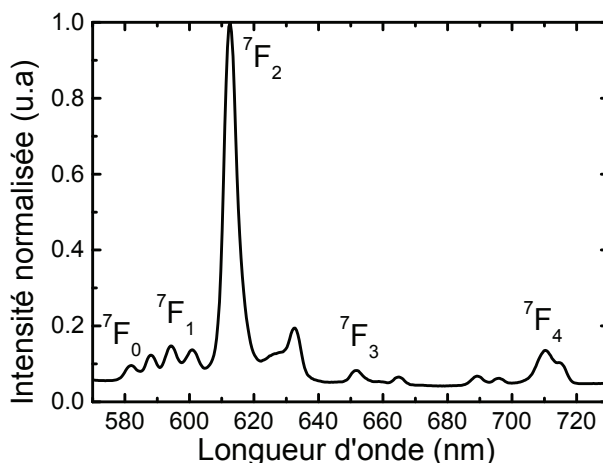


FIGURE 1.4: Spectres d'émission de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ pour une structure cubique de symétrie C_2 .

Les niveaux ${}^7\text{F}_J$ peuvent être dégénérés en $2J+1$ sous niveaux, on a donc un seul pic pour la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ et un triplet pour ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. En plus de ces transitions depuis le niveau ${}^5\text{D}_0$, des émissions depuis les niveaux ${}^5\text{D}_J$ de plus hautes énergies peuvent être observées [9].

Les transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ sont très intéressantes pour suivre les propriétés structurales de la matrice. Selon la structure cristalline (cubique, monoclinique, amorphe) la forme du spectre

d'émission est modifiée [13]. Dans le cas d'une structure cubique (cas majoritaire) de $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$, l'euporium est généralement localisé en symétrie C2 (non centro-symétrique) et parfois S6 (centrosymétrique). Entre C2 et S6 les règles de sélection sont différentes, les transitions dipolaires électriques sont interdites pour la symétrie S6.

L'émission caractéristique de Eu^{3+} permet donc de caractériser la symétrie locale, mais elle peut aussi mettre en avant une faible distorsion du site ou la présence de plusieurs familles de sites. Dans le cas de nanocristallites cubiques, l'ion Eu^{3+} peut occuper différents "sites" plus ou moins perturbés (on parle aussi de sites de volume et de surface). Les différents sites occupés par Eu^{3+} ont une signature particulière sur les spectres d'émission. Par exemple, pour la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, le niveau ${}^7\text{F}_0$ n'est pas dégénéré par le champ cristallin ($2J+1=1$). Ainsi, un dédoublement du pic ${}^7\text{F}_0$ indique que l'ion Eu^{3+} occupe deux sites distincts de symétries différentes [14].

L'extinction (ou quenching) de l'émission va dépendre de la probabilité de désexcitation non radiative par relaxation multiphonon ou interaction de type multipolaire entre les ions terres rares si la concentration en ions terres rares est suffisamment importante. Dans le cas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ massif, une extinction de la luminescence est observée pour une concentration en Eu à $\sim 6\%$ molaire alors que pour les nanomatériaux, l'extinction varie de 4 à 18% molaire en Eu selon les méthodes de synthèse [15].

1.2.2.4 Spectroscopie des ions terres rares et indications majeures

Pour l'étude de la luminescence 3 types d'expériences sont généralement réalisées.

- Le spectre d'émission :

Il est généralement décalé vers les grandes longueurs d'onde par rapport à la longueur d'onde excitatrice. Le spectre d'émission caractéristique de l'ion Eu^{3+} obtenu est représenté Figure 1.4. Les différents pics correspondent aux transitions ${}^5\text{D}_0$ et ${}^7\text{F}_J (J=0,1,2,3,4)$ de l'ion Eu^{3+} en site cubique. La forme du spectre d'émission (bande large ou raie) est directement liée à la nature des niveaux d'énergie et à l'influence de l'environnement sur le centre actif.

- Le spectre d'excitation :

Il traduit l'intensité lumineuse émise par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Il permet de déterminer la longueur d'onde incidente qui fournit le maximum de signal pour un échantillon donné.

- Les déclin de fluorescence :

Les courbes de déclin mesurent la variation de l'intensité d'émission en fonction du temps à la suite d'une excitation impulsionnelle. Leur évolution sera fonction des processus de relaxation possibles (probabilité de transitions radiatives et non radiatives) à l'état fondamental. La mesure expérimentale d'un déclin permet de retrouver le temps de vie du fluorophore.

1.2.3 Problématiques de la diminution de la taille

Les oxydes dopés terres rares sous forme de nanocristaux font l'objet de nombreuses recherches. Celles-ci visent principalement à identifier les différences de propriétés de luminescence du cristal massif par rapport aux cristaux de taille nanométrique. En effet, les domaines d'application des nanocristaux sont larges (composant optique, couche de conversion pour le photovoltaïque, écran plasma), ils font donc l'objet de nombreuses études. Par exemple, en 1997, un papier publié sur l'étude de l'efficacité de luminescence avec la taille des nanocristallites de $Y_2O_3:Tb$, montre que l'efficacité de luminescence augmente lorsque la taille des nanocristallites diminuent de 10 à 4 nm [16].

Par ailleurs, nous avons vu précédemment que l'éclatement des niveaux J varie en fonction du champ cristallin. Ainsi, les propriétés d'émission sont dépendantes de l'environnement chimique local. C'est pourquoi on parle de sonde cristalline pour les lanthanides. De plus, la position et l'élargissement en énergie de la BTC dépendent de la distance Eu-O qui sera affectée par l'effet de réduction de taille [17]. L'ion Eu^{3+} peut donc être utilisé efficacement comme sonde cristalline ce qui permet d'avoir des informations précises sur les nanocristaux luminescents. En effet, des modifications infimes de la structure (champ cristallin, distance Eu-O) sont détectables par spectroscopie de luminescence, alors que ces changements sont difficilement accessibles par diffraction au rayon X (taille des cristaux de quelques nanomètres) ou par MET.

En conclusion, cette première section nous a montré que les propriétés de luminescence des matériaux à base de terres rares sont aujourd'hui plutôt bien connues ce qui permet de développer les recherches pour les applications industrielles. Toutefois, l'un des inconvénients de ces matériaux est qu'ils ont une section efficace d'absorption faible ce qui limite leur efficacité. L'une des voies d'étude proposée est d'exalter leur luminescence en couplant les matériaux TR à des structures plasmoniques ou photoniques. Dans la suite de ce chapitre nous allons faire un état de l'art des processus plasmoniques et photoniques envisagés pour l'exaltation de la luminescence. Nous commencerons par définir brièvement les propriétés physiques d'une structure plasmonique ou photonique puis nous décrirons les voies de couplage entre un émetteur TR et une nanostructure plasmonique ou photonique.

1.3 Processus plasmonique pour l'exaltation de la luminescence des ions TR

1.3.1 Propriétés optiques des métaux

Un métal peut être décrit comme un plasma dont les électrons de conduction se déplacent librement. L'origine du plasmon est schématisé Fig 1.5. Le modèle de Jellium décrit le métal comme étant constitué de n électrons libres par unité de volume et le réseau cristallin comme étant considéré en un fond ionique uniforme. Lorsque l'on applique un champ électrique homogène E_{ext} le long de l'axe x , un mouvement des électrons apparaît ce qui génère un déplacement le long de x . Cette mobilité va engendrer une charge négative et positive de chaque côté qui va produire un champ qui viendra annuler E_{ext} . En revenant à leurs positions initiales, les électrons ont acquis un moment cinétique ce qui leur permet de créer une oscillation le long de x . Ce mouvement est décrit par la loi de Newton appliqué à un électron seul, tel que $m d^2x/dt^2 = -eE_x$,

avec E_x le champ généré par la surface qui est défini comme étant $E_x = (2nex)/(2\epsilon_0)$. Ainsi on trouve que le mouvement des électrons oscillants dans le métal est décrit par l'équation suivante $d^2x/dt^2 + x(ne^2)/(m\epsilon_0) = 0$. Le plasmon est alors défini comme une oscillation collective des électrons caractérisée par la fréquence du plasma ω_p qui se définit par (lorsque l'on néglige l'amortissement de l'oscillation) :

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{m\epsilon_0} \tag{1.4}$$

où n est le nombre d'électrons libres par unité de volume, m la masse de l'électron et e la charge de l'électron.

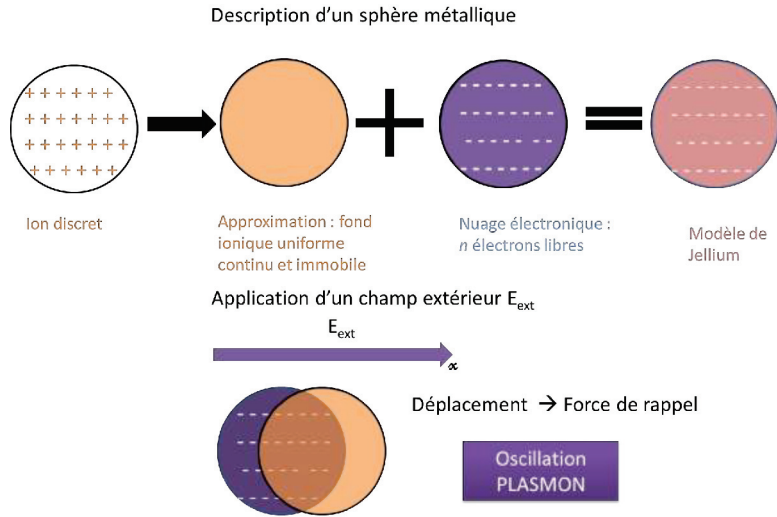


FIGURE 1.5: Représentation schématique permettant l'explication de l'origine du plasmon.

1.3.1.1 Plasmon de surface délocalisé propagatif

L'oscillation des électrons à l'interface entre un film métallique et un diélectrique est appelée plasmon de surface délocalisé ou propagatif SPP (Surface Plasmon Polariton). Une représentation schématique est présentée Figure 1.6. A l'interface, le champ électrique E_{ps} correspondant au mode de surface se propageant le long de x est exprimé par :

$$\vec{E}_{ps} = \vec{E}_0 \exp(i(k_{ps} \cdot x - k_z \cdot z - \omega \cdot t)) \tag{1.5}$$

avec le vecteur d'onde k_{ps} selon x . La relation de dispersion du plasmon de surface délocalisé est exprimée par

$$k_{ps} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_m(\omega)\epsilon_d}{\epsilon_m(\omega) + \epsilon_d}} = k'_{ps} + ik''_{ps} \tag{1.6}$$

avec ϵ_m et ϵ_d la constante diélectrique du métal et du diélectrique. Comme il y a des pertes par effet Joule dans le métal, il y a une propagation dans le plan de l'interface (selon x) qui est amorti

par les pertes dans le métal. On définit alors la longueur de propagation par $L_{ps} = 2k''_{ps}$ avec k''_{ps} qui correspond à la partie imaginaire de la constante diélectrique. Ce dernier peut s'écrire :

$$k''_{ps} = k_0 \left(\frac{\epsilon'_m(\omega)\epsilon_d}{\epsilon'_m(\omega) + \epsilon_d} \right)^{3/2} \frac{\epsilon''_m\omega}{2(\epsilon'_m(\omega))^2} \quad (1.7)$$

Selon z , l'onde est évanescente, on a donc une décroissance exponentielle dans le diélectrique et dans le métal. La décroissance exponentielle selon z est exprimée par $E_z = E_0 \exp(-k''_z \cdot z)$. Cette décroissance est caractérisée par δ_d dans le diélectrique qui est de l'ordre de la longueur d'onde d'excitation et par δ_m dans le métal (appelée épaisseur de peau).

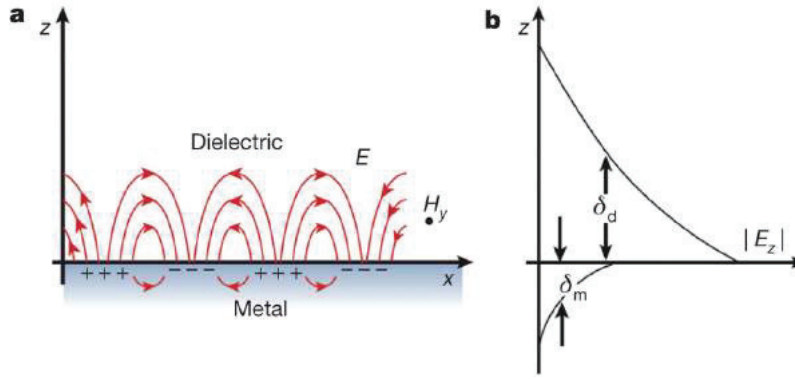


FIGURE 1.6: Représentation schématique des propriétés de base et des grandeurs caractéristiques d'un plasmon de surface délocalisé à l'interface entre un métal et un diélectrique extrait de l'article O. Benson [18]

1.3.1.2 Plasmon de surface localisé

Dans le cas d'une nanoparticule métallique (NPM) avec une taille finie (diamètre inférieur ou égale à la longueur d'onde d'excitation) on parle de plasmon de surface localisé [Fig. 1.7]. Les plasmons de surface localisés (que je noterai dans cette thèse LSPR pour le terme anglais *Localized Surface Plasmon Resonance*) sont des excitations localisées du nuage d'électrons à l'intérieur des structures d'une taille de quelques dizaines de nanomètres (typiquement des nanoparticules métalliques ou des rugosités de surface). Lorsque la taille de la particule est très inférieure à la longueur d'onde d'excitation le champ électrique est homogène dans la particule. On définit la section efficace de diffusion, d'absorption et d'extinction. La section efficace est la quantité d'énergie prélevée sur le faisceau lumineux quand celui-ci arrive sur la particule. Des approximations sur les sections efficaces σ et la polarisabilité α sont possibles (cas quasi statique de Rayleigh) [19]. Ainsi on définit les sections efficaces de diffusion σ_{diff} , d'absorption σ_{abs} et d'extinction σ_{ext} avec a rayon de la sphère, k le vecteur d'onde incident, ϵ_m et ϵ_d les constantes diélectriques des milieux considérés (le métal et le milieu environnant respectivement) :

$$\sigma_{diff} = \frac{k^4}{6\pi} \alpha_m^2 \quad \text{et} \quad \sigma_{abs} = k \cdot \alpha''_m \quad \text{avec} \quad \sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff} \quad (1.8)$$

où α_m est la polarisabilité de la NPM (et α_m'' la partie imaginaire de la polarisabilité) avec un rayon a défini par :

$$\alpha_m = \frac{4}{3}\pi \cdot a^3 \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} \quad (1.9)$$

Ainsi σ_{diff} est proportionnelle à a^6/λ^4 et la section efficace d'absorption est proportionnelle à a^3/λ . Si la particule est très petite devant la longueur d'onde ($a \ll \lambda$), l'extinction optique est dominée par l'absorption. Lorsque la taille augmente, la diffusion devient plus importante et domine l'extinction. En résumé, lorsque l'on mesure un spectre d'extinction, la diffusion ou l'absorption domine selon la taille de la particule (diamètre inférieur à 10 nm c'est l'absorption qui est à l'origine du spectre d'extinction, pour un diamètre de l'ordre de 80 nm la diffusion doit être prise en compte).

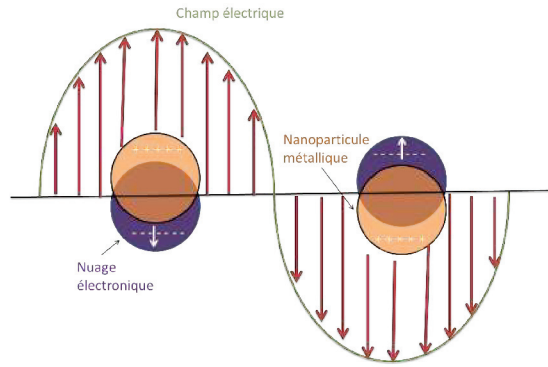


FIGURE 1.7: Représentation schématique illustrant le plasmon de surface localisé.

L'absorption et le champ dans la particule sont résonants lorsque le dénominateur de l'équation 1.9 est minimal, c'est à dire quand $\epsilon_m + 2\epsilon_d = 0$. C'est la condition de résonance aussi appelée la condition de Fröhlich. Nous pouvons exprimer cette condition de résonance en terme de pulsation à partir du modèle de Drude $\epsilon_m(\omega) = 1 - (\omega_p/\omega)^2$. On obtient $\omega = \omega_{\text{res}}$ pour $\omega_{\text{res}} = \omega_p/(\sqrt{1 + 2\epsilon_d})$. Ainsi sous vide ($\epsilon_d = 1$), la fréquence de résonance ω_{res} d'une sphère sera alors $\omega_{\text{res}} = \omega_p/\sqrt{3}$ avec ω_p la fréquence plasma.

Pour des tailles supérieures à quelques dizaines de nanomètre, la dépendance spatiale du champ propagatif n'est plus négligeable (effet retard). On utilise alors la théorie de Mie pour le calcul de la réponse d'une sphère métallique exposée à un champ électromagnétique externe. Ce traitement électrodynamique analytique exact permet de calculer les sections efficaces de diffusion, d'extinction et donc d'absorption pour des particules de tailles quelconques [19].

1.3.1.3 Facteurs qui influencent la résonance plasmon de surface

- Effet de taille :

La théorie de Mie permet de calculer les *LSPR* pour des particules sphériques de différents diamètres [Fig. 1.8]. La résonance plasmon dépend de la taille de la nanoparticule. Lorsque la taille des nanoparticules d'Al ou d'Ag augmente un fort décalage vers le rouge

est observé et le pic de résonance s'élargit. Pour des particules d'Al avec $d = 50$ nm [Figure 1.8b] un second pic lié à l'excitation de mode plasmon d'ordre supérieur (mode quadrupolaire) apparaît.

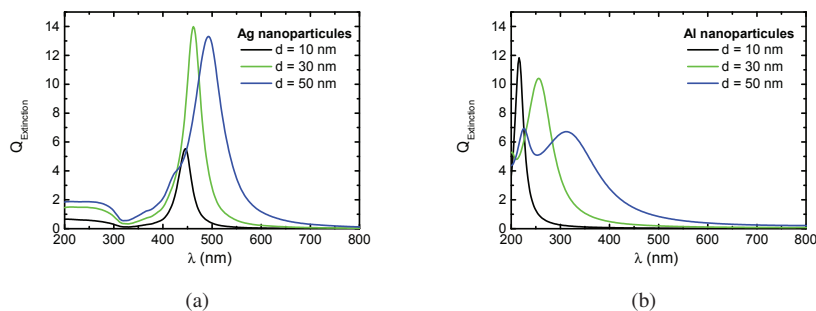


FIGURE 1.8: Spectres d'extinction calculés à partir de la théorie de MIE pour des particules sphériques d'Ag (a) et d'Al (b) de différents diamètres d dans une matrice d'indice $n = 1,7$.

- Influence de la forme :

Lu *et al.* montrent que la résonance plasmon est directement influencée par la forme de la nanoparticule métallique [20]. La LSPR est décalée vers le rouge quand l'on augmente les angles et l'anisotropie (un cube aura une résonance décalée vers le rouge comparé à une sphère pour un même volume). L'intensité de la résonance augmente lorsque la symétrie de la particule augmente. Le nombre de pics de résonance est déterminé par le nombre de voies possibles de polarisation de la particule (par exemple pour une taille d'environ 10 nm un cube aura plusieurs pics de résonance distincts alors qu'une sphère aura un seul pic). Différentes formes de nanoparticules sont alors synthétisées selon les applications visées.

- Effet de la distance inter-particules :

Cette distance influence le couplage ou le non-couplage des plasmons de surface localisés. Lorsque les particules sont proches, les deux oscillations électroniques se couplent, on observe alors un décalage vers le rouge de la résonance plasmon. La Figure 1.9 extraite de l'article publié par Katyal *et al.* en 2015 [21] présente le calcul théorique des spectres d'extinctions pour l'interaction d'un champ électromagnétique avec un dimère d'Al. Les deux sphères d'Al sont de tailles identiques, avec un diamètre de 20 nm. Lorsque le champ est polarisé parallèlement à l'axe du dimère (l'axe le plus long) [Figure 1.9a] les deux particules vont se coupler l'une avec l'autre. Pour une faible distance inter-particules (1 nm), l'oscillation couplée des deux nuages électroniques s'apparente à l'oscillation collective d'un nuage électronique étendu sur l'ensemble de la paire. Cela se traduit par un décalage vers le rouge ($\lambda_{LSPR} = 189$ nm) conformément à la description du paragraphe précédent (influence de la taille).

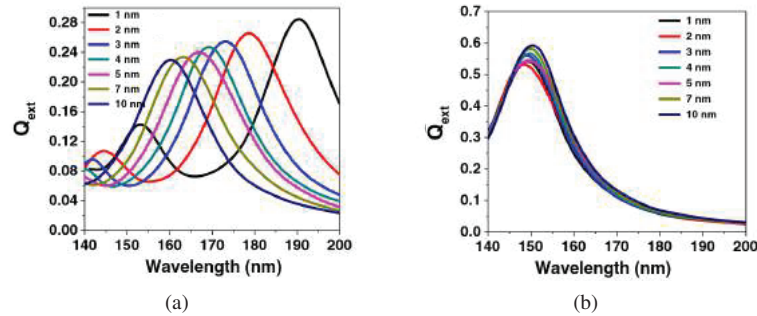


FIGURE 1.9: Influence de la distance inter-particules sur les spectres d'extinction pour deux nanosphères d'Al (diamètre = 20 nm) dans une configuration de dimère. La distance inter-particules varie de 1 à 10 nm pour les deux axes de polarisation : (a) le champ est polarisé parallèlement à l'axe du dimère (b) le champ est polarisé perpendiculairement à l'axe du dimère. Résultats extrait de l'article de J. Katyal *et al.* [21].

Quand la distance inter-particules augmente, la résonance plasmon *LSPR* est décalée à 152 nm et élargie. Plus on s'éloigne, moins le couplage entre les oscillations des nuages électronique est efficace. Dans le cas d'une polarisation perpendiculaire [Fig. 1.9b] il n'y a quasiment pas d'effet sur la résonance, on retrouve le cas d'une nanoparticule unique de même diamètre qui a une résonance de 150 nm (calculée précédemment dans l'article dans les mêmes conditions de milieu environnant).

- Influence du milieu hôte :

Le milieu qui entoure la NPM modifie la position de la résonance plasmon. Cela s'explique par la condition de résonance évoquée précédemment. Lorsque ϵ_d du milieu augmente, ϵ_m diminue et l'énergie correspondante diminue. L'énergie étant inversement proportionnelle à la longueur d'onde, le pic de résonance sera décalé vers le rouge lorsque ϵ_d augmente. De la même manière lorsque l'indice du milieu diminue, la longueur d'onde de la résonance plasmon diminue. Cette indication peut être intéressante pour prévoir l'environnement diélectrique d'une nanoparticule métallique en fonction de sa résonance plasmon [22] ou pour des utilisations comme capteurs [23].

- Choix du métal :

En plasmonique, les métaux ne présentent pas le même intérêt selon la longueur d'onde désirée pour l'application. Une étude proposée par Sanz *et al.* compare l'efficacité de différents métaux pour les applications plasmoniques. L'étude calcule les facteurs d'exaltation du champ électromagnétique (proche et lointain) pour des hémisphères sur un substrat de saphir. Une attention particulière est portée à la partie UV étant donné que ce domaine d'étude est en plein essor. La Figure 1.10, extraite de cet article, trace la section efficace d'absorption maximale en champ lointain $Q_{\text{abs}}^{\text{max}}$ et le facteur d'exaltation maximal du

champ électrique autour de la particule (champ proche) $|E|_{\max}^2$, en fonction de l'énergie pour différents métaux (on considère une hémisphère de rayon 20 nm sur un substrat de saphir). Q_{abs}^{\max} est directement liée à la partie imaginaire de la constante diélectrique du métal [Eq. 1.8] qui est mesurée expérimentalement par ellipsométrie dans l'article. $|E|_{\max}^2$ correspond à l'intensité maximale du champ électrique autour de la nanoparticule.

La partie grise correspond à la zone UV en énergie. Cette représentation [Fig. 1.10] montre qu'il y a une bonne corrélation en énergie entre le comportement en champ proche et lointain. L'Ag est le meilleur matériau plasmonique mais il n'est pas applicable dans l'UV. L'Al et le Mg apparaissent comme les métaux les plus efficaces dans l'UV. Pour les applications, il faut aussi tenir compte des propriétés physicochimiques des matériaux et des limites de fabrication (toxicité, oxydation ...). Par exemple, l'Au qui est inerte chimiquement, est largement utilisé (en particulier pour des applications biologiques) même si ses propriétés plasmoniques sont moins bonnes que l'Ag.

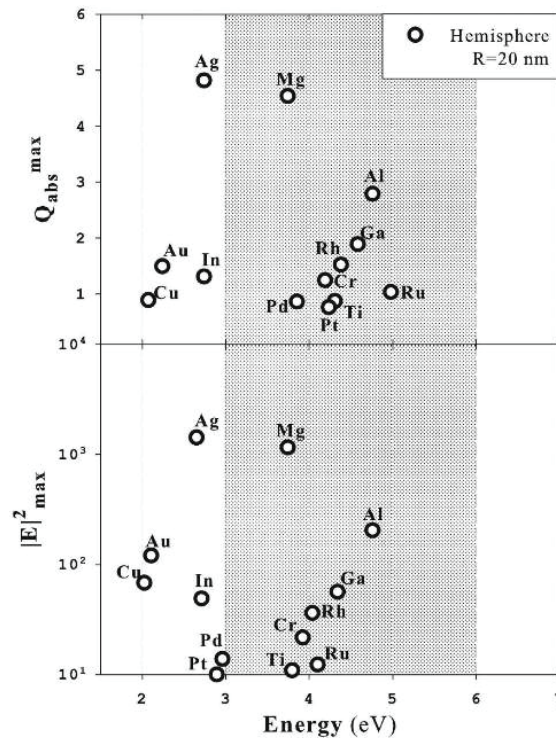


FIGURE 1.10: Section efficace d'absorption maximale en champ lointain Q_{abs}^{\max} et intensité d'exaltation en champ proche $|E|_{\max}^2$ en fonction de l'énergie du pic de résonance pour une hémisphère de rayon 20 nm sur un substrat de saphir. La partie grisée correspond au domaine UV. Schéma extrait de l'article de Sanz *et al.* [24].

La LSPR pour des petites particules présente un double intérêt. D'une part le champ proche

électromagnétique associé à l'excitation du plasmon est localisé dans un espace équivalent à la taille de la nanoparticule. On peut donc avoir un champ électromagnétique sur des dimensions inférieures à la longueur d'onde. D'autre part, la LSPR produit une augmentation importante du champ local autour de la particule ce qui permet d'utiliser la LSPR pour des applications spectroscopiques, photovoltaïques, médicales, capteurs ... Dans notre cas nous nous intéressons plus particulièrement au couplage entre des nanostructures métalliques et des émetteurs luminescents à base d'oxydes dopés terres rares. Trois types de couplage sont principalement étudiés dans la littérature : le couplage nanoparticules métalliques/émetteur ; miroir métallique/émetteur et film rugueux ou semi-continue/émetteur.

1.3.2 Interaction émetteur TR/métal

1.3.2.1 Théorie des interactions entre un émetteur luminescent et un métal

Précédemment nous avons vu que les types de résonance sont différents selon les structures métalliques. L'objectif dans le couplage avec un émetteur est d'exalter la luminescence. Pour cela deux voies sont choisies séparément ou conjointement : le couplage permet d'exalter l'absorption et/ou l'émission. Ces deux effets sont indépendants. Pour la description des processus d'interaction je me suis basée essentiellement sur le livre de J. Gersten [25].

- Exaltation du taux d'émission radiatif :

Le taux d'émission radiatif peut être défini par l'expression suivante

$$\Gamma_{\text{rad}} = \frac{\sqrt{\epsilon_d} \omega^3 |D|^2}{3\hbar \cdot c^3} \quad (1.10)$$

avec ϵ_d la constante diélectrique du milieu environnant, ω la fréquence d'oscillation du dipôle, c la vitesse de la lumière et D le moment dipolaire net du système entier (particule métallique + émetteurs). Selon la théorie classique du rayonnement, la puissance émise par un système beaucoup plus petit que la longueur d'onde de la lumière émise est déterminée par le moment dipolaire électrique. Le taux d'émission radiatif est proportionnelle au moment dipolaire D [Eq. 1.10] qui varie selon les deux expressions suivantes :

$$D_{\perp} = \mu \left(1 + \frac{2(\epsilon_m - \epsilon_d)a^3}{(\epsilon_m + 2\epsilon_d)d^3} \right) = p \cdot C_{\perp} \quad (1.11)$$

$$D_{\parallel} = \mu \left(1 - \frac{(\epsilon_m - \epsilon_d)a^3}{(\epsilon_m + 2\epsilon_d)d^3} \right) = p \cdot C_{\parallel} \quad (1.12)$$

avec p qui représente le moment dipolaire de la molécule excitée, ϵ_m la constante diélectrique de la particule métallique, a le rayon de la particule et d la distance séparant la molécule du centre de la particule métallique. C_{\perp} et C_{\parallel} sont les facteurs d'amplification du dipôle dans le cas où la molécule est orientée perpendiculairement ou parallèlement à la surface du métal. Notons qu'il y a trois orientations possibles du dipôle émetteur, le facteur d'amplification moyen \bar{C} s'exprime alors par $\bar{C} = \frac{2}{3}C_{\parallel} + \frac{1}{3}C_{\perp}$. Selon l'orientation de C , Γ_{rad} augmente plus ou moins. L'orientation perpendiculaire est favorable pour l'exaltation de la luminescence. L'importance de l'orientation du dipôle peut être comprise

en considérant que la surface métallique produit une image du dipôle. Dans le cas d'une orientation parallèle, le taux d'émission radiatif diminue car l'oscillation des charges dans le dipôle émetteur est annulée par la charge opposée dans le métal. Pour l'orientation perpendiculaire, les dipôles formés ont la même orientation, ils sont en synergie. Le dipôle net augmente ce qui augmente le taux radiatif [26]. Dans cette thèse, l'orientation dipolaire n'est pas contrôlée, elle est aléatoire. Rappelons que les modifications du taux d'émission radiatif ($\propto D$) sont directement liées au temps de vie par $\tau = 1/(\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{nr}})$. Ainsi, l'exaltation du taux d'émission radiatif se traduit par une augmentation de l'émission accompagnée d'une diminution du temps de vie du fluorophore.

- Exaltation de l'absorption :

Considérons maintenant l'autre voie pour modifier la fluorescence, l'exaltation de l'absorption. Le champ électrique de la lumière incidente va provoquer la polarisation de la nanoparticule métallique ce qui conduit à créer un champ électrique supplémentaire. Ainsi, le moment dipolaire ressenti par l'émetteur est beaucoup plus important que le rayonnement incident initial. Il y a exaltation de l'absorption. Pour décrire ce phénomène on considère un système identique au cas d'exaltation précédent. Le champ électrique E ressenti par l'émetteur fluorescent s'écrit de la même manière que le moment dipolaire :

$$E_{\perp} = E_0 \left(1 + \frac{2(\epsilon_m - \epsilon_d)a^3}{(\epsilon_m + 2\epsilon_d)d^3} \right) = E_0 \cdot A_{\perp} \quad (1.13)$$

$$E_{\parallel} = E_0 \left(1 - \frac{(\epsilon_m - \epsilon_d)a^3}{(\epsilon_m + 2\epsilon_d)d^3} \right) = E_0 \cdot A_{\parallel} \quad (1.14)$$

où A_{\parallel} et A_{\perp} correspond au facteur d'amplification du champ électrique incident dans le cas où celui-ci est orienté parallèlement ou perpendiculairement à la particule métallique. L'augmentation du champ électrique autour du fluorophore permet d'augmenter l'efficacité d'excitation si leurs longueurs d'onde d'oscillation sont les mêmes. L'exaltation de l'absorption ne modifie pas le taux d'émission radiatif contrairement au cas précédent. Ainsi, cette augmentation ne se caractérise pas par une modification du temps de vie du fluorophore.

- Transfert d'énergie et dépendance avec la distance métal-émetteur :

Lorsque une particule métallique se couple avec un fluorophore deux phénomènes sont possibles : l'extinction ("quenching" pour le terme anglophone) ou l'exaltation de la luminescence. D'une part, le champ local amplifié par le plasmon conduit à une augmentation du taux d'excitation ou d'émission des particules luminescentes (cas A et B). D'autre part, la NPM va augmenter les transitions non radiatives et donc entraîner une extinction de la luminescence. Ces deux phénomènes entrent en compétition et vont être dépendants de la distance qui sépare la NPM et la particule luminescente. Le processus d'exaltation électromagnétique et l'extinction de la luminescence en fonction de la distance émetteur/métal sont résumés Figure 1.11. Le système considéré est une particule métallique de rayon a séparé d'un fluorophore d'une distance d . L'exaltation décroît en $(a/(a+d))$. Notons que ce modèle considère que l'excitation et l'émission du fluorophore sont exaltées par la surface métallique. Ce phénomène d'exaltation est en compétition avec l'augmentation du taux

de relaxation non radiative qui diminue quand la distance émetteur/métal augmente. Ainsi, comme le montre la Figure 1.11, l'exaltation électromagnétique décroît beaucoup plus lentement que l'extinction ce qui permet une exaltation de la luminescence pour des distances intermédiaires $d \sim 5$ nm. Les distances vont évoluer selon la nature de la structure métallique et le type d'émetteur. Pour aller plus loin les parties suivantes reportent des exemples typiques de couplage émetteur TR et nanostructure métallique.

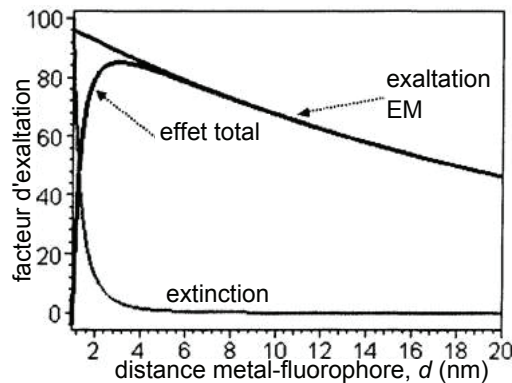


FIGURE 1.11: Evolution de l'exaltation électromagnétique EM et de l'extinction en fonction de la distance séparant une nanoparticule métallique et un fluorophore. Schéma adapté du livre de J.Gersten [25].

Les études expérimentales et théoriques sur le couplage entre une structure métallique et des émetteurs sont nombreuses. Différents types de structures métalliques sont utilisées : des îlots [27][28][29], des nanoparticules [29][30][31][32], ou des miroirs métalliques [26][33]. Dans notre cas nous allons traiter les 3 types d'interactions suivants : le couplage (i) émetteur/miroir, (ii) émetteur/NPM et (iii) émetteur/film discontinu en nous focalisant sur les travaux existants sur le couplage terres rares/métal.

1.3.2.2 Interaction d'un émetteur TR avec une nanoparticule métallique

Divers travaux ont étudié le couplage TR/NPM dans le but d'exalter la luminescence des TR. La majeure partie des études est expérimentale et porte principalement sur l'étude de verres dopés TR dans lesquels des NPM d'Ag sont introduites [34][35][36]. Quelques études théoriques sont aussi disponibles [37][38][39]. Les facteurs d'exaltations relevés dans la littérature sont très variables ($\times 2$ à $\times 250$). Par exemple un groupe reporte une exaltation $\times 3$ pour un système Eu^{3+} couplé à des NPM d'Ag de 30 nm de diamètre environ [40]. Dans le cas de verres dopés terres rares contenant des NPM les exaltations mesurées sont parfois beaucoup plus importantes (> 50) mais les explications théoriques sont complexes.

Une étude théorique proposée par Derom *et al.* en 2013 propose d'éclaircir et d'optimiser les voies d'exaltation plasmonique d'une structure plasmonique/TR en considérant un système cœur coquille. Une attention particulière est portée à la description du couplage entre un ensemble d'émetteurs terres rares et une nanoparticule métallique plutôt qu'à l'interaction d'un émetteur

unique comme cette configuration ne représente pas la réalité des études expérimentales dans la communauté terres rares.

Pour le calcul de l'exaltation de fluorescence, trois facteurs d'exaltation sont définis : le facteur d'exaltation local pour des émetteurs orientés aléatoirement près d'une NPM (α), le facteur d'exaltation moyen associé à la couche dopé TR (α_{couche}), et le facteur d'exaltation moyen intégré sur tout le volume de la particule dopée (AEF pour *Average Enhancement Factor*). Le système considéré est une nanoparticule cœur/coquille avec un cœur constitué d'une NPM d'Ag de diamètre 30 nm entouré par une couche de SiO₂ dopé TR de 25 nm d'épaisseur. Il y a donc des ions Eu³⁺ sur les 25 nm d'oxyde plus ou moins proche du cœur. Cette distance émetteurs TR/metal est définie par la distance d . La taille et la forme de la NPM d'argent ont été optimisées pour maximiser le AEF de la structure entière. Notons que les expressions de AEF et α_{couche} ne dépendent pas de la concentration en Eu³⁺ mais uniquement des couplages plasmon-TR.

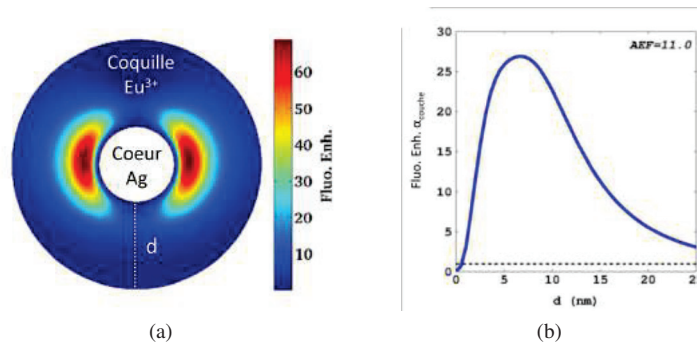


FIGURE 1.12: (a) Représentation de la structure cœur-coquille étudiée avec la cartographie du facteur d'exaltation de SiO₂ dopé Eu³⁺ entourant la sphère d'Ag de diamètre 30 nm et (b) facteur d'exaltation de la couche α_{couche} en fonction de la distance entre l'émetteur et la NPM. Le AEF , correspondant au facteur d'exaltation de la couche dopée entière, est de 11,0. La ligne horizontale indique le seuil entre l'exaltation et l'extinction de la luminescence. Résultats extraits de l'article de S. Derom *et al.* [41].

La Figure 1.12a présente le calcul de l'exaltation de la fluorescence locale (α) dans la coquille. Le facteur d'exaltation local maximum (zone rouge) est $\alpha = 69$. La Figure 1.12b montre l'évolution du facteur d'exaltation d'une couche d'émetteur α_{couche} (intégrale de α sur la circonférence) en fonction de la distance entre le métal et les ions Eu³⁺. Celui-ci est maximal et égal à 25 pour une distance $d = 5,5$ nm. La valeur de AEF qui correspond à l'exaltation de la particule entière est de 11. L'extinction de luminescence est limitée aux émetteurs très près ($d \sim 1$) de la surface. Cette étude s'intéresse également à l'exaltation dans un système cœur/coquille pour un cœur d'Ag de diamètre 100 nm. Les conclusions montrent que le AEF est plus important pour une particule d'Ag plus petite (30 nm), car il est associé à une forte exaltation du champ du au plasmon dipolaire intense et locale.

En résumé l'étude montre que l'exaltation est optimale lorsque la résonance plasmon dipolaire est ajustée sur la longueur d'onde d'excitation de la TR. L'exaltation calculée est majo-

ritairement liée à une augmentation du taux d'excitation par couplage au mode dipolaire. Les processus d'émission de la TR sont très faiblement modifiés par couplage plasmonique. Le facteur d'exaltation de la structure entière de 11 correspond aux études expérimentales. Toutefois certaines études expérimentales sur le couplage TR/NPM reportent des exaltations x250, ce qui ne peut pas à priori provenir seulement d'un effet plasmonique.

1.3.2.3 Interaction d'un émetteur TR avec un miroir métallique

En réalisant une structure multicouche associant une couche émettrice d' Eu^{3+} à différentes distances d'un miroir d'argent, l'étude démontre la possibilité de modifier le taux radiatif de Eu^{3+} [26]. Pour obtenir un miroir à proprement dit, il faut que l'épaisseur de la couche métallique soit supérieure à la longueur d'onde. Le résultat présenté Figure 1.13 montre que le temps de vie oscille en fonction de la distance entre Eu^{3+} et le miroir. Le temps de vie oscille mais reste monoexponentiel. Cette oscillation est expliquée par des interférences entre l'oscillation du dipôle et la réflexion de son émission. Le temps de vie diminue quand le champ réfléchi est en phase avec l'oscillation du dipôle. Le temps de vie augmente quand l'oscillation du dipôle n'est pas en phase avec le champ réfléchi. Plus la distance entre le miroir et le dipôle luminescent augmente, plus l'amplitude des oscillations diminue. L'effet s'amointrit avec la distance jusqu'à disparaître quand la distance est de l'ordre de la longueur d'onde d'émission ou d'excitation. A très courte distance, $d < 20$ nm Amos *et al.* observent une forte diminution du déclin expliquée par une extinction de la luminescence par transfert non radiatif au métal.

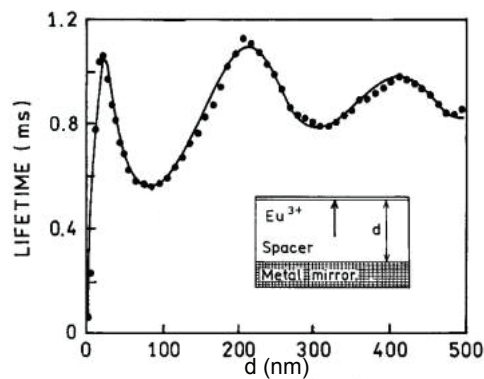


FIGURE 1.13: Durée de vie de Eu^{3+} en fonction de la distance séparant Eu^{3+} d'un miroir d'argent (épaisseur de 200 nm). La ligne continue correspond à l'ajustement théorique. Résultat extrait de l'article de J. Lakowicz [26].

1.3.2.4 Interaction d'un émetteur TR avec un film discontinu

En terme de propriétés optiques ce type de film peut supporter des plasmons de surface délocalisés et localisés ce qui complexifie la situation [42][43][44]. Les descriptions théoriques sont alors compliquées car le calcul analytique est limité à des films parfaitement plat ou alors à une structure trouée périodiquement. Une théorie unifiée pour définir des structures métalliques

constituées de nanotrous est en cours de développement. Toutefois, il est raisonnable d'estimer que le plasmon localisé LSPR dans les nanotrous est similaire à celui d'une nanoparticule métallique comme décrit dans la partie précédente. Et le plasmon propagatif dans le film discontinu s'apparente au plasmon propagatif d'un film continu mais avec différente relation de dispersion. Comme les concepts théoriques ne sont pas très clairs, le couplage avec un émetteur sera moins aisé à anticiper comparé aux deux cas précédents. Je décrirai quelques études expérimentales reportant le couplage entre des nanostructures métalliques discontinues et un émetteur. Nous verrons que, dans ce type de couplage, la littérature reporte des effets variables.

Weitz *et al.* reportent un effet drastique sur les variations de temps de vie. L'équipe a comparé les déclin d'un chelate dopé Eu^{3+} ($\text{Eu}(\text{ETA})_3$) déposé sur du verre ou sur un film d'îlots d'Ag [Fig. 1.14]. Quand l' $\text{Eu}(\text{ETA})_3$ est déposé sur le verre seul on retrouve un déclin monoexponentiel avec $\tau \sim 280 \mu\text{s}$ et un rendement quantique proche de 0,4. Lorsque $\text{Eu}(\text{ETA})_3$ est déposé sur le film d'argent rugueux l'intensité de luminescence est multipliée par 5 et le déclin est clairement multiexponentiel et diminue fortement. L'augmentation de l'intensité accompagnée d'une exaltation de la luminescence est expliquée par une augmentation du taux radiatif. L'étude ne reporte pas d'extinction de la luminescence bien que ($\text{Eu}(\text{ETA})_3$) soit directement déposé sur l'Ag.

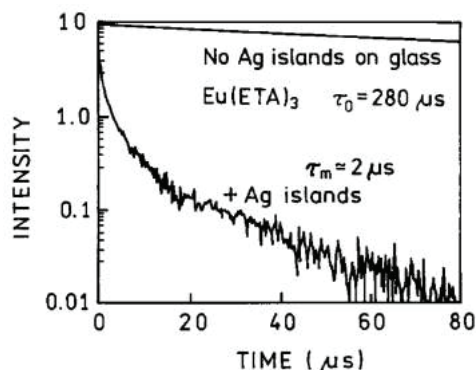


FIGURE 1.14: Déclin de $\text{Eu}(\text{ETA})_3$ déposé sur des îlots d'Ag ou sur verre. Résultat extrait de l'article de J. Lakowicz [26].

Une autre étude intéressante présentée par Biteen *et al.* [28] reporte l'exaltation de luminescence de nanocristaux de silicium (Si-Nc) à proximité d'un film d'Ag poreux. Cette étude ne concerne pas les terres rares mais à ma connaissance il n'existe pas de travaux portant sur l'étude à proprement dit des processus d'exaltation de TR couplées avec un film métallique discontinu. L'étude de l'évolution de la photoluminescence a été réalisée pour des distances Ag/Si-Nc de 0 à 20 nm avec une exaltation maximale d'un facteur 4 pour une distance $d \sim 10$ nm. Les facteurs d'exaltation ont été étudiés selon les différentes composantes affectées par la présence de la nanostructure métallique. Les modifications (i) du taux radiatif, (ii) de la section efficace d'absorption, (iii) du rendement quantique et (iv) de l'intensité de luminescence ont été étudiées en fonction de la distance d . Cette démarche a permis d'isoler chacune des contributions dans l'exaltation globale. Leurs conclusions montrent que l'exaltation dépend à la fois des modifications du

champ local mais aussi de la distribution spatiale des centres émetteurs. Les nanocristaux les plus proches de la structure d'Or seront les plus affectés par l'exaltation du champ local. Cette exaltation est supposée décroître en $1/d^6$ avec d la distance émetteur/métal. L'étude ne signale pas d'extinction de la luminescence (même pour $d = 0$). Le facteur 4 d'exaltation vient de l'exaltation d'une part de la section efficace d'excitation et d'autre part du rendement quantique qui sont tous deux exaltés d'un facteur 2.

Dans le cas d'un couplage d'un émetteur avec un film métallique structuré périodiquement (réseau inférieur à la longueur d'onde d'émission) la distribution spatiale d'émission change. Dans le cas d'un ensemble de dipôles désordonnés l'émission est isotrope. Ainsi, l'émission mesurée dépend de l'angle solide de détection. Dans le cas d'un couplage émetteur/film métallique structuré, séparé d'une distance d variable une variation de l'intensité périodique avec d et une claire directivité de l'émission [Fig. 1.15] sont observées [26].

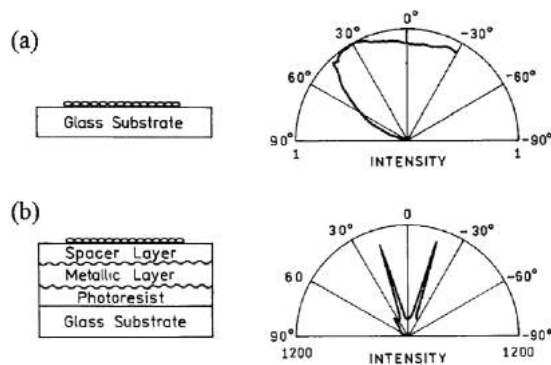


FIGURE 1.15: Émission d'un fluorophore couplé à un réseau métallique. Configuration de l'échantillon : film de molécules fluorescentes (rhodamine B) (a) sur une lame de verre et (b) sur un film métallique structuré périodiquement (période $L = 300$ nm) par traitement d'une sous-couche photo-résistante. Le film de colorant est séparé de la surface métallique par une couche de diélectrique (LiF) d'épaisseur $e = 200$ nm. Lobes d'émission de fluorescence (mesures expérimentales) sur (a) la lame de verre et (b) le réseau métallique. Notez la différence d'échelle d'intensité entre les deux figures, extraits de l'article de J. Lakowicz [26].

Différents effets sur la luminescence sont possibles selon la nature de la surface métallique et les propriétés de l'émetteur. Si l'émetteur a un rendement quantique faible on cherchera à coupler la résonance plasmon à son émission. Pour un émetteur avec un rendement quantique proche de 1, le couplage de la résonance plasmon sera faite avec l'absorption. Certaines études intéressantes montrent qu'il est possible d'exalter à la fois l'absorption et l'émission [45]. Les effets les plus marqués pour l'exaltation apparaissent pour des nanoparticules ou des films discontinus. C'est pourquoi dans cette thèse nous étudierons le couplage de Eu^{3+} avec ces deux types de structures.

Les résultats sont présentés en Chapitre 5.

1.4 Processus photonique pour l'exaltation de la luminescence des ions TR

1.4.1 Propriétés générales des cristaux photoniques

Un cristal photonique (CPh) est une structure dont l'indice de réfraction n varie périodiquement à l'échelle de la longueur d'onde. Ce système physique est analogue à un cristal semi-conducteur qui affecte les électrons en créant des bandes d'énergies autorisées et interdites. La bande interdite photonique apparaît pour une gamme d'énergie particulière pour laquelle les photons ne peuvent pas se propager. En introduisant des défauts dans la symétrie il est possible de créer un pic de transmission et donc de guider le photon. Cette propriété apparaît particulièrement intéressante dans l'industrie microélectronique. L'idée est de remplacer les circuits électroniques par des circuits photoniques (le photon est plus rapide que l'électron et on peut réduire les pertes par effet Joule).

L'autre voie pour contrôler la lumière est de travailler en bord de bande de la courbe de dispersion. La dérivée de la courbe de dispersion $\omega = f(k)$ définit la vitesse de groupe V_g . Quand V_g tend vers 0, les photons sont ralentis. Ainsi en jouant sur les rapports d'indices il est possible d'obtenir des modes pseudo guidés (en bord de bande) et donc de ralentir les photons pour améliorer l'interaction lumière/matière [46].

On observe plusieurs types de cristaux photoniques suivant le nombre de directions de périodicité : les cristaux photoniques 1D (réseau de Bragg), 2D et 3D [Fig. 1.16].

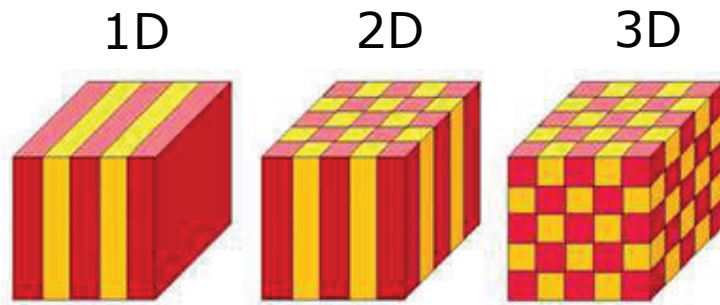


FIGURE 1.16: Représentation schématique d'un cristal photonique 1D, 2D ou 3D.

Dans notre cas nous nous intéressons uniquement aux cristaux photoniques 2D. Les cristaux photoniques à deux dimensions sont généralement utilisés dans le plan, c'est-à-dire que l'onde incidente est parallèle au plan contenant les axes de symétrie. Ils peuvent supporter une bande interdite photonique pour toutes les directions de propagation situées dans le plan de périodicité. Toutefois il est aussi possible que l'onde incidente soit perpendiculaire au plan telle que la configuration utilisée dans le Chap. 5. Dans ce cas, lorsque l'onde est à incidence normale, ils supportent des modes de résonances guidés qui sont confinés dans la couche [46].

1.4.2 Interaction émetteur TR/CPh

Lorsque l'on couple un émetteur fluorescent à des cristaux photoniques deux voies d'exaltation sont possibles. La première méthode consiste à concentrer l'intensité $I = |\vec{E}|^2$ dans les cristaux photoniques et à leurs surfaces ce qui permet d'exalter l'absorption. Par exemple, un travail théorique de Mallick *et al.* [47] montre qu'il est possible d'augmenter l'absorption d'un facteur 8 en utilisant une structure photonique par rapport à une structure plane. Deschamps *et al.* ont aussi récemment étudié de manière théorique le potentiel des structures photoniques pour la conversion de fréquence dans des couches dopées terres rares. Une augmentation x10 de l'absorption dans la gamme 300-400 nm a ainsi été démontrée pour des couches de CaYAlO_4 dopées Ce^{3+} , Pr^{3+} , Yb^{3+} [3].

La deuxième voie d'exaltation est d'utiliser les cristaux photoniques pour améliorer l'extraction de fluorescence en guidant la lumière émise. Peng *et al.* [48] ont étudié le couplage d'une diode électroluminescente organique (DELo) avec un film macroporeux pseudo-périodique d'alumine (membrane AAO). Ce couplage permet une augmentation de l'extraction de la lumière de 50 % sans changer les propriétés électriques de DELo. Lee *et al.* [49] montrent qu'en disposant un réseau triangulaire à la surface d'une couche de $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$, l'efficacité d'extraction est multipliée d'un facteur 5,9 et 9,4 pour des CPh de SiO_2 et SiN_x respectivement. Plus le contraste d'indice est important entre les CPh et la couche active, meilleur est le couplage.

1.5 Conclusion

Ce chapitre m'a permis d'introduire les propriétés générales des luminophores à base d'ions terres rares, et plus spécifiquement $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ qui est le matériau modèle choisi pour mon étude sur le couplage TR/Al et TR/CPh. Les ions Eu^{3+} sont des excellentes sondes structurales de leur milieu, ce qui sera utile pour contrôler la croissance des films élaborés. Les émetteurs TR ont un rendement quantique proche de 1, cependant leur coefficient d'absorption reste faible comparé à d'autres émetteurs. Dans cette thèse, nous avons cherché à coupler les émetteurs TR à des structures permettant d'exalter leur absorption, en particulier dans le domaine UV-bleu. Ainsi, ce chapitre m'a permis de présenter les deux types de structures choisies : les structures plasmoniques ou photoniques. Nous discuterons dans les chapitres suivants du développement des films couplant les émetteurs TR à ces deux structures et des effets observés.

Chapitre 2

Contexte expérimental : du matériau massif à la couche mince nanostructurée

Sommaire

2.1	Introduction	33
2.2	Synthèse de céramiques par réaction à l'état solide	33
2.3	Élaboration de couches minces par ablation laser pulsé	34
2.3.1	Description théorique	34
2.3.2	Influence des paramètres expérimentaux sur la croissance des films	38
2.3.3	Avantages et inconvénients de la méthode	40
2.3.4	Dispositif expérimental	40
2.4	Élaboration de couches minces par pulvérisation cathodique	41
2.4.1	Description théorique	41
2.4.2	Dispositif expérimental	42
2.5	Mesures électriques et optiques in-situ pour le suivi de la croissance des couches minces	43
2.5.1	Mesures I-V sur les films	43
2.5.2	Ellipsometrie	44
2.6	Caractérisations structurales	45
2.6.1	Analyses par rayons X	45
2.6.2	Profilométrie	48
2.7	Caractérisations morphologiques	49
2.7.1	Microscopie électronique à balayage (MEB)	49
2.7.2	Microscopie électronique à transmission (MET)	51
2.7.3	Microscopie à force atomique (AFM)	51
2.8	Caractérisations optiques	53

2.8.1	Spectroscopie de luminescence	53
2.8.2	Spectroscopie d'absorption, transmission	54
2.8.3	Spectroscopie des lignes noires : M-lines	54
2.9	Conclusion	56

2.1 Introduction

Ce travail de thèse s'est réalisé en deux étapes avec la synthèse de matériaux massifs ou sous forme de couches minces, suivi de leurs caractérisations structurales, morphologiques et optiques. La première partie de ce chapitre a pour objectif de présenter la synthèse des matériaux du massif au nanomatériau. Deux techniques d'élaboration de films minces ont été utilisées : l'ablation laser pulsé (PLD pour *Pulsed Laser Deposition*) et la pulvérisation cathodique. L'accent sera mis sur les mécanismes impliqués lors de l'ablation laser étant donné que la majorité des films minces sont élaborés par cette technique. Dans la deuxième partie du chapitre je présente l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées.

2.2 Synthèse de céramiques par réaction à l'état solide

Les matériaux massifs (cible pour la PLD) sont synthétisés par réaction à l'état solide. Les composants de base sont sous forme de poudre. Par broyage puis pressage, les poudres sont mises sous forme de pastille de 20 mm de diamètre et d'épaisseur 2 mm. Elles sont ensuite recuites sous air ou sous atmosphère contrôlée (inerte, oxydante ou réductrice) selon les propriétés voulues. La phase cristalline obtenue est vérifiée par diffraction de rayons X. Plusieurs cas de figure sont possibles : si la réaction n'a pas eu lieu, il faut augmenter la température et/ou le temps de recuit, si la réaction est incomplète, il faut broyer à nouveau les échantillons puis effectuer un nouveau recuit. Cette étape est répétée jusqu'à obtenir la phase cristalline attendue. Divers matériaux dopés ou non pourront ainsi être obtenus. Les dopages sont toujours exprimés en pourcentage atomique. Nous avons synthétisé par voie solide les matériaux suivants pour différentes concentration de dopant [Table 2.1] :

- Y_2O_3 pur et dopé Eu^{3+} ou Pr^{3+} (recuit sous air à 1400°C pendant 6h) ;
- CaYAlO_4 pur et dopé Ce^{3+} et/ou Pr^{3+} (recuit sous air à 1400°C pendant 6h puis sous atmosphère réductrice Ar/H_2 à 1400°C pendant 6h) ;
- CaAl_2O_4 pur et dopé Ce^{3+} et/ou Pr^{3+} (recuit sous air à 1400°C pendant 6h puis sous atmosphère réductrice Ar/H_2 à 1400°C pendant 6h).

Matrice	Dopant	Pourcentage atomique (%)
Y_2O_3	Eu	1
Y_2O_3	Pr	1
CaAl_2O_4	Pr	1
CaAl_2O_4	Ce	2
CaAl_2O_4	Ce et Pr	2 et 1
CaYAl_2O_4	Pr	2 ; 1 ; 0,5 ; 0,25 et 0,1
Y_2O_3	∅	∅
CaAl_2O_4	∅	∅
CaYAl_2O_4	∅	∅

TABLE 2.1: Céramiques synthétisées par réaction à l'état solide.

Les poudres réactives utilisées sont CaO (pureté 99,95 %), Al₂O₃ (pureté 99,99 %), Y₂O₃ (pureté 99,99 %), Eu₂O₃ (pureté 99,999%), Pr₂O₃ (pureté 99,9 %), CeO₂ (pureté 99,99%) de Alfa Aesar [®].

2.3 Élaboration de couches minces par ablation laser pulsé

Durant cette thèse, la synthèse de films minces a principalement été effectuée par ablation laser pulsé (PLD pour le terme anglais *Pulsed Laser Deposition*). Nous allons commencer par décrire les processus physiques mis en jeu pour cette technique de dépôt puis nous décrirons notre montage expérimental.

Le dépôt par ablation laser est une méthode physique de synthèse de films minces. Elle consiste à vaporiser de la matière sur un substrat grâce à un laser impulsif. Cette technique a commencé à se développer peu après la découverte du premier laser en 1960, et a connu un véritable essor à partir de 1987 avec la fabrication d'un nouveau supraconducteur aux qualités structurales inégalées [50]. Le principe de base, représenté schématiquement sur la Figure 2.1, consiste à ablater sous vide ou sous atmosphère contrôlée une cible d'un matériau donné par un faisceau laser intense. Si la densité d'énergie (ou fluence) est suffisante, l'interaction laser-cible va permettre d'éjecter une certaine quantité de matière sous forme d'un plasma. Les espèces éjectées pourront ensuite se déposer sur un substrat placé en face de la cible. Les caractéristiques du plasma généré et donc les propriétés des couches minces déposées vont dépendre du matériau lui-même, des conditions expérimentales (fluence, taux de répétition, nature du gaz, pression du gaz, distance cible-substrat...), mais aussi des caractéristiques du laser utilisé (durée d'impulsion, longueur d'onde). On peut considérer quatre étapes successives dans le dépôt des couches minces par PLD représentées schématiquement sur la Figure 2.1. Ces quatre étapes sont (i) l'interaction laser-cible qui dépend principalement des caractéristiques temporelles du laser utilisé (femtoseconde, picoseconde ou nanoseconde) et des propriétés de la cible (optique et thermique), (ii) la désorption initiale décrivant la formation du panache, (iii) l'expansion du panache permettant le transfert de la matière de la cible jusqu'au substrat et (iv) la croissance du film.

2.3.1 Description théorique

2.3.1.1 Interaction laser-cible

La première étape de l'interaction lumière matière est constituée par l'absorption de photons. Les processus impliqués sont complexes et interviennent pour des échelles de temps différents (fs à ms) et pour différentes échelles spatiales (électronique à macroscopique). De plus les processus d'interaction sont variables selon la nature du matériau ablaté (dépendance avec la diffusion thermique propre à chaque matériau).

Les paramètres expérimentaux ayant un impact sur l'interaction laser-cible sont : la durée d'impulsion τ , la longueur d'onde d'ablation λ , et la fluence F . En PLD, les lasers utilisés sont généralement des lasers UV délivrant des impulsions courtes de durée nanoseconde ($\tau \sim 10^{-9}$ s) voire ultra-courtes de durées ps et fs ($\tau \sim 10^{-12}$ à 10^{-15} s). L'utilisation de laser UV s'explique par le fait (i) que cette gamme de longueur d'onde est bien absorbée par un grand nombre de matériaux et (ii) que le plasma formé demeure relativement transparent dans l'UV

(effet d'écrantage réduit). Dans le cas d'un matériau homogène, l'absorption d'un faisceau laser de longueur d'onde λ peut être décrite par la loi de Beer-Lambert :

$$I(z) = I_0(1 - R) \exp(-\alpha(\lambda) \cdot z) \quad (2.1)$$

où $I(z)$ est l'intensité de l'onde dans le matériau à la profondeur z , I_0 l'intensité de l'onde incidente, R le coefficient de réflexion du matériau, et où $\alpha(\lambda)$ représente le coefficient d'absorption du matériau c'est-à-dire la fraction de l'énergie absorbée par unité de « profondeur ». Celui-ci est relié à la longueur de pénétration optique δ_a par la relation :

$$\delta_a = \alpha^{-1} = \lambda / (4\pi \cdot n_2) \quad (2.2)$$

où n_2 représente le coefficient d'extinction du matériau. L'énergie une fois absorbée va alors diffuser dans le matériau par conduction thermique. On définit alors la longueur de diffusion thermique L_{th} :

$$L_{th} = \sqrt{2\chi\tau} \quad (2.3)$$

qui est la distance parcourue par l'onde pendant la durée τ de l'impulsion laser dans un matériau de diffusivité thermique χ . Ainsi, pour la plupart des métaux quand λ augmente α diminue et quand L_{th} augmente l'énergie nécessaire pour l'ablation augmente. Pour les autres matériaux, la variation des coefficients d'absorption est plus complexe (intervention de la vibration du réseau, de la transition inter bande, des centres d'impureté). Par exemple, l'équipe de Misra en 1991 [51] montre que la densité de particules dans la synthèse de YBCO obtenue par un laser IR était plus importante qu'avec une ablation dans l'UV.

Les processus physiques qui ont lieu lors de l'interaction laser-matière dépendent également de la durée d'impulsion. Temporellement l'absorption de l'énergie laser est décrite comme l'augmentation du nombre de porteurs chauds (électrons et paire électrons trous) à une température d'équilibre T_{eq} . Cette augmentation s'accompagne d'une émission de phonons qui viendront "chauffer" les ions froids qui ont une température T ($T < T_{eq}$) jusqu'à l'équilibre. Ce temps associé à l'établissement de l'équilibre thermique, correspond au temps de couplage électron-phonon qui se définit par le temps d'équilibre, τ_{eq} , de l'ordre 10^{-12} à 10^{-11} s.

Pour des durées d'impulsion nanoseconde, τ est supérieur à τ_{eq} . Le laser agit comme une source de chaleur et on parle alors de processus thermique. Les changements de phase de la matière sont vus comme un long processus thermique qui implique différents états thermodynamiques.

Pour des durées d'impulsion ps ou fs, τ est inférieur à τ_{eq} . L'excitation laser génère un électron chaud qui n'est pas en équilibre avec le réseau. De manière simplifiée en fs le τ est bien inférieur au temps nécessaire pour permettre un mouvement collectif des atomes dans le volume qui absorbe. Sur cette échelle de temps, les processus d'interaction laser-matière sont qualifiés de non-thermiques, tel que les mécanismes d'éjection coulombien [52], spallation, fragmentation [53][54]. Cependant, l'existence d'une faible zone thermiquement affectée montre la coexistence de processus thermiques.

Dans cette thèse nous utiliserons un laser ns. Nous allons donc décrire plus précisément les processus thermiques impliqués et cités par A. Miotello *et al.* [55], soit la vaporisation, l'ébullition classique, et l'ébullition explosive.

- Vaporisation : cette étape correspond au passage d'une phase condensée (liquide ou solide) à l'état de vapeur. Cette transition s'accompagne de l'émission de particules (atomes ou

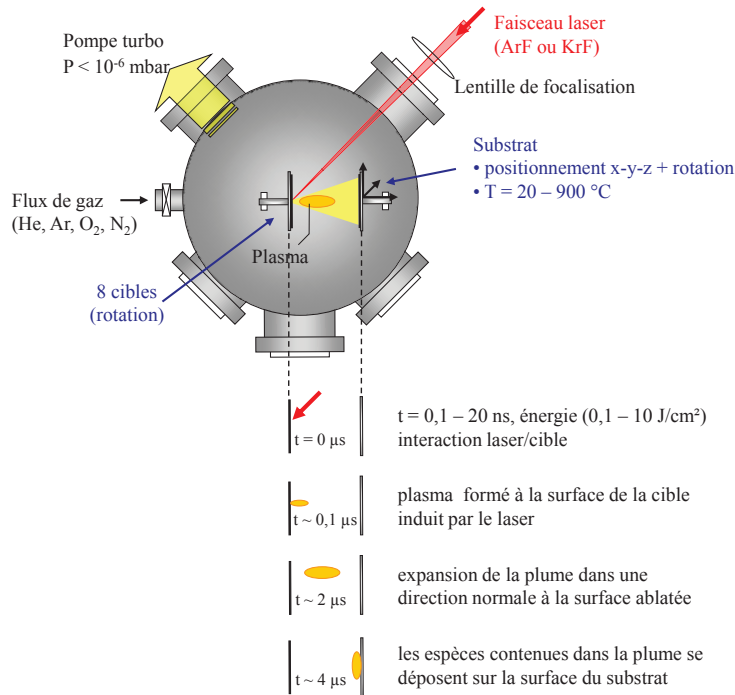


FIGURE 2.1: Schéma du principe de la PLD.

molécules) par couplage électrons phonons. La vaporisation est un processus long qui n'intervient pas pour des temps < 1 ns.

- **Ébullition classique** : ce processus implique une nucléation hétérogène. Ce phénomène est caractérisé par la présence de bulles qui diffusent pendant que la température de la bulle est supérieure à la température d'ébullition. Puis elles s'échappent de la surface du liquide. Ces processus n'interviennent qu'à des temps très courts. Les bulles peuvent se former à la surface externe du liquide, dans le cœur du liquide ou la surface entre le liquide et le solide. L'ébullition normale n'intervient pas significativement dans la formation de la phase gazeuse lors de l'interaction d'un laser nanoseconde avec une cible solide.
- **Ébullition explosive** : l'explosion de phase correspond à la transition d'un liquide surfondu vers un mélange de vapeur et de gouttes liquides. Dans l'ébullition classique il y a une nucléation hétérogène pour une température supérieure à la température d'ébullition. En cas de surchauffe, avec T proche de la température critique d'ébullition il y a explosion avec une nucléation homogène. Dans ce cas, il y a sur des temps courts une rupture de la surface en vapeur avec éjection de gouttes liquides.

2.3.1.2 Désorption et formation du panache

La vapeur formée au-dessus de la cible contient des électrons, des atomes, des ions et des gouttelettes de matière en fusion formant une couche de matière confinée appelée la couche de Knudsen. Cette couche existe pendant le temps de l'impulsion et a, parallèlement à la cible, environ les mêmes dimensions que le spot. La couche de Knudsen possède une forte densité de particules (10^{19} - 10^{20} particules.cm⁻³) ce qui favorise les collisions entre elles et engendre une élévation de température au niveau du matériau cible [56]. Les fortes collisions mais également l'absorption du faisceau laser engendrent un phénomène d'ionisation dans la couche de Knudsen décrit majoritairement par les processus de Bremsstrahlung inverse et de photoionisation. L'importance d'un de ces deux phénomènes l'un par rapport à l'autre dépend principalement de la longueur d'onde de travail utilisée lors de l'ablation. La photoionisation intervient majoritairement avec des lasers UV alors que l'ionisation par Bremsstrahlung inverse domine dans le domaine IR. Dans le cas de l'ionisation par Bremsstrahlung inverse, les électrons à la surface de la cible absorbent une partie de l'énergie du faisceau laser et sont accélérés. Ainsi, les atomes neutres et les ions de la couche de Knudsen sont excités par collisions avec un électron lui-même excité par l'absorption d'un photon incident. Ces électrons sont capables d'ioniser les atomes de la vapeur lors de collisions. En conséquence, un processus d'avalanche apparaît, ce qui entraîne une augmentation très rapide du nombre des électrons et de celui des ions. Lorsque l'on utilise des lasers UV, typiquement ceux utilisés dans ce travail de thèse (KrF = 248 nm et ArF = 193 nm), la photoionisation des atomes excités de la vapeur à un rôle significatif. En effet, l'énergie des photons incidents est comparable au potentiel d'ionisation de la plupart des métaux. Il est alors possible pour les électrons liés de l'atome A de venir absorber un photon incident et libérer un e^- selon la réaction suivante : $A_i^z + h\nu \Leftrightarrow A_i^{z+1} + e^-$. Ce processus d'absorption permet alors une ionisation de la matière. Un plasma caractérisé par une grande densité d'électrons se forme alors au-dessus de la cible [57].

2.3.1.3 Expansion du panache

L'expansion adiabatique du plasma s'ensuit. Celui-ci se déploie selon une distribution angulaire en $\cos^n(\theta)$ avec θ l'angle d'éjection des particules mesuré depuis la normale à la surface de la cible et n variant de 4 à 30 environ [57]. Cette expansion, très directionnelle, est responsable du manque d'uniformité spatiale de l'épaisseur des films déposés. Les plasmas générés par ablation laser et leur expansion ont été abondamment étudiés dans la littérature expérimentalement et théoriquement. Les techniques de spectrométrie de masse, de spectroscopie optique et d'imagerie permettent d'étudier les plasmas produits par laser et de caractériser leur composition et leur expansion [53][57][58][59][60]. L'expansion du plasma est d'autant plus importante que la pression du gaz environnant est faible, car les espèces éjectées perdent moins d'énergie par collision et gardent ainsi des vitesses élevées (centaine d'eV sous vide [61]). Sous vide, l'expansion du panache est donc considérée comme adiabatique, et cela conduit à la formation de films relativement denses (proche du matériau massif). L'ajout d'un gaz résiduel permet de modifier la dynamique d'expansion du plasma et donc la croissance des films. Dans ces conditions les collisions entre les espèces ablatées et les molécules de gaz environnantes favorisent la coalescence de nanoparticules en phase gazeuse [62]. En ajustant la pression de gaz, il est donc possible de contrôler les processus de croissance des nanoparticules et donc les caractéristiques des films déposés (morphologie, porosité, structure ...) [61][63]. Nous en reparlerons dans le paragraphe

2.3.2.2.

2.3.1.4 Croissance du film

La formation de la couche est un phénomène complexe et ses propriétés dépendent de plusieurs paramètres qui peuvent être ajustés sur une très large gamme de valeurs : le taux instantané de dépôt, le délai entre deux impulsions, la température et les propriétés physico-chimiques du substrat, et les paramètres plasma (degré d'ionisation, énergie cinétique des espèces). En PLD il faut distinguer trois modes de croissance : (i) Volmer-Weber qui correspond à croissance d'îlots en 3D (ii) Frank van der Merwe qui correspond une croissance 2D couche par couche (iii) Stranski Krastinov pour la croissance en 2D par une monocouche complète puis croissance d'îlots en 3D [57].

2.3.2 Influence des paramètres expérimentaux sur la croissance des films

Afin de contrôler les propriétés des couches déposées par PLD, il est nécessaire de connaître l'influence des paramètres expérimentaux. Je me focaliserai ici sur les paramètres directement ajustables.

2.3.2.1 La fluence

La fluence qui est définie comme étant l'énergie par unité de surface, peut être modifiée soit en changeant l'énergie, soit en changeant la taille du spot laser sur la cible. Il est cependant important de noter que la fluence et la taille du spot influencent directement la distribution angulaire du plasma [56]. Dans le cas d'une étude en fonction de la fluence, il est préférable de modifier l'énergie et non pas la taille du spot car la taille du spot influence l'ouverture de la plume. Quand la fluence augmente le taux de dépôt augmente ainsi que l'énergie cinétique des espèces ablatées. Cependant, il est préférable de ne pas travailler à trop forte fluence car celle-ci engendre une dégradation de la cible [57]. En pratique les dépôts par PLD se font à environ 1,5 à 2 fois le seuil d'ablation.

2.3.2.2 La pression de gaz

L'utilisation d'un gaz dans l'enceinte peut avoir un double usage. Dans un premier temps, l'utilisation de la pression de gaz intervient seulement pour compenser des pertes d'éléments lors de l'ablation. Dans ce cadre, on dépose généralement des oxydes sous pression d'oxygène pour permettre la conservation de la stœchiométrie. Toutefois, dans le cas d'oxydes complexes le dépôt sous pression d'oxygène n'est pas toujours suffisant pour assurer la conservation de la stœchiométrie, il est alors nécessaire d'ajuster la fluence, la pression et/ou la température de dépôt pour optimiser la stœchiométrie [64][65]. Le gaz peut aussi être utilisé pour confiner le plasma. Ainsi en adaptant la pression et la nature du gaz on peut jouer sur la nanostructure des films déposés. L'équipe de Mastunawa *et al.* [66] a étudié la nature des dépôts de différents métaux (Fe, Ti et Ni) et alliages sous pression d'argon et d'hélium (Cu-Ni, Ni-Ti, Fe-Ti). Leurs conclusions montrent que la diminution de la pression de gaz dans l'enceinte conduit à une diminution de la taille des particules. La distribution en taille est aussi plus faible quand la pression de gaz diminue.

La présence de gaz va engendrer des collisions entre les espèces ablatées et les molécules de gaz. Plus la pression de gaz augmente, plus le nombre de collision augmente. A 1 mTorr d'Ar le parcours moyen des espèces éjectées est de 5 cm. Pour une pression de 100 mTorr le parcours moyen est d'environ 0,05 cm. Sous vide, on considère qu'il n'y a pas de collision avant d'arriver au substrat, les particules s'agrègent sur le substrat pour former des nanoparticules. En présence d'un gaz inerte les processus de nucléation peuvent commencer au sein du plasma et les particules se forment avant de se déposer sur le substrat. Plus le plasma est confiné, plus les particules éjectées "restent longtemps" dans le plasma et plus les particules obtenues sont grosses [57]. Toutefois d'autres études nuancent ces conclusions. Irissou *et al.* montrent que, pour la croissance de métaux (Au, Pt), les particules sont plus grosses quand l'énergie cinétique des espèces augmente [61]. De manière générale il a été démontré qu'il est possible de synthétiser les films nanostructurés par PLD sous atmosphère inerte et à température ambiante [63][67], et que la forme et la taille des nanostructures peuvent être également contrôlées [61][68][69]. Les caractéristiques des films sont reliées à l'énergie cinétique des espèces arrivant sur le substrat.

2.3.2.3 La distance cible-substrat

Quand les films sont déposés sous vide l'influence de la distance cible substrat va principalement jouer sur la dispersion angulaire du plasma en raison de l'expansion adiabatique du plasma. Dans ces conditions et pour des distances faibles, des processus de "ré-éjection" et d'implantation peuvent être observés [70]. Ce phénomène est un inconvénient pour le contrôle de la qualité des couches. C'est notamment le cas quand on s'intéresse à des structures multicouches [71]. En revanche sous atmosphère de gaz, nous avons vu que les processus de nucléation peuvent se faire dans le plasma. De la même manière que la pression de gaz, la distance cible substrat permet de contrôler l'énergie cinétique des espèces arrivant sur la surface [61]. Ainsi différentes formes de nanoparticules pourront être obtenus selon la distance [72].

2.3.2.4 La nature du substrat

En modifiant la nature du substrat il est possible de modifier la structure du dépôt. Par exemple, Sbai *et al.* [73] montrent que la phase cristalline de film d'oxyde de titane dépend de la nature du substrat. La phase rutile est préférentiellement obtenue sur saphir, alors que la phase anastase peut être favorisée sur LaAl_2O_3 . De la même manière, il est possible d'obtenir des films de PbTiO_3 texturés et épitaxiés quand ils sont déposés sur MgO orienté selon l'axe 001 [74] alors qu'ils sont faiblement cristallins sur quartz [75]. Enfin, comme nous le verrons par la suite avec l'aluminium dans le chapitre 3, le substrat peut influencer le mode de croissance.

2.3.2.5 La température du substrat

Les dépôts à température ambiante sont généralement amorphes. Les propriétés structurales (densité, cristallinité) peuvent être améliorées en déposant à haute température (typiquement au delà de 400° C pour le dépôt de Y_2O_3).

2.3.3 Avantages et inconvénients de la méthode

La PLD est une technique simple et souple d'utilisation qui permet de déposer tout type de matériaux (métaux, oxydes simples ou complexes, organiques ...) sous différentes formes (couches minces, multicouches, nanoparticules). Comme nous l'avons vu précédemment, il est possible de contrôler avec précision les propriétés des couches (épaisseur, stoechiométrie, structure, densité ...) en ajustant les paramètres expérimentaux [57]. Enfin le phénomène d'irradiation laser permet de perturber la matière loin de son état d'équilibre (irradiation intense et $\tau \sim 10^{-9}$ à 10^{-15} s), cela ouvre des domaines captivants de la physique.

En dépit de ces avantages, il existe des inconvénients inhérents à l'ablation laser. Le premier point négatif concerne la "contamination" des couches par des débris (fragmentation de la cible) et des gouttelettes (éjection de matière fondue de la cible). Ce phénomène dépend de la qualité de la cible (densité, état de surface), de la nature de la cible (métal, oxyde), de la longueur d'onde du laser et de la fluence. C'est donc un phénomène complexe qui est parfois difficile à contrôler. Les solutions proposées sont de travailler en dehors de l'axe d'expansion du panache (off-axis), mais cela entraîne une nette diminution du taux de dépôt et une modification de la morphologie des films. Le deuxième point négatif est l'inhomogénéité des couches déposées en raison de la distribution angulaire du plasma. Selon la formule du paragraphe 2.3.1.3 la partie la plus épaisse sera pour $\theta = 0^\circ$. L'obtention de dépôt homogène en épaisseur est donc limitée à des surface de 1-2 cm². Cependant pour les applications industrielles, il est possible d'envisager l'utilisation d'un faisceau mobile sur la cible et d'un substrat mobile. Cette technologie permettrait d'obtenir des couches homogènes en épaisseur sur de grandes surfaces (> 100 cm²) [76].

2.3.4 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour le dépôt des films est présenté en Figure 2.2. Une représentation schématique apparaît Figure 2.1. Deux types de laser à excimère ont été utilisés dans ce travail : une source laser (Lambda Physics LPX120i, $\lambda = 248$ nm, $\tau = 17$ ns, $f = 1 - 200$ Hz) et une source laser ArF (Coherent Complex Pro 201F, $\lambda = 193$ nm, $\tau = 25$ ns, $f = 1 - 10$ Hz). Le système de dépôt PLD est constitué de 2 enceintes indépendantes possédant chacune leurs propres système de pompage (pompe primaire + pompe turbomoléculaire) et séparées l'une et l'autre par une vanne tiroir.

La première enceinte correspond au sas d'introduction ($P_{\text{res}} \sim 8.10^{-7}$ mbar) [Fig. 2.2]. Elle est équipée d'une canne de transfert qui permet d'introduire les échantillons dans la seconde enceinte sans casser le vide. La seconde correspond à l'enceinte de dépôt (pression résiduelle, $P_{\text{res}} \sim 2.10^{-7}$ mbar). Le faisceau laser est dirigé vers l'enceinte à l'aide d'un miroir en silice fondu traité antireflet (pour $\lambda = 193$ nm ou $\lambda = 248$ nm), avant d'être focalisé sur la cible à l'aide d'une lentille en silice (également traitée anti-reflet). Le faisceau passe par un hublot en quartz ($T \geq 85$ % pour $\lambda \geq 193$ nm), et arrive ensuite sur la cible avec un angle d'incidence de 45° par rapport à la normale.

L'enceinte est équipée d'un carrousel pouvant contenir jusqu'à huit cibles, ce qui facilite l'élaboration de structures multicouches complexes. Durant le dépôt, la cible est en rotation continue ce qui permet de former un panache constant comme le cratère formé est constant. Le substrat est positionné parallèlement à la cible sur un porte substrat chauffant pouvant aller jusqu'à 900° C sous O₂. La distance entre la cible et le substrat $d_{c/s}$, est ajustable de 2,5 à 6 cm.

Le manipulateur supportant le porte substrat permet un positionnement précis des échantillons (suivant xyz et une rotation à 360°). Durant le dépôt, le substrat est en rotation afin d'améliorer l'homogénéité en épaisseur des films. Les métaux (Ag et Al de pureté 99,995 %, Neyco) ont été déposés sous vide ($P_{\text{res}} = 2.10^{-7}$ mbar) ou sous pression de gaz inerte (Ar, He) comprise entre 0,1 et 2 mbar. Les oxydes dopés terre rares (ou non) ont été déposés sous atmosphère d'oxygène ($P_{\text{O}_2} = 1.10^{-3}$ mbar).

Le taux de dépôt (nm/tir) des oxydes est déterminé en déposant des films épais (~ 300 nm) dont les épaisseurs sont déterminées par spectroscopie M-lines, (principe expliqué section 2.8.3). Pour les métaux le taux de dépôt est évalué par profilométrie (principe expliqué section 2.6.2).

Enfin les substrats consistaient en des lamelles de suprasil (High Tech Material), de silicium (100), des membranes d'alumines (ANAPORETM) avec des tailles de pore de 100 nm ou 200 nm, ou des grilles MET en SiO_2 ou en carbone (Agar Scientific)

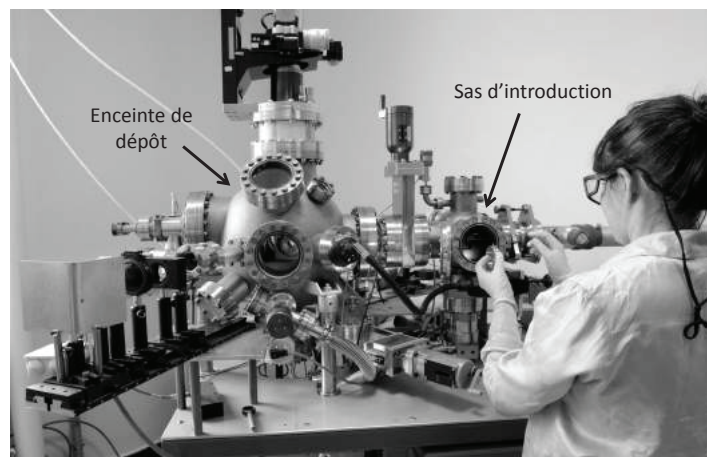


FIGURE 2.2: Photographie de notre montage expérimental.

2.4 Élaboration de couches minces par pulvérisation cathodique

2.4.1 Description théorique

La pulvérisation cathodique (MS pour le terme anglais *Magnetron Sputtering*) est une méthode physique de déposition en phase vapeur communément utilisée pour le dépôt de films. Le principe, résumé en Figure 2.3, consiste à éjecter des atomes de la cible et à condenser ces atomes à la surface du substrat. Le matériau à déposer se présente sous forme d'une cible plane circulaire. Un gaz neutre (généralement l'Argon) avec ou sans gaz réactif (azote, oxygène, acétylène...) est ensuite introduit dans l'enceinte du bâti de pulvérisation préalablement sous vide.

L'application d'une différence de potentiel négative de l'ordre de la centaine de volt produit une décharge entre les électrodes conduisant à l'ionisation des atomes du gaz neutre, à leurs accélérations vers la cathode (c'est à dire la cible) et donc à la formation de plasma. Les ions Ar^+ sont alors attirés par la cathode et leurs énergie acquise est libérée lors de leur impact à la surface de la cible. Cela entraîne l'éjection d'atomes de la cible (par transfert de quantité de mouvement) en direction du substrat (anode). Un courant additionnel peut être appliqué afin d'accélérer les particules dans le plasma.

Les principaux paramètres intervenants sur la qualité du dépôt sont : la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la tension d'accélération et la température du substrat. Cette méthode de dépôt se caractérise par un taux de déposition élevée. La plume du plasma a une large ouverture angulaire d'expansion ce qui permet d'obtenir des dépôts homogène sur de plus grande surface comparé à la PLD. Cette méthode est compatible avec tout type de matériaux solides (conducteur ou isolant). Cette technique est par exemple utilisée pour réaliser les revêtements optiques [77].

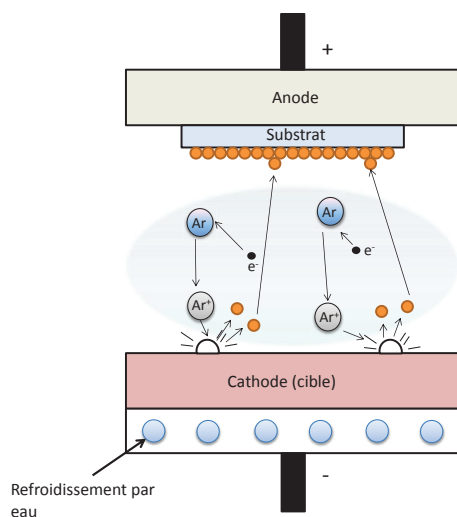


FIGURE 2.3: Schéma du principe de la pulvérisation cathodique.

2.4.2 Dispositif expérimental

Cette technique a été utilisée au laboratoire de l'Institut de Physique de Prague. Des films d'Al sont synthétisés par MS RF (*Magnetron sputtering Radio Frequency*) dans une chambre d'acier inoxydable. La chambre est pompée par une pompe turbo à $P < 2.10^{-6}$ mbar. La cible d'aluminium utilisée est de 100 mm de diamètre avec une pureté 99,99 %. La décharge est ajustée à $P_{rf} = 200$ W et la chambre est maintenue sous pression d'Ar constante pendant l'éjection ($P = 2.10^{-2}$ mbar). Les substrats de suprasil ($15 \times 15 \text{ mm}^2$) sont préparés avec des électrodes d'Al afin de suivre la conductivité in-situ. La chambre de déposition est équipée d'un ellipsomètre (technique détaillée au paragraphe 2.5.2) permettant de réaliser le suivi in-situ des propriétés optiques des films déposés.

2.5 Mesures électriques et optiques in-situ pour le suivi de la croissance des couches minces

2.5.1 Mesures I-V sur les films

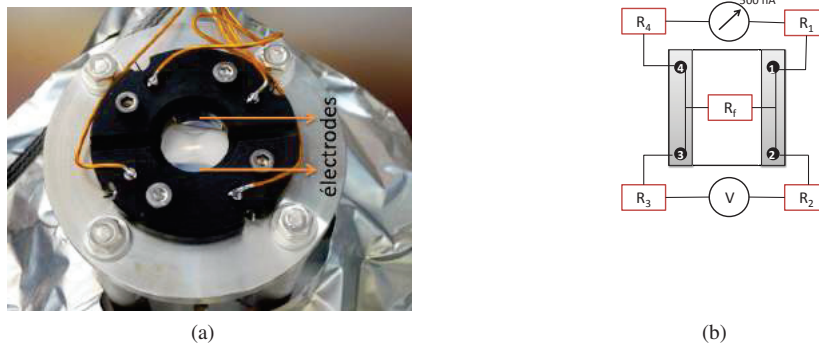


FIGURE 2.4: (a) Photographie de notre support avec un substrat pour le suivi de la résistance in-situ R_f en fonction du temps de dépôt lors de la synthèse d'un film métallique par PLD ou par pulvérisation cathodique et (b) représentation schématique du principe des mesures de R_f par la méthode quatre points.

Nous mesurons la résistance in-situ du film R_f par la méthode quatre points. Deux électrodes métalliques sont déposées sur le substrat vierge isolant. Quatre pointes (deux à deux alignées) sont mises en contact avec les électrodes. Le courant alternatif est envoyé entre les pointes 1 et 4 (Keitley 6221) et la tension est mesurée entre les pointes 2 et 3 par un multimètre Agilent 34411A [Fig. 2.4]. En fonction de l'échelle de résistance à suivre, la valeur du courant est différente. Dans notre cas nous analysons une échelle de résistance allant de $\sim 10 \Omega$ jusqu'à $1 \text{ G}\Omega$. Cette valeur correspond à la limite mesurable de l'appareillage. Le courant envoyé est alors de 500 nA conformément aux caractéristiques de l'appareillage utilisé.

- Concrètement la préparation des échantillons pour le suivi in-situ de R_f en fonction du temps de déposition nécessitent plusieurs étapes de fabrication :
- préparation des électrodes : la synthèse des électrodes sur les substrats de verre isolant se fait par MS. Les substrats sont tous de même taille (1,5 x 1,5 cm) avec un espace de 0,8 cm entre les deux électrodes qui sont déposées de chaque côté comme représenté sur la Figure 2.4b. Le métal utilisé pour les électrodes est choisit de la même nature que celui qui sera déposé par PLD pour le suivi in-situ (ex : pour l'étude des dépôts d'Ag nous déposons des électrodes d'Ag). L'épaisseur des électrodes doit être d'au moins 200 nm pour avoir un matériau aux propriétés électriques équivalentes au matériau massif ;
 - fixation du substrat dans notre support pour réaliser le contact 4 pointes (Fig. 2.4a) ;
 - vérification des contacts : la résistance entre les contacts 1-4 et 2-3 doit être maximum c'est à dire $1G\Omega$ (conformément à la limite mesurable par l'appareillage). A l'opposé le courant doit circuler dans nos électrodes entre le contact 2-3 et 1-2. La résistance typique obtenue est de l'ordre de la dizaine d'Ohms ;
 - Début du dépôt avec la mesure de la résistance R_f entre les électrodes 2-3 en fonction du taux de dépôt.

2.5.2 Ellipsométrie

La mesure par ellipsométrie consiste à mesurer le changement d'état de polarisation d'un faisceau lumineux réfléchi par la surface d'un échantillon. Les mesures sont exprimées par deux angles : psi (ψ) et delta (Δ) appelés paramètres ellipsométriques. Ils sont reliés aux coefficients de Fresnel de l'échantillon r_p et r_s pour une onde polarisée p et s réciproquement. En pratique la quantité mesurée est le rapport de ces deux coefficients de réflexion ρ définis par :

$$\rho = r_p/r_s = \tan\psi \exp(i\Delta) \quad (2.4)$$

avec $\tan\psi$ le rapport des modules ($|r_p|/|r_s|$) et Δ la différence de phase introduite par la réflexion. Les coefficients de Fresnel r_p et r_s sont déduits des conditions de continuité des champs à l'interface [78].

Pour extraire les paramètres physiques de la couche ou multicouche une étape d'analyse par régression est nécessaire. Pour remonter aux valeurs d'épaisseur et d'indice optique il est nécessaire d'ajuster les données expérimentales (ψ/Δ) à l'aide d'un modèle optique correspondant aux matériaux déposés. L'ajustement va permettre d'identifier la contribution de chacune de couches à la modification de polarisation du faisceau incident. Différents modèles sont utilisés selon la nature et la complexité des couches. Dans le cadre de film percolé métallique, les procédures d'ajustement utilisées sont soit la méthode de MGE ou de Drude Lorentz [79][80]. Dans le cadre de film métallique massif la modélisation par le modèle de Drude est réalisée.

Bien que très performantes, les mesures par ellipsométrie sont basées sur l'utilisation de modèles théoriques pour l'ajustement des paramètres ce qui induit des erreurs possibles dans les valeurs extraites d'épaisseurs et d'indices. Cette technique doit être utilisée en complément d'autres techniques de caractérisation afin de limiter le nombre de variables (AFM par exemple pour fixer la rugosité et l'épaisseur).

Les mesures ellipsométriques sont faites avec un ellipsomètre J.A.Wollam M2000 équipé du logiciel d'acquisition et d'analyse de données CompleteEASER. Les mesures ellipsométriques sont faites avec un angle d'incidence de $76,5^\circ$ sur une plage de mesure de 250 à 1000 nm. Les

constantes optiques n et k sont extraites par l'ajustement des données expérimentales. Le modèle utilisé est basé sur un modèle de multicouche sur un substrat semi infini.

2.6 Caractérisations structurales

2.6.1 Analyses par rayons X

Les Rayons X ont été découverts en 1895 par W.C. Röntgen (nobel de physique, 1901). En 1912, dans la communication "effets d'interférences des rayons de Röntgen", Lau décrit la théorie élémentaire de la diffraction des rayons par un réseau périodique d'atomes et Friedrich et Knipping décrivent la première observation expérimentale de diffraction de RX par un cristal. Les rayons X sont maintenant largement utilisés pour l'analyse des matériaux massifs ou sous forme de couche mince.

2.6.1.1 Réflectométrie des rayons X (XRR)

La mesure de réflectométrie par rayon X, XRR, est une technique de diffusion non locale, indirecte et non destructive. Cette technique est couramment utilisée dans la technologie des films minces. Elle permet d'identifier les densités électroniques, les épaisseurs, et les rugosités interfaciales. Les mesures de diffusion donnent une information globale en volume (non locale). Une étape de modélisation des données expérimentales est nécessaire pour extraire les informations physiques. Les données expérimentales sont enregistrées dans l'espace réciproque alors que les données physiques sont contenues dans l'espace réel c'est pourquoi il y a une étape d'inversion des données. Cette technique s'adapte à tout type de matériaux peu importe leurs cristallinités (amorphe, mono ou polycristallin) et leurs natures (liquide, solide, vitreuse). Cette technique s'applique à des milieux stratifiés avec des épaisseurs allant de quelques nm à 1000 nm. Quand un faisceau de photons arrive sur un matériau en incidence rasante, l'onde électromagnétique interagit avec les électrons des orbitales externes des atomes du matériaux ce qui induit des dipôles rediffusants. Les ondes réfléchies interfèrent de façon constructives ou destructives en fonction de leur chemin optique. L'ensemble des électrons d'un matériau constitue un potentiel V pour les photons incidents. On suppose la couche stratifiée, dans ce cas V ne dépend que de l'épaisseur z . Dans le vide, il n'y a pas d'électrons donc $V(z) = 0$. V est une constante du matériau définie par :

$$V = 4\pi \cdot r_0 \cdot \rho_e \quad (2.5)$$

avec r_0 le rayon classique de l'électron et ρ_e la densité électronique du matériau. Le potentiel de diffusion est lié à l'indice de réfraction par

$$n(z) = \sqrt{1,0 - V(z)/k_0^2} \quad (2.6)$$

ou k_0^2 est le vecteur d'onde, $V(z)$ le potentiel de diffusion et $n(z)$ l'indice de réfraction du matériau selon z . Pour comprendre comment la différence de chemin optique permet de remonter aux propriétés physiques de la couche prenons le cas simple d'un matériau homogène sans gradient de densité [Fig. 2.5].

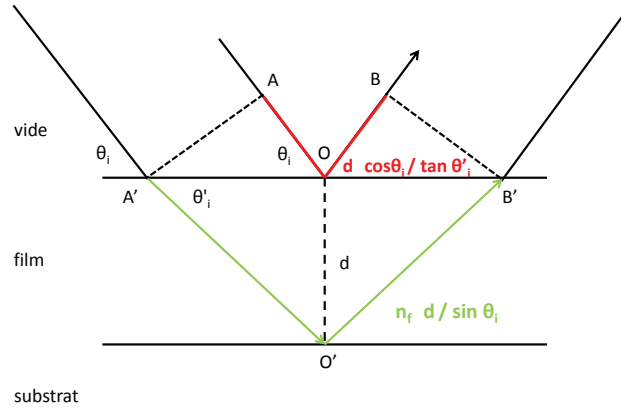


FIGURE 2.5: Schéma de détermination de la loi de Bragg étendue.

Avec la loi de Snell-Descartes on peut calculer l'angle de transmission θ'_i à partir de l'angle d'incidence θ_i , n_f l'indice de réfraction du film :

$$\cos \theta_i = n_f \cdot \cos \theta'_i \quad (2.7)$$

Quand $\theta_i = \theta_c$, on a $\cos \theta_c = n_f$. L'onde réfléchie à la surface peut interférer avec l'onde réfléchie à l'interface quand la différence de chemin optique est égale à un multiple de la longueur d'onde. Lorsque il y a interférence l'équation 2.7 peut se réécrire par :

$$\sin^2(\theta'_i) = 1 - \cos^2 \theta_i / n_f^2 \quad \text{et} \quad \sin^2(\theta_c) = 1 - n_f^2 \quad (2.8)$$

$$\delta = A'O'B' - AOB = m \cdot \lambda = 2 \cdot d \left(\frac{n_f}{\sin \theta'_i} - \frac{\cos \theta_i}{\tan \theta'_i} \right) \quad (2.9)$$

$$m^2 \cdot \lambda^2 / (4 \cdot d^2) = n_f^2 - 1 + \sin^2 \theta_i = \sin^2 \theta'_i - \sin^2 \theta_c \quad (2.10)$$

A partir de la condition d'interférence de l'équation 2.10 et de la relation entre l'indice et le potentiel de diffusion [Eq.2.6] on obtient la loi de Bragg étendue :

$$\sin^2 \theta_i = \frac{m^2 \cdot \lambda^2}{4d^2} + \frac{\lambda^2 r_0 \rho_e}{\pi} \quad (2.11)$$

Quand $\theta'_i \gg \theta_c$, le \sin^2 peut être négligé. On retrouve alors la formule de Bragg $2d \sin \theta = m \lambda$. En mesurant la réflectivité (c'est à dire le flux de photons réfléchis selon l'angle d'incidence θ) trois étapes d'interaction vont se distinguer :

- pour $\theta_i < \theta_c$: tous les rayons X sont réfléchis. La réflectivité est donc égale à 1 et elle est stable ;

- pour $\theta_i = \theta_c$: les rayons X se propagent le long de la surface. A l'angle critique on a $\cos \theta_c = n_f$. La valeur de l'angle critique, θ_c , est donc directement reliée à la densité électronique du matériau par

$$\theta_c = \sqrt{\lambda^2 \cdot r_0 \cdot \rho_e / \pi} \quad (2.12)$$

avec ρ_e la densité électronique du matériau, r_0 le rayon de l'électron classique, λ la longueur d'onde des RX. Le seuil de réflexion totale va donc se décaler vers la droite en fonction de la densité du matériau ;

- pour $\theta_i > \theta_c$: une partie des rayons X pénètre dans le matériaux par réfraction ce qui implique une diminution de l'intensité. L'intensité va avoir des maxima (et minima) étant donné que les processus d'interférences dans la couche sont décrits par la loi de Bragg étendue [Eq.2.11]. Le nombre de franges est proportionnel à l'épaisseur. L'intensité des pics de Bragg est fortement liée aux contrastes d'indice entre les deux matériaux ainsi qu'aux rugosités des interfaces. Une diminution de l'intensité des pics de Bragg et de l'enveloppe de la courbe renseigne donc sur la qualité des interfaces de l'empilement. L'élargissement éventuel des pics de Bragg permet de mettre en évidence une variation des épaisseurs le long des multicouches. La chute de l'intensité est reliée au coefficient d'absorption de la couche. L'influence de l'absorption des photons est surtout visible autour de l'angle critique. Ce qui laisse parfois apparaître deux angles critiques quand la couche est moins dense que le substrat. Ceci est du à l'absorption des rayons X dans la couche [81].

La Figure 2.6 résume les informations contenues dans les courbes de réflectivité brute. La modélisation de la structure permet d'extraire les valeurs physiques de notre multicouche (épaisseur, d ; densité, ρ ; rugosité d'interface, R). Les ajustements des spectres de réflectivité sont faits avec le logiciel développé RCRRefSimW [82]. Le système d'ajustement repose sur une approche matricielle. La simulation ne considère que la réflectivité spéculaire (pas de diffusion diffuse). Le programme décrit une couche mince avec 3 paramètres variables : l'épaisseur de la couche, la densité et la rugosité de l'interface du haut.

2.6.1.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Différentes techniques de diffraction sont utilisées notamment aux petits angles ou grands angles. Le principe de base reste le même simplement dans le cadre d'étude sur les films minces la matière diffractant est faible et il faut limiter l'effet du substrat c'est pourquoi il est nécessaire d'utiliser la DRX aux petits angles. Le principe détaillé est décrit dans le cours de M. Sardela sur les méthodes d'analyse par rayon X [83]. En résumé, l'analyse consiste à irradier un échantillon cristallin avec un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle et à détecter l'intensité des rayons X diffusés. Les rayons X vont interagir avec la matière cristalline. La matière cristalline est un matériau dont les atomes ou molécules sont organisés selon un motif régulier dans les trois dimensions de l'espace (*e.g.* sel, diamant). En arrivant sur l'échantillon les rayons X avec différents angles seront diffractés selon les plans cristallins de l'échantillon. L'échantillon et le détecteur bouge de manière synchrone à l'excitation au rayons X (Fig. 2.7). Les données sont ensuite présentées en terme d'intensité de pics de diffraction en fonction de l'angle d'incidence. Les pics de diffraction sont les reflets des interférences constructives de l'onde diffractée sur la maille. Ils sont définis par la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2.13)$$

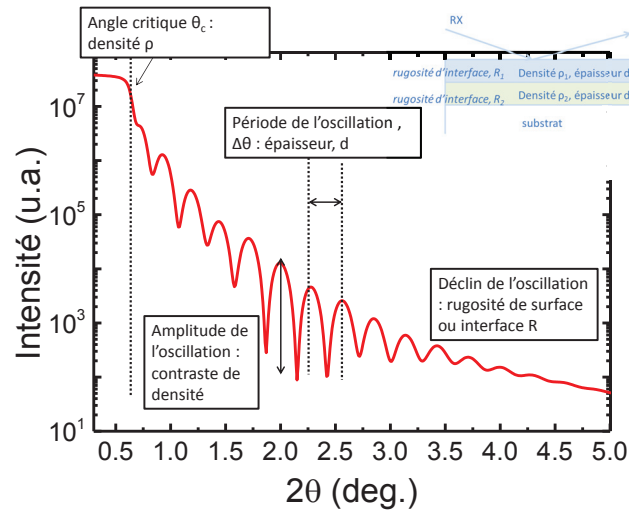


FIGURE 2.6: Résumé des informations détenues dans une mesure XRR.

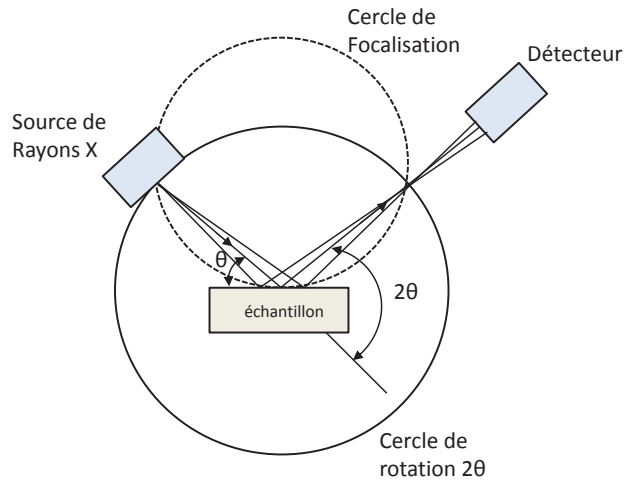
avec d la distance inter-réticulaire (distance entre deux plans cristallographiques ; θ la moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur appelé l'angle de Bragg, n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde des rayons X. L'abscisse θ est caractéristique de la distance réticulaire. L'intensité en ordonné décrit la constitution de la maille. L'analyse consiste à identifier les phases cristallines en comparant le diffractogramme de l'échantillon à ceux répertoriés et édités par le *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). La connaissance des indices de réflexions (h, k, l) pour les différentes raies d'une même phase et leurs positions angulaires permettent de déterminer le paramètre de maille de la structure. Il est aussi possible à partir de la relation de Debye-Scherrer de déterminer la taille des cristallites.

2.6.1.3 Appareillage

Les spectres XRR et DRX sont enregistrés avec le diffractomètre Rigaku SmartLab. Les rayons X sont produits par une source en Cu tournante opérant à 9 kW équipée d'un double monochromateur Ge (220) permettant de sélectionner la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Le détecteur suit la réflexion spéculaire ($\theta_i = \theta_e$), la mesure se fait en $\theta - 2\theta$.

2.6.2 Profilométrie

La profilométrie est une technique mécanique couramment utilisée pour évaluer l'épaisseur des films minces en mesurant la hauteur de marche. Elle consiste à faire passer une pointe sur la surface. Le déplacement de la pointe en Z est mesuré par effet piézoélectrique. Cette technique est limitée pour la mesure des épaisseurs de films $< 10 \text{ nm}$. L'appareil utilisé est un Tencor Alpha Step 100.

FIGURE 2.7: Géométrie d'un diffractomètre à rayon X en configuration $\theta/2\theta$.

2.7 Caractérisations morphologiques

2.7.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe est de balayer l'échantillon avec un faisceau très fin d'électrons, monocinétique. L'interaction électrons matière résulte en la formation de différents signaux. Le choix du signal analysé définit le mode d'imagerie. Les résolutions actuelles sont d'environ 2 nm. Concrètement l'interaction électron matière produit différents types d'émission et se localise dans un espace de la surface analysée appelé la poire d'interaction [Fig.2.8]. Les différents types d'émission sont :

- les électrons Auger : ils se localisent de 0,5 à 2 nm d'épaisseur. Généralement on ne peut pas les voir par MEB ;
- les électrons secondaires : ils se localisent dans 5 nm d'épaisseur. Ils résultent d'une ionisation par des chocs inélastiques. Il y a transfert d'énergie des électrons incidents à un atome puis génération d'électrons secondaires de faible énergie. Seuls ceux près de la surface sortent, c'est eux qui sont communément analysés par MEB ;
- les électrons rétrodiffusés : ils se localisent dans 1 μm d'épaisseur. Ces électrons sont de haute énergie et résultent d'un choc élastique entre les électrons incidents et le noyau. Plus Z (nombre de protons du noyau) est grand, plus l'attraction électrostatique est importante. Cela permet d'obtenir de très bons contrastes et de faire des analyses qualitatives chimiques en fonction de Z et de faire des cartographies ;
- l'émission de photons X : il y a émission d'un photon X lorsque l'atome excité revient à son état d'équilibre. L'énergie est dépendante de l'atome excité. Ainsi cette émission permet de faire de l'imagerie X ;
- la fluorescence : ce signal se produit dans tout le volume de la poire d'interaction. Ce signal n'est pas détecté par MEB.

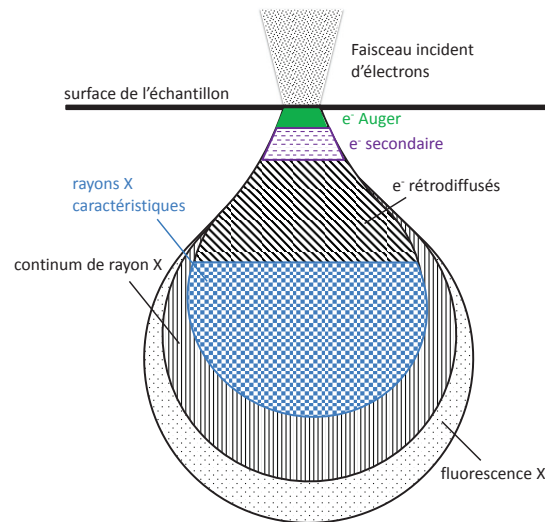


FIGURE 2.8: Schéma de la poire d'interaction.

Lors d'une analyse par MEB les paramètres à optimiser expérimentalement sont :

- la taille de la sonde : elle correspond à la zone irradiée. Pratiquement on peut optimiser la taille de spot voulue ;
- la profondeur de champ : c'est la distance maximale d'écart au plan de mise au point, tout en conservant la netteté. Autrement dit, c'est la hauteur nécessaire pour avoir une image nette. La profondeur de champ varie en fonction de l'ouverture angulaire du faisceau. Sa valeur baisse avec le grandissement : plus le grandissement augmente, plus la taille de sonde est petite plus la profondeur de champ est réduite ;
- la distance de travail : c'est la distance entre l'objet et le plan frontal de l'objectif. La lentille objectif peut focaliser la sonde à différentes distances. La réduction de cette distance au cours de l'analyse présente deux avantages : (i) quand la distance de travail diminue on collecte un plus grand nombre d'électrons (l'angle de convergence du faisceau augmente) et le rapport signal sur bruit augmente ; (ii) quand la distance de travail diminue, la distance focale de l'objectif diminue pour une excitation magnétique plus importante. Les aberrations sont alors diminuées. Concrètement à fort grandissement il faut une distance de travail faible (5-10 mm).

L'analyse par microscopie présente plusieurs contraintes. Comme cette technique utilise un faisceau d'électrons cohérent il est impératif de travailler sous haut vide (10^{-5} à 10^{-7} mbar) dans la colonne du microscope (les électrons seraient déviés par des molécules de gaz). Ensuite les électrons émis par la source n'ont pas de direction préférentielle. Il faut donc les soumettre à une différence de potentiel (haute tension) et les concentrer pour avoir un faisceau fin et cohérent (c'est à dire que les électrons se déplacent à la même vitesse en suivant des trajectoires parallèles). Le désavantage de cette technique est que plus l'on augmente la tension de travail, plus le faisceau est fin et meilleur est la résolution. Cependant en augmentant la tension de travail les électrons sont plus pénétrants (la poire d'interaction est plus profonde) et sont plus destructeurs.

2.7.1.1 Appareillage

Plusieurs MEB ont été utilisés : le MEB FEI Quanta FEG 250 et un Hitachi S800 FEG. J'ai effectué de manière indépendante l'ensemble des analyses MEB.

2.7.2 Microscopie électronique à transmission (MET)

L'analyse consiste à observer les contrastes obtenus par transmission des électrons à travers l'échantillon. Lorsque les électrons incidents arrivent sur l'échantillon ils sont (i) soit arrêtés (zone sombre) (ii) soit déviés et ralentis (signal éliminé par le diaphragme objectif) (iii) soit transmis (zone claire). En plus des électrons transmis ou absorbés on retrouve les deux types d'interactions électrons-matière (élastique et inélastique) similaire à la microscopie par balayage. La MET permet d'observer les nanoparticules de quelques nanomètres (résolution 0,2 nm). Il est également possible d'observer les diagrammes de diffraction (diffusion élastique) et donc de faire une analyse structurale. Enfin, la diffusion inélastique peut être utilisée pour déterminer la composition chimique de l'échantillon (microanalyse X). Deux MET ont été utilisés pour cette thèse (i) Un Topcom EM-002B disponible au sein de l'ILM, les analyses ont été effectuées par Nicholas Blanchard et (ii) un JEOL 2100F disponible au centre de microscopie, les mesures sont réalisées par Xavier JAURAND. L'analyse par transmission nécessite de préparer des échantillons minces (< 150 nm). Dans notre études nous avons utilisé deux méthodes de préparation.

2.7.2.1 Dépôt sur grille SiO₂ et carbone

La première méthode consiste à déposer directement par PLD les nanoparticules sur une grille MET. Les grilles MET utilisées sont recouvertes soit de SiO₂ (40 nm), soit de carbone. L'intérêt d'utiliser le premier type de grille (SiO₂) est de déposer nos films sur le même matériau que lors des dépôts sur suprasil. On peut donc imaginer une structure proche de celle réalisée sur les lames de suprasil. L'intérêt des grilles de carbone (Z faible) est d'obtenir une meilleure résolution par transmission en ayant un meilleur contraste de masse atomique entre le dépôt et la grille.

2.7.2.2 Originalité du dépôt sur NaCl

Une autre approche a consisté à éliminer totalement le substrat de la grille et éviter ainsi les problèmes de contraste. Pour cela, nous déposons les nanoparticules entre deux couches de Y₂O₃ d'une dizaine de nanomètres sur des cristaux de NaCl. Ensuite, nous plongeons nos échantillons dans l'eau ce qui permet de faire fondre le NaCl. Nous pouvons ensuite récupérer la couche mince de quelques nanomètres et la déposer sur une grille MET vide de revêtement. La Figure 2.9 montre le film déposé sur la grille en microscopie optique et électronique à transmission à fort grandissement. Nous avons d'ailleurs utilisé cette méthode de synthèse de manière efficace pour l'observation de nanoparticules d'or déposées entre deux couches d' Y₂O₃ (Fig. 2.9c).

2.7.3 Microscopie à force atomique (AFM)

Son principe de fonctionnement est décrit dans plusieurs ouvrages scientifiques [84][85]. Nous nous contenterons ici de donner les principes de base. Aux courtes échelles de distance, des

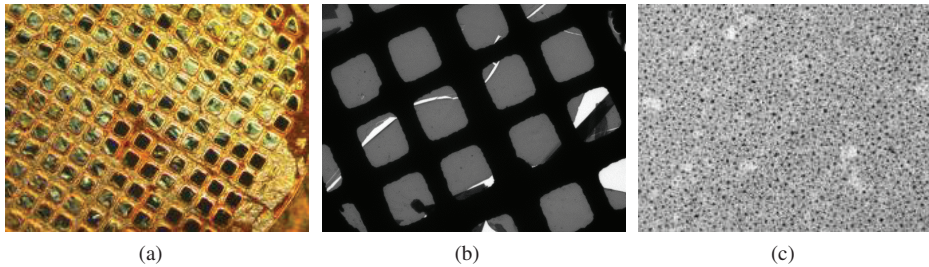


FIGURE 2.9: Images par microscopie (a) optique et (b)(c) électronique en transmission du film d' Au enrobé par deux couches de 30 nm et 20 nm de Y_2O_3 au dessus et en dessous respectivement.

force de surface sont présentes. Celles-ci peuvent être de nature chimique, de van der Waals, électrostatique ou magnétique. Sous atmosphère ambiante, des forces d'adhésion capillaires peuvent également être présentes dues à la formation de minces couches d'eau ou d'hydrocarbures. La microscopie à force atomique joue sur la dépendance en distance de chacune de ces forces en observant la réaction d'un levier à l'approche d'une surface.

L'AFM est constitué de plusieurs éléments. Un levier, fabriqué généralement en silicium, qui se déplace au dessus de la surface à analyser. Le levier est constitué d'un bras sur lequel une pointe, dont l'extrémité est nommée apex, est greffée. Ce sont les atomes de l'apex, de taille nanométrique, qui vont interagir avec ceux de la surface de l'échantillon. La résolution d'un AFM dépend fortement de la taille et de la forme de la pointe. Le levier est donc l'élément central de l'AFM, et est caractérisé par sa constante de raideur k . Il est monté sur un appareil permettant un balayage de l'échantillon dans les trois dimensions de l'espace. Une photodiode permet de détecter la réflexion du faisceau laser envoyée sur la pointe du levier. L'analyse de la déflexion de la pointe dans la direction normale à la surface peut ainsi être enregistrée en fonction de sa position, permettant de construire une image de topographie. L'AFM a plusieurs modes de fonctionnement qui seront choisis en fonction du type de forces dépendantes en partie du matériau à analyser :

- le mode statique, ou contact : le levier balaye l'échantillon en étant en contact permanent avec sa surface. Dans ce cas, la constante de raideur est relativement faible (environ de 0,01 à 5 N/m), de manière à ne pas abimer la surface de l'échantillon, et la mesure de la déflexion du levier donne directement la topographie de l'échantillon ;
- le mode non-contact, ou dynamique : le levier oscille librement à une fréquence choisie par l'utilisateur, sa courbe de résonance étant caractéristique de sa constante de raideur. On fixe la fréquence de vibration à une fréquence différente de celle de résonance. En s'approchant de la surface, les interactions entre la pointe et la surface modifient à la fois la fréquence de résonance et l'amplitude de vibration. On choisit ensuite de moduler l'amplitude de vibration pour rester à la fréquence de vibration, ou bien de moduler la fréquence afin de garder la même amplitude de vibration. Ceci est réalisé au moyen d'une boucle de rétroaction agissant selon les changements observés en amplitude et en fréquence. Ici, le levier ne touche pas la surface,

et aucune dégradation n'est donc possible ; seules les forces de surface attractives rentrent en jeu (principalement Vand Der Waals) ;

- le mode contact intermittent, ou “tapping” : le principe est le même que pour le mode dynamique décrit ci-dessus, mais cette fois le levier est proche et heurte la surface, et est donc sensible aux forces répulsives à très courtes distances. Avec ce mode, il devient possible d'imager des surfaces avec une résolution atomique.

Ici nous utilisons un AFM Asylum Research en mode “tapping”. Les pointes utilisées sont en silicium (Tap190Al-G, Budgetsensors).

2.8 Caractérisations optiques

2.8.1 Spectroscopie de luminescence

2.8.1.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental schématisé Figure 2.10, peut être divisé en trois parties : les sources d'excitation, le système de détection (détection et chaîne de mesure) et le programme d'acquisition. La source d'excitation est soit une lampe Xe 450 W suivie d'un monochromateur GEMINI de Jobin Yvon (dispersion 2nm/mm), soit un laser impulsif couplé à un OPO EKS-PLA NT342 accordable de 210 à 2000 nm, avec une durée d'impulsion de 5 ns et une fréquence de 10 Hz. Le système de détection est soit une caméra CCD Symphony (*Charge Coupled Device*), soit un tube photomultiplicateur (PM) R955 de Hamamatsu. Pour l'analyse du signal d'émission, on utilise un monochromateur TRIAX 190 qui comporte un réseau de diffraction 300 traits/mm ou 1200 traits/mm avec une dispersion de 14,12 nm/mm et 3,53 nm/mm respectivement. Un analyseur multi-canal SR430 est utilisé pour enregistrer les déclinés de luminescence. L'échantillon est placé sur un porte échantillon classique ou dans une sphère intégrant (Labsphere®) afin de collecter la totalité de l'émission.

2.8.1.2 Spectre d'émission et d'excitation

Le spectre d'émission, $E_{em}(\lambda_{em})$, correspond à l'intensité émise par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde d'émission λ_{em} . Pour son enregistrement, on fixe λ_{exc} à l'aide du monochromateur GEMINI pour une excitation à la lampe Xe. Le spectre mesuré, $I(\lambda_{em})$, doit être corrigé en prenant en compte la sensibilité de détection, $L(\lambda_{em})$ du détecteur utilisé. Le spectre d'émission est défini par :

$$E_{em}(\lambda_{em}) = \frac{I(\lambda_{em})}{L(\lambda_{em})} \quad (2.14)$$

Le spectre d'excitation, $E_{exc}(\lambda_{exc})$, correspond à l'intensité émise par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde d'excitation, λ_{exc} , pour une longueur d'onde d'émission fixée λ_{em} . Pour son enregistrement, on fixe λ_{em} à l'aide du monochromateur TRIAX et on fait varier la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} . Le spectre mesuré, $I(\lambda_{exc})$, doit être corrigé en prenant en compte l'intensité d'excitation, $L(\lambda_{exc})$ de la lampe Xe variable selon λ_{exc} . Le spectre d'excitation est défini par :

$$E_{exc}(\lambda_{exc}) = \frac{I(\lambda_{exc})}{L(\lambda_{exc})} \quad (2.15)$$

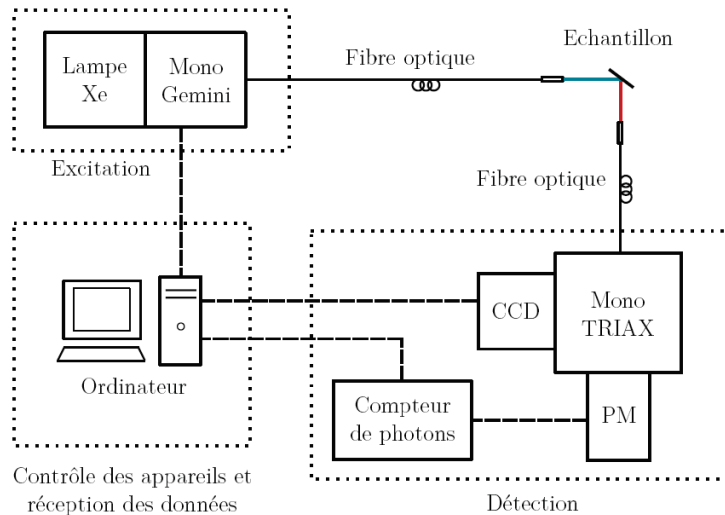


FIGURE 2.10: Schéma du montage permettant d'enregistrer des spectres d'émission et d'excitation extrait de la thèse de A. Guille [7].

2.8.1.3 Mesure de déclin de luminescence

La mesure du déclin de luminescence consiste à mesurer l'évolution de l'intensité de luminescence en fonction du temps pour une λ_{em} après l'excitation brève d'une impulsion laser. Le déclin est enregistré directement en sortie du photomultiplicateur. La tension en sortie est enregistrée à l'aide d'un analyseur multicanal SR430 synchronisé sur l'émission de l'impulsion laser.

2.8.2 Spectroscopie d'absorption, transmission

Les spectres d'absorption sont enregistrés à partir d'un spectromètre double faisceau UV-Visible (Pekin-Elmer modèle lambda900). Le principe est d'envoyer un faisceau lumineux I_0 et de longueur d'onde comprise entre 200 à 800 nm à travers l'échantillon. L'intensité I est mesurée en sortie d'échantillon. Le rapport des deux intensités est égal à la transmission $T = I/I_0$ et permet d'obtenir le pic d'absorption avec $A = -\log T$.

2.8.3 Spectroscopie des lignes noires : M-lines

La mesure M-lines ou spectroscopie de lignes noires permet de mesurer les propriétés optogéométriques du film (épaisseur e et indice de réfraction n_1) [86]. La mesure de l'épaisseur permet de connaître le taux de dépôt du matériau selon les conditions expérimentales utilisées lors de l'ablation laser. Le principe de la mesure repose sur le fait que le film soit un guide d'onde d'indice n_1 déposé sur un substrat d'indice n_2 et sous un superstrat (air) d'indice n_0 , [Fig. 2.11b]. A partir des équations de Maxwell, on montre que seuls certains modes sont susceptibles de se

propager à l'intérieur du film données par :

Modes TE :

$$\frac{2\pi e}{\lambda} \sqrt{n_1^2 - N_m^2} = \operatorname{atg} \left(\sqrt{\frac{N_m^2 - n_0^2}{n_1^2 - N_m^2}} \right) + \operatorname{atg} \left(\sqrt{\frac{N_m^2 - n_2^2}{n_1^2 - N_m^2}} \right) + m\pi \quad (2.16)$$

Modes TM :

$$\frac{2\pi e}{\lambda} \sqrt{n_1^2 - N_m^2} = \operatorname{atg} \left(\frac{n_1^2}{n_0^2} \sqrt{\frac{N_m^2 - n_0^2}{n_1^2 - N_m^2}} \right) + \operatorname{atg} \left(\frac{n_1^2}{n_2^2} \sqrt{\frac{N_m^2 - n_2^2}{n_1^2 - N_m^2}} \right) + m\pi$$

où $N_m = n_p \sin \theta_m$ représente l'indice effectif du mode m (nombre entier positif), avec θ_m l'angle de réflexion à l'intérieur du prisme, et e son épaisseur. Seules certaines valeurs de θ_m permettent la propagation d'un mode et celles-ci dépendent de l'épaisseur du film guidant e , des différents indices de réfraction et de la longueur d'onde. En résumé dans la mesure M-lines, on retiendra trois points essentiels (i) il existe une valeur seuil d'épaisseur pour observer les modes, (ii) plus l'épaisseur augmente, et plus le nombre de modes augmente et (iii) pour déterminer l'épaisseur du film et ses indices en TE et TM, il est nécessaire d'avoir au moins deux modes TE et deux modes TM. Ainsi, la mesure expérimentale consiste à déterminer les valeurs de N_m afin de remonter à l'épaisseur et à l'indice du film.

Le dispositif expérimental est représenté en Figure 2.11.

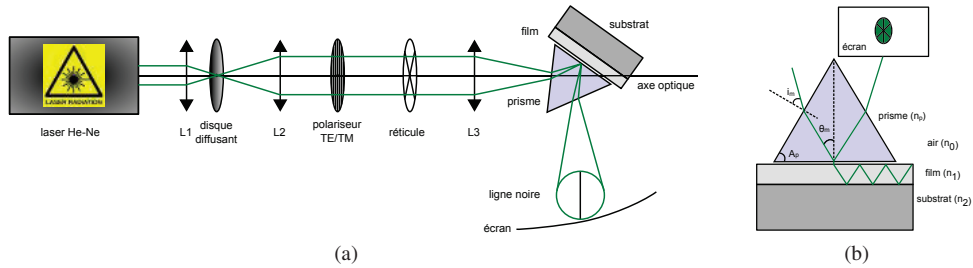


FIGURE 2.11: (a) Montage expérimental de la mesure M-lines et (b) représentation schématique du couplage entre le guide d'onde et le prisme.

Une source monochromatique (laser He-Ne, $\lambda = 594 \text{ nm}$) est dépolarisée et homogénéisée par un disque diffusant rotatif, avant d'être focalisée sur un prisme isocèle (LaSf35), permettant un couplage par ondes évanescentes dans le prisme. Ce dernier est placé sur un goniomètre permettant de modifier l'angle d'incidence du faisceau. Le lien entre l'angle de réflexion total θ_m et l'angle d'incidence du faisceau i_m sur le prisme d'angle au sommet A_p est donné par la relation :

$$\theta_m = A_p + a \sin \left(\frac{\sin i_m}{n_p} \right) \quad (2.17)$$

avec n_p l'indice du prisme. On cherche alors les angles d'incidence pour lesquels l'onde sera transmise du prisme vers le film par couplage d'ondes évanescentes. Il s'ensuit une excitation des modes optiques de propagation à l'intérieur du film. Finalement, en balayant plusieurs angles

d'incidence, on observe une réflexion totale du faisceau, sauf pour les angles de couplage correspondant à l'injection dans le film, qui engendreront l'apparition d'une ligne noire dans la tâche de réflexion. A partir de la mesure de l'angle d'incidence i_m on en déduit θ_m [Eq 2.17] et donc l'indice effectif N_m de chaque mode puis on remonte à l'épaisseur et l'indice du film mince par la relation 2.16. La précision est $\Delta n_1 \sim 10^{-3}$ et $\Delta e \sim 1$ nm.

2.9 Conclusion

Nous avons utilisé différentes techniques expérimentales pour passer du matériau massif au matériau nanostructuré. A partir de la synthèse de céramique, il est possible d'élaborer des films mince par PLD. La synthèse par PLD est une technique intéressante pour la synthèse de divers matériaux (métal, oxyde) sous différentes formes (films minces, nanoparticules, architectures multicouches). L'élaboration de couches minces par pulvérisation cathodique a aussi été présentée. Différentes techniques de caractérisation sont utilisées pour la caractérisation de nos nanomatériaux. Les techniques de réflectivité des rayons X (XRR), de profilométrie, d'ellipsométrie et de M-lines sont utilisées pour déterminer l'épaisseur des films minces. L'aspect de surface est étudié par AFM, MET ou MEB et les caractéristiques de structure sont analysées par rayons X (XRR et DRX) et ellipsométrie. Le suivi in-situ de la croissance de films métalliques est possible par la mesure de la résistance électrique pendant le dépôt (par PLD ou pulvérisation). Enfin les mesures par spectroscopie de luminescence sont utilisées pour l'étude des propriétés de luminescence des nanofilms à base de terres rares qui seront couplés avec des structures métalliques ou photoniques. Au cours de cette thèse, j'ai ainsi pu être formé à toutes les techniques d'élaboration et de caractérisation présentées précédemment. Cela m'a permis de réaliser de manière autonome les expériences d'élaboration et de caractérisation (excepté le MET), ce qui fut très enrichissant et formateur.

Chapitre 3

Croissance de nanostructures métalliques par ablation laser pulsé

Sommaire

3.1	Introduction	58
3.2	Etat de l'art : synthèse de films d'Ag et d'Al par PLD	58
3.2.1	Ablation de l'argent	58
3.2.2	Ablation de l'aluminium	60
3.3	Croissance d'Ag par PLD	62
3.3.1	Dépôt sous vide	62
3.3.2	Dépôt sous Argon	64
3.3.3	Conclusion	68
3.4	Croissance d'Al par PLD	69
3.4.1	Études préliminaires : constantes diélectriques, DRX, MET	69
3.4.2	Modes de croissance de l'Al identifiés par AFM et XRR	70
3.4.3	Influence des propriétés de mouillage de SiO ₂ et de Y ₂ O ₃	76
3.4.4	Propriétés optiques et plasmoniques de l'Al déposé par PLD	78
3.4.5	Conclusion	79
3.5	Suivi in-situ des croissances d'Ag et d'Al par conductivité électrique	80
3.6	Croissance d'Al : comparaison entre la PLD et la technique de pulvérisation cathodique	82
3.6.1	Résultats	82
3.6.2	Discussion	84
3.7	Conclusion	85

3.1 Introduction

L'ablation laser pulsé (PLD) présente de larges possibilités pour la synthèse de nanostructures métalliques plasmoniques. La grande majorité des études de croissance de métaux sont faites sur l'Ag et l'Al ce qui limite les applications dans le visible. Dans l'UV, l'aluminium est identifié comme l'un des meilleurs matériaux plasmoniques [24], mais à ma connaissance, la croissance de films d'Al par PLD (pour des applications plasmoniques) n'a jamais été décrite dans la littérature. En ce qui concerne les autres voies de synthèse de films d'Al, les études sont récentes (principalement ces trois dernières années). Par exemple, pour les techniques de dépôt de couche mince, le nombre d'études sur la croissance de films minces d'Al par évaporation [27][87], éjection [88][89] ou épitaxie par faisceau moléculaire [90] est en augmentation. De récentes études proposent également de structurer ou de fonctionnaliser la surface avant le dépôt pour varier les nanostructures d'Al [91][92][93]. Dans l'objectif d'obtenir un contrôle précis de la structure, différentes méthodes de lithographie ont été développées pour la synthèse de l'Al. En 2014, Knight et al. ont synthétisé des nanodisques d'Al (avec un diamètre allant de 70 nm à 180 nm) par lithographie à faisceau d'électrons [5]. D'autres études par lithographie colloïdale ont montré qu'il était possible de produire des nanotriangles d'Al par évaporation à travers un masque de cristaux 2D organisés orthogonalement [94]. Dans ces deux cas, le plasmon de surface localisé de l'Al est ajustable de l'UV au VIS. Enfin, les premières études de synthèse par méthode colloïdale (voie chimique) apparaissent aussi très prometteuses car elles permettent un contrôle de la géométrie (triangle, sphère ou bâtonnets) avec des tailles de particules allant de la centaines de nm au μm [95].

Dans le cadre de cette thèse, l'objectif est d'obtenir un plasmon dans le visible (avec une nanostructure d'Ag) mais aussi dans l'UV. Ainsi, développer la croissance d'Al par PLD paraît pertinent au vu de ses propriétés plasmoniques dans la gamme UV-Vis [5][87][94][96][97]. De plus, les nanostructures d'Al laissent envisager des applications industrielles plus aisées que pour les métaux nobles puisque il est abondant (3^{ème} élément chimique le plus abondant sur terre) et peu cher.

Ainsi, dans ce chapitre, nous allons commencer par présenter l'état de l'art de l'ablation de l'Ag et de l'Al. Notre première étude expérimentale est réalisée sur la synthèse d'Ag par PLD car, bien que celle-ci soit connue dans la littérature, les méthodes de dépôt ne sont pas directement applicables d'un équipement à un autre. Dans un deuxième temps, nous allons présenter de manière plus approfondie la croissance d'Al par PLD. Ces deux études de croissance sont réalisées sur des films métalliques avec des épaisseurs < 50 nm, l'objectif étant d'utiliser ces structures pour leurs propriétés de plasmon de surface localisé. Par ailleurs, nous avons suivi de manière comparative la croissance in-situ d'Ag et d'Al en mesurant la résistance électrique du film pendant le dépôt. Pour terminer, nous proposons d'étudier la croissance d'Al par pulvérisation cathodique en parallèle à notre étude de croissance d'Al par PLD.

3.2 Etat de l'art : synthèse de films d'Ag et d'Al par PLD

3.2.1 Ablation de l'argent

De nombreuses études décrivent les processus de croissance de structures d'Ag par ablation en perspectives d'applications plasmoniques [98][99]. Quelque soit l'application visée, la

maitrise des processus de croissance est indispensable.

Par exemple, Alonso et al. [98] montrent qu'en jouant uniquement sur le nombre de tirs laser, il est possible de modifier la taille et la forme de la nanoparticule métallique (NPM) d'Ag et donc d'obtenir différentes propriétés plasmoniques. Pour un faible nombre de tirs (500 ou moins), le film est constitué de particules isolées semi-sphériques d'un diamètre allant de 1 à 8 nm. En augmentant le nombre de tirs d'un ordre de grandeur, le diamètre moyen augmente ainsi que la densité de particules. A partir de 15000 tirs, le film d'Ag est percolé et constitué de particules plus larges et anisotropiques. Cette modification de structure avec le nombre de tirs s'accompagne d'une variation des propriétés plasmoniques. La bande plasmon est plus large, décalée vers le rouge, et plus intense avec l'augmentation du nombre de tirs.

On peut également citer les travaux de l'équipe de Fazio et al. [99] qui décrivent les processus de croissance de films nanostructurés d'Ag sous atmosphère contrôlée, en faisant varier soit le nombre de tirs, soit la pression d'Ar. Dans le premier volet de l'étude (nombre de tirs constant), l'étude montre qu'à faible pression ($P_{Ar} = 0,1$ à $0,7$ mbar), le film est constitué d'îlots d'Ag allongés d'une dizaine de nanomètres dus à la coalescence de particules sphériques. A haute pression ($P_{Ar} = 1$ mbar), la surface est recouverte par une distribution de particules isolées quasi-sphériques. Dans le deuxième volet de l'étude, c'est-à-dire à pression constante ($P_{Ar} = 0,7$ mbar) et pour un nombre de tirs variant de 500 à 10 000, les analyses ont montré des films constitués de NPM sphériques isolées (seule la densité varie). Il n'y a pas de coalescence entre les nanoparticules. Le confinement du plasma permet de former les nanoparticules en phase gazeuse et non sur le substrat. Ainsi, en contrôlant les conditions de dépôts d'Ag, il est possible d'obtenir des résonances plasmon localisées allant de 440 à 643 nm.

En maintenant une pression de gaz dans l'enceinte lors du dépôt, les propriétés des nanostructures d'Ag peuvent être diversifiées. En effet, l'organisation des espèces arrivant sur le substrat dépend principalement de leur énergie cinétique. Ainsi, en travaillant sous vide les atomes ont une forte énergie cinétique et auront tendance à former un film dense. L'ajout d'un gaz ambiant aura pour effet de ralentir les espèces atomiques et pourra également faciliter la nucléation et la formation de NPM en phase gazeuse (cf. Chap 2). Dans ces conditions, il en résulte une croissance de films par coalescence d'agrégats à la surface du substrat. Les propriétés du plasma et la dynamique d'expansion jouent donc un rôle important sur la croissance des films. Bien que le plasma soit le siège de nombreux processus complexes liés entre eux (e.g. processus d'interaction plasma - gaz, réactions chimiques inhérentes aux phénomènes de collision de particules dans le plasma ...), on comprend assez bien que ses propriétés dépendent fortement de la nature du gaz et de la pression ambiante utilisées. Ainsi, plus la masse molaire du gaz utilisé et/ou sa pression sont élevées, plus le plasma sera confiné et plus les espèces seront ralenties avant d'arriver sur le substrat. En contrôlant les paramètres expérimentaux, il est donc possible d'envisager l'obtention d'une large gamme de structures aux propriétés contrôlées.

Cela a été mis en évidence par Irissou et al. [61] qui se sont intéressés à la croissance de films d'or par PLD. Ils ont corrélié la dynamique d'expansion du plasma, étudiée par spectroscopie d'émission résolue en temps et dans l'espace (spectroscopie ToF *Time of Flight*), aux propriétés structurales et morphologiques des films synthétisés. À partir des mesures spectroscopiques, ils ont pu déterminer la vitesse et l'énergie cinétique des espèces en tout point de l'espace et pour différentes pressions de gaz. Parallèlement, des films déposés dans les mêmes conditions expérimentales ont été analysés par MEB, MET, STM et DRX. A titre d'exemple, ils ont ainsi mis en évidence que la structure cristalline était directement liée à l'énergie cinétique (E_c) des espèces

arrivant sur la surface. Pour $E_c \geq 3$ eV/atome les films d'or sont fortement orientés suivant la direction (111) alors que pour $E_c \leq 3$ eV/atome les films sont polycristallins. De plus, les paramètres de dépôt (la distance cible-substrat, la pression et la nature du gaz) sont des variables liées à la dynamique d'expansion du plasma. Les conclusions de l'étude montre que : plus la masse molaire du gaz de dépôt augmente, plus l'énergie cinétique diminue. Quand l'énergie cinétique augmente, la taille des cristallites augmente et la rugosité diminue.

3.2.2 Ablation de l'aluminium

L'ablation de cibles d'aluminium en régime nanoseconde (ns) à fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales. Cependant, la majorité des travaux concerne la formation et l'expansion du plasma [58][100][101]. Avant mon travail de thèse, peu d'études étaient consacrées à la croissance de films d'aluminium par PLD comparativement aux études concernant la croissance de métaux nobles (Au, Ag).

L'équipe de Perrone et al. [101][102] a publié plusieurs études détaillées sur la morphologie des films minces d'Al déposés sous vide par PLD. Leurs analyses portent sur des dépôts de plusieurs centaines de nanomètres. Les problématiques de l'étude sont : de comprendre l'origine de la faible uniformité d'épaisseurs des dépôts d'Al et d'identifier pourquoi le dépôt d'Al conduit à une proportion de gouttes bien plus importante que pour les autres métaux. Pour cela, l'équipe a utilisé un porte substrat permettant de récupérer le dépôt sur 360° autour de l'axe d'expansion de la plume, ce qui permet de considérer l'ensemble du panache. Les premiers résultats [102] montrent que l'inhomogénéité dépend principalement de la déviation de la plume engendrée par une modification importante de l'état de surface de la cible sous irradiation laser. La rugosité de la cible influence la formation de goutte. Leurs conclusions indiquent que les paramètres de rugosité et de déviation sont reliés principalement à la fluence laser utilisée. En particulier, une fluence élevée (> 10 J/cm²) semble être nécessaire pour l'ablation de film Al épais de bonne qualité. Nous verrons par la suite que dans le cas de couches nanométriques ce paramètre est moins critique (cf : paragraphe 3.4). En 2013, une étude complémentaire a permis de mettre en avant une troisième composante d'expansion de la plume alignée selon la direction du faisceau laser réfléchi par la surface. Cette composante semble être associée à la rugosité de la cible, bien que cela ne soit pas totalement clair.

Ces quelques travaux montrent que le dépôt d'Al par PLD reste encore un sujet à explorer, si l'on souhaite l'utiliser pour une large gamme d'applications. A ce jour, aucune étude ne mentionne la croissance de films mince d'Al par PLD pour des épaisseurs inférieures à 100 nm. Les problématiques qui se posent alors et auxquelles nous tenterons de répondre sont les suivantes : Quelles sont les paramètres de dépôt à utiliser afin d'obtenir des couches minces de bonne qualité ? L'Al s'organise-t-il de la même manière que l'Ag ou l'Or ? Quelles sont les possibilités de synthèse et comment obtenir différents types de nanostructures d'Al par PLD ?

3.2.2.1 Cas particulier de l'ablation en milieu liquide

Contrairement à l'ablation de l'Al sous vide ou sous gaz, l'ablation laser en milieu liquide (PLAL pour le terme anglais *Pulsed Laser Ablation in Liquid*) est largement utilisé pour la synthèse de nanoparticules d'Al. En 2009, Stratakis et al. [103] synthétisent des nanoparticules d'Al par ablation (en régime fs ou ps) d'une cible d'Al massif dans l'éthanol. Ils ont mis en évidence

l'effet de l'impulsion laser sur la taille des NPM d'Al. La taille moyenne passe de ~ 60 nm en régime ps à ~ 20 nm en régime fs. Dans ce dernier cas, la solution colloïdale de NPM d'Al est de coloration jaune et présente une bande d'absorption large entre 300 et 400 nm (attribuée à la résonance plasmon). Par ailleurs, ils ont mis en évidence, par des analyses MET, que les NPM d'Al sont amorphes avec un centre cristallisé et une couche passive d'oxyde (Al_2O_3) à la surface. Ce système cœur-coquille $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a également été mis en évidence par Viau et al. [104] comme le montre la Figure 3.1a.

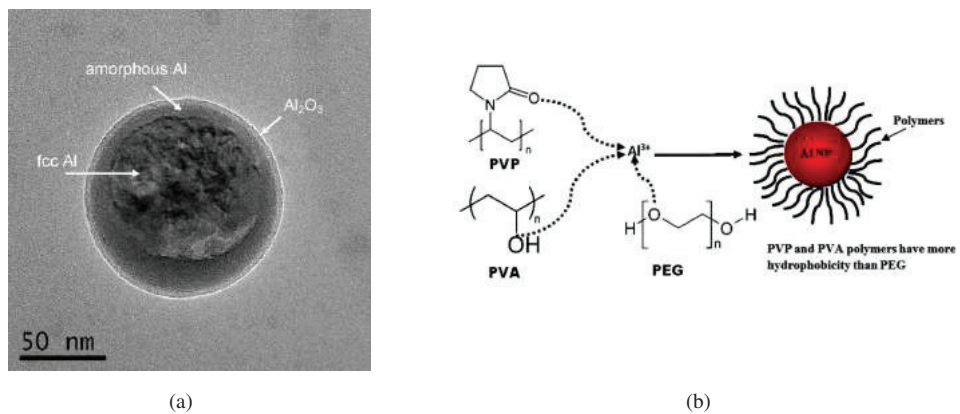


FIGURE 3.1: Nanoparticules d'Al synthétisées par la méthode PLAL : (a) image MET d'une nanoparticule d'Al synthétisée par PLAL [104] et (b) illustration schématique de la structure polymère protectrice d'une NPM d'Al générée par PLAL d'une cible massif d'Al [105].

En 2014, Singh et al., se sont intéressés à l'influence d'un ajout d'agents stabilisants lors de l'ablation de l'aluminium dans l'eau [105]. Deux types de stabilisant sont utilisés : une solution polymérique non ionique (du PVP du PVA ou PEG) ou un surfactant anionique (SDS). Les résultats ont montré qu'en jouant sur la nature du polymère et sa concentration, il était possible de contrôler la taille des NPM d'Al et leur degré d'oxydation. En particulier, le PVP et le PVA permettent d'avoir des NPM d'Al pures (non oxydées), stables et avec une distribution en taille contrôlée (diamètre ~ 20 nm). L'utilisation de polymère plutôt que de surfactant (SDS) permet d'avoir des NPM d'Al plus stables car le polymère forme une matrice qui permet de prévenir l'oxydation et l'aggrégation [Fig. 3.1b]. Dans les conditions optimales de préparation, la résonance plasmon apparaît clairement à 270 nm avec une largeur d'environ 30 nm.

3.3 Croissance d'Ag par PLD

Cette partie regroupe notre étude sur la croissance de NPM et de films d'Ag par PLD. Ces nanostructures d'Ag par PLD sont utilisées pour exalter l'absorption des ions Pr^{3+} (voir Chap. 4).

La croissance de nanostructures d'Ag par PLD est relativement connue dans la littérature (cf paragraphe 3.2.1), cependant les résultats ne sont pas directement transposables d'un équipement à un autre. Nous nous sommes intéressés dans cette étude à l'influence des paramètres de dépôt sur la morphologie et la résonance plasmon des nanostructures d'Ag afin de pouvoir ensuite concevoir des systèmes multicouches aux propriétés contrôlées. L'influence du nombre de tirs laser sous vide ou sous une atmosphère d'Ar est examinée.

Les films d'Ag sont synthétisés avec le laser ArF ($\lambda = 193$ nm). Les épaisseurs équivalentes d'Ag $t_{\text{eq}}^{\text{Ag}}$ déposées sont calculées connaissant le taux de dépôt. Celui ci, de l'ordre de 0,017 nm/tir, est calculé à partir d'une mesure par profilométrie réalisée sur un film d'Ag épais (6000 tirs soit une épaisseur mesurée de 100 nm). Sous une pression d'Ar, la mesure par profilométrie n'a pas pu être effectuée en raison d'une rugosité trop élevée. Des mesures XRR ont donc été réalisées pour évaluer l'épaisseur équivalente d'Ag déposée sous Ar. Des études antérieures menées dans l'équipe montrent que le taux dépôt est au moins d'un ordre de grandeur plus faible pour une pression passant de 10^{-7} à 10^{-1} mbar. Dans le cas des dépôts sous pression d'Ar, nous avons donc aussi ajusté la distance cible-substrat $d_{c/s}$ afin d'augmenter la quantité de matière déposée.

3.3.1 Dépôt sous vide

Nous commencerons par l'étude sur l'influence du nombre de tirs laser sur les propriétés optiques et morphologiques de films d'Ag déposés sous vide. La Figure 3.2 présente le spectre d'absorbance des films d'Ag pour différentes épaisseurs déposées ($t_{\text{eq}}^{\text{Ag}} < 50$ nm). L'excitation lumineuse sur une surface métallique produit une oscillation collective des électrons. Si la surface est continue et sans rugosité on a une propagation de l'onde sur des distances de l'ordre du μm . Si la surface métallique est finie (cas des nanoparticules métalliques avec une taille inférieure à la longueur d'onde), le plasmon de surface est dit localisé. Il se traduit par un pic d'extinction correspondant à la localisation de l'énergie autour de la particule (cf. Chap 1).

La Figure 3.2 montre que, plus le nombre de tir augmente, plus l'intensité de la résonance plasmon augmente. Le pic est décalé vers le rouge et s'élargit avec l'augmentation du nombre de tirs. Cela indique que les particules s'agglomèrent à la surface pour former des NPM plus grosses. L'élargissement est caractéristique d'une polydispersité en taille. En faisant croître des films d'Ag sous vide d'épaisseurs variables, il est donc possible d'ajuster la LSPR dans le visible entre 450 nm à 550 nm (i.e. $t_{\text{eq}}^{\text{Ag}} \leq 3\text{-}4$ nm). Au delà de la percolation, on retrouve l'allure caractéristique d'un miroir d'Ag, comme on le voit sur la Figure 3.2 pour 1000 tirs (soit une épaisseur déposée d'environ 16 nm).

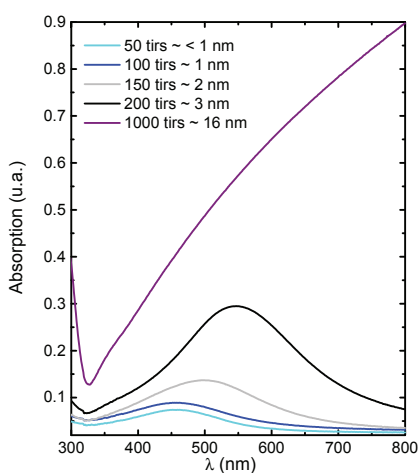


FIGURE 3.2: Évolution de l'absorption d'un film d'Ag déposé sous vide en fonction du nombre de tirs. Les épaisseurs équivalentes correspondantes sont indiquées.

Pour caractériser plus précisément la morphologie des NPM, une couche de NPM d'Ag (100 tirs) a été déposée sur une grille MET de silice. Sur l'image MET présentée Figure 3.3a, on voit que les NPM sont isolées sur la surface. La distribution en taille des NPM sur la surface indique un diamètre moyen de particules de $9,3 \pm 3,3$ nm. La Figure 3.3 présente la résonance plasmon correspondant au dépôt. Afin d'identifier plus précisément la forme de nos particules on se propose de comparer le spectre de résonance avec un spectre modélisé. La modélisation a été faite par G. Colas des Francs au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne. Pour cela, nous avons considéré que nos particules d'Ag sont de forme oblate. En effet, lorsque l'on dépose sous vide, les particules éjectées ont une haute énergie cinétique (Chapitre 2), elles ont donc tendance à former des particules oblates qui s'étalent sur la surface. En fixant le diamètre moyen des particules d'Ag à 9,3 nm (d'après l'analyse MET), l'indice moyen du milieu à 1,25 (en faisant une moyenne entre l'indice de l'air et du verre) et en considérant l'indice de l'Ag massif, nous pouvons estimer la hauteur h des particules. Ainsi, pour avoir une bonne concordance entre la résonance plasmon mesurée expérimentalement et la résonance plasmon calculée, il faut que la hauteur h des particules oblates soit de $3,5 \pm 0,5$ nm. Le pic expérimental est plus large que le pic théorique, ce qui confirme la polydispersité en taille des particules d'Ag.

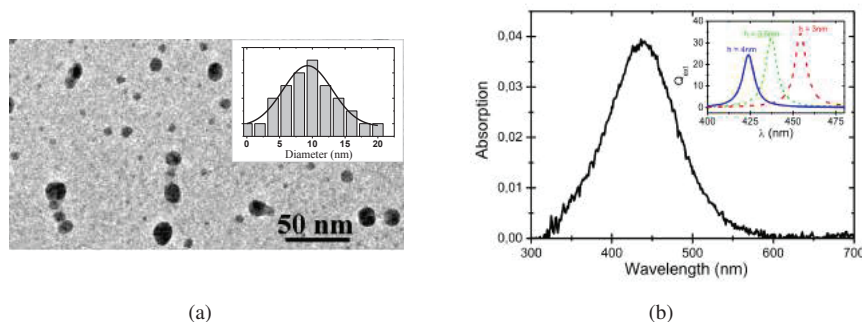


FIGURE 3.3: Couche de NPM d'Ag déposée par PLD (100 tirs) : (a) image MET avec en insert la distribution en taille et (b) absorbance expérimentale correspondante avec en insert les coefficients d'extinction calculés pour un diamètre d de 9,3 nm et une hauteur h variable.

3.3.2 Dépôt sous Argon

Afin de diversifier les propriétés plasmoniques des nanostructures d'Ag, travailler sous pression de gaz est intéressant. L'étude suivante permet de mettre en avant l'influence de la pression de gaz et de la distance cible-substrat $d_{c/s}$, sur la résonance plasmon localisée. La fluence laser est gardée fixe à environ 3 J/cm^2 . Afin de caractériser la surface, des mesures AFM, MEB, et XRR sont réalisées. Le couplage des données optiques et morphologiques permet de mettre en avant les différentes possibilités de synthèse pour le contrôle des propriétés plasmoniques.

3.3.2.1 Résultats par réflectométrie des rayons X

Comme décrit dans le Chap. 2, les mesures XRR permettent de déterminer l'épaisseur, la rugosité des interfaces et la densité des couches minces. La période d'oscillation est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche. L'amplitude des oscillations est liée à la densité du matériau et à sa rugosité. Ici nous présentons uniquement nos résultats pour l'Ag déposé sous pression d'Ar. Les variables sont : le nombre de tirs (1500, 3000 et 6000 tirs) [Fig. 3.4a]; la pression d'argon, P_{Ar} , dans l'enceinte (0,1 à 0,5 mbar) [Fig. 3.4b] et la distance $d_{c/s}$ (2 et 4 cm) [Fig. 3.4c].

Sur la Figure 3.4a, nous observons l'apparition d'oscillations avec l'augmentation du nombre de tirs. Cela traduit une augmentation de l'épaisseur des films. En revanche, avec l'augmentation de la pression d'Ar [Fig. 3.4b], les oscillations tendent à disparaître. Cela s'explique par une diminution du taux de dépôt et donc de l'épaisseur déposée. Comme le montre la Figure 3.4c, celle-ci peut être réajustée en modifiant la distance $d_{c/s}$.

La modélisation des courbes XRR nous a permis d'estimer l'épaisseur, la rugosité et la densité des films [Table 3.1], sauf pour deux cas de figure : (i) lorsque l'épaisseur est trop faible ($P_{Ar} = 0,5$ mbar, $d_{c/s} = 4$ cm, 3000 tirs) et (ii) lorsque la rugosité est du même ordre de grandeur que l'épaisseur ($P_{Ar} = 0,1$ mbar, $d_{c/s} = 4$ cm, 1500 tirs).

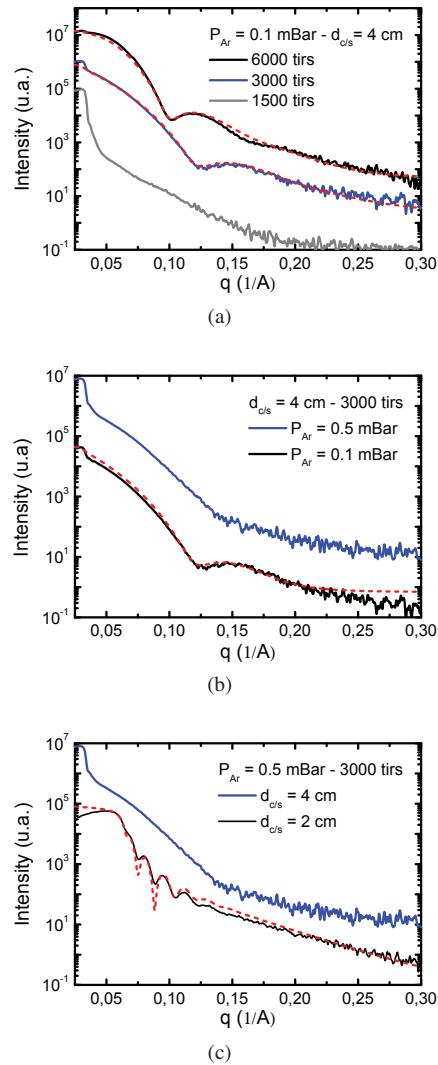


FIGURE 3.4: Courbes XRR de films d'Ag déposés par PLD sur SiO_2 avec les conditions expérimentales suivantes : (a) $P_{Ar} = 0,1$ mbar, $d_{c/s} = 4$ cm et un nombre de tirs variable ; (b) 3000 tirs, $d_{c/s} = 4$ cm et P_{Ar} variable ; (c) 3000 tirs, $P_{Ar} = 0,5$ mbar et $d_{c/s}$ variable. Les lignes rouges en pointillées sont les résultats de l'ajustement.

Les résultats montrent qu'en jouant sur le couple (P_{Ar} - $d_{c/s}$), il est possible d'ajuster la densité et la rugosité des couches d'argent. Ainsi, pour $P_{Ar} = 0,1$ mbar et $d_{c/s} = 4$ cm, on obtient des densités sensiblement plus faibles que celle du matériau massif ($\sim 7,0$ g/cm^3 au lieu de $10,5$

g/cm³). Cela traduit le fait que la mobilité des espèces d'Ag à la surface est ralentie lorsque l'on travaille sous cette pression d'argon. Le film est alors moins dense ou plus poreux. De manière plus surprenante, on obtient une densité de 10,4 g/cm³ pour des films déposés sous 0,5 mbar d'Ar. Cette valeur est confirmée par le calcul analytique, d'après l'équation $\theta_c = \sqrt{\lambda^2 \cdot r_0 \cdot \rho_e / \pi}$ (cf. Chap 2) qui donne une densité de 10,3 g/cm³. En déposant à 2 cm au lieu de 4 cm, les espèces arrivent à la surface avec une énergie cinétique plus importante. D'après les travaux de Irissou et al. [67], on peut gagner un facteur 10 lorsque l'on passe de 2 à 4 cm. Dans ces conditions de pression et de distance, la mobilité des espèces d'Ag à la surface est donc suffisante pour obtenir des films denses.

nb de tirs	P _{Ar} (mbar)	d _{c/s} (cm)	t _{Ag} ^{XRR} (nm)	ρ_{Ag}^{XRR} (g.cm ⁻³)	R _{Ag} ^{XRR} (nm)
6000	0,1	4	7,97	7	2,6
3000	0,1	4	5,51	7	1,43
3000	0,5	2	30,07	10,4	2,26

TABLE 3.1: Résultats de l'ajustement des courbes XRR des films d'Ag déposés sur Si/SiO₂ pour différentes conditions de dépôts. La rugosité d'interface SiO₂/Ag est de 0,71 ± 0,15 nm.

3.3.2.2 Résonance plasmon et morphologie

Comme expliqué précédemment, les propriétés plasmoniques sont étroitement liées aux propriétés morphologiques des couches déposées. La Figure 3.5 montre les variations d'absorbance de l'Ag déposés sous Ar (analysés par XRR) en fonction des conditions de dépôt (nombre de tirs et distance cible/substrat). Pour P_{Ar} = 0,1 mbar, à d_{c/s} = 4 cm [Fig. 3.5a] une résonance plasmon apparaît pour toutes les épaisseurs déposées. En augmentant le nombre de tirs, la résonance est plus intense, plus large et décalée vers le rouge. Ces modifications peuvent être généralement attribuées à une augmentation de la taille et de la densité des NPM sur la surface. L'élargissement traduit souvent une inhomogénéité en taille et forme. Pour 1500 tirs, l'image AFM montre un film homogène, composé de particules dont la taille est de 20-30 nm environ qui se traduit optiquement par un pic de résonance fin. La rugosité importante (~ 1,99 nm) qui est du même ordre de grandeur que l'épaisseur équivalente déposée (~ 2 nm) indique probablement un film discontinu. Pour 3000 tirs (t_{Ag}^{XRR} = 5,51 nm), l'image AFM montre un film composé d'une forte densité de particules et une faible rugosité (~ 0,8 nm). Cependant, la forme et la taille est difficilement quantifiable par AFM. Des analyses MEB ont montré une surface entièrement recouverte de NPM d'une dizaine de nanomètre. Pour une épaisseur supérieure (t_{Ag}^{XRR} = 7,97 nm soit 6000 tirs), les analyses MEB (non montrées) ont mis en évidence un film dense composé de particules avec une taille d'environ 50 nm.

L'influence de la pression d'argon est présentée sur la Figure 3.5b. L'augmentation de la pression s'accompagne d'un décalage de la bande plasmon vers le bleu. Cette évolution est ici attribuée à la diminution du taux de dépôt et donc de l'épaisseur du film. Les analyses AFM et MEB ont mis en évidence un film discontinu avec des zones avec et sans NPM. La taille des NPM est de l'ordre de la dizaine de nanomètre. Il est intéressant de constater que le spectre obtenu se

rapproche de celui obtenu précédemment pour un film déposé sous vide avec 100-150 tirs [Fig. 3.2].

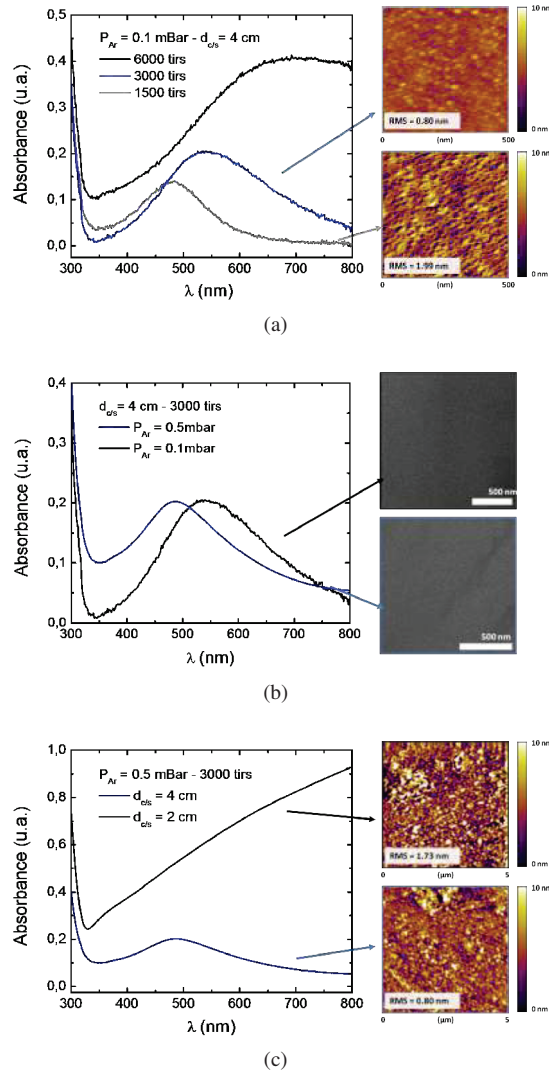


FIGURE 3.5: Evolution de l'absorbance et de la morphologie de films d'Ag déposés par PLD sur SiO_2 avec les conditions expérimentales suivantes : (a) $P_{Ar} = 0,1$ mbar, $d_{c/s} = 4$ cm et un nombre de tirs variable, (b) 3000 tirs, $d_{c/s} = 4$ cm et P_{Ar} variable et (c) $P_{Ar} = 0,5$ mbar, 3000 tirs et $d_{c/s}$ variable. Les images MEB ou AFM correspondantes sont présentées.

Enfin, lorsque l'on diminue la distance cible-substrat tout en gardant les autres paramètres

constants [Fig. 3.5c], on obtient un film “épais” ($t_{Ag}^{XRR} = 30,07$ nm), rugueux (RMS = 1,73 nm) avec un spectre d’absorption caractéristique d’un miroir métallique d’argent. Ce type de miroir peut également être obtenu avec une rugosité plus faible lorsque l’on dépose sous vide [Fig. 3.2].

3.3.3 Conclusion

- L’ensemble des résultats obtenus est résumé dans la Table 3.2. Les mesures croisées d’optiques (XRR, absorbance) et de morphologie (MEB et AFM) nous ont permis d’observer que :
- la résonance plasmon est facilement ajustable de 450 à 700 nm ;
 - le nombre de tirs permet d’ajuster la taille et la densité de NPM sur la surface (isolées ou sous forme de film continu) ;
 - une distance cible-substrat faible (2 cm) favorise l’augmentation du taux de dépôt, mais est préjudiciable à la qualité de la couche (rugosité élevée).

Nb de tirs	Pression (mbar)	$d_{c/s}$ (cm)	t_{eq}^{Al} (nm)	structure	λ_{LSPR} (nm)
50	4,6E -7	4	< 1*	NPM isolées	~ 450
100	4,6E -7	4	~ 1*	NPM isolées	~ 455
150	4,6E -7	4	~ 2*	NPM isolées	~ 500
200	4,6E -7	4	~ 3*	NPM isolées	~ 545
1000	4,6E -7	4	~ 16*	continu	miroir
1500	Ar 1E -3	4	~ 2	NPM [▲]	~ 480
3000	Ar 1E -3	4	~ 5 \diamond	NPM dense ^{▲∇}	~ 540
6000	Ar 1E -3	4	~ 8 \diamond	NPM dense ^{∇}	> 600 (large)
3000	Ar 5E -3	4	~ 2 \diamond	NPM ^{▲∇}	~ 485
3000	Ar 5 E -3	2	~ 30 \diamond	continu granuleux [▲]	miroir

TABLE 3.2: Tableau synthétisant les propriétés de film d’Ag sous vide ou sous Ar. Les mesures d’épaisseurs t_{eq}^{Al} sont faites par profilométrie (*) ou XRR (\diamond). Les structures sont analysées par AFM([▲]) et/ou MEB(^{∇}).

La position du plasmon permet alors de choisir les conditions expérimentales selon les applications visées. Des études complémentaires peuvent être menées pour obtenir une plus grande variété de propriétés. On peut notamment jouer sur la nature du gaz, qui modifiera l’énergie cinétique des particules éjectées conformément à l’étude menée par E. Irissou [61] et décrite précédemment. Une autre possibilité pour multiplier les propriétés plasmoniques serait d’ablater des métaux différents de manière alternative. L’idée est d’associer le plasmon de l’Au et l’Ag, par exemple, en déposant chacun des métaux par intermittence. Ainsi il serait possible d’obtenir un film bimétallique avec la résonance propre à chacun. Cela est particulièrement intéressant pour le couplage à un fluorophore car on peut imaginer coupler à la fois l’absorption et l’émission, tout en conservant une résonance plasmon dipolaire étroite et donc une bonne localisation du champ.

Dans notre cas, étant donné que les études sur les dépôts d’Ag par PLD sont relativement abondantes dans la littérature nous avons choisi d’axer ce travail de thèse sur les dépôts de na-

nostructures d'Al. En effet, comme évoqué précédemment, l'intérêt pour la plasmonique UV est large mais les voies de fabrication de nanostructures d'Al demandent à être développées. Ces trois dernières années, il y a eu une réelle explosion du nombre de publications relatant la croissance d'Al pour des applications en plasmonique, solaire...

3.4 Croissance d'Al par PLD

Cette partie synthétise notre étude sur la croissance de l'aluminium par PLD. Comme je l'ai écrit dans la première partie de ce chapitre, il y a 3 ans, peu d'études étaient publiées dans la littérature sur le sujet et nous avons dû réaliser un grand nombre d'expériences afin de comprendre les mécanismes de croissance de l'aluminium. Le but est de pouvoir réaliser, par la suite, des systèmes multicouches contenant des nanostructures d'Al contrôlées et d'étudier le couplage entre ces structures d'Al et des films luminescents de $Y_2O_3:Eu$ (cf. Chap. 5)

Dans cette optique, nous nous sommes intéressés à la croissance de film d'Al, d'épaisseur comprise entre 5 et 40 nm, sur SiO_2 et Y_2O_3 . Les films d'Al ont été déposés simultanément sur SiO_2 et Y_2O_3 avec le laser ArF ($\lambda = 193$ nm). La chambre est préalablement évacuée pendant les 8 h précédant le dépôt afin d'obtenir un vide optimal ($P < 3E-7$ mbar). La fluence laser est ajustée à $\sim 2,6$ J.cm² et la distance cible substrat $d_{c/s}$, fixée à 4 cm. Le mode opératoire suivant est réalisé :

- calibration : dépôt d'un échantillon épais d'Al (50000 tirs) pour déterminer le taux de dépôt. Celui ci varie d'une série de mesure à une autre, il est nécessaire de réaliser la calibration pour chaque série d'expérience. Le taux de dépôt moyen est de 0,01 à 0,02 nm/s ;
- préparation des substrats : les deux substrats (suprasil et suprasil/ Y_2O_3) sont placés côte à côte dans la chambre de dépôt. Cela permet de déposer simultanément sur les deux substrats. Les épaisseurs sont identiques de part et d'autre, puisque le substrat est en rotation au cours du dépôt.

3.4.1 Études préliminaires : constantes diélectriques, DRX, MET

L'aluminium n'ayant jamais été déposé au laboratoire, des études préliminaires ont été effectuées afin de vérifier que l'Al peut être déposé efficacement par PLD. Nous avons synthétisé un échantillon épais qui nous permet de mesurer à la fois le taux de dépôt et les constantes diélectriques, ϵ_1 et ϵ_2 , du film. Par ailleurs, des analyses au MET sont réalisées afin de caractériser un film avec $t_{eq}^{Al} \leq 5$ nm.

Les spectres ellipsométriques mesurés sont présentés en Figure 3.6. Pour l'ajustement des courbes expérimentales [Fig. 3.6a] nous avons choisi un modèle multicouche Al_2O_3/Al . L'ajustement montre que le film est constitué de 380 nm d'Al recouvert d'une fine couche d'alumine de 2,80 nm. Ces résultats sont en accord avec la mesure effectuée par profilométrie (370 nm d'Al). L'épaisseur d'alumine de 2-3 nm correspond aux données de la littérature [5]. Les constantes diélectriques extraites de l'ajustement sont celles de l'Al massif [106]. La résonance à 1,47 eV correspond aux électrons liés, et apparaît pour les films continus et cristallins [107].

Des analyses MET couplées à des analyses EDX (pour le terme anglais *Energy Dispersive X-Ray*) ont également été réalisées sur des films d'Al de différentes épaisseurs (t_{eq}^{Al} de 1,5 à 5 nm) déposés sur grille MET de SiO_2 ou de carbone. Par exemple, l'image obtenue par MET et

l'analyse EDX associée d'un film d'Al ($t_{eq}^{Al} = 5$ nm) sont respectivement présentées en Figure 3.7a et 3.7b.

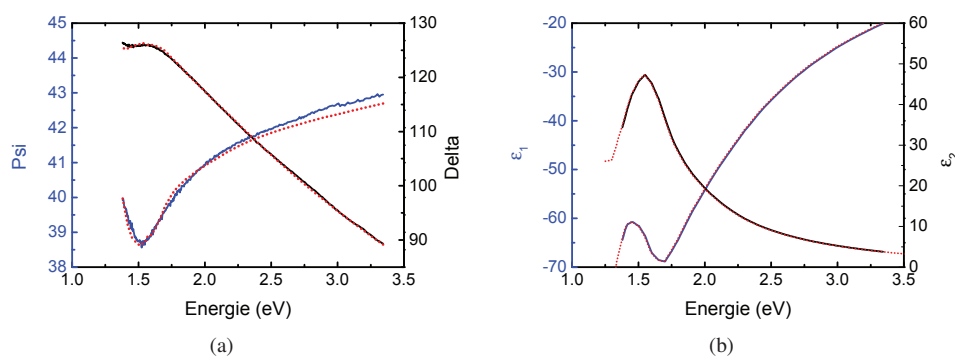


FIGURE 3.6: (a) Spectres ellipsométriques mesurés (lignes continues) et calculés (lignes pointillées) sur le film de calibration, $t_{eq}^{Al}=380$ nm, déposé par PLD et (b) les constantes optiques associées en utilisant pour l'ajustement les constantes optiques d'Al de Palik (pointillées) [106]. L'erreur sur l'ajustement *Mean Square Error* est de 3,581.

Pour les différentes épaisseurs analysées, aucune particule d'Al n'a pu être identifiée par MET, alors que les analyses EDX ont confirmées la présence d'Al réparti de façon homogène sur la surface. Les clichés de diffraction réalisés au MET indiquent que nos films sont amorphes pour $t_{eq}^{Al} \leq 5$ nm. En revanche, des mesures par DRX aux petits angles ont montré qu'à partir de ~ 35 nm l'Al est polycristallin dans la phase cubique.

L'Al peut être déposé efficacement par PLD, mais de manière surprenante, pour des épaisseurs d'Al très faibles il n'y a pas de NPM contrairement aux dépôts usuels de métaux par PLD [61][98][108]. Une étude approfondie sur les modes de croissance de l'Al par PLD a donc été réalisée en vue de la synthèse de multicouche $SiO_2/Al/Y_2O_3 :Eu/Al$.

3.4.2 Modes de croissance de l'Al identifiés par AFM et XRR

La Figure 3.8 présente les courbes XRR en fonction de t_{eq}^{Al} et de la nature du substrat. Une première analyse globale des courbes montre une plus grande amplitude d'oscillation lorsque Al est déposé sur Y_2O_3 , ce qui laisse supposer un arrangement différent de l'aluminium.

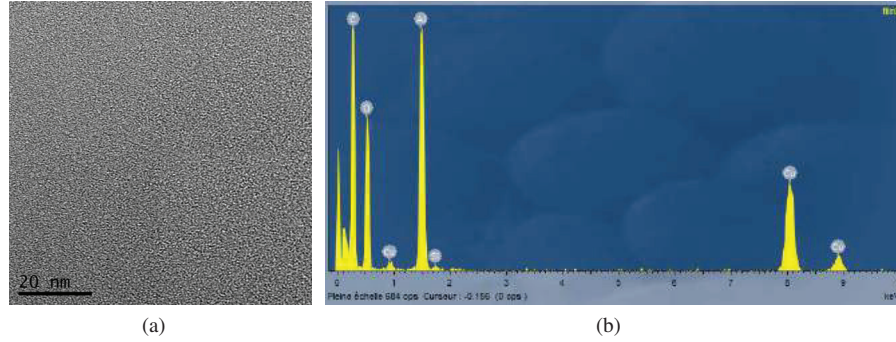


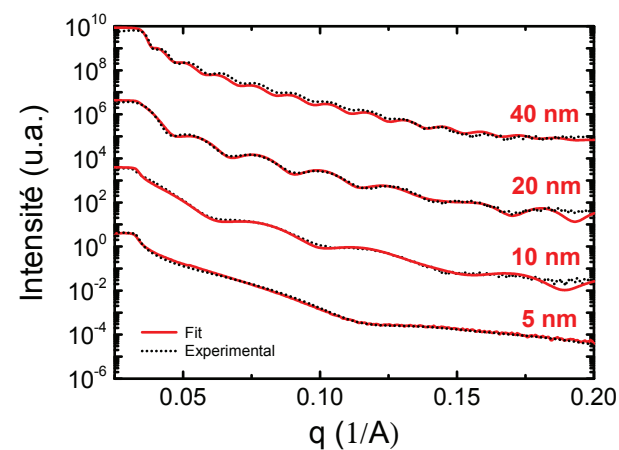
FIGURE 3.7: (a) Image MET et (b) analyse dispersive en énergie associée, d'un film de 5 nm d'Al déposé par PLD sur une grille de carbone.

Pour obtenir plus d'informations, l'ajustement des courbes expérimentales est nécessaire. Pour cela nous avons modélisé des systèmes multicouches $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$. L'approche adoptée dans la modélisation est de faire varier uniquement les propriétés de Al et d' Al_2O_3 natif, en fixant les autres paramètres grâce à une première modélisation des substrats seuls. La représentation schématique des modèles multicouches considérés est présentée Figure 3.9. Les variables de l'ajustement apparaissent en rouge. Les résultats obtenus sont listés dans la Table 3.3.

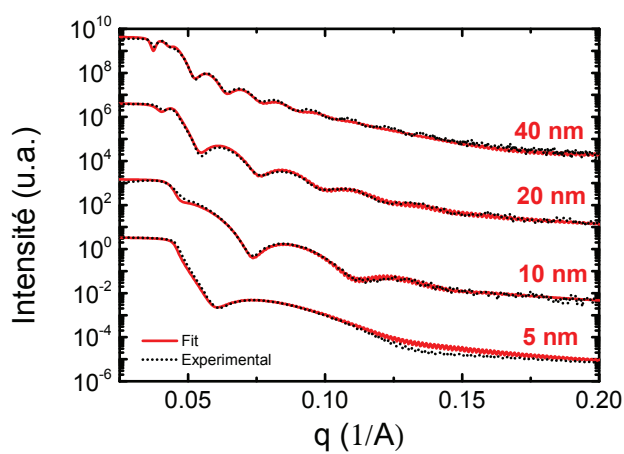
sur SiO_2							
Al_2O_3			Al			SiO_2 (nm)	
$t_{\text{eq}}^{\text{Al}}$ (nm)	$t_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{XRR}}$ (nm)	$\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{XRR}}$ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	$R_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{XRR}}$ (nm)	$t_{\text{Al}}^{\text{XRR}}$ (nm)	$\rho_{\text{Al}}^{\text{XRR}}$ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	$R_{\text{Al}}^{\text{XRR}}$ (nm)	$R_{\text{Al-SiO}_2}^{\text{XRR}}$ (nm)
5	1,49	1,98	0,69	4,46	2,83	0,69	0,26
10	1,84	1,98	0,60	11,89	2,70	0,40	0,62
20	1,91	1,98	0,41	21,56	2,73	0,40	0,84
40	2,14	1,98	0,59	39,76	2,70	0,59	0,30

sur Y_2O_3							
Al_2O_3			Al			SiO_2 (nm)	
$t_{\text{eq}}^{\text{Al}}$ (nm)	$t_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{XRR}}$ (nm)	$\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{XRR}}$ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	$R_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{XRR}}$ (nm)	$t_{\text{Al}}^{\text{XRR}}$ (nm)	$\rho_{\text{Al}}^{\text{XRR}}$ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	$R_{\text{Al}}^{\text{XRR}}$ (nm)	$R_{\text{Al-SiO}_2}^{\text{XRR}}$ (nm)
5	2,32	2,29	1,85	5,04	2,83	1,87	1,20
10	1,71	2,14	1,71	13,25	2,59	1,32	1,50
20	2,30	2,02	2,12	21,71	2,70	2,86	1,23
40	2,43	2,23	2,80	39,60	2,70	3,61	1,00

TABLE 3.3: Résultats des ajustements XRR pour un film d'aluminium déposé simultanément sur SiO_2 et sur Y_2O_3 par PLD.



(a)



(b)

FIGURE 3.8: Courbes XRR de films d'Al déposés par PLD simultanément sur (a) SiO_2 et (b) Y_2O_3 pour différentes valeurs de $t_{\text{eq}}^{\text{Al}}$. Le vecteur de diffusion q est défini par $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$. La ligne rouge continue est le résultat de l'ajustement suivant les paramètres décrits Table 3.3.

Les données extraites de l'ajustement indiquent que tous les films d'Al sont recouverts par une couche d'oxyde natif (Al_2O_3). Les épaisseurs d'alumine restent faibles en oscillant de 1,49 à 2,43 nm. L'épaisseur totale $t_{\text{eq}}^{\text{Al}} + t_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{XRR}}$ est équivalente aux épaisseurs nominales déterminées par profilométrie. Ceci confirme une bonne reproductibilité du dépôt d'Al par PLD.

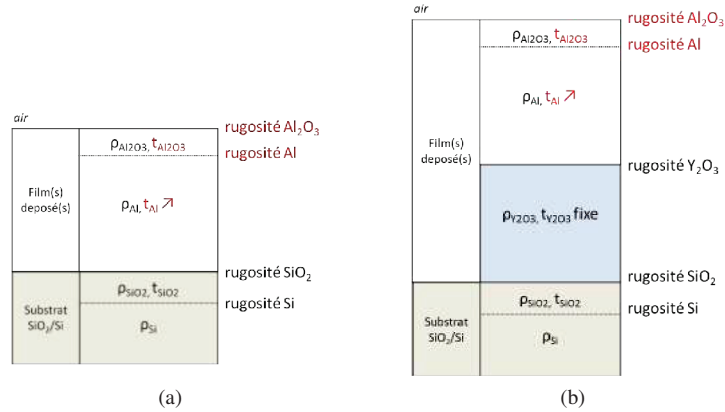


FIGURE 3.9: Représentation schématique des paramètres d'ajustement utilisés pour la modélisation des mesures XRR lorsque Al est déposé (a) sur SiO_2 et (b) sur Y_2O_3 .

Les épaisseurs déterminées sur les deux substrats sont similaires. La densité d'Al est de $2,72 \pm 0,08 \text{ g.cm}^{-3}$ (massif = $2,70 \text{ g.cm}^{-3}$) et ne dépend pas du substrat utilisé. La moyenne des valeurs de densité de l'Al nous indique que notre film d'Al synthétisé par PLD sous vide est dense et pur. La densité d' Al_2O_3 extraite de l'ajustement est de $2,08 \pm 0,13 \text{ g.cm}^{-3}$ ce qui est inférieure à la valeur du matériau massif ($\rho = 3,95 \text{ g.cm}^{-3}$). Il reste difficile d'expliquer physiquement cette différence mais celle ci vient probablement du fait que la couche native d'oxyde est poreuse et/ou non stœchiométrique. Cette différence a déjà été identifiée dans des travaux antérieurs portant sur la croissance de multicouches de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Ni}/\text{Co}$ déposées par évaporation par faisceau d'électron [109]. Enfin on remarque que les valeurs de rugosité $R_{\text{Al}}^{\text{XRR}}$ sur Y_2O_3 sont toutes supérieures à celles sur SiO_2 . Ce dernier point indique clairement une dépendance du mode de croissance suivant la nature du substrat. Afin de confirmer ces résultats, des mesures directes par microscopie (AFM) ont été effectuées.

Les mesures AFM ont été réalisées à différents stades de la croissance [Fig. 3.10]. Il est important de noter que les substrats vierges (Si/SiO_2 ou $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$) présentent des rugosités équivalentes. Ainsi, il n'y a pas de texturation de surface particulière pour l'un des substrats.

Les analyses AFM effectuées sur les films d'Al ($t_{\text{eq}}^{\text{Al}} = 5, 10, 20, 40 \text{ nm}$) déposés simultanément sur SiO_2 et Y_2O_3 révèlent un caractère totalement différent. Sur SiO_2 l'ablation d'Al permet d'obtenir des films continus indépendamment de l'épaisseur déposée. Aucune structure n'est identifiée. Cela indique un mouillage parfait d'Al sur SiO_2 avec un recouvrement de la surface dès les premières couches atomiques déposées. Par la suite, la croissance se fait par adsorption des atomes d'Al arrivant à la surface. Les rugosités moyennes d'Al sur SiO_2 mesurées vont de $0,09 \text{ nm}$ à $0,28 \text{ nm}$. Elles sont comparables à la rugosité du substrat.

Sur Y_2O_3 le comportement est tout autre. Le dépôt par PLD d'Al conduit à la formation d'un film macroporeux. Cela suggère que l'Al a tendance à démouiller sur Y_2O_3 en formant des îlots dans les premiers stades de croissance. Ensuite, comme l'épaisseur du film augmente le film coalesce mais la rugosité et l'aspect de surface apparaît similaire.

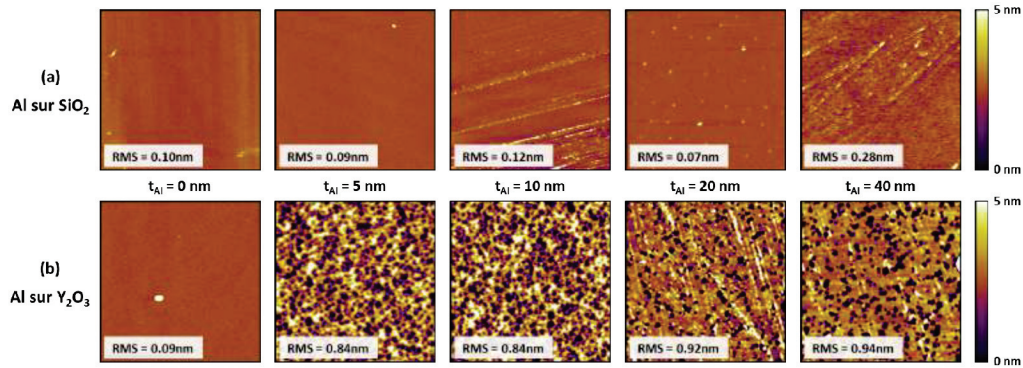


FIGURE 3.10: Images AFM ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) d'un film d'Al déposé par PLD simultanément (a) sur SiO_2 et (b) sur Y_2O_3 pour différentes valeurs de t_{eq}^{Al} . Les rugosités (RMS) indiquées sur les images sont moyennées sur plusieurs mesures AFM.

La rugosité n'augmente que très légèrement avec l'épaisseur (de 0,84 à 0,94 nm). Ces analyses microscopiques montrent que l'introduction d'une sous couche de Y_2O_3 influence le mode de croissance de l'Al et induit une nanostructuration différente des couches d'Al en comparaison avec des dépôts sur SiO_2/Si (rugosité des couches d'Al 10 fois supérieures sur Y_2O_3).

Sur Y_2O_3 , les images AFM faites sur $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ [Fig. 3.11 a] mettent en avant les différences de structures pour deux stades clés de la croissance soit $t_{eq}^{Al} = 5$ et 20 nm . Pour l'épaisseur la plus faible, $t_{eq}^{Al} = 5 \text{ nm}$, le film peut être décrit comme désordonné et discontinu. Il est formé par des trous polymorphes. Les mesures du facteur de remplissage corrélées à la hauteur des trous nous indiquent que les trous sont vides de matière. La taille apparente des pores est d'environ $200 \pm 25 \text{ nm}$. Pour des épaisseurs plus importantes d'Al, les trous ont tendance à se remplir de matière et tendent vers une forme circulaire. Pour $t_{eq}^{Al} = 20 \text{ nm}$, le diamètre typique des pores est de $82 \pm 17 \text{ nm}$ [Fig. 3.11 b].

Afin de comprendre plus précisément le mode particulier de croissance de l'Al sur Y_2O_3 la hauteur moyenne des trous (h) est tracée en fonction de t_{eq}^{Al} [Fig. 3.12]. A partir de 20 nm , h reste stable. Le calcul de l'aspect de surface (FMWH/h) permet d'évaluer la capacité des atomes d'Al incidents à boucher les pores. A partir des images AFM et de leur profil de surface on évalue la variation du facteur d'aspect de 60 à 15, quand t_{eq}^{Al} passe de 5 à 40 nm . A partir de ces données, on comprend que pour $t_{eq}^{Al} < 20 \text{ nm}$ l'aluminium ablaté se dépose au fond des trous pour former une couche d'Al. Au delà de 20 nm , l'Al se dépose de manière identique sur la partie inférieure et supérieure du film. Les diamètres des pores et h restent alors sensiblement les mêmes entre 20 et 40 nm d'Al déposé.

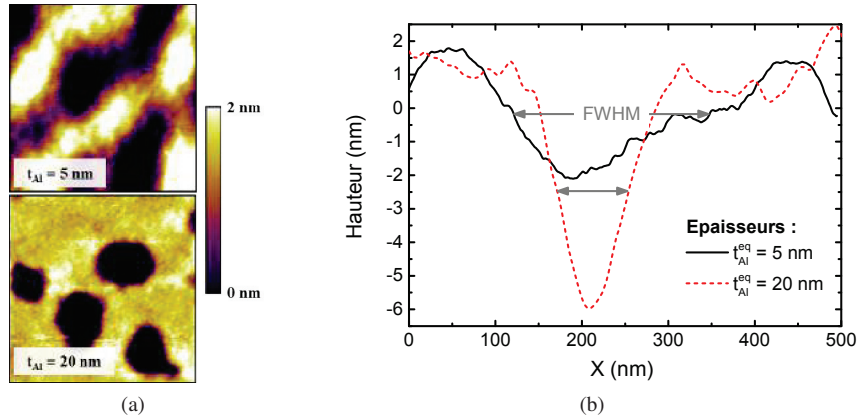


FIGURE 3.11: (a) Images AFM (500x500nm) de films d'Al déposés par PLD sur Y_2O_3 pour t_{eq}^{Al} de 5 et 20 nm et (b) les profils de surfaces correspondants.

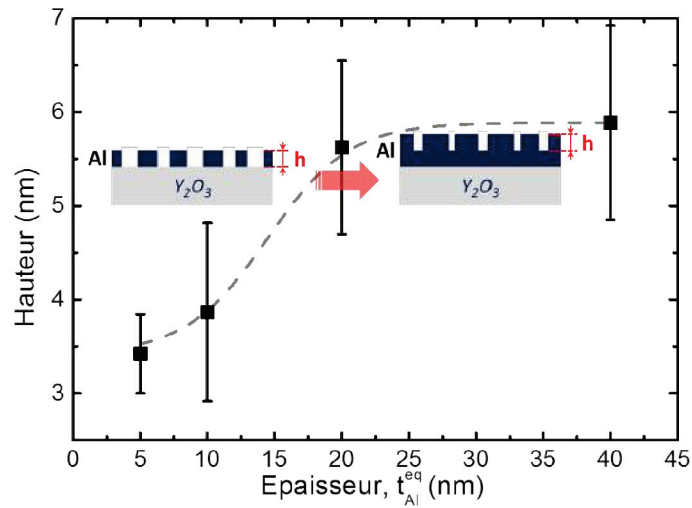


FIGURE 3.12: Hauteur de la structure d'Al en fonction de t_{eq}^{Al} avec une représentation schématique du processus de croissance d'Al sur Y_2O_3

3.4.3 Influence des propriétés de mouillage de SiO_2 et de Y_2O_3

3.4.3.1 Coefficient d'étalement S

La différence de croissance peut être expliquée en considérant le coefficient d'étalement S , tel que

$$S = \gamma_s - (\gamma_i + \gamma_{Al}) \quad (3.1)$$

où γ_i désigne l'énergie de surface à l'interface entre le métal et le substrat, γ_s est l'énergie de surface du substrat et γ_{Al} l'énergie de surface de l'aluminium [110][111]. Si $S > 0$, l'aluminium diffuse sur le substrat. Il y aura alors mouillage complet de la surface. Si $S < 0$ le métal ne mouillera que partiellement le substrat. Dans notre cas, il a été difficile de mesurer expérimentalement les tensions de surface des matériaux utilisés. En basant notre raisonnement sur les données de la littérature, il est cependant possible d'évaluer la capacité d'étalement de l'aluminium sur SiO_2 et Y_2O_3 . Les énergies de surface mesurées divergent selon la méthode de mesure et le type de croissance. Nous allons donc prendre en compte les valeurs extrêmes référencées avec $\gamma_{\text{SiO}_2} \approx 207$ à 605 mJ/m^2 [110], $\gamma_{\text{Y}_2\text{O}_3} \leq 83 \text{ mJ/m}^2$ [112] et $\gamma_{Al} \approx 40$ à 70 mJ/m^2 [113]. Les énergies d'interface ne sont pas connues, il est toutefois correct d'évaluer S en calculant uniquement $(\gamma_s - \gamma_{Al})$. Pour un dépôt sur SiO_2 , on trouve une valeur qui oscille entre 137 et 565 mJ/m^2 alors que sur Y_2O_3 $(\gamma_s - \gamma_{Al})$ est $< 43 \text{ mJ/m}^2$. Ainsi en supposant que γ_i soit positif, S est très probablement négatif sur Y_2O_3 ce qui explique un demouillage partiel de l'aluminium. Sur l'oxyde de silicium au contraire S est plus favorablement supérieur à 0 ce qui indique un mouillage parfait de l'aluminium déposé.

3.4.3.2 Mesures expérimentales des angles de contact sur nos substrats

Afin de caractériser les propriétés de mouillage des substrats utilisés pour le dépôt d'Al, nous avons fait des mesures d'angles de contact en partenariat avec le laboratoire GREMI d'Orléans. La mesure d'angle de contact permet de rendre compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. Pour cela, la mesure de la tangente du profil de la goutte déposée sur le substrat avec la surface du substrat est mesurée. On parle de mouillage total quand le liquide s'étale totalement et de mouillage partiel quand le liquide forme une goutte sur le solide. La forme de la goutte est régie par trois paramètres reliés par l'équation de Young [114] :

$$\gamma_{lv} \times \cos \theta_Y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (3.2)$$

où γ_{lv} , γ_{sv} et γ_{sl} sont respectivement les tensions de surface d'interface liquide-vapeur, solide-vapeur et solide-liquide. θ_Y désigne l'angle de contact d'Young. L'équation 3.2 suggère que la mesure de l'angle de contact est le point de départ pour la détermination des tensions de surface. En utilisant différents liquides de référence (minimum 3) il est possible de déterminer l'énergie de surface d'un matériau. La Figure 3.13 montre que les angles de contact formés par une goutte d'eau sur SiO_2 et Y_2O_3 sont de 32° et 82° respectivement. Ces valeurs sont moyennées sur une centaine de mesures.

Les résultats présentés dans le tableau 3.4 montre que le mouillage de l'eau est moins favorable sur Y_2O_3 . La goutte d'eau tend à minimiser sa surface en contact avec le substrat. La surface d' Y_2O_3 est donc plus hydrophobe que SiO_2 . θ_Y ne varie pas avec l'épaisseur d' Y_2O_3 . Cette mesure corrobore nos conclusions précédentes concernant la croissance d'Al sur Y_2O_3 ou SiO_2 .

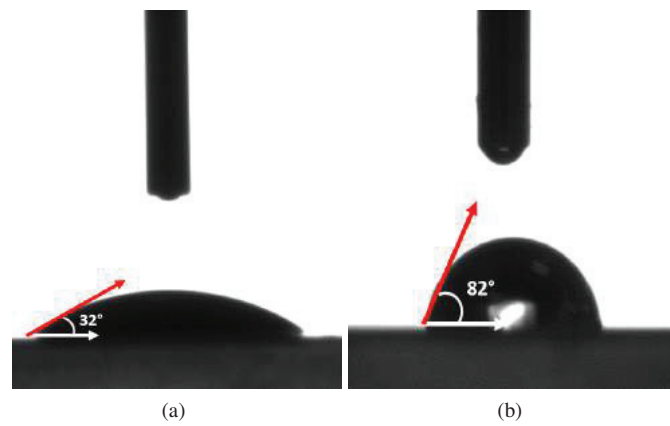


FIGURE 3.13: Angles de contact mesurés avec une goutte d'eau déposée sur (a) SiO_2 et (b) sur Y_2O_3 .

Épaisseurs (nm)	Angle de contact (°)
10	81
10	86
10	85
50	83
225	79

TABLE 3.4: Récapitulatif des mesures d'angles de contact de l'eau déposé sur Y_2O_3 .

3.4.4 Propriétés optiques et plasmoniques de l'Al déposé par PLD

3.4.4.1 Transmittance des films continus d'Al sur SiO₂ en fonction de l'épaisseur

La Figure 3.14 présente les spectres de transmittance de films d'Al pour différentes épaisseurs déposées ($t_{eq}^{Al} < 50$ nm). Les spectres ne présentent pas de résonance plasmon. L'allure des courbes correspond aux études théoriques et expérimentales existantes sur la croissance de films d'Al continus [115].

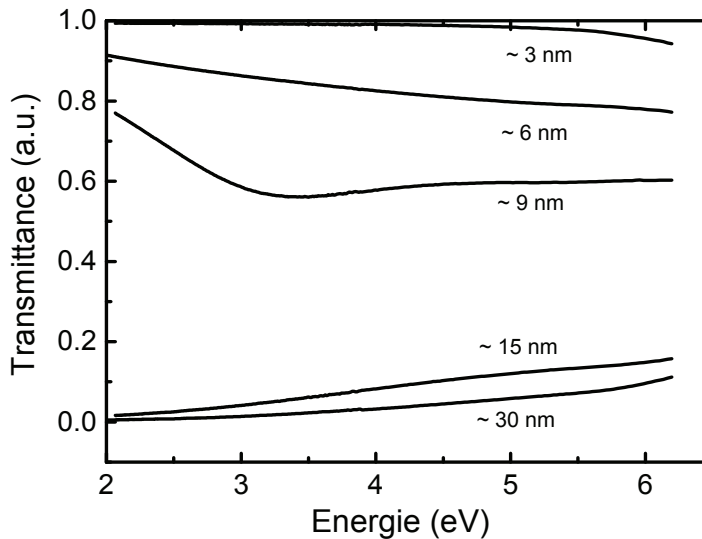


FIGURE 3.14: Évolution de la transmittance d'un film d'Al déposé sous vide en fonction du nombre de tirs.

3.4.4.2 Propriétés plasmoniques de surface des films percolés d'Al dans l'UV

La Figure 3.15 montre les absorbances de films d'Al pour $t_{eq}^{Al} = 5$ nm déposés sur SiO₂ et sur Y₂O₃. Dans le cas du dépôt d'aluminium sur Y₂O₃, le dépôt est discontinu [3.10]. On voit alors l'apparition d'une résonance plasmon large typique des films discontinus. Dobierzewska-Mozrzyms et al. [116] ont publié la mesure expérimentale et le calcul de la partie imaginaire de l'indice de réfraction d'Al pour différentes fractions volumiques de remplissage. Pour une résonance autour de 300 nm, la fraction volumique de remplissage correspondante mesurée est de ~ 30 %. Dans le cas du dépôt continu, on retrouve une absorbance sans pic. Ce type de film métallique est connu pour présenter un plasmon de surface délocalisé sur de longues distances [117].

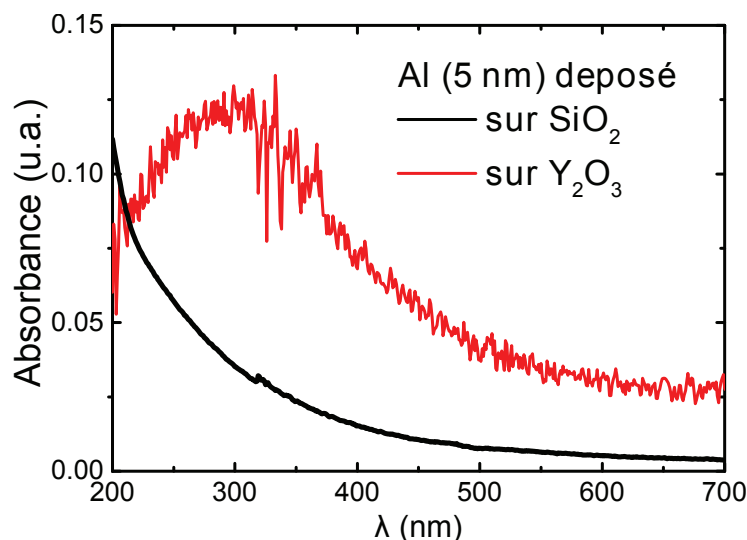


FIGURE 3.15: Absorbances mesurées pour un film d'Al d'épaisseur équivalente 5 nm déposé sur un substrat de SiO₂ et sur Y₂O₃ par PLD.

3.4.5 Conclusion

Des films ultra-fins ou percolés ont été obtenus par PLD sur SiO₂ et sur Y₂O₃ respectivement. Les analyses couplées de AFM et XRR ont permis de mettre en évidence les modes de croissance de l'Al qui sont directement liés aux propriétés de mouillage de la couche sous-jacente. Pour les films parfaitement continus, l'épaisseur d'Al augmente linéairement avec le nombre de tirs et la rugosité demeure faible (de 0,09 nm à 0,28 nm). Les films percolés obtenus sur Y₂O₃ sont constitués de pores avec un diamètre moyen qui varie de 200 à 82 nm pour une épaisseur déposée allant de 5 à 40 nm. À partir de 20 nm, un remplissage progressif des pores est observé.

D'autre part, nous avons mis en évidence que nos films d'Al discontinus présentent un plasmon de surface localisé dans l'UV. Une large bande d'absorption apparaît autour de 300 nm. Ces travaux ont été publiés dans un article intitulé : "Growth process of nanosized aluminum thin films by pulsed laser deposition for fluorescence enhancement." Abdellaoui N., *et al.*, *Nanotechnology* **26**, 115604 (2015).

Toutefois, la variété (forme, structure) des structures d'Al synthétisées sont actuellement limitées. Quelques tests ont été effectués sur l'influence de la pression dans l'enceinte, conformément à notre étude précédente sur l'Ag, mais le film d'Al était alors constitué principalement de gouttes. L'une des perspectives d'amélioration de la synthèse de l'aluminium par PLD serait d'effectuer un traitement plasma de nos substrats afin de modifier de manière plus drastique leurs propriétés de mouillage. L'idée serait d'obtenir des résonances plasmon dans l'UV plus fines et plus intenses en modifiant le mode de croissance de l'Al. Dans ce but, une collaboration avec Eva Kovacevic et Johannes Berndt du GREMI d'Orléans a été initiée au cours de la thèse. Des premiers tests prometteurs de traitement plasma ont permis de modifier l'angle de contact de 31° à

80° sur suprasil. La valeur après traitement est équivalente à celle mesurée sur Y_2O_3 . L'idée est maintenant de voir dans quelle mesure il est possible de modifier les propriétés de la couche de Y_2O_3 , c'est-à-dire la rendre plus hydrophobe ou plutôt "aluminophobe".

3.5 Suivi in-situ des croissances d'Ag et d'Al par conductivité électrique

Nous avons vu dans la partie précédente que les croissances d'Al et d'Ag étaient différentes pour un dépôt sur suprasil. Afin d'affiner notre compréhension, un suivi in-situ de la croissance de ces deux métaux a été réalisé grâce à des mesures électriques. Les mesures consistent à mesurer la résistance R du film en fonction du temps de dépôt (voir Chap. 2). Pour cette étude, un laser Nd :YAG ($\lambda = 266$ nm, $\tau = 4$ ns) a été utilisé pour l'ablation de l'aluminium sous vide ($P = 5E-7$ mbar à $8,0E-7$ mbar). La fréquence d'ablation est ajustée à 1 Hz afin de pouvoir suivre l'évolution de la résistance électrique. La fluence est ~ 1 J/cm². Ces analyses ont été réalisées lors d'un séjour à l'Institut de Physique de Prague.

Nous avons donc mesuré l'évolution de la résistance R pour des films d'Ag et d'Al pendant le dépôt [Fig.3.16 et 3.17]. On représente la variation de R en fonction du rapport *temps/temps de dépôt*, avec le *temps* (s) la variable selon laquelle on suit la résistance électrique du film normalisée par le *temps de dépôt* (s), qui correspond au temps auquel on arrête le dépôt. La fin du dépôt apparaît alors pour *temps/temps de dépôt* égale à 1. Lorsque la résistance est de 1 GOhms (limite de détection de l'appareil), le dépôt est non conducteur car organisé sous forme de particules disjointes. A l'approche de la percolation, la résistance diminue jusqu'à une valeur minimale stable $R \sim 100$ Ohms (valeur limite de résolution pour notre gamme de mesure). Cela signifie que le film est continu et conducteur.

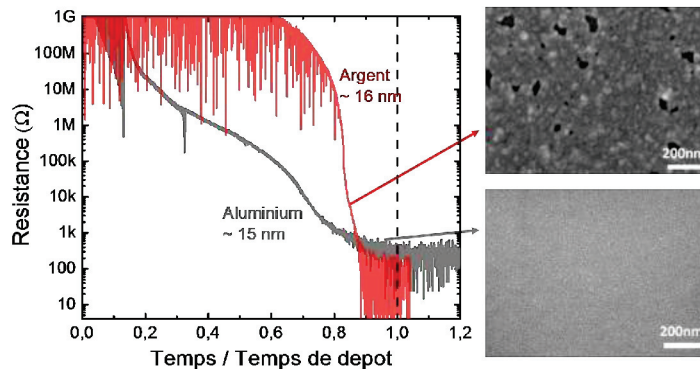


FIGURE 3.16: Mesure in-situ de la résistance d'un dépôt synthétisé par PLD ($P \sim 6.10^{-7}$ mbar, fréquence = 1 Hz) d'Ag et d'Al sur SiO_2 pour 500s de dépôt avec les images MEB (Gx100000) correspondant au film d'Ag et d'Al.

La Figure 3.16 présente le suivi de la résistance sur tout le cycle de croissance de l'Ag ou de l'Al (c'est-à-dire jusqu'à avoir une valeur de résistance minimum stable). L'analyse de ces

courbes montrent une diminution plus rapide de R dans le cas de l'aluminium, ce qui est en accord avec nos observations précédentes, c'est-à-dire que l'Al mouille parfaitement la surface de SiO_2 dès les premiers nanomètres déposés. A la fin du dépôt, les deux films présentent la même épaisseur avec une structure différente. L'analyse microscopique du film d'Ag montre une structure granulaire en surface caractéristique d'un dépôt métallique par PLD [Fig. 3.16]. Dans le cas de l'aluminium, la surface est bien plus lisse [Fig. 3.16]. Cette différence est confirmée par des mesures AFM qui donnent des rugosités égales à 1 nm et 0,1 nm pour un dépôt de ~ 15 nm d'Ag et d'Al respectivement.

Afin de suivre plus précisément l'organisation des particules métalliques sur le suprasil, le dépôt est arrêté lorsque l'on atteint une résistance du film de 100 MOhms. Cela permet de suivre la croissance des premiers nanomètres déposés. Le temps d'arrêt de l'ablation est indiqué en pointillés sur la Figure 3.17 (*temps/temps de dépôt* = 1).

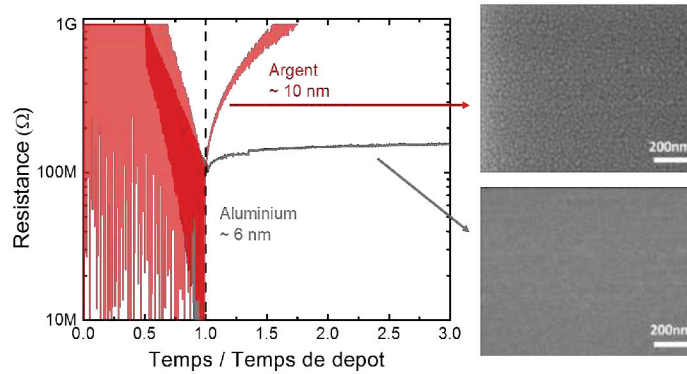


FIGURE 3.17: Mesure in-situ de la résistance d'un dépôt synthétisé par PLD ($P \sim 6.10^{-7}$ mbar, fréquence = 1 Hz) d'Ag et d'Al sur SiO_2 pour 320s et 190s de dépôt respectivement avec les images MEB (Gx100000) correspondant au film d'Ag et d'Al.

La courbe rouge présente l'évolution de la résistance du film d'Ag pour 320 s de dépôt, soit $t_{eq}^{Ag} = 6$ nm. Lorsque l'ablation est stoppée, la résistance augmente instantanément pour retrouver une valeur limite maximale de 1GOhms. Le film d'Ag est donc non conducteur et donc potentiellement discontinu. Ceci est confirmé par l'analyse MEB qui montre une organisation sous forme de nanoparticules polymorphes de diamètres moyens $26 \text{ nm} \pm 6 \text{ nm}$ [Fig. 3.17]. Dans le cas de l'aluminium, l'évolution de R en fonction du temps de dépôt est différente. Dans les secondes qui suivent l'arrêt de l'ablation à 100 MOhms la résistance mesurée in-situ augmente légèrement. Cette augmentation est probablement due à la formation de l'oxyde natif. Ensuite, R reste stable, la courbe courant-tension est linéaire, le film d'Al est conducteur. À priori le film est donc continu pour $t_{eq}^{Al} = 6$ nm. Ceci est confirmé par l'analyse MEB [Fig. 3.17] qui montre une surface parfaitement plane (comme attendu).

Ces mesures montrent qu'il est possible de suivre in-situ la croissance de films métalliques déposés par PLD. Malheureusement, nous n'avons pas pu aller plus loin dans cette étude en raison de problèmes techniques. Il aurait été intéressant de suivre l'évolution de la résistance lorsque l'aluminium est déposé sur Y_2O_3 .

3.6 Croissance d'Al : comparaison entre la PLD et la technique de pulvérisation cathodique

Nous avons démontré dans ce chapitre que l'aluminium déposé par PLD croit de façon différente sur Y_2O_3 et sur SiO_2 , en raison du caractère plus ou moins hydrophobe (ou "aluminophile") de la surface vis à vis de l'aluminium. Afin de vérifier si ces mécanismes de croissance dépendent de la technique d'élaboration utilisée, nous avons choisi de refaire une partie de cette étude en utilisant une autre technique de dépôt, la pulvérisation cathodique.

Cette partie présente donc des travaux réalisés lors d'un séjour au laboratoire de l'Institut de Physique de Prague, où j'ai pu élaborer des films d'Al par pulvérisation et suivre la croissance in-situ grâce à des mesures de conductivité électrique et des mesures par ellipsométrie. Nous avons déposé des films d'Al de différentes épaisseurs à la fois sur suprasil et sur des couches de Y_2O_3 ($t_{eq} \sim 50$ nm, $RMS \sim 0,1$ nm) initialement déposées par PLD à Lyon.

La première étape a consisté à fabriquer les électrodes d'Al sur les deux types de substrat. Celle-ci ont été élaborées par pulvérisation, ce qui nous a permis de déterminer le taux de dépôt ($= 0,40 \pm 0,06$ nm/s) en mesurant l'épaisseur des électrodes par profilométrie et ellipsométrie.

Comme cette technique permet de faire croître les films sur de larges surfaces, nous avons déposé l'Al simultanément sur Y_2O_3 et sur suprasil. En revanche, le suivi in-situ de la croissance de la couche d'Al par ellipsométrie ou conductivité électrique n'a pu être réalisée que sur un échantillon à la fois.

3.6.1 Résultats

Les épaisseurs et les rugosités extraites de l'ajustement par ellipsométrie sont présentées dans la Table 3.5.

Déposé sur	Temps de dépôt (s)	t_{calc}^{Al} (nm)	RMS_{calc} (nm)	MSE
SiO_2	10	5,1	0,5	7,6
Y_2O_3	10	4,7	2,2	3,3
SiO_2	30	15,5	1,9	2,6
Y_2O_3	30	14,9	2,3	4,6

TABLE 3.5: Rugosités et épaisseurs calculées à partir de l'ajustement des données enregistré par ellipsométrie de films d'Al déposés sur SiO_2 et Y_2O_3 par pulvérisation pour 10 et 30 s de dépôt.

L'ajustement est fait par le modèle de Drude-Lorentz. Les valeurs MSE pour *Mean Square Error* permettent d'évaluer l'erreur de l'ajustement. On constate que les épaisseurs sont proches de celles attendues par calibration et qu'elles sont équivalentes pour les deux substrats. En revanche, les rugosités de Al sur Y_2O_3 sont supérieures à celles sur SiO_2 , en particulier pour la plus faible épaisseur. Cette tendance avait également été observée pour les films déposés par PLD. On se propose d'utiliser les épaisseurs calculées par ellipsométrie et par calibration pour tracer la courbe $Rt^2 = f(t)$, avec R la valeur de résistance mesurée lors de la croissance.

Cette représentation permet d'obtenir le seuil de percolation du film [118]. Théoriquement le seuil de percolation correspond au minimum sur l'axe des ordonnées de la courbe. Les résultats sont

présentés sur la Figure 3.18 pour Al déposé sur Y_2O_3 (noir) et sur SiO_2 (rouge) en considérant les épaisseurs déterminées soit par profilométrie (lignes continues), soit par ellipsométrie (lignes pointillées).

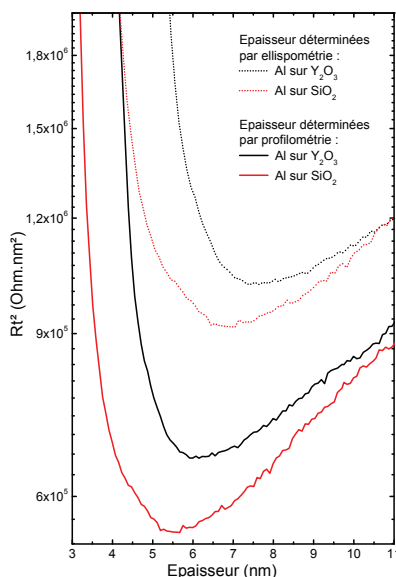


FIGURE 3.18: Courbe Rt^2 en fonction de l'épaisseur t pour Al pulvérisé sur un substrat de SiO_2 et Y_2O_3 pour un temps de dépôt de 30s. Les épaisseurs ont été calculées à partir du taux de dépôt ($t_{eq}^{Al} = 12$ nm) ou déterminées à partir des mesures ellipsométriques ($t_{calc}^{Al} = 15,5$ et $14,9$ pour un dépôt sur SiO_2 et Y_2O_3 respectivement).

On estime un seuil de percolation à 5,4-6,5 nm pour le dépôt sur suprasil et 6-7,5 pour les dépôts sur Y_2O_3 . La mesure absolue n'est pas évidente, c'est l'évolution en relatif entre nos deux méthodes de mesure d'épaisseur qui est pertinente. Et, dans les deux cas de figure, on a une percolation qui se fait pour des épaisseurs plus faibles sur suprasil que sur Y_2O_3 . Cela été également le cas pour les dépôts par PLD.

Les images AFM obtenues pour des films d'Al ($t_{eq} = 4$ et 12 nm) déposés simultanément sur SiO_2 et Y_2O_3 sont présentés Figure 3.19. Pour comparaison, nous avons également rajouté les images obtenues pour des films d'Al ($t_{eq}^{Al} = 5$ nm) déposés par PLD. Pour $t_{eq} = 4$ nm, on observe une morphologie différente sur SiO_2 et Y_2O_3 . Sur SiO_2 , on obtient un film homogène, continu et de faible rugosité (RMS $\sim 0,8$ nm).

Contrairement au film déposé par PLD, on voit clairement que le film est constitué de petites particules. Sur Y_2O_3 , on obtient un film beaucoup plus inhomogène et avec une rugosité plus importante (RMS $\sim 2,7$ nm). Si l'on compare avec le film obtenu par PLD, celui-ci présente une morphologie plus aléatoire. Lorsque l'on augmente l'épaisseur ($t_{eq}^{Al} = 12$ nm), on obtient des films identiques sur les deux substrats avec des rugosités équivalentes (1,5 à 1,6 nm). Cependant ces morphologies restent différentes de celle observées par PLD pour des épaisseurs équivalentes [voir Fig.3.10].

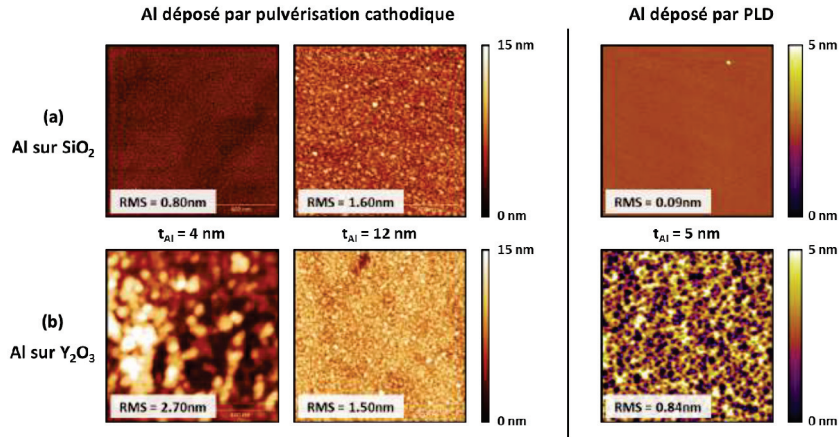


FIGURE 3.19: Images AFM d'un film d'Al d'épaisseur équivalente $t_{\text{eq}}^{\text{Al}} = 4$ et 12 nm déposé sur un substrat (a) de SiO_2 et (b) sur Y_2O_3 . Les images AFM des dépôts d'Al par PLD sur SiO_2 et sur Y_2O_3 pour une épaisseur $t_{\text{eq}}^{\text{Al}} = 5$ nm sont reportées pour comparatif.

3.6.2 Discussion

Différentes structures d'Al ont pu être synthétisées par pulvérisation cathodique sur deux substrats distincts présentant des propriétés thermodynamiques différentes vis-à-vis de l'aluminium. Le suivi in-situ de la conductivité électrique a permis de montrer que la percolation apparaît pour des épaisseurs plus faibles lorsque Al est déposé sur SiO_2 . Ces résultats ont été confirmés par AFM. Lorsque le film a une épaisseur ≤ 5 nm, la croissance d'Al sur Y_2O_3 forme des nanoparticules désorganisées sur toute la surface. Leur taille est variable, de l'ordre de la vingtaine de nm. Sur SiO_2 , les particules s'organisent de manière homogène sur la surface. Le dépôt est continu conformément à l'étude précédente portant sur les processus de croissance d'Al par pulvérisation menée par Novontny et al. [89]. Lorsque le film a une épaisseur ≥ 12 nm, la nature du substrat n'a plus d'influence sur l'organisation du dépôt. Dans les deux cas on obtient un film continu et granuleux. L'influence de Y_2O_3 , n'a donc été observée que pour des films avec $t_{\text{eq}}^{\text{Al}} < 5$ nm, contrairement à notre étude précédente sur la croissance d'Al par PLD qui a montré que la structure était conservée jusqu'à 40 nm. D'autre part, si l'on compare les rugosités mesurées pour des films déposés sur SiO_2 , on obtient des films plus rugueux par pulvérisation ($R_{\text{pul}}^{\text{Al}} = 1,6$ nm) que par PLD ($R_{\text{PLD}}^{\text{Al}} = 0,12$ nm). Ces différences de comportement s'expliquent en grande partie par les différences d'énergie cinétique des espèces lorsqu'elles arrivent sur le substrat et par la différence du taux de dépôt (nm/s) généré par les deux techniques. Par PLD, l'énergie des particules arrivant à la surface est de l'ordre de la centaine d'eV sous vide [61] alors que par pulvérisation elle est de l'ordre de la dizaine d'eV [119][120]. Il en résulte que la diffusion des espèces à la surface du substrat est plus important dans le cas de la PLD, ce qui donne sous vide des films généralement denses et peu rugueux (exemple des dépôts d'Al sur suprasil). En ce qui concerne la croissance sur Y_2O_3 , les particules déposées par PLD ont suffisamment d'énergie pour diffuser à la surface et s'organiser en fonction des propriétés de mouillabilité. Par pulvéri-

sation, l'énergie cinétique des espèces arrivant sur la surface est faible car les espèces éjectées de la cible (anode) doivent "traverser" le plasma d'Ar pour venir se déposer sur le substrat (cathode). On a alors une diminution importante de l'énergie cinétique dû aux nombreuses collisions entre espèces. Les particules éjectées d'Al se déposent, ne diffusent pas ou peu, il n'y a donc pas de raison qu'elles forment une structure en particulier. De plus, le taux de dépôt est beaucoup plus important par pulvérisation que par PLD, 0,4 nm/s contre 0,01 nm/s. Un taux de dépôt faible est favorable à une organisation en surface des particules. La croissance par pulvérisation pourrait permettre d'obtenir des structures plus variées sur Y_2O_3 en travaillant à plus faible puissance P_{RF} pour diminuer le taux de dépôt.

En conclusion, par pulvérisation nous avons obtenu des films d'Al constitués de nanoparticules plus ou moins organisées en fonction de l'épaisseur déposée et de la nature du substrat. Cependant, il semble plus difficile avec cette technique de tirer avantage des propriétés thermodynamiques du substrat pour contrôler la croissance et la morphologie des films d'Al.

3.7 Conclusion

La croissance des NPM d'Ag par PLD est présentée dans ce chapitre et comparée aux résultats de la littérature. Un ajustement de la résonance plasmon de surface de 450 à 700 nm peut être obtenu en jouant sur les paramètres de dépôt. La résonance plasmon des NPM d'Ag étant limitée à la gamme spectrale visible, nous avons étudié dans ce chapitre la croissance de nanostructures d'Al en vue d'application dans la gamme UV. Nous avons mis en évidence que suivant le substrat, le mode de croissance de l'Al est différent : les films d'Al sont continus sur SiO_2 , avec des épaisseurs pouvant atteindre seulement 1-2 nm, alors que les films d'Al sont percolés sur Y_2O_3 . La formation de NPM d'Al isolées s'est avérée délicate due à la forte mouillabilité de l'Al. Pour approfondir ces résultats, la mesure de conductivité des films d'Al a été effectuée in situ durant le dépôt. Les résultats confirment notre étude qui montre un mécanisme de croissance différent entre l'Al et l'Ag, avec la formation de NPM d'Ag et d'un film parfaitement continu d'Al dans les premiers stades de croissance (sur suprasil et sous vide). Enfin nous avons comparé la croissance de l'Al par PLD avec une autre méthode physique de dépôt : la pulvérisation cathodique. Nous retrouvons l'effet de la différence de mouillabilité sur le mode de croissance, par contre au bout de ~ 10 nm d'Al déposé, cet effet n'est plus visible contrairement aux films synthétisés par PLD.

Chapitre 4

Exaltation de la luminescence de CYA :Pr³⁺, Yb³⁺ pour le down shifting

Sommaire

4.1	Introduction	88
4.2	Paramètres expérimentaux	90
4.3	Propriétés de structure et de luminescence des films minces synthétisés à partir de la cible CaYAIO₄ (CYA)	90
4.3.1	Influence du recuit	90
4.3.2	Analyses spectroscopiques approfondies des films minces à base de CYA	93
4.3.3	Influence du recuit sur les NPM d'Ag	96
4.4	Étude de la luminescence de CaAl₂O₄ dopé Pr³⁺ et/ou Ce³⁺	96
4.4.1	Sensibilisation des ions Pr ³⁺ par Ce ³⁺ dans CaAl ₂ O ₄ :Ce ³⁺ , Pr ³⁺	97
4.4.2	Etude de la luminescence de CaAl ₂ O ₄ :Pr ³⁺	98
4.5	Discussion	100
4.6	Conclusion	101

4.1 Introduction

L'intérêt grandissant pour l'énergie solaire a donné lieu au développement de différentes solutions alternatives pour améliorer le rendement des cellules solaires c-Si ($\geq 90\%$ du marché). Une des origines des pertes vient de l'inadéquation du spectre solaire avec la réponse spectrale des cellules [Fig. 4.1]. Dans l'IR (i.e. $\lambda \gg \text{gap Si}$), les photons ne sont pas absorbés alors que dans la partie UV-bleu les photons énergétiques sont responsables de l'échauffement des cellules, on parle alors de pertes par thermalisation. L'une des solutions étudiée pour minimiser ces pertes consiste à utiliser un matériau convertisseur de fréquence et multiplicateur de photons à base d'un couple d'ions terres rares. Les processus physiques pour réaliser cette conversion mettent en jeu ces ions luminescents et des transferts d'énergie entre eux [8]. L'objectif est ainsi d'éviter les pertes par thermalisation dans la cellule par conversion d'un photon bleu en un photon dans le rouge (*down shifting*), ou en deux photons dans le proche infra rouge (*quantum-cutting*) qui pourront être absorbés efficacement par la cellule. Dans cette optique, ces matériaux doivent être déposés sous forme de films minces sur la face avant des cellules pour permettre une conversion spectrale optimale.

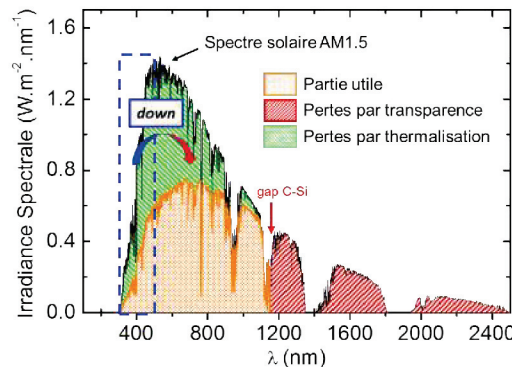


FIGURE 4.1: Spectres solaire AM 1,5. La fraction du spectre convertie efficacement par une cellule silicium standard est représentée en orange. Les zones pouvant être exploitées pour la conversion spectrale par *up-* et *down-shifting* sont représentées en hachurées.

Les travaux de thèse d'Antoine Guille (ancien doctorant de l'équipe) sur les matériaux convertisseurs de fréquence appliqués au photovoltaïque, ont montré que le couple d'ions terres rares Pr^{3+} - Yb^{3+} dans une matrice cristallisée CaYAlO_4 (CYA) est efficace pour le processus de *quantum-cutting* [7]. Comme présentée sur la Figure 4.2, sous excitation des niveaux $^3\text{P}_j$ de l'ion Pr^{3+} , la relaxation se fait en deux étapes en faisant intervenir deux ions Yb^{3+} . Le transfert consiste en une double relaxation croisée : $[^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4, ^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4] \rightarrow 2 \times \text{Yb}^{3+} : [^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}]$. De plus, les niveaux $^3\text{P}_0$ et $^1\text{G}_4$ sont respectivement assez éloignés des niveaux $^1\text{D}_2$ et $^3\text{F}_4$, ce qui limite les relaxations multi-phonons.

L'inconvénient de ce processus est que les niveaux $4f$ de l'ion Pr^{3+} absorbent peu, ce qui rend difficile une application couche mince. Il est donc nécessaire d'améliorer cette absorption. L'une des voies de développement étudiée par A. Guille a été d'associer ce couple de terres rares

avec un ion sensibilisateur qui présente une section efficace d'absorption importante tel que l'ion Ce^{3+} . En effet, celui-ci présente une transition $4f - 5d$ large bande avec une section efficace d'absorption importante qui en fait un bon candidat pour réaliser cette sensibilisation. Dans la matrice CYA, l'émission de l'ion Ce^{3+} recouvre les bandes d'excitation des niveaux ${}^3\text{P}_j$ de l'ion Pr^{3+} qui se situent autour de 450 nm. A. Guille a ainsi démontré la multiplication de photons par l'association d'un couple sensibilisateur Ce^{3+} - Pr^{3+} et d'un couple multiplicateur de photons Pr^{3+} - Yb^{3+} dans le matériau massif CYA cristallisé [7].

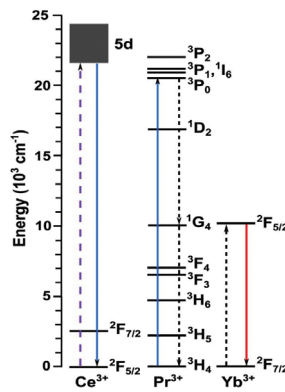


FIGURE 4.2: Principe de la sensibilisation du *quantum-cutting* avec le couple Pr^{3+} - Yb^{3+} en utilisant la transition $4f - 5d$ de l'ion Ce^{3+} . Schéma extrait de la thèse de A. Guille [7].

L'autre voie proposée dans ce chapitre pour l'augmentation du rendement de ces couches minces de conversion, est d'exalter l'absorption des ions Pr^{3+} par le couplage avec des nanoparticules métalliques d'argent. En effet, il a été démontré théoriquement [41] et expérimentalement [4] que l'exaltation locale du champ électrique autour d'une nanoparticule métallique (NPM) peut induire l'exaltation de l'absorption de l'ion terre rare. L'idée est ici de concevoir des multicouches, associant des NPM d'Ag avec un film CYA : Pr^{3+} (pour le *down shifting*) ou CYA : Pr^{3+} - Yb^{3+} (pour le *quantum-cutting* et le *down shifting*), en contrôlant la distance entre les émetteurs et les NPM d'Ag. L'argent a été choisi pour l'exaltation car nous pouvons ajuster sa résonance autour de 450 nm (cf. Chap. 3) ce qui correspond aux raies d'excitation des niveaux ${}^3\text{P}_j$ de l'ion Pr^{3+} .

Pour démontrer la faisabilité de notre idée, nous avons dû (i) étudier la croissance d'un film de CYA : Pr^{3+} - Yb^{3+} cristallisé, (ii) étudier la croissance des NPM d'Ag avec une bande de résonance plasmon dans la gamme désirée (soit autour de 450 nm) et (iii) fabriquer une structure multicouche, associant CYA : Pr^{3+} - Yb^{3+} et les nanoparticules d'Ag.

Ce chapitre concerne l'étude de la croissance par PLD de films CYA : Pr^{3+} et CYA : Ce^{3+} , Pr^{3+} et l'influence du recuit qui est nécessaire pour l'obtention de films cristallisés. Nous mettrons en évidence la complexité de la méthode car ce matériau est composé de quatre éléments différents, or il faut contrôler la stœchiométrie et la structure pour avoir l'effet optique désiré. La croissance des NPM d'Ag par PLD a été en grande partie présentée dans le chapitre précédent. Ici nous rapporterons uniquement l'effet du recuit nécessaire pour obtenir le film d'oxyde cristallisé. Enfin, la dernière partie est consacrée à une étude approfondie des films déposés.

4.2 Paramètres expérimentaux

Les cibles sont synthétisées par voie solide (Cf. Chap 2) et leur cristallinité est vérifiée par DRX. Les films sont synthétisés par PLD avec le laser ArF à température ambiante. La distance cible substrat est fixée à 4 cm. Le taux de dépôt est mesuré par spectroscopie M-lines et l'ensemble des films présentés ont une épaisseur de 450 nm. Les conditions de dépôts sont résumées dans la Table 4.1. Les recuits post dépôt sont faits sous atmosphère d'Ar, Ar/H₂ ou O₂ à 800°C ou 1000 °C, soit dans un four tubulaire pour des traitements thermiques longs (2h et 8h), soit dans un four RTA (*Rapid Thermal Annealing*) pour des traitements rapides. Les dépôts sont réalisés sur Si/SiO₂ afin de pouvoir recuire les échantillons à haute température. L'étude de la cristallisation est faite par DRX aux petits angles et la morphologie est analysée au MEB. L'analyse de la fluorescence des cibles et des films (émission, excitation et déclin) est réalisée à partir du montage décrit dans le Chap. 2.

	Ag	CYA dopé (Ce ³⁺ , Pr ³⁺) ou non dopé
Fluence (J/cm ²)	3	3
Pression gaz (mbar)	10 ⁻⁷	O ₂ 10 ⁻³
Fréquence (Hz)	1	10
Épaisseur, t_{eq} (nm)	1	450

TABLE 4.1: Conditions d'ablation des cibles de CYA :Ce³⁺, CYA :Pr³⁺, Ce³⁺, CYA non dopé et Ag.

4.3 Propriétés de structure et de luminescence des films minces synthétisés à partir de la cible CaYAIO₄ (CYA)

4.3.1 Influence du recuit

Sans recuit les films déposés à partir de la cible de CYA initialement cristallisée en phase tétragonale (JCPDS-00-024-0221), sont amorphes et aucune émission du Pr³⁺ n'a été observée (film d'épaisseur $t_{eq} = 450$ nm). L'influence de la température, de l'atmosphère de recuit, du temps et de la vitesse de recuit est alors étudiée. Avec un recuit dans le four RTA, les films se fissurent et aucune luminescence de l'ion Pr³⁺ n'est détectée. Cette technique ne semble donc pas adaptée à notre matériau, c'est pourquoi nous avons ensuite effectué des recuits plus longs en utilisant un four tubulaire. Les spectres d'émission de l'ion Pr³⁺ de la cible CYA :Pr³⁺ cristallisée et des films synthétisés à partir de celle-ci sont présentés Figure 4.3. La Figure 4.3a montre l'émission caractéristique de l'ion Pr³⁺ dans CYA avec les transitions associées. L'étude en émission des films minces a été réalisée en fonction des conditions de recuit (atmosphère, temps et température). Sur la Figure 4.3b, nous voyons qu'un recuit à 1000°C est nécessaire afin d'obtenir une émission du Pr³⁺. D'autre part, l'affinement des pics d'émission avec l'augmentation de la température traduit une meilleure cristallisation de la matrice. Celle-ci semble être optimale pour un recuit sous Ar à 1000 °C pendant 8h. Si l'on compare l'influence du gaz de recuit [Fig 4.3c], en prenant les conditions optimales pour chacune des atmosphères testées (Ar, Ar-H₂ et O₂), le recuit sous O₂ permet une émission plus intense mais une large bande d'émission apparaît.

L'analyse d'un film de CYA non dopé, déposé sur Si/SiO_2 et recuit dans les mêmes conditions, présente le même type d'émission (courbe en pointillée). Cette large bande d'émission est donc attribuée à la matrice, mais son origine spectroscopique reste inexplicée.

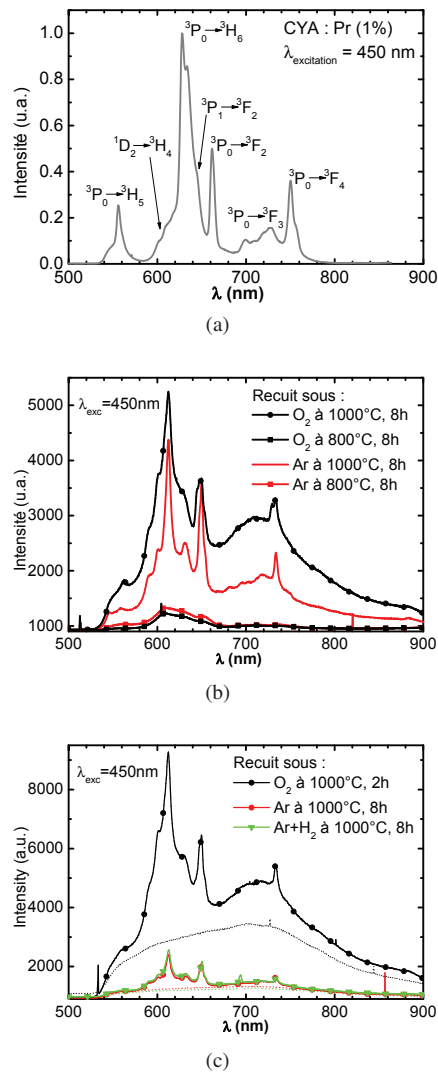


FIGURE 4.3: (a) Spectre d'émission de la cible CYA :Pr³⁺ utilisée pour la synthèse des films minces ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$) et (b)(c) Spectres d'émission d'un film de 450 nm synthétisé à partir de la cible CYA :Pr³⁺ après recuit à 800 °C ou 1000 °C pendant 2h ou 8 h sous Ar ou O₂. La ligne en pointillée correspond au recuit de la matrice non dopée dans des conditions équivalentes.

Les films recuits sous atmosphère inerte (Ar) ou réductrice (Ar-H₂) présentent les mêmes caractéristiques de luminescence (intensité et finesse des raies). Cependant, la forme du spectre ne correspond pas à celui de la cible CYA, ce qui suggère que la structure ou la stœchiométrie ne sont pas conservées après dépôt et recuit.

Les images MEB des films d'oxydes dopés Ce³⁺, Pr³⁺ après recuit sont présentées Figure 4.4. On constate que la morphologie est clairement modifiée en fonction des conditions de recuit. En effet, à 800 °C-8h sous Ar [Fig. 4.4a] et sous O₂ (non montré), on obtient un film continu et lisse, similaire à un film non recuit. En revanche, lorsque le film est recuit à 1000°C-8h sous Ar ou sous O₂ [Fig. 4.4b ; 4.4c], on voit apparaître une structure désordonnée (composée "d'aiguilles"). Le film recuit sous Ar à 1000 °C [Fig 4.4b] est le plus homogène.

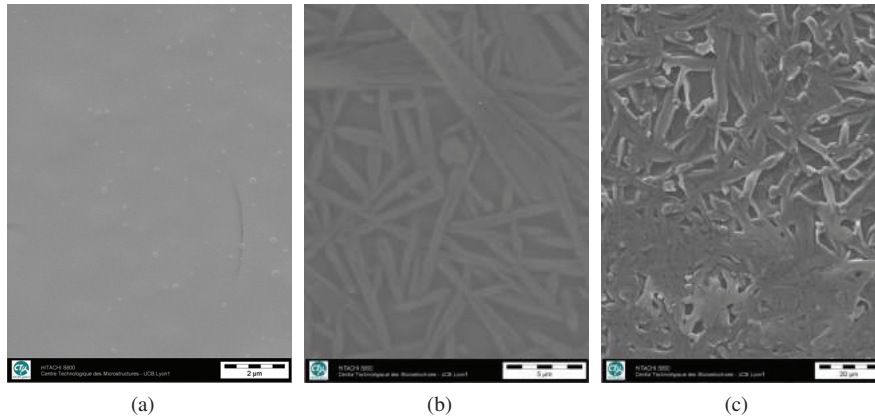


FIGURE 4.4: Images MEB des films ($t_{eq} = 450$ nm) déposés à partir d'une cible de CYA :Pr³⁺ après traitements thermiques pendant 8 h à (a) 800 °C et (b) 1000 °C sous Ar ou (c) à 1000 °C sous O₂.

Les spectres DRX correspondants sont présentés Figure 4.5. La position en angle des pics de diffraction ne varie pas en fonction des conditions de recuit, seule l'intensité varie. Les traitements thermiques permettent une cristallisation plus ou moins efficace en fonction de la température et de l'atmosphère de recuit. La meilleure cristallisation est obtenue pour le recuit sous Ar à 1000 °C pendant 8 h ce qui rejoint nos études de luminescence et de microscopie précédentes. En revanche, seul le pic de diffraction à 33,3° correspond à la phase CYA (JCPDS-00-024-0221). Les analyses par DRX confirment que la structure n'est pas conservée après dépôt et recuit. En complément, les indices optiques n de nos films ont été mesurés avant et après recuit par spectroscopie M-lines ($\lambda = 594$ nm). Les résultats sont présentés dans la Table 4.2. Comme on pouvait s'y attendre, le dopage n'a pas d'influence sur l'indice optique (la concentration en dopant étant de 1 %). En revanche, avant et après recuit nous ne retrouvons pas la valeur de l'indice de réfraction du CYA massif qui est de 1,9 pour λ allant de 457,9 à 632,8 nm [121]. Nos valeurs, qui sont plus faibles, suggèrent (i) une augmentation de la porosité des films et/ou (ii) une modification de la structure du matériau. Ce dernier point semble en accord avec les analyses DRX, puisque nous venons de voir qu'il apparaît une ou plusieurs autres phases cristallines sur les spectres.

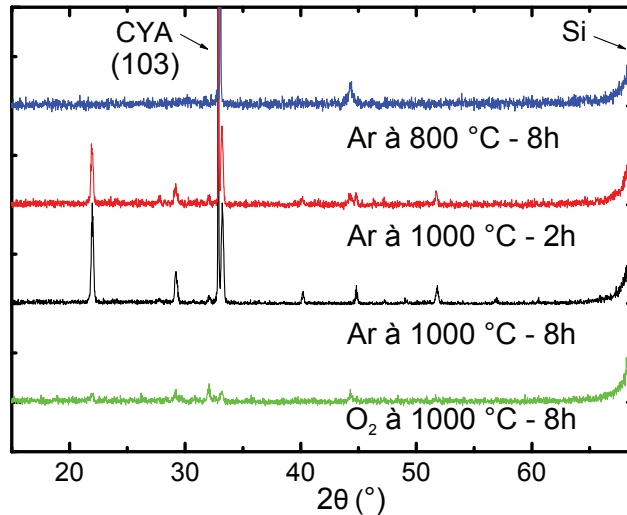


FIGURE 4.5: Spectres de diffraction de films ($t_{\text{eq}} = 450$ nm) déposés à partir d'une cible de $\text{CYA}:\text{Pr}^{3+}$ recuit dans un four tubulaire sous différentes conditions.

Atmosphère de recuit	n_{CYA}	$n_{\text{CYA:Pr}}$
non recuit	1,76	1,76
O_2	1,79	1,79
Ar	1,66	1,66

TABLE 4.2: Indices de réfraction n mesurés par M-lines ($\lambda = 594$ nm) sur les films déposés à partir des cibles de CYA non dopé et dopé Pr^{3+} , avant et après recuit.

4.3.2 Analyses spectroscopiques approfondies des films minces à base de CYA

Afin d'identifier la composition de nos films, nous choisissons de nous concentrer sur l'analyse spectroscopique d'un film déposé à partir d'une cible codopée $\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$, car la position de la bande d'absorption du Ce^{3+} est fortement influencée par la nature de la matrice. L'influence du champ cristallin modifie la position des niveaux $5d$ des ions Ce^{3+} [122]. La Figure 4.6 présente le spectre d'émission des ions Ce^{3+} de la cible $\text{CYA}:\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ utilisée pour l'ablation comparé aux spectres d'excitation et d'émission des ions Ce^{3+} du film mince.

Nous observons une nette différence des propriétés de luminescence avec un décalage de la bande d'émission des ions Ce^{3+} de 450 nm à 400 nm en passant du matériau massif au film mince. La littérature indique que l'ion Ce^{3+} dans CaAl_2O_4 présente une excitation et une émission caractéristiques à 300 et 413 nm respectivement [123], ce qui laisse envisager que la phase préférentiellement formée après recuit soit CaAl_2O_4 . Cela est possible d'après le diagramme de

phase des 3 réactifs utilisés (CaO-Y₂O₃-Al₂O₃) pour la synthèse des matrices CYA [Fig. 4.7].

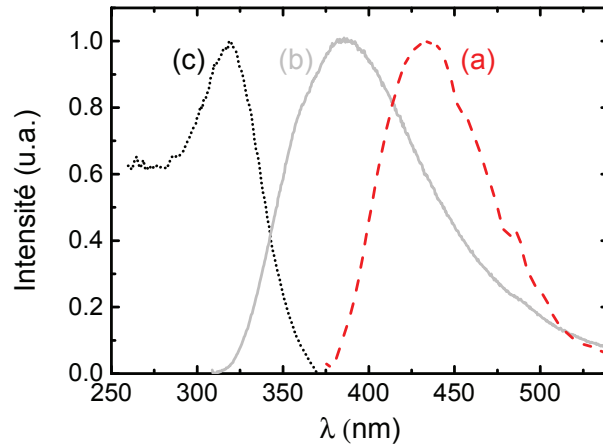


FIGURE 4.6: (a) Spectre d'émission de la cible CYA :Ce³⁺,Pr³⁺ à $\lambda_{exc} = 350$ nm, (b) spectre d'émission pour $\lambda_{exc} = 300$ nm des ions Ce³⁺ d'un film mince de 450 nm déposé à partir d'une cible de CYA :Ce³⁺,Pr³⁺ par PLD et (c) spectre d'excitation pour $\lambda_{em} = 400$ nm.

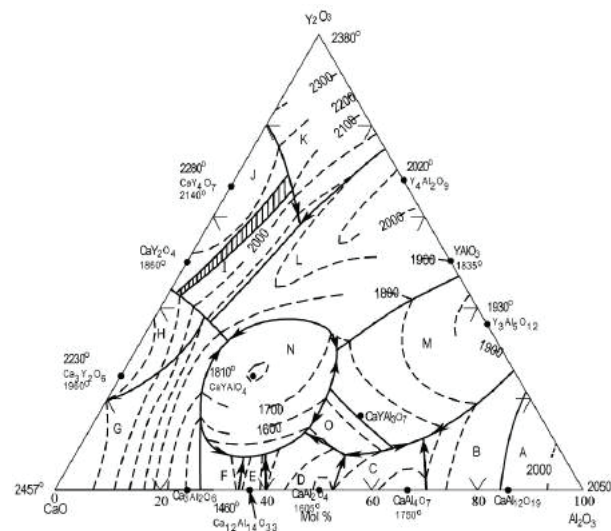


FIGURE 4.7: Diagramme de phase CaO-Al₂O₃-Y₂O₃ exprimé en pourcentage molaire extrait de l'article de Richter *et al.* [124].

A partir du diagramme de phase nous avons cherché à identifier les pics inconnus. Nous avons ainsi comparé les spectres de diffraction du film avec les fiches JCPDS référencées des oxydes potentiellement formés. L'identification des pics de diffraction présentée en Figure 4.8, nous montre que notre film est composé d'un mélange de différents oxydes avec essentiellement CaAl_2O_4 , CYA et Y_2O_3 . Cette identification est valable pour l'ensemble des atmosphères de recuit (Ar, Ar- H_2 et O_2).

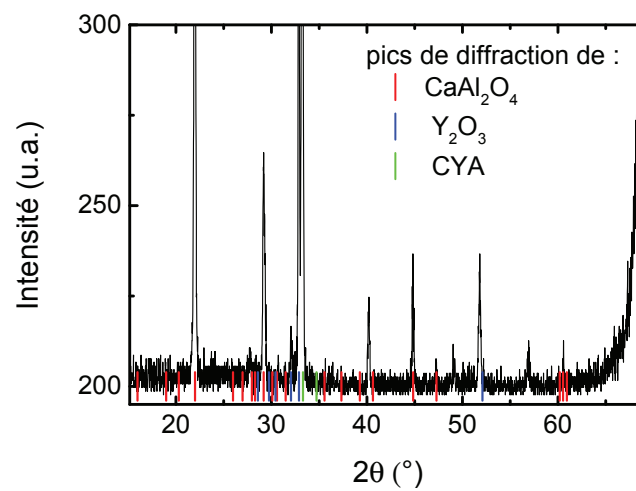


FIGURE 4.8: Spectre de diffraction d'un film ($t_{\text{eq}} = 450$ nm) déposé à partir d'une cible de $\text{CYA}:\text{Pr}^{3+}$ recuit sous Ar pendant 8h à 1000°C .

4.3.3 Influence du recuit sur les NPM d'Ag

Parallèlement, les mêmes types de recuits sont effectués sur des NPM d'Ag. Les mesures d'absorbance sont présentées Figure 4.9. Avant recuit, on ajuste nos conditions de dépôt pour obtenir une résonance plasmon localisée à environ 450 nm afin d'obtenir un couplage avec les bandes d'excitation des niveaux ³P_j des ions Pr³⁺. Le recuit sous Ar modifie légèrement la position et l'élargissement du pic (agglomération de particules). Sous oxygène, il n'y a plus de résonance plasmon de surface, l'Ag s'oxyde. Seuls les recuits sous Ar sont envisageables pour un couplage plasmonique entre l'absorption de Pr³⁺ dans les niveaux ³P_j et les NPM d'Ag.

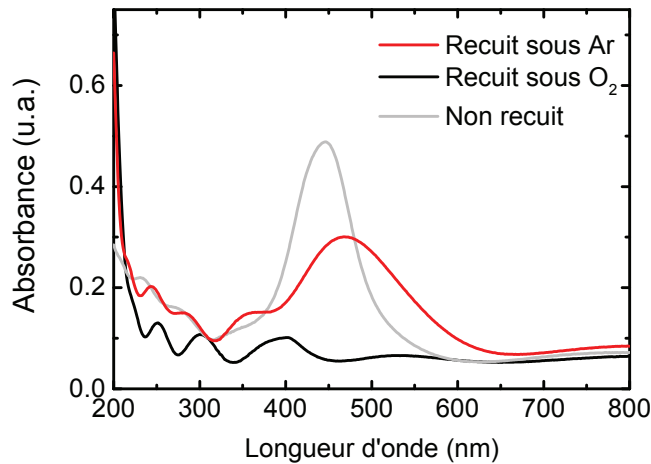


FIGURE 4.9: Résonance plasmon de surface du film d'Ag ($t_{eq} \sim 1\text{nm}$) avant et après recuit sous Ar ou O₂.

4.4 Étude de la luminescence de CaAl₂O₄ dopé Pr³⁺ et/ou Ce³⁺

Comme nous venons de le voir, l'ablation de CYA :Ce³⁺, Pr³⁺ ou CYA :Pr³⁺ ne permet pas de conserver la stœchiométrie de la cible sur le film dans nos conditions de dépôt. Le film déposé est majoritairement composé de l'oxyde CaAl₂O₄ qui, dopé des ions Pr³⁺ et/ou Ce³⁺, présente des propriétés de luminescence intéressantes. Pour la suite, afin de faciliter l'étude des propriétés de luminescence de ces matériaux pour ces applications de *down-shifting*, nous avons choisi d'utiliser le matériau massif (cibles CaAl₂O₄ :Ce³⁺, Pr³⁺ et CaAl₂O₄ :Pr³⁺). Dans la littérature, la matrice CaAl₂O₄ est étudiée pour ses propriétés de luminescence rémanente avec comme ions activateurs Dy³⁺ [125], Ce³⁺ [123][126], Tb³⁺ [127] ainsi que codopée Ce³⁺, Mn²⁺ [128] et Ce³⁺, Tb³⁺ [126][129]. Pour CaAl₂O₄ :Ce³⁺, la bande d'excitation est dans l'UV et l'émission du Ce³⁺ est à 413 nm avec une phosphorescence qui peut durer plus de 10h [123].

Dans ce paragraphe, nous allons commencer par étudier les possibilités de sensibilisation des niveaux supérieurs de l'ion Pr^{3+} par le Ce^{3+} dans CaAl_2O_4 . Puis nous étudierons plus précisément les propriétés de luminescence de $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}$. Pour cela, les cibles CaAl_2O_4 dopées Ce^{3+} et/ou Pr^{3+} sont synthétisées par voie solide. Les analyses DRX montrent que CaAl_2O_4 est cristallisé en phase monoclinique [JCPDS 00-053-0191].

4.4.1 Sensibilisation des ions Pr^{3+} par Ce^{3+} dans $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$

La possibilité de sensibilisation des niveaux $^3\text{P}_j$ du Pr^{3+} par l'ion Ce^{3+} a été évaluée dans le matrice CaAl_2O_4 et comparée avec la matrice CYA. La Figure 4.10 présente les spectres d'émission des cibles de $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$ et $\text{CYA}:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$ sous excitation à 350 nm. Les bandes d'excitation des ions Pr^{3+} sont représentées pour $\lambda_{\text{em}} = 608$ nm. La bande d'émission $5d \rightarrow 4f$ de l'ion Ce^{3+} est décalée de 410 nm pour CaAl_2O_4 à 435 nm pour CYA, en raison de l'influence du champ cristallin qui modifie la position des niveaux 5d du Ce^{3+} . La sensibilisation des ions Pr^{3+} par Ce^{3+} est envisageable dans CaAl_2O_4 , mais le transfert est moins efficace que dans CYA car le recouvrement des bandes est moins bon. En effet, le recouvrement est 24 % plus important dans le cas de $\text{CYA}:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$.

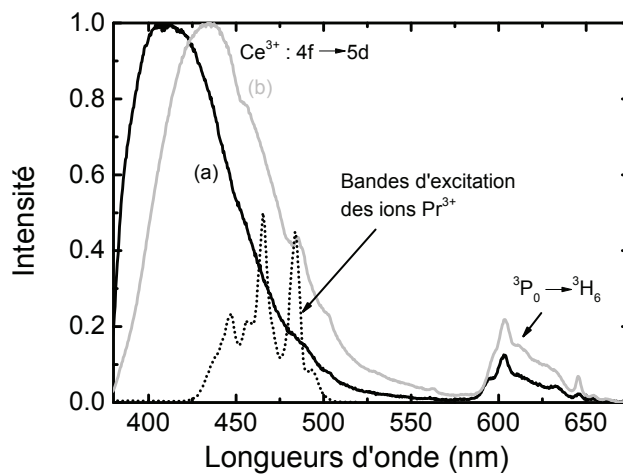


FIGURE 4.10: Spectres d'émission des cibles (a) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$ et (b) $\text{CYA}:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$ sous excitation à 350 nm. Les bandes d'excitation des ions Pr^{3+} dans CaAl_2O_4 sont représentées pour $\lambda_{\text{em}} = 608$ nm.

4.4.2 Étude de la luminescence de $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}$

La Figure 4.11 présente les spectres d'excitation et d'émission du matériau $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}$.

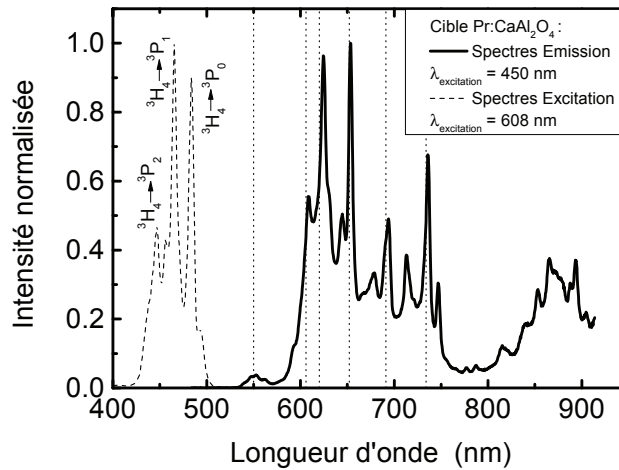


FIGURE 4.11: Spectre d'excitation à $\lambda_{\text{em}} = 608 \text{ nm}$ et spectre d'émission à $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ de la cible $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}$.

Les bandes d'excitation sont attribuées aux transitions ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_{2,1,0}$. Le spectre d'excitation est semblable à celui reporté dans la littérature par Liu *et al.* qui a étudié les propriétés de luminescence de $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}$ monoclinique. En revanche, le spectre d'émission présente des raies non attribuables à l'ion Pr^{3+} . Afin de déterminer leur origine, les déclin de luminescence ont été réalisés sur les émissions marquées par les traits verticaux en pointillés sur la Figure 4.11. Trois composantes du déclin ont été identifiées [Fig. 4.12] :

- une composante courte, bien identifiable dans les déclin pour $\lambda_{\text{em}} = 550$ et 734 nm . L'ajustement monoexponentiel indique une durée de vie $\tau_1 \sim 10 \mu\text{s}$. Ceci est caractéristique de la durée de vie du niveau ${}^3\text{P}_0$ de l'ion Pr^{3+} [7]. Ainsi, les émissions à 550 nm et 734 nm peuvent être attribuées aux transitions radiatives ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ et ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ de l'ion Pr^{3+} ;
- une composante longue que l'on observe mélangée avec la composante courte sur les déclin réalisés pour $\lambda_{\text{em}} = 606$ et 620 nm . L'ajustement par une biexponentielle donne une durée de vie $\tau_1 \sim 10 \mu\text{s}$ pour la composante courte (désexcitation depuis le niveau ${}^3\text{P}_0$). La composante longue avec une durée de vie $\tau_2 \sim 170 \mu\text{s}$ pourrait être attribuée à une désexcitation du niveau ${}^1\text{D}_2$ [7] ;
- une composante très longue $\tau_3 \sim 470 \mu\text{s}$ est observée pour $\lambda_{\text{em}} = 652$ et 691 nm en plus de la composante courte. Cette composante très longue ne semble pas être attribuée à l'ion Pr^{3+} .

Afin d'identifier l'origine de ces trois processus de relaxation, nous avons réalisé de la spectroscopie d'émission résolue en temps [Figure 4.13]. En vert, est représentée l'émission sur le temps court, et en noir, l'émission sur le temps long. La somme des deux émissions est indiquée

par un trait rouge pointillé et correspond à l'émission préalablement identifiée en Figure 4.11.

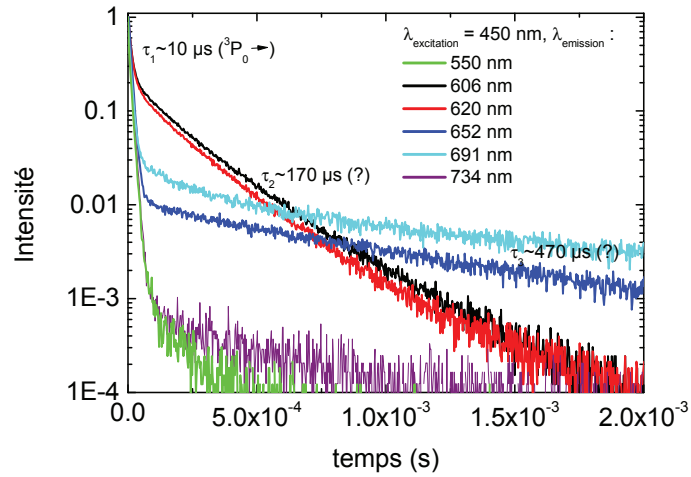


FIGURE 4.12: Déclins de luminescence mesurés sur une cible de $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}$ pour différentes λ_{em} .

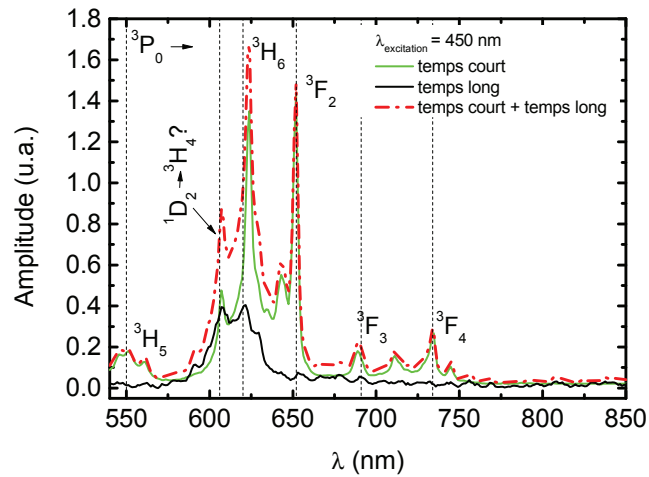


FIGURE 4.13: Spectres d'émission résolue en temps mesurés sur une cible de $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}$.

La porte a une largeur de $15 \mu\text{s}$ et le délai est ajusté à 10 ns pour les temps courts et 100

μs pour les temps longs. Sur le temps court, on retrouve l'émission du Pr³⁺ depuis le niveau ³P₀ conformément à notre étude de déclin. Une émission parasite apparaît au temps long. Elle correspond aux déclin biexponentiels mesurés pour $\lambda_{\text{em}} = 606 \text{ nm}$ et 620 nm ($\tau_2 \sim 170 \mu\text{s}$). Ces émissions sont potentiellement attribuées à l'émission depuis le niveau ¹D₂ qui est plus longue (car $\Delta S \neq 0$) que l'émission depuis ³P₀ [7]. Les émissions à 652 et 691 nm n'apparaissent pas sur le temps long à cause de la largeur maximale de la porte d'analyse qui est trop étroite (15 μs pour un temps de vie de $\sim 470 \mu\text{s}$). Les émissions à 652 et 691 nm avec un déclin long ne semble pas être du à l'ion Pr³⁺.

L'oxyde CaAl₂O₄ :Pr³⁺ présente des émissions parasites qui n'ont pas pu être identifiées dans cette thèse. La littérature étant peu abondante pour ce matériau, la compréhension des mécanismes de luminescence impliqués nécessite une longue période d'étude. Étant donné que l'objectif de mon travail de thèse n'est pas d'identifier les processus de luminescence de CaAl₂O₄ : Pr³⁺, nous avons choisi de ne pas poursuivre l'étude de ce matériau dans le cadre de cette thèse.

4.5 Discussion

Lorsque l'on dépose un film par PLD à partir d'une cible de CYA, la stœchiométrie n'est pas conservée. Les analyses par diffraction des rayons X et par spectroscopie de luminescence nous ont montré que notre film était formé d'un mélange d'oxydes : CYA, Y₂O₃ et en majorité CaAl₂O₄. D'autres oxydes sont potentiellement présents mais n'ont pas été identifiés car certains pics du diagramme de DRX n'ont pas été attribués, ceci peut s'expliquer par la complexité du diagramme de phase [Fig. 4.7]. Pour ce matériau, et dans nos conditions expérimentales, la PLD ne permet pas de conserver la stœchiométrie de la cible CYA bien que cette technique permette habituellement la conservation de la stœchiométrie. En effet, en 1987, Dijkamp *et al.* ont montré que la composition d'un film d'oxyde de Y-Ba-Cu avait une stœchiométrie proche de la cible [130]. Le fait de pouvoir reproduire la composition de la cible explique en partie le succès de cette technique pour les dépôts d'oxydes complexes. Cependant, certaines études contredisent ce fait. On peut citer, par exemple, le travail de Droubay *et al.* qui observe un transfert non stœchiométrique lors de l'ablation de LaAlO₃ [64]. L'étude montre de manière surprenante un film riche en La, avec un rapport La/Al $\sim 1,5$ au centre (sur la partie la plus épaisse) qui évolue avec la distribution angulaire. Le film n'a donc pas une stœchiométrie homogène sur toute la surface du dépôt. Les auteurs en ont conclu que les interactions moléculaires et la dynamique d'expansion de la plume peuvent varier en fonction du poids des atomes ($M_{La} = 139 \text{ g/mol}$ » $M_{Al} = 27 \text{ g/mol}$). Les croissances de films d'oxyde en proportion non-stœchiométrique ont été reportées également pour SrTiO₃, [131] SrZrO₃ [132] and BaTiO₃ [133]. Dans notre cas, la cible est un oxyde complexe avec des atomes ayant des poids très différents ($M_{Ca} = 40,1 \text{ g/mol}$; $M_Y = 89,9 \text{ g/mol}$; $M_{Al} = 27 \text{ g/mol}$; $M_O = 16 \text{ g/mol}$). La direction de propagation et l'énergie cinétique sont influencées par ces écarts. Pour statuer plus précisément sur la dépendance entre les masses atomiques et la stœchiométrie il faudrait un dispositif expérimental supplémentaire permettant de mesurer la distribution angulaire de nos atomes dans la plume (spectroscopie d'émission résolu en temps et dans l'espace). De plus, le recuit contribue à la modification de la structure. L'indice optique diminue avec le recuit en passant de 1,76 à 1,66 pour un recuit sous atmosphère inerte d'Ar. On peut remarquer que l'indice optique du film après recuit se rapproche de celui CaAl₂O₄ avec une valeur mesurée de 1,66 à comparer à la valeur théorique de 1,64 [134] ($n_{CYA} = 1,9$

[121], $n_{Y_2O_3} = 1,93$ [134]).

Dire que la PLD est une technique qui permet la conservation de la stœchiométrie est à nuancer comme nous l'a montré cette étude. Il devrait être possible d'atteindre la stœchiométrie voulue en optimisant les paramètres de dépôt notamment la pression en oxygène dans l'enceinte. Par exemple, une étude menée par Chaos *et al.* [65] montre qu'il est nécessaire de travailler sous une pression d'au moins 1 mbar d'O₂ ou d'Ar pour aboutir à la croissance d'un film de LiNbO₃ en proportion stœchiométrique. On pourrait également (i) jouer sur la proportion des différents éléments dans la cible en ajoutant plus d'Yttrium pour forcer la nucléation dans la phase CYA au lieu de CaAl₂O₄ et (ii) déposer à haute température pour obtenir la bonne phase structurale, enfin une combinaison de (i) + (ii) serait sûrement le plus pertinent.

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié la croissance par PLD et l'influence du recuit de films synthétisés à partir des oxydes CYA :Pr³⁺ et CYA :Ce³⁺, Pr³⁺ en vue d'un couplage avec des NPM d'Ag pour exalter l'absorption des ions TR. Ces oxydes sont identifiés comme étant des matériaux efficaces pour le *down shifting* et le *quantum-cutting*. Les films synthétisés ont été analysés par DRX, MEB, M-lines (mesures d'indice) et spectroscopie de luminescence. Les analyses structurales corrélées à la spectroscopie de luminescence montrent que la stœchiométrie et la phase du matériau CYA n'est pas conservée après ablation et recuit, avec la formation majoritaire de l'oxyde CaAl₂O₄. La formation de CaAl₂O₄ après ablation est corroborée par l'identification des pics de diffraction, par la position de la bande d'absorption de l'ion Ce³⁺ sensible au champ cristallin et par l'indice optique du film qui apparaît proche du matériau CaAl₂O₄ massif. Ce résultat a permis d'introduire l'étude de la luminescence du matériau CaAl₂O₄ :Pr³⁺ peu décrit dans la littérature. Nos premiers résultats ont montré que dans le matériau CaAl₂O₄ :Ce³⁺, Pr³⁺ massif, la sensibilisation de l'ion Pr³⁺ par l'ion Ce³⁺ est efficace, mais 24% moins bonne que pour CYA. Toutefois, cette matrice a une structure plus simple que CYA ce qui permet un dépôt stœchiométrique plus aisé. Des travaux complémentaires pourraient être menés sur films minces pour vérifier le *down shifting* dans CaAl₂O₄ :Ce³⁺, Pr³⁺ et le *quantum-cutting* d'un film CaAl₂O₄ :Ce³⁺, Pr³⁺, Yb³⁺. Dans le chapitre suivant, nous nous sommes orientés vers l'oxyde d'yttrium dopé europium (Y₂O₃ :Eu³⁺), moins complexe au niveau de la stœchiométrie, afin d'étudier le couplage NPM/TR.

Chapitre 5

Exaltation de la luminescence de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ pour le down shifting

Sommaire

5.1	Introduction	104
5.2	Étude du couplage Al-Eu³⁺ par la conception de films multicouches	105
5.2.1	Paramètres expérimentaux	106
5.2.2	Contrôle de la croissance de la couche $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ en utilisant les ions Eu^{3+} comme sonde structurale locale	108
5.2.3	Influence de la distance d et de l'architecture	116
5.3	Effet photonique par structuration sur membrane d'alumine poreuse	123
5.3.1	Paramètres expérimentaux	124
5.3.2	Contrôle de la croissance	124
5.3.3	Influence de la structure sur les propriétés de luminescence	126
5.4	Conclusion	130

5.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à deux voies d'étude pour l'exaltation de la luminescence des ions Eu^{3+} dans Y_2O_3 , à savoir le couplage de l'ion Eu^{3+} avec une structure plasmonique ou avec une structure photonique [Fig. 5.1]. L'euporium est connu pour être un très bon émetteur avec un rendement quantique proche de 1 sous excitation UV. L'exaltation directe de l'émission étant difficile, la solution consiste donc à améliorer l'absorption.

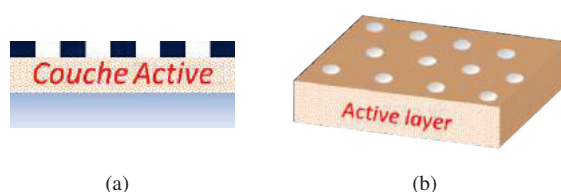


FIGURE 5.1: Schémas des deux types de structure étudiées pour l'exaltation de la luminescence de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (a) par couplage avec une nanostructure d'Al et (b) par structuration photonique de la couche active.

Dans le cas du couplage avec une structure plasmonique [Fig. 5.1a], l'aluminium est un choix judicieux car sa résonance plasmon est située dans l'UV. Elle peut donc être couplée avec la bande de transfert de charge (BTC) de l'euporium qui se situe autour de 250 nm et qui est la bande d'absorption la plus efficace (cf. Chap. 1). Dans le chapitre 3, sur l'étude de la croissance de nanostructures métalliques par PLD, nous avons vu que l'Al déposé sur suprasil ou sur Y_2O_3 croît de manière différente. Sur suprasil, l'Al forme un film continu alors que sur Y_2O_3 , l'Al se dépose sous forme de films perforés supportant un plasmon de surface large entre 200 et 400 nm. Pour l'étude du couplage entre $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ et Al, nous avons synthétisé des architectures multicouches par PLD. La synthèse de multicouches nous a permis d'étudier l'effet de la distance entre les ions Eu^{3+} et Al, ainsi que l'effet de la structure d'Al (continue, percolée ou rugueuse) sur l'exaltation de la luminescence.

Dans le cas du couplage avec une nanostructure photonique [Fig. 5.1b], nous proposons de faire croître $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ sur un substrat nanostructuré pseudo-périodiquement. Ce substrat est une membrane d'alumine macroporeuse (ou PAM pour *Porous Alumina Membranes*). Dans la littérature, les propriétés optiques de ce type de membrane sont parfois assimilées à celles de cristaux photoniques 2D [135]. Dans le cadre de l'exaltation des TR par des cristaux photoniques, une étude parallèle menée par l'équipe consiste à exalter l'absorption des ions Eu^{3+} en plaçant sur la couche active un cristal photonique parfaitement ajusté (élaboration par lithographie). Ici, l'idée est de faire croître $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ sur un substrat nanostructuré pour que le "cristal photonique" soit directement conçu dans la couche active.

Pour l'étude du couplage optique (plasmonique ou photonique), il est nécessaire de commencer par l'étude de la croissance de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ sur suprasil, sur Al ou sur membrane PAM afin de dissocier les phénomènes structuraux des phénomènes plasmoniques ou photoniques. Ensuite, des études par spectroscopie de luminescence sont réalisées sur les différentes structures et les effets d'exaltation sont discutés.

5.2 Étude du couplage Al-Eu³⁺ par la conception de films multicouches

Ces dernières années, nous avons pu observer un intérêt grandissant pour l'utilisation de l'Al en plasmonique. L'aluminium est utilisé dans des systèmes plasmoniques dans la partie UV pour l'étude de son plasmon de surface localisé [97][136], délocalisé [137], l'exaltation de la fluorescence [27][87], et la diffusion Raman exaltée par effet de surface [138][139]. L'aluminium apparaît comme étant l'un des meilleurs matériaux plasmoniques dans l'UV grâce à sa permittivité qui a une partie réelle négative et une faible partie imaginaire pour des longueurs d'onde plus petites que 200 nm [87][136][140]. Cependant, comme nous l'avons observé dans le chapitre 3, l'Al s'oxyde facilement pour former son oxyde natif (Al₂O₃) ce qui complexifie les voies de croissance. Malgré la difficulté de fabrication, évoquée précédemment dans ma thèse (Chap. 3), quelques études mentionnent l'utilisation de nanostructures d'Al pour la fabrication de composants optiques, de capteurs biologiques ou de cellules solaires [141][142].

Dans notre étude, nous étudions le couplage entre des nanostructures d'Al (continues, percolées ou rugueuses) pour l'exaltation de l'absorption de Y₂O₃ :Eu³⁺. Comme nous l'avons présenté au Chap. 1, les études consacrées au couplage entre les émetteurs TR et les structures plasmoniques sont peu nombreuses. A notre connaissance, il n'y a, à ce jour, aucune étude entre une structure d'Al et des ions TR. En revanche, des études sur le couplage entre des films rugueux d'Al et des molécules fluorescentes ont montré des résultats prometteurs : l'émission d'un film de molécules déposé sur un film d'Al nanostructuré était plus intense qu'un film de molécules déposé sur suprasil [27][87]. L'exaltation dépend de l'épaisseur d'Al [27], de l'orientation du dipôle émetteur par rapport à la nanostructure [143] et de la distance entre le métal et le fluorophore conformément aux études portant sur les autres métaux [30]. Certains travaux ont aussi étudié les phénomènes d'exaltation pour un film émetteur placé entre deux films métalliques qui peuvent être continus [144] ou constitués de NPM [29][30]. Dans ce cas, quand les deux films sont très proches, une amplification du champ entre les deux surfaces est observée [29]. Polémi *et al.* ont par exemple comparé les résultats de ce type de multicouches constituées par deux films métalliques continus à un système de dimère [145]. Leurs calculs par FDTD (*Finite-Difference Time Domain*) montrent que l'exaltation du champ électrique à l'intérieur du dimère est bien supérieure à l'exaltation du champ électrique autour d'une nanoparticule isolée. Ces calculs théoriques concernant l'Al ont été validés expérimentalement sur d'autres métaux comme l'Ag [31] et l'Au [146].

L'étude de la croissance de structures multicouches nous a montré que la nanostructure d'Al était différente sur suprasil et sur Y₂O₃. Nous avons ainsi étudié trois types de nanostructures constituées d'une couche luminescente de Y₂O₃ :Eu³⁺ de 10 nm déposée sur :

- un film continu d'Al avec une épaisseur $t_{eq}^{Al} \sim 1,5$ ou 15 nm (Architecture A) [Fig 5.2a] ;
- un film continu d'Al et recouvert d'un film percolé d'Al d'épaisseur $t_{eq}^{Al} \sim 1,5$ nm (Architecture B) [Fig. 5.2b] ;
- un film continu d'Al et recouvert d'un film rugueux d'Al d'épaisseur $t_{eq}^{Al} \sim 15$ nm (Architecture C) [Fig. 5.2c].

La luminescence de ces films a été comparée avec une référence constituée d'une couche de Y₂O₃ :Eu³⁺ de 10 nm déposée sur suprasil. Les effets de la distance d (entre la couche luminescente et la couche métallique) et de l'architecture sont étudiés. Aussi, l'ion Eu³⁺ qui est connu

pour être une excellente sonde structurale, est utilisé pour définir la structure locale du film de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ déposé par PLD dans la multicouche.

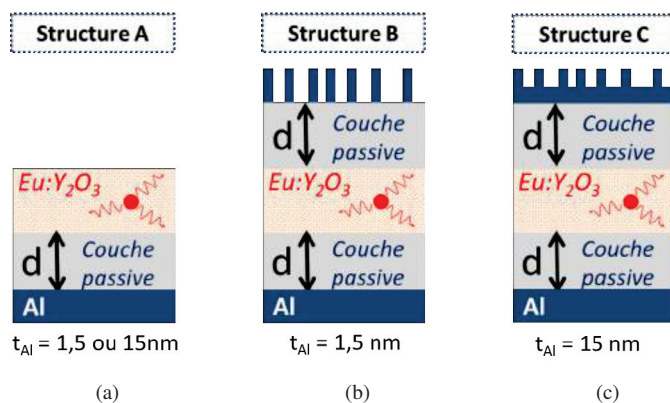


FIGURE 5.2: Schémas des 3 types d'architectures multicouches synthétisées par PLD avec : une couche luminescente de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ d'épaisseur 10 nm déposée (a) sur un film continu d'Al d'épaisseur $t_{\text{eq}}^{\text{Al}}$ de 1,5 ou 15 nm (b) sur un film continu d'Al recouvert d'un film percolé d'Al d'épaisseur $t_{\text{eq}}^{\text{Al}} = 1,5 \pm 0,8$ nm et (c) sur un film continu d'Al recouvert d'un film rugueux d'Al d'épaisseur $t_{\text{eq}}^{\text{Al}} = 15 \pm 3$ nm. La distance d correspond à l'épaisseur de la couche passive de Y_2O_3 entre Al et $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

Pour rappel, la Figure 5.3 présente les images AFM de films d'Al d'épaisseur équivalente 1,5 et 20 nm déposés simultanément sur suprasil et sur $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Sur suprasil l'Al forme un film continu, alors que sur Y_2O_3 le film est dit percolé pour $t_{\text{eq}}^{\text{Al}} = 1,5 \pm 0,8$ nm et rugueux pour $t_{\text{eq}}^{\text{Al}} = 15 \pm 3$ nm. La rugosité mesurée par AFM est, en moyenne, 8 fois plus importante sur Y_2O_3 que sur SiO_2 . Cette différence de comportement s'explique par la différence d'énergie de surface entre SiO_2 et Y_2O_3 . Comme nous l'avons décrit amplement au Chap. 3, l'Al a une mouillabilité plus élevée sur un substrat de suprasil que sur Y_2O_3 .

5.2.1 Paramètres expérimentaux

Les films multicouches sont synthétisés par PLD avec le laser KrF. L'aluminium est déposé sous vide ($P = 10^{-7}$ mbar), alors que les couches d'oxydes sont déposées sous atmosphère d'oxygène ($P_{\text{O}_2} = 10^{-3}$ mbar). Les épaisseurs des couches d'oxyde non dopé (couche passive) et dopé Eu^{3+} sont déterminées à partir du taux de dépôt (nm/tir) obtenu par la mesure de l'épaisseur d'un film épais (~ 300 nm) par spectroscopie M-lines. L'épaisseur de chaque couche est alors contrôlée en ajustant le nombre de tirs. L'épaisseur de la couche émettrice est gardée constante (10 nm), alors que l'épaisseur d de Y_2O_3 varie de 0 à 60 nm. Le taux de dépôt de l'aluminium est calculé à partir de la mesure par profilométrie de l'épaisseur d'un échantillon épais (~ 50 nm). Un échantillon de référence constitué d'une couche de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ de 10 nm sur suprasil est systématiquement synthétisé pour chaque série de films multicouches en début et en fin de la

campagne de synthèse. En effet, les conditions de synthèse de la PLD ne sont pas toujours conservées pour un nombre important de dépôts (diminution du taux de dépôt avec le temps d'ablation à cause notamment des pollutions sur le hublot). L'aspect de surface des films est contrôlé par microscopie AFM, MET et MEB.

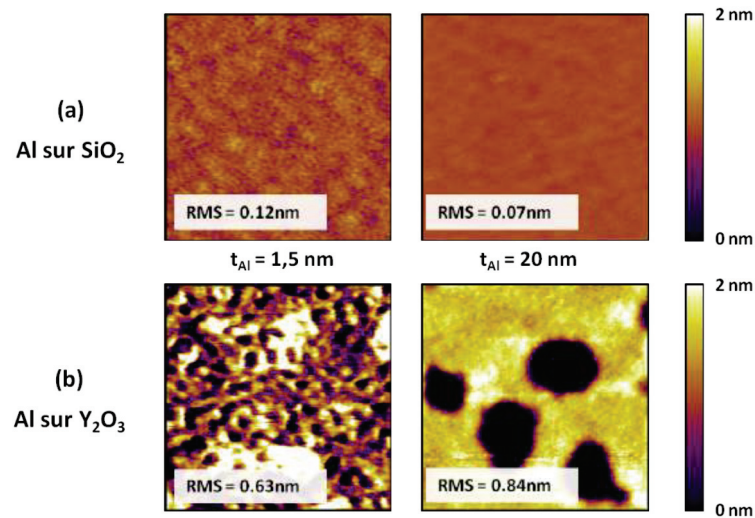


FIGURE 5.3: Images AFM 500x500nm d'un film d'Al $t_{eq}^{Al} \sim 1,5$ et 20 nm déposé simultanément par PLD sur (a) SiO_2 et (b) Y_2O_3 .

Les propriétés de luminescence sont étudiées par spectroscopie de photoluminescence. Les spectres d'émission sont fait pour $\lambda_{exc} = 210$ à 320 nm (autour de la BTC de Eu^{3+}), les spectres d'excitation et les mesures de déclin sont faits pour $\lambda_{em} = 612$ et 624 nm (raies principales d'émission des ions Eu^{3+} dans Y_2O_3). Les conditions de synthèse et d'analyses sont résumées dans la Table 5.1 suivante.

	Al sur SiO_2	Al sur Y_2O_3	Al sur Y_2O_3	Y_2O_3 (couche passive)	$Y_2O_3 :Eu^{3+}$ (couche active)
Épaisseurs (nm)	1,5 et 15	1,5	15	0 à 60	10
Aspect	continu	percolé	rugueux	continu	continu
Calibration	profilométrie			M-lines	
Taux de dépôt (nm/tir)	0,001-0,002			0,008	
Fluence (J/cm^2)	2,6			2,3	
Pression (mbar)	10^{-7}			10^{-3} (O_2)	

TABLE 5.1: Conditions de dépôt des multicouches $Al/Y_2O_3 :Eu^{3+}$

5.2.2 Contrôle de la croissance de la couche $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ en utilisant les ions Eu^{3+} comme sonde structurale locale

5.2.2.1 Changements structuraux : analyses par spectroscopie de luminescence

L'ion Eu^{3+} est une excellente sonde structurale de son environnement. En effet, la position et l'intensité du spectre d'excitation et d'émission dépendent de la symétrie locale et du champ cristallin ressenti par l'ion. La Figure 5.4 présente les spectres d'excitation et d'émission de (i) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ sous forme massive, c'est à dire la poudre compactée et recuite (cibles) qui sert pour la synthèse des films minces, et (ii) du nanofilm $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ de 10 nm déposé sur suprasil. Les mesures DRX ont montré que la cible de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ synthétisée par voie solide est cristallisée en phase cubique [JCPDS 41-1105], avec un paramètre de maille $a \simeq 10,605 \text{ \AA}$. La taille des cristallites de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ mesurée par DRX dans le matériau massif est de $69 \pm 5 \text{ nm}$. Les films n'étant pas recuits et de faible épaisseur (10 nm), par analyse DRX ils apparaissent amorphes. L'analyse complémentaire par MET du nanofilm indique que le film de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ est cristallisé et que les cristallites ont un diamètre moyen de $1,7 \pm 0,3 \text{ nm}$ (plus d'informations paragraphe 5.2.2.2).

Les spectres d'excitation présentés Figure 5.4a ont été réalisés en collectant l'émission à 612 nm, qui correspond à la raie la plus intense ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ lorsque les ions Eu^{3+} se trouvent dans la structure d' Y_2O_3 cubique, comme on le voit sur la Figure 5.4b. Dans la structure cubique Y_2O_3 , les ions Eu^{3+} sont principalement localisés dans les sites de symétrie C2 [147]. Quelques ions Eu^{3+} sont aussi localisés en symétrie S6 mais leurs émissions sont beaucoup plus faibles [148]. Les bandes d'émission correspondant aux transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ peuvent être excitées soit par des transitions f-f intraconfigurationnelles ou par la bande de transfert de charge (BTC). Cette dernière est due à une interaction entre les ions Eu^{3+} et O^{2-} de la liaison Eu-O, et sa position varie en fonction de la structure de la matrice (cf. Chap.1). Pour des cristaux cubiques de Y_2O_3 de taille micrométrique, la BTC est maximale à 239 nm [149].

Dans le spectre d'excitation de l'ion Eu^{3+} pour $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$, nous pouvons observer un net décalage de la BTC entre le matériau massif et le film. Pour le nanofilm, le spectre d'excitation de l'émission à 624 nm a également été enregistré. Cette émission correspond à la bande large qui apparaît lorsque la taille des cristallites diminue et elle est attribuée aux ions Eu^{3+} situés à la surface ou dans des sites plus désordonnés [Fig. 5.4b]. Le spectre d'excitation nous montre que plus la taille des cristallites diminue plus la BTC se décale vers le rouge. Dans le chapitre 1, nous avons montré qu'un déplacement de la BTC était synonyme d'une modification cristalline. Le décalage vers le rouge a été attribué à un désordre local qui apparaît dans les cristaux de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanocristallisés [150]. De plus Shang *et al.* [150] indiquent que la diminution en taille entraîne un changement de la position des bandes d'énergie avec une diminution de la bande interdite pour les nanocristallites. Ce décalage rejoint des observations antérieures reportées dans la littérature sur l'étude des propriétés de nanocristallites préparées par combustion [149]. Dans l'étude de Zhang *et al.*, le décalage vers le rouge de la BTC est attribué (i) à l'augmentation du nombre de coordination de l'ion Eu^{3+} (6 à 8) et (ii) à une modification de la longueur de la liaison Eu-O quand les ions sont localisés en surface des nanocristallites [151]. Une étude de 1975 mentionne aussi un décalage vers le rouge de la BTC quand un film passe d'une structure cubique à une structure monoclinique (qui entraîne une augmentation du nombre de coordination) [152].

Les spectres d'excitation du nanofilm ($\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$ et 624 nm) montrent donc que lorsque l'on dépose 10 nm de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ les ions Eu^{3+} peuvent occuper deux types de sites : des sites

de volume (sites cubiques classiques) et des sites de surface (ou sites perturbés d'une structure apparemment proche d'une structure monoclinique). Dans le cas du matériau massif, comme les nanocristallites ont un diamètre de 69 nm, l'émission à 624 nm devient négligeable (faible proportion de sites de surface) [Fig. 5.4b].

A partir des spectres d'excitation, il est possible de choisir notre longueur d'onde d'excitation pour exciter de manière quasi sélective un site ou l'autre. L'excitation des sites cubiques classiques des ions Eu³⁺ est faite pour $\lambda_{exc} = 240$ nm. Nous travaillerons aussi à $\lambda_{exc} = 270$ nm où les deux types de sites sont excités dans le cas d'un film de 10 nm de Y₂O₃:Eu³⁺ déposé sur suprasil. L'excitation sélective des sites de surface est faite à $\lambda_{exc} = 320$ nm.

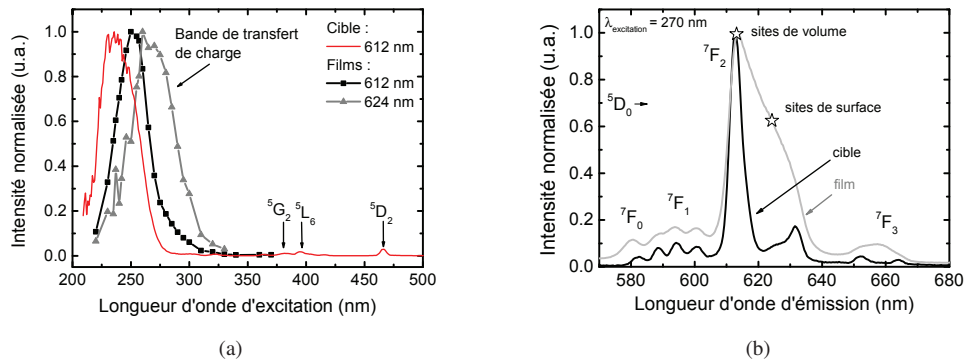


FIGURE 5.4: (a) Spectres d'excitation de Y₂O₃:Eu³⁺ massif (cible) pour $\lambda_{em} = 612$ nm (rouge) et pour un film de 10 nm de Y₂O₃:Eu³⁺ déposé sur SiO₂ pour $\lambda_{em} = 612$ nm (noir) ou $\lambda_{em} = 624$ nm (gris) et (b) spectres d'émission de la cible (noir) et du film (gris) pour $\lambda_{exc} = 270$ nm.

Dans le cas de la synthèse des multicouches associant Al et Y₂O₃:Eu³⁺, la première étape consiste à identifier les modes de croissance de Y₂O₃:Eu³⁺ sur Al ou sur SiO₂ en utilisant l'ion Eu³⁺ comme sonde structurale. La Figure 5.5 présente les spectres d'excitation d'un film de 10 nm de Y₂O₃:Eu³⁺ déposé sur suprasil (référence) et sur Al, sans et avec couche passive ($d = 0$ et 20 nm), pour l'émission à 612 nm. La Figure 5.5 montre que lorsque Y₂O₃:Eu³⁺ est directement déposé sur l'Al, on observe un décalage vers le bleu et un affinement du spectre. Cette modification est attribuée à une modification de la structure des cristallites déposées sur Al [150]. Les films déposés directement sur l'Al seraient mieux cristallisés que les films déposés sur suprasil. Cette évolution se confirme par la mesure des spectres d'émission pour différentes épaisseurs de couches passives pour différentes λ_{exc} .

La Figure 5.6 présente les spectres d'émission pour les transitions ⁵D₀→⁷F_J réduites au multiplet J=0, 1, 2, pour une couche de Y₂O₃:Eu³⁺ déposée sur suprasil (référence) et sur une couche continue d'Al avec une couche tampon d'épaisseur $d = 0, 20, 60$ nm.

Sous excitation à 240 nm [Fig. 5.6a; 5.6c], les spectres présentent tous les mêmes raies d'émission associées principalement aux ions Eu³⁺ dans la symétrie C₂ [147][153]. Sous excitation à 270 nm [Fig. 5.6b; 5.6d], on observe un élargissement des spectres sauf pour le film

déposé directement sur Al. Pour la référence et pour $d = 20$ nm, les spectres d'émission de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1}$ [Fig. 5.6b] présentent un épaulement de l'émission ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ et un clair élargissement ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. Ces émissions suggèrent que le film est constitué de deux sites ce qui est caractéristique des petites cristallites [149].

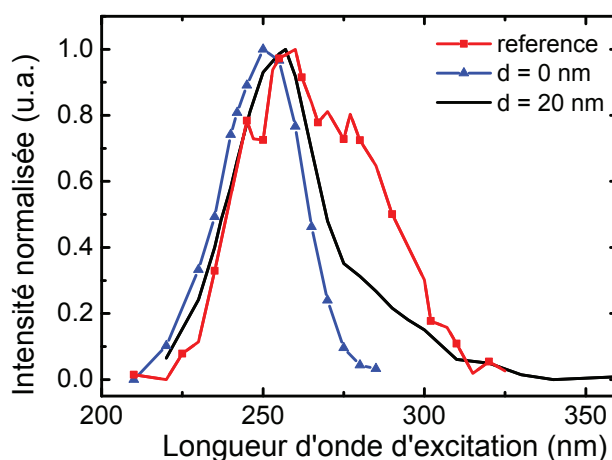


FIGURE 5.5: Spectres d'excitation d'un nanofilm de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ déposé sur SiO_2 (référence) et sur une couche d'Al sans couche passive ($d = 0$ nm) et avec une couche passive ($d = 20$ nm) pour $\lambda_{\text{em}} = 612$ nm.

Ces observations sont cohérentes avec l'émission de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ [Fig. 5.6d]. Pour l'échantillon de référence et à mesure que la distance d augmente, l'épaulement à environ 613 nm s'élargit vers des longueurs d'onde plus élevées, et une large bande apparaît à 624 nm. Ces modifications indiquent clairement que les films de 10 nm de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ déposés sur suprasil ou sur Y_2O_3 sont constitués d'ions Eu^{3+} distribués dans différents sites qui ressentent un champ cristallin différent. Par analogie avec les conclusions d'études menées sur des poudres nanocristallines synthétisées par combustion, nous pouvons attribuer ces modifications spectrales à la présence d'ions Eu^{3+} localisés dans un environnement perturbé à la surface des cristallites. Dans le cas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ déposé directement sur Al ($d = 0$ nm), l'émission des sites de surface n'est pas visible. Ceci suggère que la taille des cristallites est plus importante dans le film déposé sur Al ce qui conduit à la diminution du ratio surface/volume.

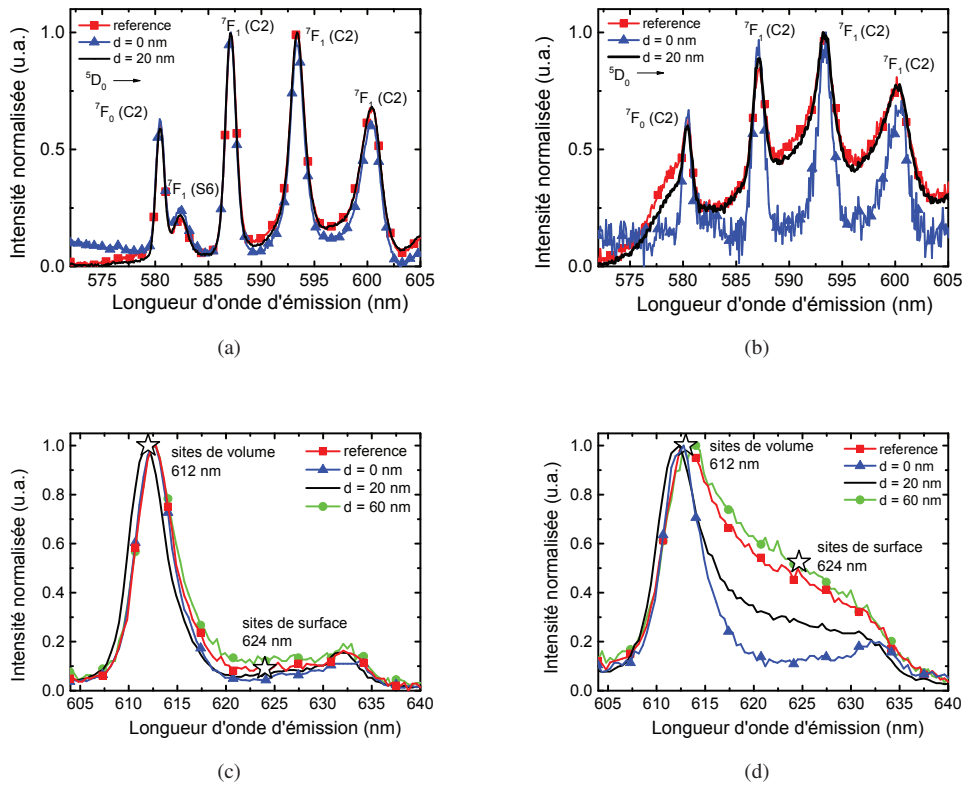


FIGURE 5.6: Spectres d'émission (transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$) du nanofilm de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ déposé sur suprasil (référence) et sur Al avec différentes épaisseurs de couche passive d , obtenue sous excitation (a)(c) à 240 nm, et (b)(d) à 270 nm.

Toutefois je nuance cette hypothèse car l'émission de ces pics additionnels apparaît proche de l'émission des sites B et C de la structure monoclinique des ions Eu^{3+} . Lorsque les ions Eu^{3+} occupent les sites monocliniques le nombre de coordination augmente de 6 (structure cubique) à 7 et la symétrie locale diminue [14]. Une étude menée par Martinet *et al.* sur $Lu_2O_3:Eu^{3+}$ déposé par PLD montre que lorsque le diamètre des cristallites diminue, on passe d'une structure cubique à monoclinique mais ce changement de phase est généralement observé à haute température [154]. En revanche, d'autres études suggèrent que les sites perturbés en surface des cristallites cubiques ont une symétrie proche de la phase monoclinique [151][155] ce qui conforte l'existence de sites de surface et de volume pour nos films étant donné que nous sommes à température ambiante. En fait, ces deux conclusions se rejoignent car si la taille des cristaux diminue, les sites de surfaces sont présents en majorité et on génère des nanocristallites "monocliniques".

Les modifications des propriétés de luminescence ne dépendent pas uniquement de la taille des nanocristallites mais aussi des voies de synthèse et des traitements post-synthèse [156]

comme le montrent les différences d'émission pour des nanopoudres produites par sol-lyophilisation [157], précipitation colloïdale [158] ou par LECBD (*Low Energy Cluster Beam Deposition*) [159]. Les propriétés de surface ont un rôle crucial. Dans notre cas, les films étant élaborés par la même méthode on peut assimiler les raies additionnelles à l'émission des sites de surface plus nombreux dans le cas de films moins bien cristallisés.

Afin d'obtenir l'évolution du pourcentage d'ions Eu^{3+} dans les sites de surface en fonction de d nous avons ajusté les spectres d'émission enregistrés. L'ajustement est fait sur la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Cependant, l'analyse est plus aisée sur la bande d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ car elle est la plus intense. Le niveau 7F_2 est éclaté par le champ cristallin en cinq sous niveaux ($2J+1=5$) dans la symétrie cubique, il y a donc 5 transitions par site.

Une représentation schématique des étapes d'ajustement effectuées est présentée en Figure 5.7. Dans un premier temps, nous avons excité sélectivement chacun des sites à $\lambda_{exc} = 210$ nm (sites de volume) et à $\lambda_{exc} = 320$ nm (sites de surface) sur l'échantillon de référence ($Y_2O_3 :Eu^{3+}$ avec une épaisseur de 10 nm déposé sur suprasil). Les spectres d'émission correspondant nous ont permis de définir les 5 gaussiennes respectives à chacune des symétries. La position, la largeur et le ratio d'intensité entre elles sont fixés et gardés constants pour la suite de l'analyse. Ainsi, la somme des 5 gaussiennes par symétrie nous permet de définir la courbe $C1$ et $C2$ pour l'émission des sites de surface et de volume respectivement. Pour finir, on définit la courbe d'ajustement des spectres d'émission expérimentaux lorsque les deux sites sont excités ($\lambda_{exc} = 270$ nm) $C3$ tel que :

$$C3 = C1 \times x + C2 \times (1 - x) \quad (5.1)$$

avec x l'unique variable d'ajustement définie comme étant le % de sites de volume par rapport au nombre total de sites (volume + surface). La même démarche est effectuée sur la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ mais cette fois-ci, comme le niveau 7F_0 n'est pas dégénéré par le champ cristallin ($2J+1=1$), il n'y a qu'une transition par site. Ainsi, lorsque le pic 7F_0 se dédouble, l'ion Eu^{3+} occupe deux sites de symétrie différentes. Dans ce cas, l'ajustement est effectué par deux gaussiennes centrées à 580,5 nm pour l'ion en site de volume ($C2$) et 579,5 pour l'ion en site de surface ($C1$) [13]. Cependant, bien que plus facilement dissociable, l'analyse des sites de surface et de volume via cette transition n'a pas pu être effectuée sur toutes les distances d , étant donné la faible intensité d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$.

La Figure 5.8 présente un exemple d'ajustement des spectres d'émissions des transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ dans le cas où $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ est directement déposé sur suprasil (référence) ou directement sur Al (soit $d = 0$ nm). Les résultats d'ajustement du pourcentage de sites de volume x en fonction de la distance d entre $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ et Al sont reportés Figure 5.9. Les ajustements des transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (croix rouge) et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (carré noir) sont cohérents. Cet ajustement nous montre que plus la distance d augmente, plus la proportion de sites de volume diminue jusqu'à atteindre la valeur de la référence. A partir de $d \sim 10$ nm, la cristallinité de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ n'est quasiment plus influencée par la couche d'Al sous jacente. Ce résultat est cohérent avec les évolutions des spectres d'excitation discutées précédemment [Fig. 5.5]. Cette évolution en fonction de d confirme aussi notre hypothèse concernant la croissance de nanocristallites de tailles variables entre un dépôt de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ sur suprasil ou Al.

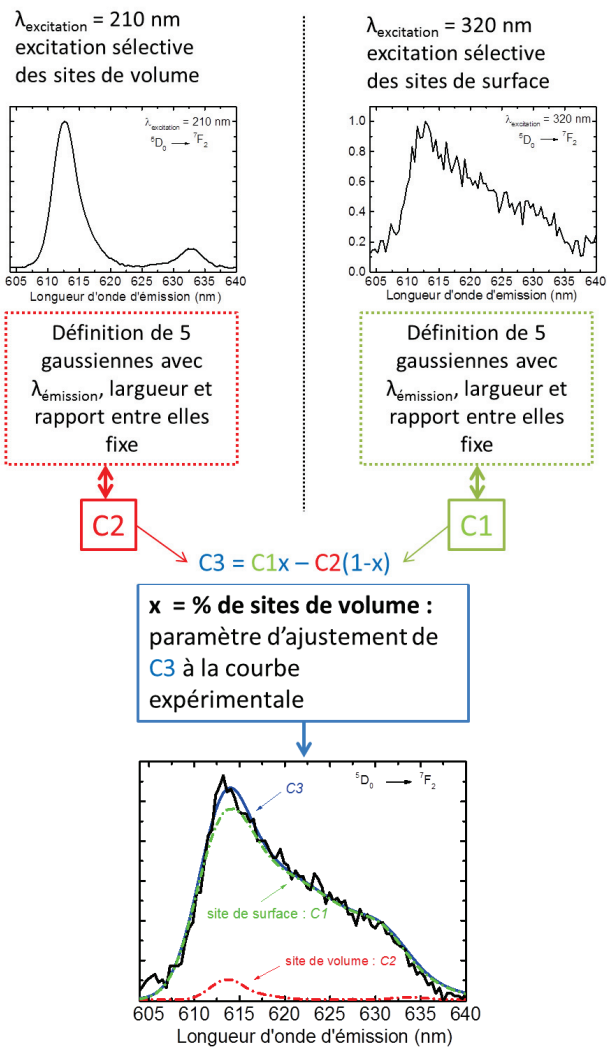
Transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$: 5 transitions par site

FIGURE 5.7: Représentation schématique de la procédure d'ajustement utilisée pour la détermination du % de sites de volume en fonction de d présentée Fig. 5.9.

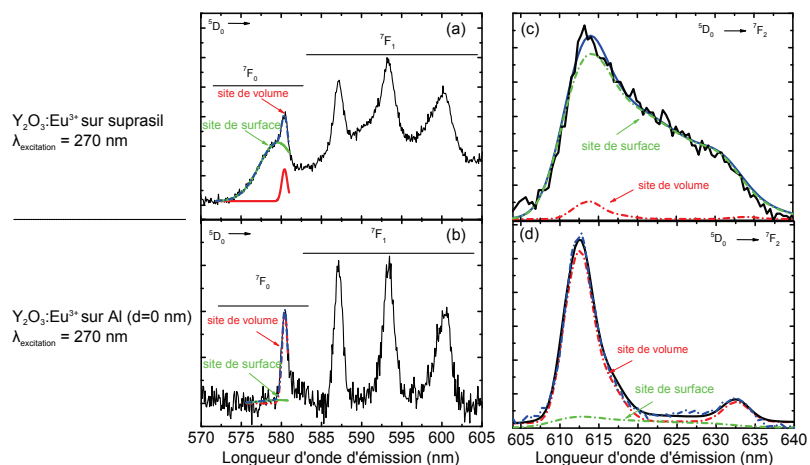


FIGURE 5.8: Ajustements des spectres d'émission (transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,2}$) d'un nanofilm de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ déposé sur (a)(c) suprasil ou (b)(d) sur Al, obtenus sous excitation à 270 nm. La courbe verte, C1, et la courbe rouge, C2, correspondent aux sites de surface et de volume respectivement. La courbe bleu C3 correspond à l'ajustement du spectre d'émission expérimental.

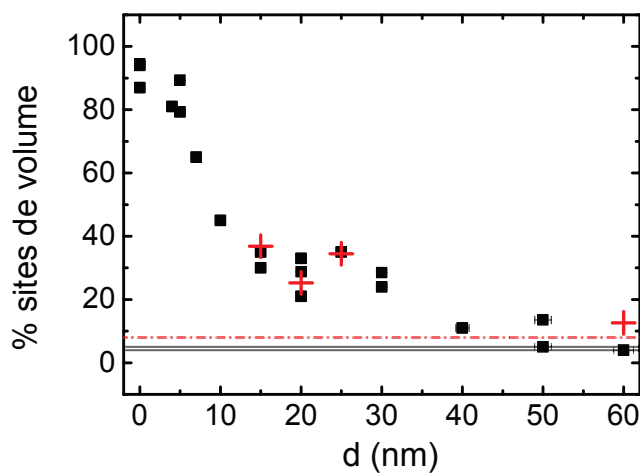


FIGURE 5.9: Évolution du pourcentage d' Eu^{3+} dans les sites de volume en fonction de l'épaisseur entre la couche d'Al et de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Les pourcentages sont extraits de l'ajustement du pic ${}^7\text{F}_2$ (noir) et ${}^7\text{F}_0$ (rouge). Les lignes correspondent aux pourcentages extraits de l'ajustement du spectre d'émission de la référence (plusieurs échantillon), soit $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ déposé sur suprasil dans les mêmes conditions.

5.2.2.2 Changement structuraux : analyses par Microscope Électronique à Transmission

Ces analyses spectroscopiques ont été confirmées par les analyses MET des deux films de Y₂O₃ :Eu³⁺ (10 nm) déposés par PLD : un film de référence déposé sur grille de SiO₂ et un film déposé sur une grille de SiO₂ initialement recouverte d'un film de 5 nm d'Al [Fig. 5.10]. Les cristallites sont visibles sous forme de points noirs, certaines sont entourées [Fig. 5.10a] pour faciliter la visibilité car la résolution du microscope utilisé n'est pas idéale pour la faible taille de nos structures. La résolution des images MET n'a pas pu être optimisée en raison d'une modification de la taille des cristallites (augmentation de ~ 2 nm à 10-20 nm) sous l'effet du faisceau d'électrons (avec l'augmentation de la haute tension et du grandissement). Toutefois, nous voyons Figure 5.10a, que lorsque Y₂O₃ :Eu³⁺ est déposé sur SiO₂ la répartition des cristallites est homogène et dense alors que sur Al [Fig. 5.10b] la répartition est plus aléatoire. La distribution en taille des cristallites de Y₂O₃ :Eu³⁺ déposé sur SiO₂ ou sur Al est présentée Figure 5.11. Pour Y₂O₃ :Eu³⁺ sur SiO₂ la distribution en taille des nanoparticules peut être ajustée par une distribution log-normale [160]. La taille moyenne des cristallites est de 1,7 nm ± 0,3 nm. Le dépôt de Y₂O₃ :Eu³⁺ sur Al présente une distribution inhomogène avec un diamètre allant de 1,8 à 20,7 nm. La densité de particules est ≈ 60 fois plus faible sur Al.

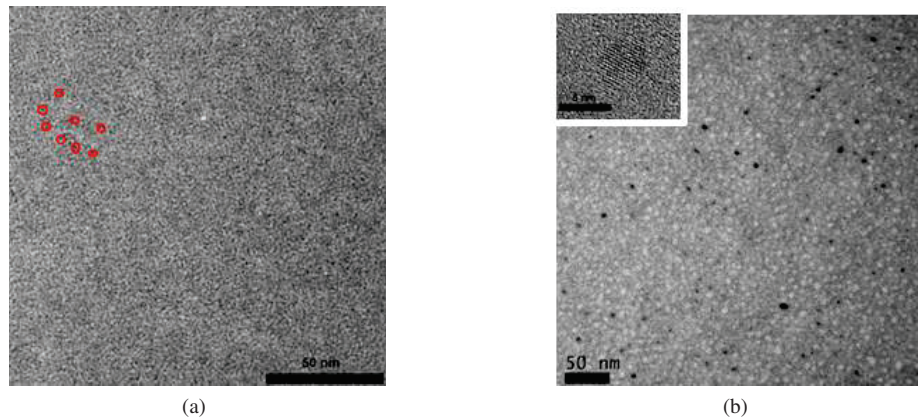


FIGURE 5.10: Images MET des nanocristallites de Y₂O₃ :Eu³⁺ déposé sur (a) SiO₂ ou (b) sur une couche continue d'Al. L'insert présente une image haute résolution d'une nanocristallite de Y₂O₃ :Eu³⁺ sur Al.

A partir des données microscopiques et des mesures de fluorescence, nous proposons d'estimer l'épaisseur δ de la couche perturbée en surface autour du cœur cubique pour une nanocristallite de Y₂O₃ :Eu³⁺. La taille moyenne des cristallites est estimée à 1,7 ± 0,3 nm et le pourcentage de sites de volume est de 8% pour la référence [Figure 5.9]. En supposant que les cristallites de Y₂O₃ :Eu³⁺ soient sphériques, δ est évalué à 0,7 nm à partir de l'équation suivante :

$$\frac{4/3 \times \pi r^3 - 4/3 \times \pi (r - \delta)^3}{4/3 \times \pi r^3} = 1 - \% \text{ sites de volume}$$

Cette valeur est cohérente avec l'étude menée dans le cadre de la thèse de Diane Keith Williams

qui étudie la dépendance en taille des spectres de luminescence de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [17]. Dans le cas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ sur Al, la dispersion en taille est trop importante pour pouvoir évaluer un diamètre moyen et donc δ (avec les valeurs extrêmes de diamètre de 1,8 et 20,7 nm on a respectivement $\delta = 0,03$ nm et 0,5 nm).

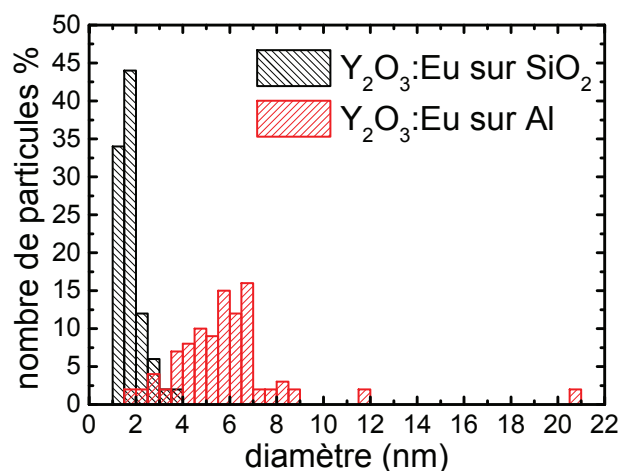


FIGURE 5.11: Distribution du diamètre des nanocrystallites de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ déposées sur SiO_2 ou sur une couche continue d'Al extraite des analyses MET.

Ainsi nous avons vu que les processus de croissance de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ dépendent de la distance entre la couche émettrice et la couche sous-jacente d'Al. Pour la suite de l'étude nous nous focaliserons uniquement sur les sites de volume qui sont excités à 240 nm afin d'éviter un mélange entre un effet de structure et un processus plasmonique.

5.2.3 Influence de la distance d et de l'architecture

Nous avons étudié l'influence de la distance d entre les émetteurs Eu^{3+} et un film d'Al sur les propriétés de luminescence des ions Eu^{3+} . Les différentes architectures que nous avons fabriquées et étudiées pour identifier les mécanismes de couplage sont présentées Figure 5.2. Pour chaque type d'architecture, un panel d'échantillons avec différentes distances d (entre 0 et 60 nm) a été élaboré. Chaque série d'architecture a été réalisée plusieurs fois pour tester la reproductibilité des résultats. Tous les films multicouches ont été synthétisés à température ambiante pour éviter l'inter-diffusion entre les couches. Nous avons étudié l'influence de la présence d'Al sur les propriétés de luminescence des ions Eu^{3+} en excitant à 240 nm afin de s'affranchir de l'effet structural (cf. paragraphe 5.2.2 précédent).

L'architecture A permet d'étudier le couplage entre une couche émettrice et un film d'Al continu. Deux épaisseurs de films d'Al ont été testées : $t_{\text{eq}}^{\text{Al}} = 1,5 \pm 0,8$ nm et 15 ± 3 nm. Les architectures B et C permettent d'observer l'effet d'une couche percolée ou rugueuse déposée

sur le film émetteur. Dans l'architecture B, le film d'aluminium percolé a une épaisseur $t_{\text{eq}}^{\text{Al}} = 1,5 \pm 0,8$ nm. Dans l'architecture C, le film d'Al d'épaisseur $t_{\text{eq}}^{\text{Al}} = 15 \pm 3$ nm est rugueux, avec des trous remplis en partie.

La caractérisation de la résonance plasmon de surface LSPR s'est faite pour différentes épaisseurs $t_{\text{eq}}^{\text{Al}}$ de film d'Al allant de 1,5 à 15 nm. Toutefois pour les films avec $t_{\text{eq}}^{\text{Al}} < 5$ nm le rapport signal sur bruit était trop faible avec notre équipement de mesure d'absorbance. Cette limitation de mesure pour des films d'Al trop fins a précédemment été décrite dans la littérature par Ray *et al.* [27]. L'une des explications peut aussi venir de l'oxydation à l'air de notre couche d'Al. Comme la couche est seulement de 1,5 nm, pour ces épaisseurs le ratio entre Al_2O_3 et Al est important ce qui diminue l'intensité de la résonance [5]. Ce ratio est estimé à $\sim 50\%$ à partir des analyses XRR de ce film qui indique une épaisseur d'Al $t_{\text{Al}}^{\text{XRR}} = 1 \pm 0,3$ nm et une épaisseur d'oxyde $t_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{XRR}} = 0,9 \pm 0,2$ nm. C'est pourquoi nous présentons la résonance plasmon LSPR d'un film de 5 nm en Figure 5.12 qui ne présentent pas ces inconvénients mais qui donne tout de même une bonne indication sur la propriété plasmonique de notre film. L'absorbance présente une large bande centrée à 300 nm ce qui est caractéristique d'un film de structure aléatoire. La bande d'absorption recouvre la BTC de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ mais pas l'émission [Figure 5.5] ce qui suggère un effet de couplage potentiel avec l'absorption. Rappelons que, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, dans le cas d'un film continu d'Al déposé sur suprasil il n'y a pas de bande plasmon [Fig. 3.15].

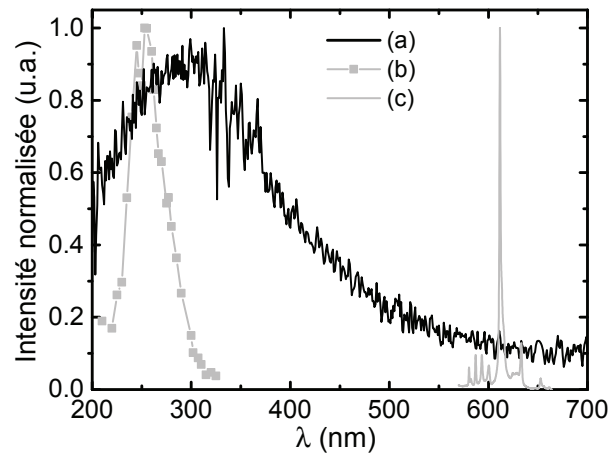


FIGURE 5.12: (a) Absorbance d'un film percolé d'Al déposé sur $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (courbe noire). (b) Spectres d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 240$ nm) et (c) d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 612$ nm) d'un film de 10 nm de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (référence).

5.2.3.1 Architecture A : effet d'un film continu

La Figure 5.13 présente l'évolution de l'intensité de l'émission des ions Eu^{3+} à 612 nm (raie la plus intense) normalisée par l'intensité de la référence en fonction de d . L'intensité de référence correspond à l'intensité d'un film déposé sur suprasil. Lorsque la valeur est supérieure à 1, il y a une exaltation de la luminescence alors qu'un facteur inférieur à 1 indique une extinction de la luminescence.

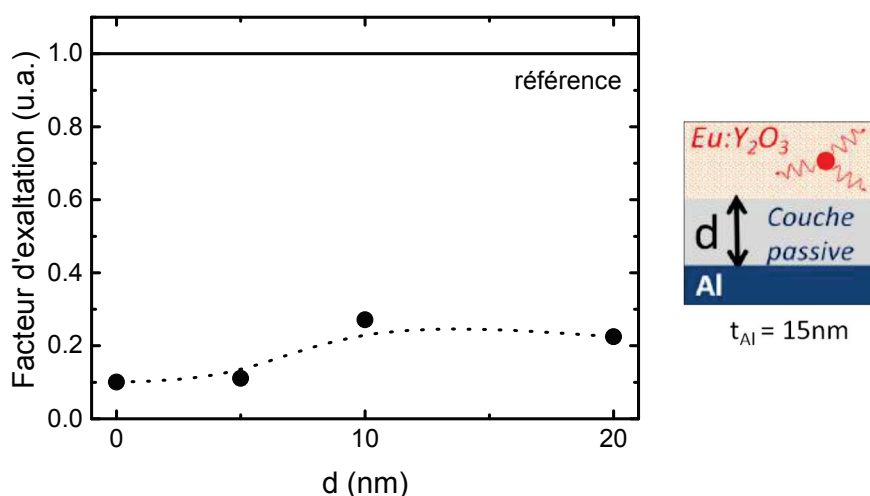


FIGURE 5.13: Evolution du facteur d'exaltation d'un film de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ pour $\lambda_{\text{exc}} = 240$ nm en fonction de la distance d entre la couche d'Al ($t_{\text{eq}}^{\text{Al}} = 15$ nm) et la couche luminescente. Le facteur d'exaltation est le rapport entre l'intensité de l'émission à 612 nm de la structure $\text{Al}/\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ par rapport à une couche de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ seule. La courbe en pointillée est un guide de l'oeil.

Sur les films d'Al épais ($t_{\text{eq}}^{\text{Al}} = 15$ nm), on observe une extinction du signal pour des distance $d \leq 20$ nm. Cette extinction est due à une relaxation non radiative de l'émission des ions émetteurs vers le métal [32]. Dans le cas d'un dépôt sur une couche ultrafine d'Al ($t_{\text{eq}}^{\text{Al}} = 1,5$ nm) aucun effet à courte distance n'est observé, il n'y a ni exaltation ni extinction. La couche d'Al n'est pas suffisamment épaisse pour provoquer l'extinction du signal de luminescence.

5.2.3.2 Architecture B : effet d'un film percolé $t_{\text{eq}}^{\text{Al}} = 1,5 \pm 0,8$ nm

De la même manière que précédemment, la Figure 5.14 présente l'évolution de l'intensité de l'émission de l'ion Eu^{3+} à 612 nm en fonction de la distance d . Nous pouvons distinguer deux distances de couplage optimales pour l'exaltation de Eu^{3+} . La première apparaît à courte distance $d = 0$ nm (sans couche passive), et la deuxième apparaît à plus longue distance pour $d \approx 20$ nm. L'exaltation à courte distance peut être attribuée à un couplage avec le plasmon de surface localisé du au film percolé d'Al du dessus. En effet, la nanostructure du film percolé permet d'exalter le champ électromagnétique local à proximité des particules métalliques [161].

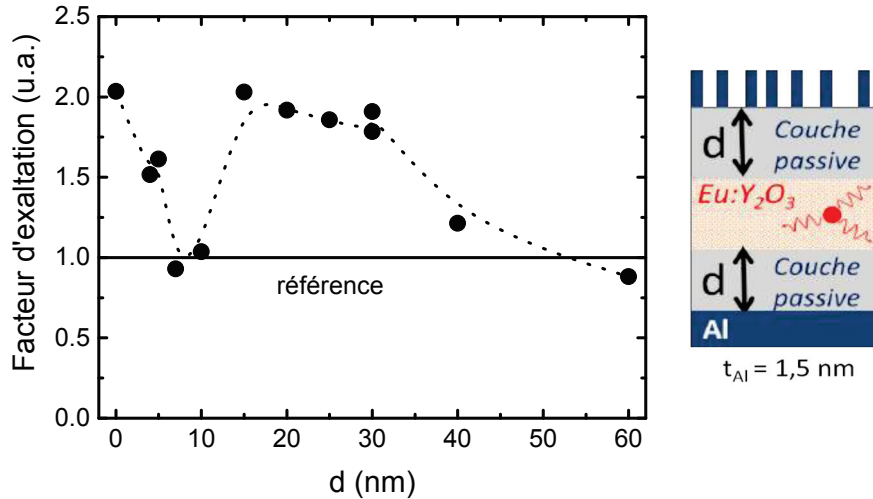


FIGURE 5.14: Evolution du facteur d'exaltation d'un film de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ pour $\lambda_{exc} = 240$ nm en fonction de la distance d entre la couche d'Al ($t_{eq}^{Al} = 1,5$ nm) et la couche luminescente. Le facteur d'exaltation est le rapport entre l'intensité de l'émission à 612 nm de la structure Al/ $Y_2O_3:Eu^{3+}$ par rapport à une couche de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ seule. La courbe en pointillée est un guide de l'oeil.

Avec une couche de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ déposée sur un film continu d'Al d'épaisseur $t_{eq}^{Al} = 1,5$ nm sans couche passive et sans la couche percolée du dessus, il n'y a pas d'exaltation ni d'extinction. Ce résultat nous permet de vérifier que l'exaltation à courte distance n'est pas due à l'augmentation de la taille des cristallites mais bien à la résonance plasmon du film percolé. Un effet similaire d'exaltation à courte distance a été observé pour des structures Al/émetteur avec des épaisseurs de films comparable [27][87].

Notons que pour $d = 0$ nm, il n'y a pas d'extinction de la luminescence. Cela peut être expliqué par le fait (i) qu'il y a une couche d'alumine native tampon estimé à $0,9 \pm 0,2$ par XRR et/ou (ii) que notre couche émettrice $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ayant une épaisseur de 10 nm, les ions Eu^{3+} (distribués sur l'épaisseur) sont en réalité à différentes distances de l'Al. Dans l'étude proposée par Derom *et al.* (présentée dans le Chap. 1) seul les ions Eu^{3+} à $d < 2$ nm d'une surface d'Ag sont affectés par l'extinction. Ainsi, dans notre évaluation du facteur d'exaltation, comme l'on considère l'ensemble de la couche, le facteur d'exaltation est moyenné sur les 10 nm de la couche émettrice. Un autre phénomène à envisager pour le processus d'exaltation à courte distance est le potentiel couplage entre la couche d'Al du dessus et celle du dessous. En effet, on peut supposer que le couplage entre la couche continue d'Al et le film percolé s'apparente au modèle des dimères d'Al [87][162]. Afin d'évaluer un potentiel effet dimère à courte distance, G. Colas des Francs (dans le cadre d'une collaboration avec l'ICB) a calculé le facteur d'exaltation du champ électromagnétique entre un dimère d'Al [Fig. 5.15] en considérant des particules oblates d'Al de $2,5 \times 5 \times 5$ nm³. Le système considéré est éclairé par une onde plane $I_0 = 1$ et l'intensité normalisée I , représentée en ordonnée, est l'intensité calculée au centre du dimère en fonction de

$d_{\text{Al}/\text{Al}}$, la distance entre les deux oblates d'aluminium. Autrement dit, I correspond au facteur d'exaltation du champ électromagnétique pour le dimère d'Al considéré. Les calculs d'intensité sont faits pour $\lambda = 265$ nm soit la résonance plasmon calculée lorsque la séparation entre les deux particules $d_{\text{Al}/\text{Al}}$ est de 5 nm.

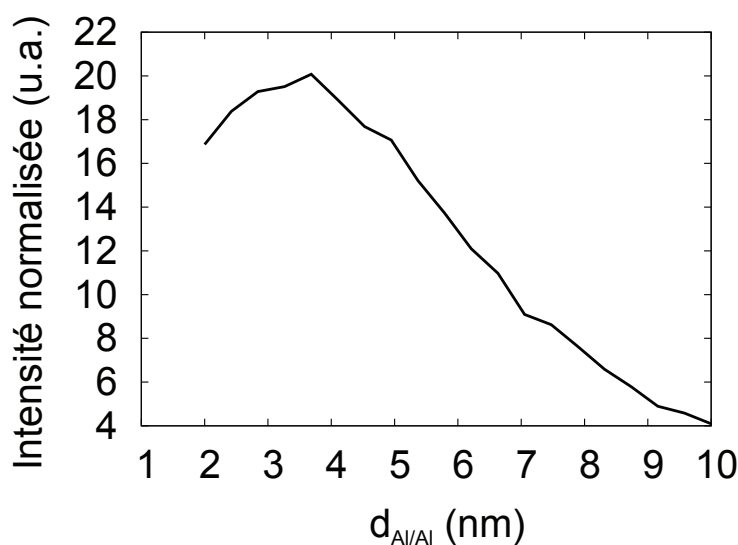


FIGURE 5.15: Facteur d'exaltation calculé en fonction de la distance d entre un dimère Al-Al.

Le maximum d'exaltation apparaît pour $d_{\text{Al}/\text{Al}} \sim 3,5$ nm et diminue d'un facteur 5 quand la distance entre les particules du dimère augmente de 3,5 à 10 nm. Dans notre étude expérimentale, la couche active $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ a une épaisseur de 10 nm ce qui signifie que pour $d = 0$ nm (pas de couche passive) la distance entre les couches d'Al $d_{\text{Al}/\text{Al}}$ est de 10 nm. Le calcul prévoit alors une exaltation d'un facteur 4 (pour $d_{\text{Al}/\text{Al}} = 10$ nm) ce qui est du même ordre grandeur que notre mesure expérimentale qui indique un facteur 2 pour $d = 0$. Par ailleurs, comme le calcul indique une exaltation maximum d'environ 20 quand $d_{\text{Al}/\text{Al}} \sim 3,5$ nm, la synthèse d'une couche de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ plus fine devrait permettre une exaltation plus importante dans le cas d'un effet dimère. Cette étude n'a pas pu être menée à cause d'une modification de la cristallinité quand on passe d'une épaisseur de 10 nm à 4 nm pour $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

Dans un deuxième temps, quand la distance d augmente de 0 à 10 nm, le facteur d'exaltation diminue pour revenir à 1. Cela suggère que pour $d \geq 10$ nm, le film $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ n'est plus affecté par le plasmon de surface localisé. Enfin une deuxième exaltation apparaît à plus longue distance. Celle-ci peut être attribuée à l'effet collectif des particules d'Al. Le film d'Al peut être considéré comme un miroir de basse qualité [33]. Cet effet a déjà été étudié dans une étude précédente de l'équipe concernant le couplage entre des nanoparticules d'Ag et un film de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [4].

La Figure 5.16 montre l'évolution des déclins de l'émission à 612 nm en fonction de d comparée à la référence. Le temps de vie moyen est $\tau \approx 0,80$ ms pour la référence. Le caractère multiexponentiel est accentué pour $d \leq 15$ nm. Cette accentuation est probablement due à la distribution des distances entre l'émetteur et la surface métallique évoquée précédemment. En

effet, les ions Eu³⁺ proches du métal (sur les premiers nm) sont affectés par les transferts non radiatifs vers le métal ce qui implique une réduction de temps de vie (composante courte) [163]. Cette composante courte est un bon indicateur qui nous permet d'appuyer notre hypothèse sur le fait que les ions Eu³⁺ ne sont pas affectés de la même manière par le métal. La composante longue est la même, peu importe la distance, ce qui indique que l'augmentation de l'émission est due à une exaltation de l'absorption dans la BTC par couplage avec les couches d'Al. Afin de traiter de manière plus approfondie nos déclin, nous avons voulu extraire la contribution de chaque distance pour les déclin à $d \leq 10$ nm. L'idée est de synthétiser des couches émettrices plus fines (typiquement 2-4-7-10 nm) pour $d = 0$ nm afin d'avoir un déclin de plus en plus monoexponentiel à mesure que l'épaisseur diminue. Toutefois, cela n'a pas pu aboutir à cause des modifications de la structure cristalline locale du film de Y₂O₃:Eu³⁺ qui est très vite modifiée pour ces épaisseurs. Les comparaisons de déclin sont alors délicates quand l'épaisseur de la couche active diminue.

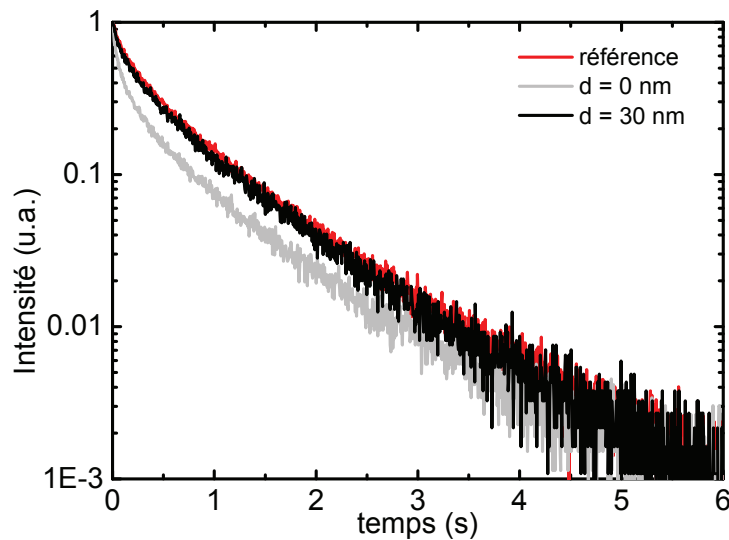


FIGURE 5.16: Déclin de luminescence de l'émission à 612 nm d'un film de Y₂O₃:Eu³⁺ pour $\lambda_{exc} = 240$ nm en fonction de la distance d .

5.2.3.3 Architecture C : effet d'un film rugueux avec $t_{eq}^{Al} = 15 \pm 3$ nm

Afin d'étudier l'effet de l'influence de l'épaisseur d'Al, nous avons synthétisé le même type de multicouches en modifiant l'épaisseur d'Al à $t_{eq}^{Al} = 15$ nm. Une étude menée par Ray *et al.* qui étudie le facteur d'exaltation dans l'UV d'un fluorophore biologique déposé sur des films d'Al élaborés par évaporation, a montré qu'une épaisseur de 10 nm d'Al était la plus favorable pour l'exaltation (x8,5). Lorsque le film d'Al passe d'une épaisseur de 2 à 10 nm le facteur d'exaltation augmente de 1,5 à 8,5. Cette augmentation est attribuée au fait que pour des épaisseurs d'Al plus faibles, le film est discontinu, une grande partie du fluorophore est alors en contact avec le

substrat de quartz [27].

La Figure 5.17 présente l'évolution du facteur d'exaltation en fonction de la distance d en prenant pour référence la structure monocouche (architecture A). On mesure alors un facteur d'exaltation ~ 12 à courte distance ($d = 0$ nm) qui diminue quand la distance augmente de la même manière que le cas précédent (avec $t_{\text{eq}}^{\text{Al}} = 1,5$ nm). Le film percolé à une structure de l'ordre de la longueur d'onde (cf. Chap. 3) ce qui permet aux rugosités de surface de supporter un plasmon de surface localisé dans le champ proche de la nanostructure. L'oscillation collective des électrons d'Al permet de créer un champ électrique supplémentaire au champ incident d'excitation. Ainsi, de manière similaire au cas précédent, l'augmentation du champ électrique autour du fluorophore permet d'augmenter l'efficacité d'excitation étant donné que les longueurs d'onde de résonance plasmon de l'Al et de la BTC sont couplées. Lorsque la distance augmente ($d > 10$ nm), la luminescence décroît jusqu'à atteindre un facteur d'exaltation proche de 1, ce qui indique que la contribution de la couche rugueuse supérieure n'a plus d'effet sur la luminescence.

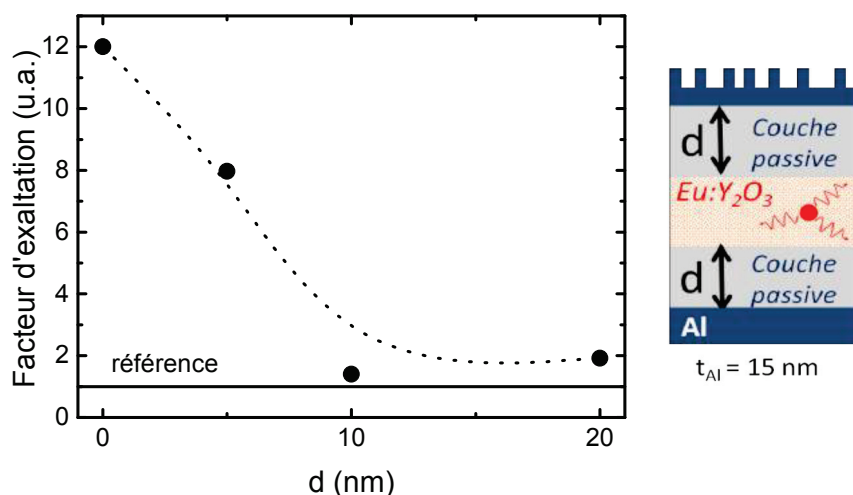


FIGURE 5.17: Evolution du facteur d'exaltation d'un film de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ pour $\lambda_{\text{exc}} = 240$ nm en fonction de la distance d entre la couche d'Al ($t_{\text{eq}}^{\text{Al}} = 15$ nm) et la couche luminescente. Le facteur d'exaltation est le rapport entre l'intensité de l'émission à 612 nm de la structure Al/ $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ recouverte par un film rugueux d'Al par rapport à la structure Al/ $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ non recouverte. La courbe en pointillée est un guide de l'oeil.

5.2.3.4 Conclusion

Nous avons étudié trois types d'architectures : l'architecture A nous montre que sur un film continu d'Al on observe une extinction de la luminescence pour des distances $d \leq 20$ nm. Si le film d'Al est trop fin, il n'y a pas d'effet sur l'extinction. D'après l'étude des films avec une

architecture multicouche de type B, nous pouvons conclure qu'un film percolé permet d'exalter la luminescence d'un facteur 2 à très courte distance ($d < 5\text{nm}$) et à moyenne distance ($d \sim 20\text{nm}$). Ces deux effets sont attribués respectivement au plasmon localisé et à un effet collectif des particules. Enfin d'après la dernière étude de l'architecture C, nous pouvons voir qu'un film rugueux permet d'obtenir une exaltation d'un facteur 12. Les perspectives seraient d'élaborer des films multicouches permettant de placer le film émetteur entre deux couches rugueuses. Pour cela, une couche tampon d' Y_2O_3 devra être placée avant le dépôt du premier film d'Al. Cette étude n'a pas été menée pendant la durée de la thèse mais elle est prévue prochainement.

5.3 Effet photonique par structuration sur membrane d'alumine poreuse

Notre étude précédente a montré qu'il était possible, par couplage avec une nanostructure d'Al, d'exalter l'absorption de la couche émettrice $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Une autre alternative proposée dans la littérature consiste à associer une couche luminescente avec une structure photonique. La structure photonique permet un contrôle de l'interaction lumière-matière, qui, en fonction de sa structure, peut exalter l'absorption des terres rares (TR) [3] et/ou améliorer l'extraction de la lumière de la couche luminescente [164]. Le cristal photonique (CPh) peut être, soit réalisé directement sur la couche luminescente, soit au dessus en déposant une couche transparente de haut indice de réfraction sur la couche luminescente. Dans les deux cas, les CPh sont généralement synthétisés par lithographie [3][49][164]. Cette technique est bien maîtrisée et permet un contrôle précis de la structure photonique (maille, période...). Toutefois, la lithographie est une technique d'élaboration complexe, longue à mettre en oeuvre et chère. Ici, nous proposons une alternative pour la fabrication d'une structure similaire à des CPh en utilisant des membranes d'alumine poreuses (PAM) comme substrat. Le groupe de Martin a été parmi les premiers à utiliser ce type de membranes nanostructurées comme masque pour la fabrication d'un réseau de nanoplots avec une période contrôlée [165]. Les PAM ont aussi été utilisées pour la synthèse de matériaux auto-organisés qui trouvent des applications dans différents domaines *e.g.* capteurs électrochimiques [166], composants optiques [167]. La fabrication et les propriétés de CPh 2D des membranes PAM sont décrites dans la littérature [135].

Dans cette thèse, l'idée a été d'associer la membrane PAM avec la couche émettrice $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ de haut indice qui peut reproduire la structure du substrat lors de la croissance. De manière rapide et efficace, il est ainsi possible d'obtenir un film structuré pseudo périodiquement. Ainsi, les propriétés d'absorption et d'émission pourraient être modifiées. Dans cette étude, nous allons présenter dans un premier temps la fabrication et la caractérisation d'un film $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ déposé sur membrane. En tirant bénéfice de l'auto-organisation de la couche active, nous montrerons qu'il est possible d'obtenir une structure ayant des propriétés de CPh dans la couche de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ elle-même. Les propriétés de fluorescence de ces structures sont étudiées et comparées à une couche luminescente $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ continue déposée sur suprasil. La compréhension des propriétés de luminescence est discutée en complétant nos mesures expérimentales par des calculs d'absorption de la structure par la méthode RCWA (*Rigorous Coupled Wave Analysis*).

5.3.1 Paramètres expérimentaux

Les films minces de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ sont déposés par PLD avec le laser ArF. Le dépôt se fait à 10 Hz, sous pression d'oxygène $P_{O_2} = 1.10^{-3}$ ou 1.10^{-1} mbar avec une fluence de $2,3 \text{ J/cm}^2$. Les dépôts sont fait sur suprasil et sur différents types de membranes commerciales (PAM). Le nombre de tirs est ajusté pour avoir une épaisseur de $60 \pm 5 \text{ nm}$. Le taux de dépôt est évalué par spectroscopie M-lines puis l'épaisseur du film sur suprasil est contrôlée par profilométrie. Les membranes PAM utilisées sont des membranes désordonnées d'épaisseur $60 \mu\text{m}$ (Anodisc13, Whateman) avec des tailles de pores annoncées à 100 nm ou 200 nm. Elles seront appelées dans la suite de ce paragraphe noPAM₁₀₀ et noPAM₂₀₀ respectivement. Avant et après le dépôt, les membranes sont analysées par MEB. Les images MEB sont traitées avec le logiciel ImageJ, ce qui permet de déterminer le diamètre moyen des pores (d), la période (p) et la porosité définis comme le ratio surface de trous/surface totale. Pour la caractérisation des propriétés optiques nous avons réalisé des analyses par spectroscopie de luminescence. Les mesures de luminescence ont été principalement faites dans la sphère intégrante (Labsphere), afin de prendre en compte la totalité de l'émission induite par la structuration de surface. Les spectres d'excitation sont réalisés hors sphère car le signal d'émission de nos films est trop faible dans la sphère sous excitation par la lampe Xe. La modélisation est basée sur la méthode RCWA. Pour les calculs, on considère que notre structure se compose d'une maille triangulaire conformément aux études de la littérature qui mentionnent l'utilisation de membrane PAM comme cristal photonique [135][168].

5.3.2 Contrôle de la croissance

La Figure 5.18 présente la morphologie du film déposé sur la membrane noPAM₂₀₀ à haute et basse pression d'oxygène.

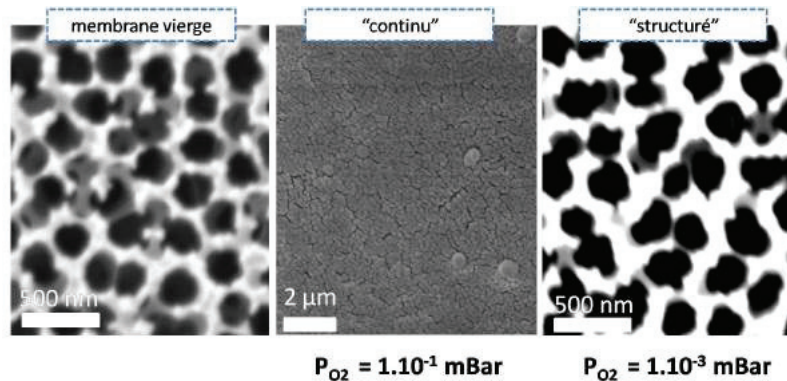


FIGURE 5.18: Images MEB d'un film de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ ($t_{eq} = 60 \pm 5 \text{ nm}$) déposé sur une membrane macroporeuse noPAM₂₀₀ sous pression d'oxygène variable.

A basse pression, $P_{O_2} = 1.10^{-3}$ mbar, le film de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ déposé sur membrane réplique la structure du substrat. A cette pression, l'énergie cinétique des espèces est élevée, la croissance est donc dominée par des processus de diffusion à la surface. La diffusion permet une

auto-organisation et une structuration de la couche active. A l'opposé, lorsque l'on augmente la pression d'oxygène dans l'enceinte ($P_{O_2} = 1.10^{-1}$ mbar) la collision des espèces a lieu essentiellement dans la plume ce qui réduit l'énergie cinétique des espèces ablatées lorsqu'elles arrivent sur le substrat. Les agrégats sont préférentiellement formés dans le plasma et la diffusion à la surface est réduite. Cela permet de recouvrir les pores et d'obtenir une structure continue mais très rugueuse (amas à la surface).

Dans notre cas, l'objectif a été de structurer la couche active, les dépôts de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ avec des propriétés photoniques modifiées. Les synthèses sont donc réalisées à basse pression afin d'obtenir un dépôt qui reproduit la topographie de la membrane sous-jacente. Les paramètres de dépôt sont gardés constants, seule la nature du substrat est modifiée. La Figure 5.19 présente les trois types de structures étudiées en luminescence, soit un dépôt de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ avec $t_{eq} = 60 \pm 5$ nm déposé sur suprasil (structure lisse) [Fig. 5.19a], sur noPAM₁₀₀ [Fig. 5.19b] et noPAM₂₀₀ [Fig. 5.19c].

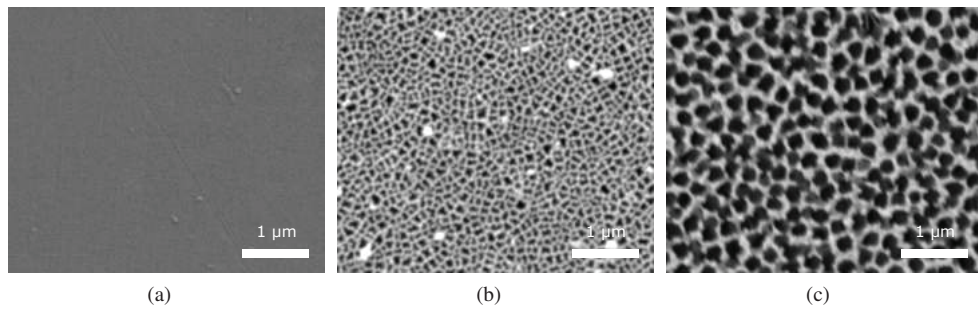


FIGURE 5.19: Images MEB d'un film de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ ($t_{eq} = 60 \pm 5$ nm) déposé sur (a) suprasil, (b) noPAM₁₀₀ et (c) noPAM₂₀₀ pour $P_{O_2} = 1.10^{-3}$ mbar.

Les images MEB ont été analysées avec ImageJ afin de déterminer les périodes et les diamètres moyens de nos structures. A titre d'exemple, je présente les données extraites de l'analyse de l'image noPAM₂₀₀ en Figure 5.20, avec un profil du contraste de l'image permettant d'extraire la période moyenne de la structure et la distribution en taille du diamètre de pores. Les paramètres extraits pour les deux membranes utilisées sont présentés dans la Table 5.2.

Échantillons	Diamètres des pores (nm)	Périodes (nm)	Porosité
noPAM ₂₀₀	213 ± 28	315 ± 28	0,41
noPAM ₁₀₀	105 ± 28	140 ± 30	0,51

TABLE 5.2: Moyennes du diamètre des pores, de la période et la porosité évaluée à partir du traitement des images MEB par ImageJ.

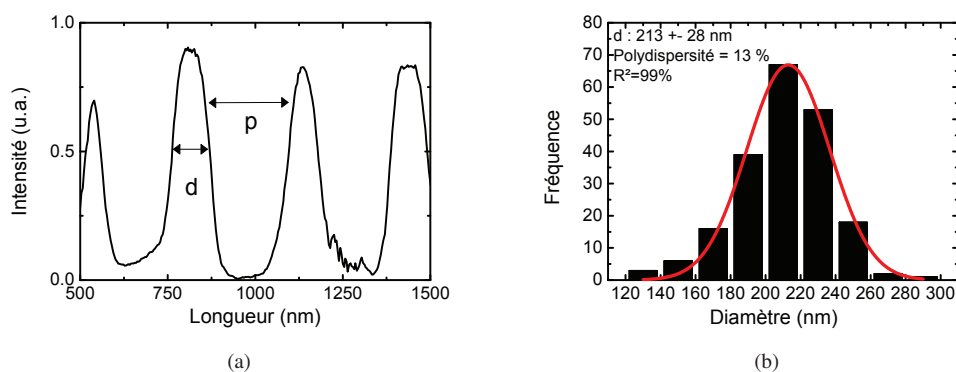


FIGURE 5.20: (a) Profil brut extrait d'une image MEB de noPAM₂₀₀ et (b) distribution de la taille des pores de noPAM₂₀₀ avec l'ajustement gaussien correspondant.

5.3.3 Influence de la structure sur les propriétés de luminescence

5.3.3.1 Exaltation de la luminescence

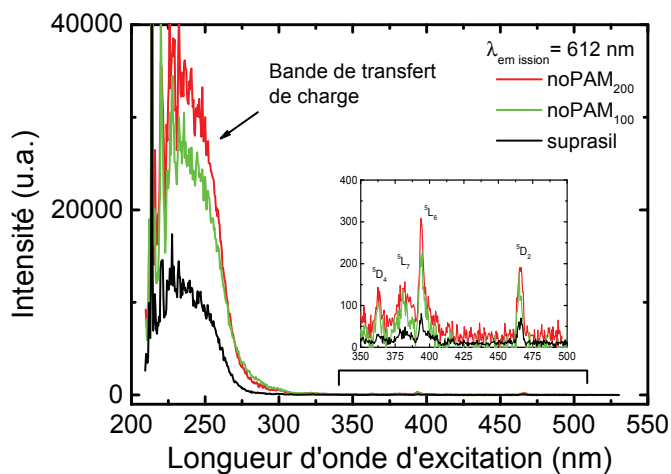


FIGURE 5.21: Spectres d'excitation de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ($t_{\text{eq}} = 60 \pm 5 \text{ nm}$) pour $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$ déposé sur suprasil ou sur une membrane macroporeuse noPAM₁₀₀ et noPAM₂₀₀.

Nous avons réalisé des analyses par spectroscopie de luminescence afin d'étudier l'influence

de la structure (diamètres des pores et périodes) sur les propriétés de luminescence. La Figure 5.21 présente les spectres d'excitation de l'émission la plus intense d'un film de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ ($\lambda_{em} = 612$ nm) déposé simultanément sur suprasil, noPAM₁₀₀ et noPAM₂₀₀ [Fig. 5.19]. En insert apparaît un zoom sur les raies d'excitation f-f. Le dépôt sur membrane permet d'exalter la luminescence de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ sur l'ensemble du spectre d'excitation ($\lambda_{exc} = 210$ à 500 nm), avec une exaltation préférentielle pour $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ déposé sur noPAM₂₀₀ (spectre rouge). Habituellement, un CPh organisé est sélectif en longueur d'onde d'excitation [3][18]. Ici, ce n'est pas le cas car la couche de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ formée sur la membrane macroporeuse est désordonnée. L'absorption pour toutes les longueurs d'onde a aussi été vérifiée en déposant du métal (Or ou Al) sur suprasil, noPAM₁₀₀ et noPAM₂₀₀. En effet, sur suprasil le film métallique est réfléchissant alors que, sur membrane, le film métallique est noir et absorbant. L'analogie entre ces deux types de dépôt permet de dire que la structuration du film sur membrane permet de modifier les processus d'absorption de la lumière incidente.

Dans notre cas, la structuration $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ a pour objectif d'exalter l'absorption. Ainsi, afin d'évaluer les facteurs d'exaltation uniquement sur l'absorption la suite de l'étude est réalisée en sphère intégrante pour s'affranchir d'une éventuelle émission guidée. Nous avons choisi de mesurer les spectres d'émission pour $\lambda_{exc} = 240$ nm [Fig. 5.22], celle-ci étant la longueur d'onde d'excitation la plus efficace (cf. spectre d'excitation Fig. 5.21). Dans ce cas, les facteurs d'exaltation mesurés sont plus importants que la mesure hors sphère mais la tendance est la même : l'exaltation est plus importante lorsque $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ est déposé sur noPAM₂₀₀. Le facteur d'exaltation moyen (rapport des aires entre l'émission à 612 nm sur membrane et sur suprasil) est de 5,7 et 2 pour un dépôt sur noPAM₂₀₀ et noPAM₁₀₀ respectivement.

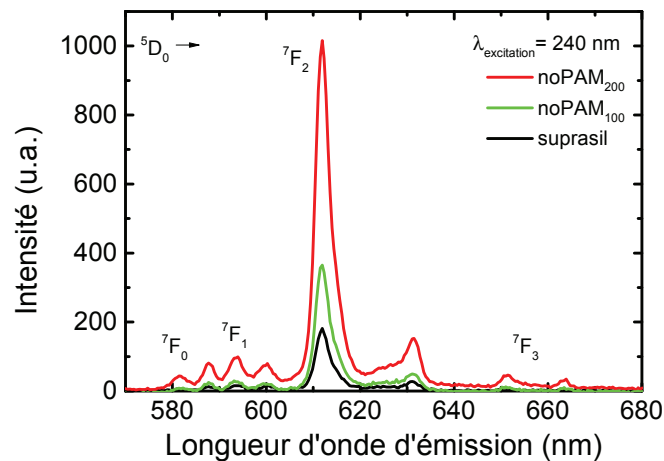


FIGURE 5.22: Spectres d'émission de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ ($t_{eq} = 60 \pm 5$ nm) déposé sur suprasil ou sur une membrane macroporeuse noPAM₁₀₀ et noPAM₂₀₀ mesurés en sphère intégrante pour $\lambda_{exc} = 240$ nm, $\theta_{inc} = 0$ °C.

Par ailleurs, l'influence de l'angle conique (angle défini par l'intersection entre l'orientation du plan et l'onde incidente) a été évalué en fonction de l'angle d'incidence pour le dépôt sur membrane noPAM₂₀₀ [Fig. 5.23].

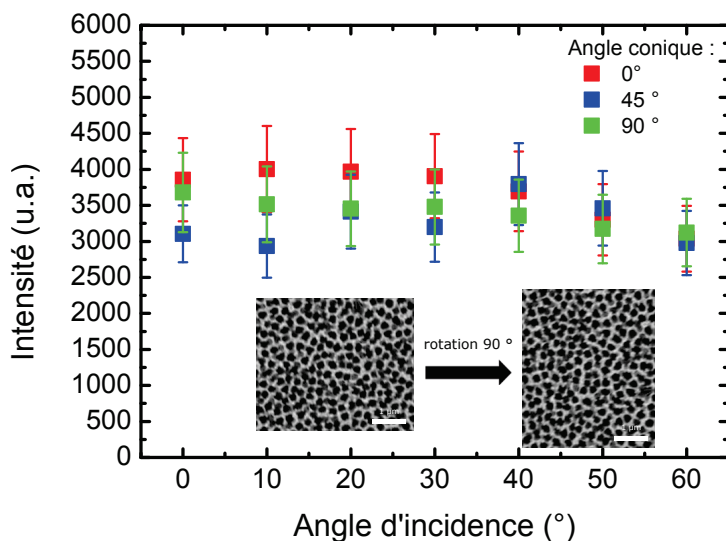


FIGURE 5.23: Evolution de l'intensité de luminescence de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ déposé sur noPAM₂₀₀ en fonction de l'angle d'incidence pour 3 angles coniques ($\lambda_{\text{exc}} = 240 \text{ nm}$). En insert est présenté une rotation horaire à 90° d'une image MEB de la structure.

Pour cela nous avons considéré un angle conique à $0, 45$ et 90° puis mesuré l'émission de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ en fonction de l'angle d'incidence d'excitation pour $\lambda_{\text{exc}} = 240 \text{ nm}$. Conformément à nos observations microscopiques présentées en insert de la Figure 5.23, il n'y a pas d'effet de l'angle conique sur l'intensité d'émission étant donné que la structure ne révèle pas d'ordre particulier.

Ainsi, la structure pseudo-périodique obtenue en déposant sur membrane permet de modifier les processus d'absorption dans la couche active. L'exaltation de l'absorption peut être due au fait que la structure de haute indice ($n_{\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}} = 2,1$ pour 240 nm) modifie les phénomènes de diffraction de la lumière incidente dans des modes pseudo guidés. Ce processus permet alors d'augmenter l'absorption dans la couche de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Par ailleurs, ces modes pseudo guidés ont une courbe de dispersion en bord de gap photonique ce qui signifie que la vitesse de groupe (dérivée de la courbe de dispersion) tend vers 0. Lorsque V_g tend vers 0 l'interaction lumière-matière est améliorée (les photons sont ralentis). Afin de vérifier la validité de cette hypothèse nous avons modélisé les processus d'absorption pour la structure noPAM₂₀₀.

5.3.3.2 Modélisation

Nous avons calculé les possibilités d'exaltation de l'absorption de ce type de structure par la méthode RCWA grâce à une collaboration avec E. Drouard de l'Insitut de Nanotechnologie de

Lyon. On calcule analytiquement R et T (et $A = 1 - R - T$) en fonction de la longueur d'onde incidente λ avec R le pourcentage de réflexion, T le pourcentage de transmission et A le pourcentage d'absorption de la structure considérée. Les valeurs de n et k des matériaux considérés, l'angle conique, l'angle d'incidence, la polarisation et la définition de la maille principale sont définis dans le programme.

Dans notre cas, nos calculs ont porté sur l'exaltation de l'absorption dans la membrane noPAM₂₀₀ étant donné qu'elle est la plus efficace expérimentalement pour l'exaltation de la luminescence (facteur 5,7 contre 2 pour noPAM₁₀₀). Le calcul d'une structure aléatoire n'étant pas possible, nous avons donc défini une maille triangulaire, conformément à la littérature sur l'utilisation de membrane PAM comme cristal photonique [168].

La Figure 5.24 montre une représentation schématique de la structure considérée (film de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ élaboré sur noPAM₂₀₀) et des paramètres utilisés. Le calcul de l'absorption en fonction de λ (avec 1001 points entre 200 et 300 nm) est fait pour une polarisation TE (conformément à nos mesures expérimentale), un angle d'incidence et conique de 40° et 0° respectivement. Les calculs d'absorption sont faits en faisant varier la période et le diamètre des trous selon nos mesures expérimentales extraites des images MEB [Table 5.2]. En calculant l'absorption pour les périodes extrêmes et moyennes et un diamètre variable, on peut évaluer l'effet du désordre sur les processus d'absorption.

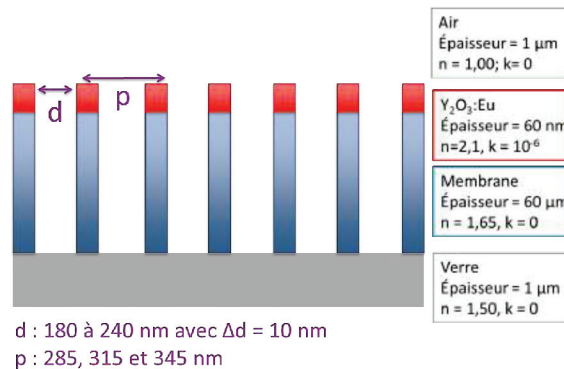


FIGURE 5.24: Représentation schématique de la structure considérée pour le calcul analytique par la méthode RCWA des propriétés d'absorption de la structure avec d le diamètre des pores, p la période, n et k les indices optiques. On considère une maille triangulaire.

La Figure 5.25 présente les spectres d'absorption calculés de la structure pour la période p moyenne de 315 nm et un diamètre de 180, 210, 220 et 240 nm [Fig. 5.25a], ainsi que la somme des absorptions envisagées par le désordre [Fig. 5.25b]. Sur la Figure 5.25a, on observe que lorsque le diamètre des trous augmente la longueur d'onde d'absorption diminue (~ 1 nm pour un diamètre qui augmente de 10 nm). La valeur du gain relatif (rapport entre le maxima du pic d'absorption et la ligne de base) est de ~ 7 pour les pics d'absorption autour de 280 nm sauf lorsque $d = 240$ qui présente un gain quasi nul. La Figure 5.25b présente la somme des absorptions pour un diamètre d variable et les périodes extrêmes et moyenne. La courbe rouge correspond au calcul de l'absorption de la référence constituée par 60 nm de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ continu

déposé sur suprasil. Le spectre calculé est constituée d'une forêt de pics pour toute la plage de λ considérée (200 - 300 nm). On estime le gain moyen en absorption autour de 7 ce qui est du même ordre de grandeur que la mesure expérimentale qui indique une exaltation de la luminescence d'un facteur ~ 6 lorsque $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ est structuré. Le calcul montre que l'on peut obtenir un gain sur l'absorption indépendamment de la longueur d'onde d'excitation conformément à notre spectre d'excitation expérimental [Fig. 5.21].

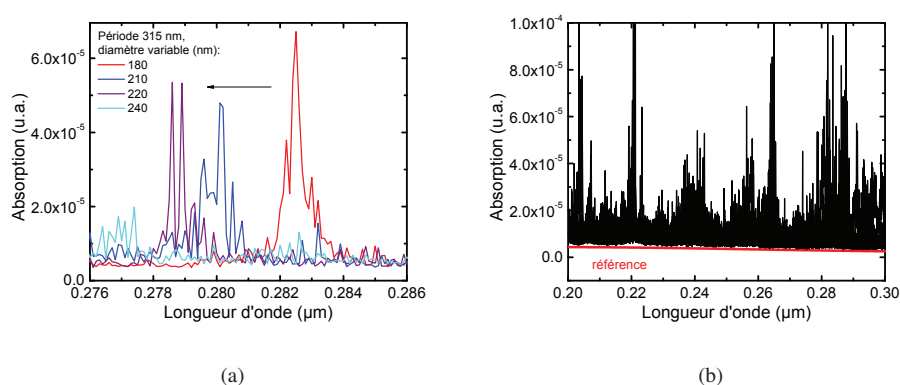


FIGURE 5.25: Calcul de l'absorption de la structure $Y_2O_3 :Eu^{3+}/noPAM_{200}/suprasil$ en fonction de la longueur d'onde avec (a) la période moyenne $p = 315$ nm et d variables et (b) la somme des absorptions calculées pour $p = 285, 315, 345$ nm et $d = 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240$ nm. La courbe rouge correspond au calcul de l'absorption pour la référence constituée d'un film de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ continu déposé sur suprasil.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que le couplage d'un film luminescent $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ avec une structure plasmonique d'Al ou une structure photonique permettait d'exalter l'absorption du fluorophore. Dans le cas de l'architecture associant un film d'Al (continu, percolé ou rugueux) avec $Y_2O_3 :Eu^{3+}$, nous avons vu que le film d'Al rugueux de 15 nm était le plus avantageux pour l'exaltation avec un facteur d'exaltation optimal mesuré à 12 à courte distance. Par ailleurs, l'utilisation de l'ion Eu^{3+} comme sonde structurale nous a permis d'analyser de manière fine la structure du luminophore dans nos architectures multicouches. Les analyses par spectroscopie de luminescence corrélées à des analyses par microscopie ont montré que notre film présentait deux types de sites (sites de surface et de volume) et que la croissance formait des cristallites de taille plus importante sur Al que sur suprasil. Ces travaux ont donné lieu à une publication intitulée : "Plasmonic enhancement of $Eu :Y_2O_3$ luminescence by Al percolated layer" Abdellaoui N., *et al.*, *Nanotechnology* **26**, 095701 (2015).

Dans le cadre du couplage photonique, nous avons montré que la croissance auto-organisée de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ sur une membrane d'alumine macroporeuse permettait de structurer la couche

luminescente elle-même. La modification des processus d'absorption engendrée par la structure 2D de la couche active permet de multiplier l'intensité de luminescence par ~ 6 comparativement à un film de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ non structuré. Les résultats expérimentaux complétés par une modélisation des processus d'absorption dans notre couche montrent que la structure 2D permet une augmentation de l'absorption dans $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ sur la gamme 200-300 nm. Ces travaux se poursuivent et un article est en cours de préparation.

Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail était d'étudier les voies d'exaltation des ions terres rares (TR) par couplage avec des nanostructures métalliques ou photoniques. En effet, les nanomatériaux à base de terres rares sont prometteurs pour de nombreuses applications optiques, notamment sous forme de couches de conversion pour améliorer le rendement des cellules photovoltaïques, mais les sections efficaces d'absorption étant faibles il est nécessaire de les améliorer. Dans cette optique, j'ai réalisé ma thèse sur la croissance, et l'étude des propriétés de luminescence d'architectures multicouches nanostructurées élaborées par PLD permettant d'exalter la luminescence des ions TR. Ces dispositifs sont constitués (i) d'une couche mince luminescente dopée par des ions TR (Eu^{3+} , Pr^{3+} , Ce^{3+}) couplée avec (ii) une structure plasmonique (Ag ou Al) ou photonique (membrane macroporeuse pseudo-périodique).

L'obtention de nanofilms métalliques d'Ag et d'Al par PLD, pour le couplage avec les ions TR dans le visible et l'UV, a été la première étape de ce travail. Nos études sur les dépôts d'Ag ont permis d'ajuster la résonance plasmon de surface de 450 à 700 nm. Afin d'élargir les propriétés plasmoniques de nos structures dans l'UV, une étude plus approfondie de la croissance d'Al a été réalisée (dans le cadre de la conception d'architectures multicouches de type $\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{Al}$). Nous avons montré que la croissance et l'organisation de l'Al dépend fortement des propriétés du substrat. Ainsi, l'Al déposé sur SiO_2 mouille parfaitement la surface dès les premiers nanomètres déposés (contrairement à l'Ag), en raison de sa tension de surface bien plus faible que celle du SiO_2 . A l'inverse, sur Y_2O_3 , l'Al forme un film constitué de nanotrous pour des épaisseurs déposées allant de 1.5 à 40 nm. On parle alors de films percolés ou rugueux. Les films d'Al élaborés sur SiO_2 ne comportent donc aucune rugosité, alors que sur Y_2O_3 , l'Al ayant tendance à démoiller, la structure formée présente un plasmon de surface localisé dans l'UV.

Après avoir identifié de manière précise les structures métalliques d'Ag et d'Al synthétisées par PLD, la première étude de couplage TR/plasmon a concerné le couple Pr^{3+}/Ag dans la matrice CaYAlO_4 (CYA). Ce couple est choisis car (i) CYA : Pr^{3+} , Yb^{3+} a été identifié comme un matériau ayant des propriétés de *quantum cutting* et de *down shifting* (application solaire) et (ii) nos nanoparticules d'Ag synthétisées par PLD ont une résonance plasmon à 450 nm, ce qui correspond à l'énergie des bandes d'absorption des niveaux $^3\text{P}_j$ de l'ion Pr^{3+} . Cependant, nos analyses par spectroscopie de luminescence combinées aux analyses microscopiques et structurales ont montré que la PLD ne permettait pas une conservation stœchiométrique de l'oxyde CYA déposé sous forme de films dans nos conditions de dépôt.

Mon travail s'est orienté par la suite sur le matériau modèle $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, dont la bande

d'absorption la plus pertinente à améliorer se situe dans l'UV. Différents types d'architectures multicouches associant une structure d'Al (continue, percolée et rugueuse) et un film luminescent de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ ont été réalisées. L'étude de l'influence de l'architecture et de la distance Eu^{3+}/Al a mis en évidence un couplage optimal pour la structure associant un film d'Al rugueux (d'épaisseur 15 nm) et un film de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ (d'épaisseur 10 nm) sans couche passive. Par ailleurs, l'utilisation de l'ion Eu^{3+} comme sonde structurale a montré que dans notre film d'oxyde $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ les ions Eu^{3+} occupaient deux types de sites (surface et volume). De plus, des analyses par spectroscopie de luminescence et par microscopie ont montré que, dans nos conditions de dépôt, la croissance de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ par PLD forme des nanocristallites de taille plus importante sur Al que sur SiO_2 (diamètre varie de $1,7 \pm 0,3$ nm sur SiO_2 contre $\sim 6,5$ nm sur Al).

Enfin, la voie d'exaltation de la luminescence de l'ion Eu^{3+} par couplage avec une structure photonique a été développée. Nous avons montré que les dépôts par PLD de $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ sur membrane macro-poreuse permettait une auto-organisation du film luminescent de manière pseudo-périodique similaire à une structure photonique désorganisée. Cette organisation 2D a permis l'optimisation du piégeage des photons et de l'absorption de la lumière dans $Y_2O_3 :Eu^{3+}$. On mesure un facteur d'exaltation de ~ 6 dans les conditions les plus favorables.

En perspective de ce travail de thèse, différents axes de recherche pourront être développés. Dans le cadre d'un couplage plasmonique dans l'UV, nos premières études de films minces d'Al déposés sur Y_2O_3 par PLD et pulvérisation ont montré qu'il était possible d'obtenir des structures nano-plasmoniques efficaces dans l'UV. Afin d'obtenir une concentration du champ électromagnétique plus efficace dans nos multicouches, il serait intéressant de développer des structures qui encapsulent $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ entre deux films rugueux d'Al (en ajoutant une couche passive d' Y_2O_3 avant chaque dépôt d'Al pour forcer le démouillage). Les plasmons de surface localisés caractéristiques de ces films métalliques pourraient se coupler à courte distance, et donner lieu à une exaltation de la luminescence plus importante que celle observée dans ma thèse. De plus, en modifiant le caractère "aluminophobe" de nos substrats de Y_2O_3 de manière plus drastique (par traitement plasma), il serait possible de former des nanoparticules d'Al avec un plasmon de surface plus intense et ajustable sur une plus large gamme de longueur d'onde. Ces travaux sont en cours et font l'objet d'une collaboration avec E. Kovacevic et J. Berndt du laboratoire GREMI. Par ailleurs, nous pouvons imaginer utiliser un revêtement de Y_2O_3 déposé par PLD pour élaborer l'Al par d'autres voie de synthèse, afin de tirer profit des modifications de mouillabilité et ainsi varier les structures plasmoniques dans l'UV. Enfin, en considérant le nombre important d'émetteurs qui absorbent dans l'UV (protéines, molécules, biomolécules ...), nos structures plasmoniques UV pourrait trouver une application plus large que l'exaltation de la luminescence des TR.

Dans le cadre de la structuration auto-organisée de films luminescents déposés sur membrane macro-poreuse, plusieurs voies d'études seraient à développer. Le premier point serait de tirer parti de l'auto-organisation des films déposés par PLD sur membrane en associant un film métallique synthétisé sur membrane (qui sera formé de nanotrous), recouverte d'une couche luminescente (elle aussi structurée). En optimisant les épaisseurs déposées, le film métallique formé de nanotrous, aura un plasmon localisé qui pourrait se coupler avec l'absorption des ions TR dans un objectif d'exaltation de leur luminescence. De plus, la structuration 2D de ce type d'architecture peut laisser présager une augmentation de l'absorption à la fois induite par le couplage

au plasmon et par piégeage des photons dans la couche luminescente structurée conformément à nos premières conclusions.

Bibliographie

- [1] P. Urquhart, *IEE Proceedings J (Optoelectronics)* **135**, 385 (1988).
- [2] C. Bouzigues, T. Gacoin, A. Alexandrou, *ACS nano* **5**, 8488 (2011).
- [3] T. Deschamps, *et al.*, *Proc. SPIE* **8620**, 86200G (2013).
- [4] A. Pillonnet, *et al.*, *Applied Physics Letters* **100**, (2012).
- [5] M. W. Knight, *et al.*, *ACS Nano* **8**, 834 (2014).
- [6] A. Guille, A. Pereira, G. Breton, A. Bensalah-Ledoux, B. Moine, *Journal of Applied Physics* **111**, (2012).
- [7] A. Guille, Etude de matériaux convertisseurs de fréquence pour une application au photovoltaïque, Ph.D. thesis, Université Lyon (2012).
- [8] G. Blasse, B. Grabmaier, *Luminescent Materials* (Springer Berlin Heidelberg, 1994), pp. 1–9.
- [9] G. Blasse, B. Grabmaier, *Luminescent Materials* (Springer Berlin Heidelberg, 1994), pp. 33–70.
- [10] L. A. Riseberg, H. W. Moos, *Phys. Rev.* **174**, 429 (1968).
- [11] G. Blasse, B. Grabmaier, *Luminescent Materials* (Springer Berlin Heidelberg, 1994), pp. 10–32.
- [12] G. Blasse, B. Grabmaier, *Luminescent Materials* (Springer Berlin Heidelberg, 1994), pp. 91–107.
- [13] A. Pillonnet, *et al.*, *Journal of Physics : Condensed Matter* **18**, 10043 (2006).
- [14] D. K. Williams, B. Bihari, B. M. Tissue, J. M. McHale, *The Journal of Physical Chemistry B* **102**, 916 (1998).
- [15] X. Qin, Y. Ju, S. Bernhard, N. Yao, *Journal of materials research* **20**, 2960 (2005).
- [16] E. Goldburt, B. Kulkarni, R. Bhargava, J. Taylor, M. Libera, *Journal of Luminescence* **72-74**, 190 (1997).

- [17] D. K. Williams, Particle size dependence on the luminescence spectra of $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ and $\text{Eu}^{3+}:\text{CaO}$, Ph.D. thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University (2002).
- [18] O. Benson, *Nature* **480**, 193 (2011).
- [19] S. Enoch, N. Bonod, *Plasmonics : From basics to advanced topics* (Springer, 2012).
- [20] X. Lu, M. Rycenga, S. E. Skrabalak, B. Wiley, Y. Xia, *Annual review of physical chemistry* **60**, 167 (2009).
- [21] J. Katyal, R. Soni, *Plasmonics* pp. 1–12 (2015).
- [22] T. Maurer, *et al.*, *Nano* **8**, 1350016 (2013).
- [23] J. Homola, S. S. Yee, G. Gauglitz, *Sensors and Actuators B : Chemical* **54**, 3 (1999).
- [24] J. M. Sanz, *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 19606 (2013).
- [25] J. Gersten, *Radiative Decay Engineering*, C. Geddes, J. Lakowicz, eds. (Springer US, 2005), vol. 8 of *Topics in Fluorescence Spectroscopy*, pp. 197–221.
- [26] J. R. Lakowicz, *Analytical Biochemistry* **298**, 1 (2001).
- [27] K. Ray, M. H. Chowdhury, J. R. Lakowicz, *Analytical Chemistry* **79**, 6480 (2007).
- [28] J. S. Biteen, D. Pacifici, N. S. Lewis, H. A. Atwater, *Nano Letters* **5**, 1768 (2005). PMID : 16159221.
- [29] Y. Fu, J. Zhang, J. R. Lakowicz, *Langmuir* **29**, 2731 (2013).
- [30] K. J. Russell, E. L. Hu, *Applied Physics Letters* **97**, (2010).
- [31] J. Zhang, Y. Fu, M. H. Chowdhury, J. R. Lakowicz, *Nano Letters* **7**, 2101 (2007). PMID : 17580926.
- [32] P. A. *et al.*, *Physical Review Letters* **96**, 113002 (2006).
- [33] R. R. Chance, A. Prock, R. Silbey, *The Journal of Chemical Physics* **60**, 2744 (1974).
- [34] C. B. De Araujo, D. Silvério da Silva, T. A. Alves de Assumpção, L. R. P. Kassab, D. Mariano da Silva, *The Scientific World Journal* **2013**, 13 (2013).
- [35] L. R. P. Kassab, D. S. da Silva, C. B. de Arajo, *Journal of Applied Physics* **107**, 113506 (2010).
- [36] S. M. Lee, K. C. Choi, D. H. Kim, D. Y. Jeon, *Opt. Express* **19**, 13209 (2011).
- [37] S. Fischer, *et al.*, *Opt. Express* **20**, 271 (2012).
- [38] O. Malta, M. C. dos Santos, *Chemical Physics Letters* **174**, 13 (1990).
- [39] R. Esteban, M. Laroche, J.-J. Greffet, *Journal of Applied Physics* **105**, (2009).

- [40] R. Reisfeld, T. Saraidarov, G. Panzer, V. Levchenko, M. Gaft, *Optical Materials* **34**, 351 (2011).
- [41] S. Derom, *et al.*, *Nanotechnology* **24**, 495704 (2013).
- [42] A. B. Dahlin, *Plasmonic biosensors : an integrated view of refractometric detection*, vol. 4 (Ios Press, 2012).
- [43] S.-H. Chang, S. Gray, G. Schatz, *Opt. Express* **13**, 3150 (2005).
- [44] W. A. Murray, S. Astilean, W. L. Barnes, *Phys. Rev. B* **69**, 165407 (2004).
- [45] P. Zijlstra, P. M. Paulo, M. Orrit, *Nature nanotechnology* **7**, 379 (2012).
- [46] S. Fan, J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **65**, 235112 (2002).
- [47] S. B. Mallick, M. Agrawal, P. Peumans, *Optics express* **18**, 5691 (2010).
- [48] H. J. Peng, Y. L. Ho, X. J. Yu, H. S. Kwok, *Journal of Applied Physics* **96**, 1649 (2004).
- [49] Y. K. Lee, J. R. Oh, Y. R. Do, Y.-D. Huh, *Applied Physics Letters* **91**, (2007).
- [50] A. Inam, *et al.*, *Applied Physics Letters* **53**, 908 (1988).
- [51] D. Misra, S. Palmer, *Physica C : Superconductivity* **176**, 43 (1991).
- [52] R. C. Stoian, Ashkenasi, *Phys. Rev. B* **62**, 13167 (2000).
- [53] D. Perez, L. J. Lewis, *Phys. Rev. B* **67**, 184102 (2003).
- [54] P. Lorazo, L. J. Lewis, M. Meunier, *Phys. Rev. B* **73**, 134108 (2006).
- [55] A. Miotello, R. Kelly, *Applied Physics A* **69**, S67 (1999).
- [56] D. W. Bäuerle, *Laser processing and chemistry* (Springer Science & Business Media, 2013).
- [57] D. Chrisey, G. Hubler, *Pulsed Lader Deposition of Thin Film* (Inc., New York, 1994).
- [58] S. S. Harilal, C. V. Bindhu, M. S. Tillack, F. Najmabadi, A. C. Gaeris, *Journal of Applied Physics* **93**, 2380 (2003).
- [59] T. E. Itina, J. Hermann, P. Delaporte, M. Sentis, *Phys. Rev. E* **66**, 066406 (2002).
- [60] A. Bulgakov, N. Bulgakova, *Journal of Physics D : Applied Physics* **31**, 693 (1998).
- [61] E. Irissou, B. Le Drogoff, M. Chaker, M. Trudeau, D. Guay, *Journal of Materials Research* **19**, 950 (2004).
- [62] W. Marine, L. Patrone, B. Luk'Yanchuk, M. Sentis, *Applied surface science* **154**, 345 (2000).

- [63] A. Pillonnet, A. Pereira, O. Marty, C. Champeaux, *Journal of Physics D : Applied Physics* **44**, 375402 (2011).
- [64] T. C. Droubay, *et al.*, *Applied Physics Letters* **97**, (2010).
- [65] J. Chaos, J. Gonzalo, C. N. Afonso, J. Perrière, M. T. García-González, *Applied Physics A* **72**, 705 (2001).
- [66] A. S. A. Matsunawa, S. Katayama, T. Ariyasu, *Trans. J. Welding Res. Inc.* **15**, 61 (1986).
- [67] E. Irissou, B. Le Drogoff, M. Chaker, D. Guay, *Journal of Applied Physics* **94**, 4796 (2003).
- [68] J. Margueritat, J. Gonzalo, C. N. Afonso, M. I. Ortiz, C. Ballesteros, *Applied Physics Letters* **88**, (2006).
- [69] R. Dolbec, *et al.*, *Physical Review B* **70**, 201406 (2004).
- [70] S. Fahler, S. Kahl, M. Weisheit, K. Sturm, H. Krebs, *Applied Surface Science* **154-155**, 419 (2000).
- [71] J.-P. Barnes, *et al.*, *Nanotechnology* **16**, 718 (2005).
- [72] Y. Nishikawa, K. Tanaka, Y. Yoshida, *Journal of the Japan Institute of Metals* **55**, 581 (1991).
- [73] N. Sbai, *et al.*, *Journal of Applied Physics* **104**, (2008).
- [74] A. Roemer, *et al.*, *Journal of Applied Physics* **95**, 3041 (2004).
- [75] A. Essahlaoui, A. Roemer, A. Boudrioua, E. Millon, J. Louergue, *Optical Materials* **24**, 465 (2003).
- [76] R. Eason, *Pulsed laser deposition of thin films : applications-led growth of functional materials* (John Wiley & Sons, 2007).
- [77] P. Kelly, R. Arnell, *Vacuum* **56**, 159 (2000).
- [78] H. Tompkins, E. A. Irene, *Handbook of ellipsometry* (William Andrew, 2005).
- [79] T. W. H. Oates, L. Ryves, M. M. M. Bilek, *Opt. Express* **16**, 2302 (2008).
- [80] I. Rycroft, B. Evans, *Thin Solid Films* **290-291**, 283 (1996).
- [81] R. Rouessac, Vincent, *et al.*, *Techniques innovantes pour la caractérisation optique microstructurale de couches minces* (CNRS Editions, 2006).
- [82] Zaumseil, XRD and XRR simulation software RCRRefSimw (2088).
- [83] M. Sardela, *X-ray analysis methods*, The Frederick Seitz Materials Research Laboratory University of Illinois at Urbana Champaign (2008).

- [84] Y. Seo, W. Jhe, *Reports on Progress in Physics* **71**, 016101 (2008).
- [85] F. J. Giessibl, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 949 (2003).
- [86] J. Cardin, Elaboration et caractérisation de couches minces ferroélectriques pour des applications optiques, Ph.D. thesis, Université de Nantes (2004).
- [87] M. H. Chowdhury, K. Ray, S. K. Gray, J. Pond, J. R. Lakowicz, *Analytical Chemistry* **81**, 1397 (2009).
- [88] G. Kaune, *et al.*, *ACS Applied Materials & Interfaces* **3**, 1055 (2011). PMID : 21384828.
- [89] M. Novotny, J. Bulir, J. Lancok, P. Pokorny, M. Bodnar, *Journal of Nanophotonics* **5**, 051503 (2011).
- [90] N. Joshi, *et al.*, *Vacuum* **79**, 178 (2005).
- [91] G. Maidecchi, *et al.*, *ACS Nano* **7**, 5834 (2013).
- [92] J. Martin, J. Proust, D. Gérard, J. Plain, *Opt. Mater. Express* **3**, 954 (2013).
- [93] A.-L. Thomann, *et al.*, *Chemical Vapor Deposition* **17**, 366 (2011).
- [94] G. H. Chan, J. Zhao, G. C. Schatz, R. P. V. Duyne, *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 13958 (2008).
- [95] J. Martin, J. Plain, *Journal of Physics D : Applied Physics* **48**, 184002 (2015).
- [96] T. Ding, D. O. Sigle, L. O. Herrmann, D. Wolverson, J. J. Baumberg, *ACS Applied Materials & Interfaces* **6**, 17358 (2014).
- [97] C. Langhammer, M. Schwind, B. Kasemo, I. Zoria, *Nano Letters* **8**, 1461 (2008). PMID : 18393471.
- [98] J. Alonso, *et al.*, *Applied Surface Science* **255**, 4933 (2009).
- [99] E. Fazio, F. Neri, P. Ossi, N. Santo, S. Trusso, *Applied Surface Science* **255**, 9676 (2009).
- [100] H. Wang, A. P. Salzberg, B. R. Weiner, *Applied Physics Letters* **59**, 935 (1991).
- [101] A. Perrone, L. Cultrera, A. Lorusso, B. Maiolo, F. Strafella, *Journal of Applied Physics* **113**, 026102 (2013).
- [102] L. Cultrera, P. Miglietta, A. Perrone, *Journal of Alloys and Compounds* **504**, S399 (2010).
- [103] E. Stratakis, *et al.*, *Opt. Express* **17**, 12650 (2009).
- [104] G. Viau, V. Collière, L.-M. Lacroix, G. Shafeev, *Chemical Physics Letters* **501**, 419 (2011).
- [105] R. Singh, R. Soni, *Applied Physics A* **116**, 689 (2014).
- [106] E. D. Palik, *Handbook of optical constants of solids* (Academic Press, Orlando, 1985).

- [107] H. V. Nguyen, I. An, R. W. Collins, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 994 (1992).
- [108] C. Domingo, V. Resta, S. Sanchez-Cortes, J. V. Garciaa-Ramos, J. Gonzalo, *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 8149 (2007).
- [109] O. Baake, *et al.*, *Materials Characterization* **57**, 12 (2006).
- [110] C. T. Campbell, *Surface science reports* **27**, 1 (1997).
- [111] C. J. V. Oss, *Journal of Dispersion Science and Technology* **12**, 550 (1991).
- [112] K. H. Lee, *et al.*, *Journal of the Korean Physical Society* **53**, 631 (2008).
- [113] C. Hansen, Finlayson, Goins, *Tappi Journal* **76**, 171 (1993).
- [114] D. Kwok, A. Neumann, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **161**, 31 (2000).
- [115] G. Hass, J. E. Waylonis, *J. Opt. Soc. Am.* **51**, 719 (1961).
- [116] E. Dobierzewska-Mozrzymas, A. Radosz, P. Biegański, *Applied optics* **24**, 727 (1985).
- [117] T. Stefaniuk, P. Wróbel, P. Trautman, T. Szoplik, *Appl. Opt.* **53**, B237 (2014).
- [118] F. Burgmann, *et al.*, *Thin Solid Films* **474**, 341 (2005).
- [119] M. Novotny, *et al.*, *Surface and Coatings Technology* **228**, **Supplement 1**, S466 (2013). Proceedings of the 8th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE 2011).
- [120] P. Pokorný, J. Bulfí, J. Lančok, J. Musil, M. Novotný, *Plasma Processes and Polymers* **7**, 910 (2010).
- [121] J. Hutchinson, H. R. Verdun, B. H. Chai, B. Zandi, L. D. Merkle, *Optical Materials* **3**, 287 (1994).
- [122] P. Dorenbos, *Journal of Luminescence* **91**, 155 (2000).
- [123] D. Jia, X. Wang, W. Jia, W. Yen, *Journal of applied physics* **93**, 148 (2003).
- [124] A. Richter, M. Gobbels, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **31**, 157 (2010).
- [125] C. Shi, Z. Qi, *Applied Physics Letters* **86**, 191111 (2005).
- [126] D. Jia, R. S. Meltzer, W. M. Yen, W. Jia, X. Wang, *Applied Physics Letters* **80**, 1535 (2002).
- [127] D. Jia, X.-j. Wang, W. Yen, *Chemical physics letters* **363**, 241 (2002).
- [128] X. Xu, Y. Wang, Y. Li, Y. Gong, *Journal of Applied Physics* **105**, 083502 (2009).
- [129] D. Jia, W. Yen, *Journal of the Electrochemical Society* **150**, H61 (2003).

- [130] D. Dijkkamp, *et al.*, *Applied Physics Letters* **51**, 619 (1987).
- [131] T. Ohnishi, K. Shibuya, T. Yamamoto, M. Lippmaa, *Journal of Applied Physics* **103**, (2008).
- [132] I. Konomi, T. Motohiro, M. Horii, M. Kawasumi, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **26**, 1455 (2008).
- [133] D. Kan, Y. Shimakawa, *Applied Physics Letters* **99**, (2011).
- [134] <http://refractiveindex.info/>.
- [135] H. Masuda, *Ordered Porous Nanostructures and Applications*, Nanostructure Science and Technology (Springer US, 2005), pp. 37–55.
- [136] S. V. D. Chan, Zhao, *J. Phys. Chem. C* **112**, 13958 (2008).
- [137] J. C. Quail, J. G. Rako, H. J. Simon, *Opt. Lett.* **8**, 377 (1983).
- [138] T. Dorfer, M. Schmitt, J. Popp, *Journal of Raman Spectroscopy* **38**, 1379 (2007).
- [139] A. Taguchi, N. Hayazawa, K. Furusawa, H. Ishitobi, S. Kawata, *Journal of Raman Spectroscopy* **40**, 1324 (2009).
- [140] P. West, *et al.*, *Laser & Photonics Reviews* **4**, 795 (2010).
- [141] W. S. Akimov, Yuriy A. Koh, *Plasmonics* **6**, 155 (2011).
- [142] R. Mupparapu, *et al.*, *Opt. Lett.* **37**, 368 (2012).
- [143] J. Malicka, I. Gryczynski, Z. Gryczynski, J. R. Lakowicz, *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 19114 (2004).
- [144] S. Dutta Choudhury, R. Badugu, K. Ray, J. R. Lakowicz, *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 15798 (2013).
- [145] A. Polemi, K. L. Shuford, *The Journal of Chemical Physics* **136**, (2012).
- [146] M. Ringler, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 203002 (2008).
- [147] N. C. Chang, J. B. Gruber, R. P. Leavitt, C. A. Morrison, *The Journal of Chemical Physics* **76**, 3877 (1982).
- [148] H. Forest, G. Ban, *Journal of The Electrochemical Society* **116**, 474 (1969).
- [149] W.-W. Zhang, *et al.*, *Journal of Colloid and Interface Science* **262**, 588 (2003).
- [150] C. Shang, X. Shang, Y. Qu, M. Li, *Chemical Physics Letters* **501**, 480 (2011).
- [151] Q. Zeming, S. Chaoshu, Z. Weiwei, Z. Weiping, H. Tiandou, *Applied Physics Letters* **81**, 2857 (2002).
- [152] H. Hoefdraad, *Journal of Solid State Chemistry* **15**, 175 (1975).

- [153] N. C. Chang, J. B. Gruber, *The Journal of Chemical Physics* **41**, 3227 (1964).
- [154] C. Martinet, A. Pillonnet, J. Lancok, C. Garapon, *Journal of Luminescence* **126**, 807 (2007).
- [155] G. Skandan, *et al.*, *Nanostructured Materials* **1**, 313 (1992).
- [156] B. Tissue, H. Yuan, *Journal of Solid State Chemistry* **171**, 12 (2003).
- [157] B. Mercier, *et al.*, *Journal of Applied Physics* **96**, 650 (2004).
- [158] R. Bazzi, *et al.*, *Journal of Colloid and Interface Science* **273**, 191 (2004).
- [159] B. Masenelli, *et al.*, *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics* **34**, 139 (2005).
- [160] J. Söderlund, L. B. Kiss, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2386 (1998).
- [161] J. Kummerlen, A. Leitner, H. Brunner, F. Aussenegg, A. Wokaun, *Molecular Physics* **80**, 1031 (1993).
- [162] C. Forestiere, A. Handin, L. Dal Negro, *Plasmonics* **9**, 715 (2014).
- [163] R. M. Amos, W. L. Barnes, *Phys. Rev. B* **55**, 7249 (1997).
- [164] K. Y. Ko, *et al.*, *Microelectronic Engineering* **88**, 2930 (2011).
- [165] C. R. Martin, Nanomaterials—a membrane-based synthetic approach, *Tech. rep.*, DTIC Document (1994).
- [166] A. Pereira, F. Laplante, M. Chaker, D. Guay, *Adv. Funct. Mater.* **17**, 443 (2007).
- [167] A. Pereira, T. Martin, M. Levinta, C. Dujardin, *J. Mater. Chem. C* **3**, 4954 (2015).
- [168] H. Masuda, *et al.*, *Japanese Journal of Applied Physics* **38**, L1403 (1999).

Résumé en français

Les films minces luminescents dopés terres rares offrent des propriétés intéressantes pour la conversion spectrale UV-bleu, en particulier pour une meilleure adaptation du spectre solaire aux cellules solaires en silicium. Deux matériaux luminophores ont été étudiés dans cette thèse : Y_2O_3 dopé Eu^{3+} et CaYAlO_4 codopé Ce^{3+} , Pr^{3+} . L'utilisation de ces luminophores pour les applications sous forme de films minces est limitée car ils possèdent un faible coefficient d'absorption. Deux pistes ont été examinées pendant cette thèse pour pallier ce problème : (i) l'effet plasmonique a été étudié en réalisant des films avec une architecture multicouche couplant les films luminophores et des nanostructures métalliques d'aluminium et d'argent qui possèdent une résonance plasmon dans la gamme UV et bleu respectivement ; (ii) l'effet photonique a été évalué en réalisant une structuration du film luminophore via une croissance sur des membranes macro-poreuses. La méthode de synthèse choisie est le dépôt par ablation laser pulsé.

Titre en anglais

Rare earth luminescent thin film coupled with metallic nanostructure synthesized by PLD : study of the growth, the structure and the luminescence properties for down shifting application.

Résumé en anglais

Rare earth luminescent thin film offers attractive properties for down shifting application, particularly for a better adaptation of the solar spectrum to silicon solar cells. In this thesis, we studied two phosphor materials : Y_2O_3 doped Eu^{3+} and CaYAlO_4 codoped Ce^{3+} , Pr^{3+} . One issue identified for the use of these phosphors as thin films is their low absorption coefficient. We examined two tracks during this thesis to meet these needs : (i) the plasmonic effect was studied by making films with a multilayer architecture coupling the phosphor films and aluminium or silver metallic nanostructures which have a plasmon resonance in the UV range and blue respectively ; (ii) the photonic effect was evaluated by structuring the phosphor layer by self-organization growth on macroporous membranes. We did the syntheses by pulsed laser deposition.

Disciplines

Spectroscopie et physico-chimie des matériaux

Mots-clés

Ablation laser pulsé, caractérisation des films minces, luminescence, plasmon

Intitulé et adresse du laboratoire

Institut Lumière Matière UMR 5603
Domaine Scientifique de la Doua - Université Claude Bernard Lyon I
Bâtiment Alfred Kastler
10 rue A.M. Ampère
69622 VILLEURBANNE
