



HAL
open science

Croissance, photoluminescence et électroluminescence de films de ZnO dopé terres rares

Clément Guillaume

► **To cite this version:**

Clément Guillaume. Croissance, photoluminescence et électroluminescence de films de ZnO dopé terres rares. Physique [physics]. Normandie Université, 2019. Français. NNT : 2019NORMC243 . tel-02499705

HAL Id: tel-02499705

<https://theses.hal.science/tel-02499705>

Submitted on 5 Mar 2020

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.



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **PHYSIQUE**

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Croissance, photoluminescence et électroluminescence de films de ZnO dopé terres rares

Présentée et soutenue par
Clement GUILLAUME

**Thèse soutenue publiquement le 16/12/2019
devant le jury composé de**

M. LAURENT BINET	Maître de conférences HDR, Institut Curie Paris	Rapporteur du jury
M. LAURENT PICHON	Professeur des universités, Université Rennes 1	Rapporteur du jury
M. AZIZ DINIA	Professeur des universités, Université Strasbourg 1 Louis Pasteur	Membre du jury
Mme LAURENCE MECHIN	Directeur de recherche au CNRS, ENSICAEN	Président du jury

Thèse dirigée par XAVIER PORTIER et CHRISTOPHE LABBE, Centre de recherche sur les ions, les matériaux et la photonique (Caen)



Université Caen Normandie
École Doctorale PSIME

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité Physique

présentée par

Clément GUILLAUME

Croissance, photoluminescence et électroluminescence de films de ZnO dopé terres rares

Dirigée par Xavier PORTIER et Christophe LABBÉ

Centre de recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP)

Jury :

M. Laurent BINET, Maître de Conférences, ENSCP (Paris)	(Rapporteur)
M. Laurent PICHON, Professeur, IETR (Rennes)	(Rapporteur)
Mme. Laurence MÉCHIN, Directeur de recherche, GREYC (Caen)	(Examineur)
M. Aziz DINIA, Professeur, IPCMS (Strasbourg)	(Examineur)
M. Christophe LABBÉ, Maître de Conférences, CIMAP (Caen)	(Codirecteur de thèse)
M. Xavier PORTIER, Professeur, CIMAP (Caen)	(Directeur de thèse)

Remerciements

Je tenais tout d'abord à remercier mon directeur de thèse M. Xavier PORTIER pour m'avoir permis de réaliser ce travail doctoral au sein du laboratoire CIMAP, ainsi que mon codirecteur de thèse M. Christophe LABBÉ de leur écoute et de m'avoir fait confiance pour mener à bien ce projet. Je remercie les chefs de l'équipe NIMPH qui se sont succédé durant ma thèse, M. Fabrice GOUBILLEAU remplacé par M. Julien CARDIN, équipe dans laquelle j'ai travaillé durant plus de 3 ans, en débutant avec mon stage de Master 1 et de Master 2. Je remercie l'ensemble de l'équipe NIMPH, les techniciens M. Michael BOISSERIE, M. Sylvain DUPREY, M. Patrick VOIVENEL, et M. Franck STEVENOT, M. Gratien CHERRIER et M. Cédric GENDREAU, les secrétaires Mme Delphine HASLEY, Mme Christiane MALOT, Mme Larysa KHOMENKOVA, une chercheuse très engagée dans son travail de recherche et qui n'hésite pas une seconde à venir aider quand on a besoin, M. Philippe MARIE pour son expertise sur l'ellipsométrie spectroscopique, M. Christian DUFOUR pour m'avoir pris en stage de Master 2, ainsi que Bryan HORCHOLE, le doctorant qui a partagé mon bureau et avec lequel j'ai pu avoir des débats animés et constructifs. L'ensemble de ces personnes m'ont permis de travailler dans un environnement sain, ont également pris soin de mon bien être et qui ont résolu bon nombre de mes problèmes aussi bien administratifs que techniques, mention spéciale à M. Cédric FRILAY en charge de la supervision de l'élaboration des films qui m'a dépanné à de nombreuses reprises et à M. Franck LEMARIÉ qui a réalisé au FIB un grand nombre de préparations d'échantillons pour l'observation au MET, y compris le week-end, ainsi que M. Nicolas CHERY pour son expertise en MET. Je remercie aussi les personnes avec lesquelles j'ai pu collaborer que ce soit au sein du CIMAP ou dans d'autre laboratoire, notamment M. Jean Louis DOUALAN de l'équipe MIL du CIMAP, Mme Clara GRYGIEL et M. Alexis RIBET de l'équipe AMA du CIMAP côté GANIL mais aussi M. Denis PELLOQUIN, Mme Stéphanie GASCOIN, M. Chris LEROUX du laboratoire CRISMAT, M. Jacques PERRIERE de l'institut des nanosciences de Paris, Mme Laurence MECHIN du laboratoire GREYC mais également M. Blas GARRIDO et M. Juan Luis FRIERO de l'équipe MIND-IN2UB du département d'électronique de Barcelone, qui m'ont accueilli pendant une semaine au sein de leur équipe où j'ai pu réaliser avec Juan des mesures de caractérisation des diodes. Enfin je remercie le directeur du CIMAP M. Amine CASSIMI et l'école doctorale PSIME sans lesquels qui je n'aurai pas pu réaliser ce projet doctoral.

Enfin, il est difficile de n'oublier personne tant ils sont nombreux à avoir contribué à ce travail de recherche, directement ou indirectement, je pense notamment à ma famille qui m'a permis de me changer les idées dans un environnement réconfortant, et ainsi profiter de l'instant présent sans penser au futur. Sans oublier ma copine Juliette, la seule, l'unique, la divine ! Je ne crois pas en dieu mais je crois en elle !

Table des matières

Introduction du manuscrit.....	1
CHAPITRE I : État de l'art.....	5
I. Introduction	5
II. L'oxyde de zinc (ZnO)	5
II.1 Généralités	5
II.1.1 Diverses applications	6
II.1.2 La toxicité du ZnO	6
II.1.3 Abondance et prix	7
II.2 Propriétés structurales du ZnO	7
II.2.1 Propriétés structurales générales du ZnO.....	7
II.2.1 Gaz utilisés pour la croissance et le recuit des films	8
II.2.3 Comportements de l'hétérojonction ZnO/Si avec les traitements thermiques.....	9
II.3 Structure électronique de ZnO	10
II.4 Propriétés de luminescence du ZnO.....	11
II.4.1 Excitons du ZnO.....	11
II.4.2 Les défauts intrinsèques dans le ZnO.....	12
II.5 Caractères n et p du ZnO.....	14
II.5.1 Oxyde de zinc de type n	14
II.5.2 Oxyde de zinc de type p	14
III. Le dopage du ZnO avec des terres rares	15
III.1 Configuration électronique des terres rares	15
III.2 Règles de sélection spectroscopique appliquées aux transitions intra 4f des terres rares.....	17
III.3 L'oxyde de zinc dopé à l'ytterbium (ZnO:Yb).....	19
III.3.1 Valences des ions Yb : Yb ³⁺ et Yb ²⁺	19
III.3.2 État de l'art sur les films de ZnO:Yb et leurs applications.....	20
III.4 L'oxyde de zinc dopé au terbium (ZnO:Tb) et codopé au terbium et à l'euporium (ZnO:Tb,Eu)	20
III.4.1 Valences des ions Tb : Tb ³⁺ et Tb ⁴⁺	20
III.4.2 Valences des ions Eu : Eu ³⁺ et Eu ²⁺	21
III.4.3 État de l'art sur les films de ZnO dopé Tb et Eu et intérêt du codopage	22
III.5 L'oxyde de zinc dopé au cérium (ZnO:Ce)	24
III.5.1 Valences des ions Ce : Ce ³⁺ et Ce ⁴⁺	24
III.5.2 État de l'art sur les films de ZnO dopé Ce et leurs applications.....	25
IV. Les diodes électroluminescentes (DEL)	25
IV.1 Généralités sur la jonction p-n	26
IV.2 Homojonctions et hétérojonctions à base de ZnO et de ZnO:TR	28
V. Conclusion de l'état de l'art et objectifs.....	29

CHAPITRE II : Méthodes d'élaboration et de caractérisation des films	32
II.1.2 Détails expérimentaux des dépôts des films d'oxyde de zinc non dopé et dopé	34
II.1.2.A Les substrats de silicium	35
II.1.2.B Dépôts de films d'oxyde de zinc non dopé (ZnO)	36
II.1.2.C Dépôts de films d'oxyde de zinc dopé à l'ytterbium (ZnO:Yb)	36
II.1.2.D Dépôts de films d'oxyde de zinc codopé au terbium et à l'euporium (ZnO:Tb,Eu).....	37
II.1.2.E Dépôts de films d'oxyde de zinc dopé au cérium (ZnO:Ce), au terbium (ZnO:Tb) et codopé au terbium et à l'euporium (ZnO:Tb,Eu) pour les études en électroluminescence	38
II.1.2.E.1 Film d'oxyde de zinc dopé au cérium	38
II.1.2.E.2 Films d'oxyde de zinc dopé au terbium.....	38
II.1.2.E.3 Films d'oxyde de zinc codopé au terbium et à l'euporium	39
II.1.2.E.4 Structures multicouches ZnO:Ce/ZnO:Tb/ZnO:Tb,Eu/Si pour une diode blanche	39
II.2 Traitements thermiques.....	41
III. Techniques de caractérisation structurale	43
III.1 Diffraction des rayons X (DRX)	43
III.2 Microscopie électronique en transmission (MET).....	44
III.2.1 Préparations des échantillons.....	44
III.2.2 Principe de la MET et appareillage utilisé	45
III.3 Analyse dispersive en énergie des rayons X (EDX)	47
III.3.1 Principe de l'EDX et appareillage utilisé.....	47
III.2.4 Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)	49
III.2.5 Spectroscopie par transformée de Fourier (FTIR).....	50
III.2.5.1 Principe du FTIR et appareillage utilisé.....	50
III.2.6 Modes de vibrations de la silice et du ZnO	52
III.2.6 Spectroscopie Raman.....	53
III.2.6.1 Principe de la spectroscopie Raman et appareillage utilisé	53
III.2.6.2 Modes de vibrations de la silice et du ZnO	54
IV. Techniques de caractérisation optique	55
IV.1 Ellipsométrie spectroscopique	55
IV.1.1 Principe de l'ellipsométrie spectroscopique et appareillage utilisé	55
IV.1.2 Loi de dispersion théorique utilisée lors des simulations.....	57
IV.2 Photoluminescence (PL).....	58
IV.3 Électroluminescence (EL)	60
CHAPITRE III : Traitements thermiques et propriétés de PL de films de ZnO	63
I. Introduction	63
II. Analyses chimiques et structurales des films de ZnO pour différentes valeurs de T_R°	64
II.1 Analyses chimiques	64
II.2 Analyse microstructurale par diffraction des rayons X (DRX)	65
III.3 Spectroscopies Raman et infrarouge par transformée de Fourier.....	69
III.3.1 Spectroscopie Raman.....	69
III.3.2 Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier	71
III.4 Observations en Microscopie électronique en transmission (MET) des films de ZnO	73
III.4.1 Observations en MET du film de ZnO « HC » recuit à 973 K	73
III.4.1.A Observation en section transverse.....	73
III.4.1.B Observations en vue plane	75

Table des matières

III.4.2 Observations en section transverse des films de ZnO avec la température de recuit.....	80	
IV. Analyses optiques de la structure des films de ZnO « BC » et « HC » pour différentes T_R.....	84	
IV.1 Détermination de la bande interdite « gap » et de l'exciton pour le ZnO « BC » et « HC ».....	84	
IV.2 Mesures de photoluminescence : pics excitoniques du ZnO	86	
IV.3 Étude de la photoluminescence des défauts du ZnO.....	87	
IV.3.1 Spectres de PL dans la gamme spectrale du visible	87	
IV.3.2 Modélisation des spectres de PL associés aux défauts du ZnO	88	
IV.3.3 Identification et attribution des pics modélisés des défauts	89	
IV.3.4 Discussion et interprétation des défauts sur ZnO « HC »	93	
IV.3.5 Discussion et interprétation des défauts du ZnO « BC »	95	
IV.3.6 Rôle du substrat de Si sur les spectres de PL	96	
V. Conclusion.....	97	
 CHAPITRE IV : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO:Yb.....100		
I. Introduction	100	
II. Analyses chimiques et structurales des films de ZnO:Yb	100	
II.1 Analyses chimiques par RBS	100	
II.2 Analyses microstructurales par DRX.....	104	
II.3 Étude comparative des films de ZnO et de ZnO:Yb par FTIR	105	
II.4 Observations par MET	107	
II.5 Conclusion sur les propriétés structurales des films de ZnO:Yb	112	
III. Comparaison des propriétés de photoluminescence des films de ZnO et de ZnO:Yb.....	113	
III.1 Propriétés de PL des films de ZnO:Yb avec deux excitations optiques à 266 nm et 325 nm	113	
III.2 Premières hypothèses sur l'excitation indirecte de l'Yb ³⁺	116	
III.3 Comparaison avec la matrice non dopée	118	
III.3.1 Étude comparative entre la PL des films de ZnO et de ZnO:Yb à 266 nm.....	119	
III.3.2 Étude comparative entre la PL des films de ZnO et de ZnO:Yb à 325 nm.....	121	
III.3.3 Mécanisme d'excitation potentiel de l'Yb ³⁺ dans le ZnO	125	
IV. Conclusion.....	127	
 Chapitre V : Études sur le codage en Tb et en Eu des films de ZnO		130
I. Introduction	130	
II. Analyses chimiques des films de ZnO:Tb, Eu, non recuits.....	131	
III. Analyses structurales des films de ZnO:Tb, Eu avec la température de recuit	133	
III.1 Études par diffraction des rayons X.....	133	
III.2 Études par spectroscopie IR	135	
III.4 Conclusion sur les propriétés structurales des films de ZnO:Tb, Eu	141	
IV. Propriétés de photoluminescence	142	
IV.1 Évolution de l'intensité de PL pour un rapport constant [Tb]/[Eu]	143	
IV.1.1 Pour une excitation en énergie au-dessus de la bande de conduction du ZnO	143	
IV.1.2 Pour des excitations en énergie, sous la bande de conduction du ZnO	147	

Table des matières

IV.2 Mise en évidence d'un possible transfert d'énergie du Tb ³⁺ vers l'Eu ³⁺	148
IV.3 Évolution de l'intensité de PL avec une variation du rapport [Tb]/[Eu]	149
IV.3.1 À hautes températures de recuit (dans l'oxyapatite)	149
IV.3.2 À basses températures de recuit (dans la matrice de ZnO)	151
V. Conclusion.....	153
CHAPITRE VI : Électroluminescence de structures à base de ZnO:TR/Si(p ; n)	156
I. Introduction	156
II. Propriétés électriques et choix sur l'élaboration des films pour les diodes électroluminescentes.....	156
III. Propriétés de PL des films monocouches de ZnO, ZnO:Tb, ZnO:Tb,Eu et ZnO:Ce.....	157
IV. Caractérisation des diodes ZnO:(Ce ou Tb ou Tb,Eu)/Si(p ou n) pour l'émission dans le bleu, le vert ou le rouge	159
IV.1 Description du dispositif et modèle de bandes énergétiques.....	159
IV.2 Mesures I(V) des jonctions à base de ZnO:TR/Si(p ou n)	160
IV.3 Résultats des mesures en électroluminescence	162
IV.3.1 Les diodes ZnO:TR/Si(p)	162
V.4.1.A Mécanismes d'excitation en polarisation inverse (V > 0)	164
V.4.1.B Mécanismes d'excitation en polarisation directe (V < 0)	165
IV.3.2 Les diodes ZnO:TR/Si(n)	166
V.4.2.A Mécanismes d'excitation en polarisation inverse (V > 0)	167
V.4.2.B Mécanismes d'excitation en polarisation directe (V < 0)	169
IV.3.3 Conclusion sur les mécanismes d'excitation en EL des TR dans les diodes ZnO:TR/Si(p ; n)	169
V. Caractérisations des diodes multicouches ZnO:Ce/ZnO:Tb/ZnO:Tb,Eu/Si(p ou n) pour l'émission de lumière blanche.....	170
V.1 Aspects structuraux des jonctions à base de multicouches de ZnO:TR, recuites à 973 K.....	170
V.2 Description du dispositif DEL	172
V.3 Mesures I(V) et électroluminescence des dispositifs	173
VI. Conclusion.....	177
Conclusion générale et perspectives	180
Bibliographie	185
Production scientifique	202

Introduction du manuscrit

De nos jours, la protection de l'environnement est devenue un enjeu majeur et chacun à son niveau doit y contribuer. Un des enjeux de la recherche fondamentale est de développer des matériaux les plus respectueux possibles de la nature pour minimiser leurs éventuels impacts sur l'environnement. Cela passe par différentes étapes allant de l'extraction des éléments chimiques, du processus de fabrication du dispositif, de son utilisation jusqu'à la phase de recyclage du produit. Nous proposons dans le cadre de ce travail, une étude sur des matériaux dotés de propriétés de luminescence par excitation optique ou électrique et qui minimise la quantité de matériaux pour atteindre ces propriétés. Nous n'avons pas pour ambition de concurrencer les performances des dispositifs luminescents actuellement disponibles sur le marché, mais plutôt de proposer une alternative plus économique car les dispositifs actuels nécessitent pour l'essentiel, du silicium, du nitrure de gallium et des terres rares en quantité relativement importante. L'objectif ici est de montrer qu'un dispositif à base d'oxyde de zinc dopé terres rares en faibles quantités pourrait être envisagé pour les mêmes applications.

L'industrie de la microélectronique est encore largement dominée par l'utilisation du silicium (Si). L'extraction de silice est très simple, mais la fabrication de Si est plus controversée puisqu'elle nécessite une grande quantité de substances polluantes pour l'environnement lors des différentes étapes de purification du silicium. L'extraction des terres rares (TR) est également très polluante et coûteuse en énergie. Elles sont de plus extraites à partir de mines à ciel ouvert dans les pays tels que la Chine (120 000 tonnes en 2018), l'Inde (1800 tonnes en 2018) et le Brésil (1000 tonnes en 2018) ainsi que dans des pays plus développés comme l'Australie (20 000 tonnes en 2018), les États-Unis (15 000 tonnes en 2018) ou encore la Russie (2 600 tonnes en 2018). Les techniques d'extraction des terres rares sont en général peu soucieuses de l'environnement et n'hésitent pas à sacrifier des espaces naturels à des fins économiques et stratégiques [1].

Le nitrure de gallium (GaN) est également un matériau extrêmement coûteux à produire. Il comporte d'excellentes propriétés pour le domaine de l'optoélectronique. Il s'agit d'un matériau semi-conducteur dont la compréhension de ses propriétés physiques est bien établie depuis l'obtention de GaN de types n et p jusqu'au développement de diodes électroluminescentes de fortes puissances émettant dans le bleu. Cette découverte attribuée à Isamu AKASAKI et Hiroshi AMANO, a débouché en 2014 par un prix Nobel de physique. Cependant, d'autres matériaux moins onéreux tels que certains oxydes métalliques ont montré un regain d'intérêt en raison de leur coût très abordable. L'oxyde de zinc (ZnO) fait partie de ces matériaux très prometteurs faisant l'objet de nombreuses études depuis plus de 50 ans, notamment dans les domaines du photovoltaïque et de l'optoélectronique.

De nombreuses études ont en effet, démontré la possibilité d'obtenir la luminescence des terres rares au sein du ZnO sous excitation lumineuse. Cette particularité a suscité un grand intérêt dans la communauté scientifique impliquée dans le domaine du photovoltaïque. En effet, par combinaisons subtiles de dopages du ZnO, des films minces de ZnO:TR peuvent modifier l'énergie des photons incidents de manière à accroître le nombre de photons compatibles avec l'énergie de la bande interdite du matériau constituant la jonction p-n du dispositif photovoltaïque. Par ailleurs, des études assez récentes ont porté sur l'élaboration de ZnO de type p avec un résultat en demi-teinte à cause du faible caractère p et de son instabilité au cours du temps. Le caractère n du ZnO, en revanche, présente un intérêt en termes d'applications, notamment dans le développement d'hétérojonctions telles que ZnO(n)/Si(p ou n) pour l'élaboration de dispositifs électroluminescents.

Dans ce travail de thèse, des films minces de ZnO non dopé et dopé avec diverses terres rares ont été élaborés par pulvérisation magnétron radiofréquence qui est une technique de dépôt couramment utilisée dans l'industrie de la microélectronique. Au-delà de l'objectif économique et d'une logique de développement durable évoqué précédemment, ce travail vise plus particulièrement à étudier les propriétés structurales et optiques de ces films minces d'une épaisseur d'environ 200 nm.

Nous nous focaliserons notamment sur deux axes de recherche, le premier portant sur les applications optiques avec l'étude du comportement de films de ZnO:TR déposés sur des wafers de Si à la suite de traitements thermiques sévères (températures allant jusqu'à 1373 K) afin d'explorer les évolutions structurales et leurs conséquences sur les propriétés optiques. Pour cet axe, notre choix s'est porté sur des films de ZnO dopé à l'ytterbium (Yb) et codopé au terbium (Tb) et à l'euporium (Eu), éléments souvent utilisés dans les couches de conversion énergétique des photons (down conversion et down shifting). Ensuite, le deuxième axe de recherche vise à démontrer la faisabilité d'une diode électroluminescente émettant de la lumière blanche en utilisant des matériaux bon marché tels que le silicium et l'oxyde de zinc et une quantité très faible de terres rares (couches de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur et des dopages en terres rares de l'ordre du pourcent atomique). À notre connaissance, l'obtention de lumière blanche sous excitation électrique d'une structure composée de films minces de ZnO dopé avec du cérium pour l'obtention de lumière bleu, du terbium pour le vert et d'un codopage terbium et euporium pour la lumière rouge, n'a pas été réalisée et nous allons dans le cadre de cette thèse tenter de relever ce défi.

Ce manuscrit se décline en 6 chapitres qui sont les suivants :

Le chapitre I fait, dans un premier temps, un rappel non exhaustif sur les propriétés structurales, optiques et électriques du ZnO ainsi que sur les différentes terres rares utilisées au cours de cette thèse telles que l'Yb, le Tb, l'Eu et le Ce. Nous évoquerons quelques études réalisées sur les films de ZnO dopé avec ces TR. Ensuite, un bilan succinct sur les diodes à base de ZnO sera présenté.

Introduction du manuscrit

Le chapitre II est consacré à rappeler brièvement le principe des différentes techniques utilisées que ce soit pour l'élaboration des films ou pour leurs caractérisations physico-chimiques. Les explications apportées seront adaptées aux types de matériaux utilisés dans le cadre de cette thèse.

Le chapitre III se focalise sur l'étude et la comparaison des propriétés structurales et de luminescences de films de ZnO non dopé, déposés avec deux configurations de dépôt différentes et soumis à des traitements thermiques conventionnels ex situ, avec des températures extrêmes allant de 873 K à 1373 K. Ce chapitre se veut un chapitre de référence qui permettra une comparaison avec les films dopés des chapitres suivants.

Le chapitre IV est une étude comparative entre des films minces de ZnO non dopé et dopé à l'Yb à hauteur de 0,3 % atomique. Il détaille les aspects de photoluminescences et structuraux pour des recuits, allant de 873 K à 1373 K. Le ZnO dopé à l'Yb peut avoir une application comme couche de contact sur les cellules photovoltaïques et qui, par l'intermédiaire de l'Yb³⁺, transforme les photons UV en photons IR (« down-shifting ») assimilables par la cellule de Si et cela dans le but d'augmenter le rendement du dispositif.

Le chapitre V porte sur la caractérisation de films de ZnO codopé au Tb et à l'Eu, présentant différents taux de dopage. L'interaction entre le Tb³⁺ et l'Eu³⁺, pour les différentes valeurs de températures de recuits, est mise en avant dans ce chapitre. Le transfert d'énergie du Tb³⁺ vers l'Eu³⁺ avec l'évolution de la structure du film sous recuit est traité en s'appuyant sur différentes excitations lasers.

Le chapitre VI traite de la fabrication, la caractérisation structurale et la caractérisation électro-optique de diodes avec les hétérostructures suivantes : ZnO:Ce/Si(p), ZnO:Tb/Si(p), ZnO:Tb, Eu/Si(p) et ZnO:Ce/ZnO:Tb/ZnO:Tb, Eu/Si(p). Ces structures de diodes ont été déposées sur des substrats de silicium de types n (Si(n)) et de type p (Si(p)). Une étude porte notamment sur la variation des épaisseurs des sous-couches de ZnO dopée dans la structure multicouche pour une température de traitement thermique ex situ de 973K et une épaisseur totale de 65 nm.

En fin de manuscrit, nous trouvons une conclusion générale résumant les points importants abordés et les principaux résultats obtenus au cours de ce travail de thèse. Puis s'en suit quelques perspectives découlant de ce travail de recherche.

CHAPITRE I : État de l'art

I. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter un bilan non exhaustif des travaux présents dans la littérature rapportant des travaux en lien avec ce travail doctoral. Il est décomposé en trois parties. La première partie rappelle brièvement les propriétés structurales, électroniques, optiques et électriques de l'oxyde de zinc (ZnO). Elle apporte également quelques précisions sur le comportement thermique de la jonction ZnO/Si. Une seconde partie expose les diverses propriétés des films de ZnO dopé avec différentes terres rares (Yb, Ce, Tb, Tb-Eu). Enfin, la 3^{ème} et dernière partie fait un bilan bibliographique non exhaustif concernant les diodes électroluminescentes (DEL) à base de ZnO, sous forme d'homojonctions et d'hétérojonctions.

II. L'oxyde de zinc (ZnO)

II.1 Généralités

Le ZnO est présent dans la nature sous forme de cristaux de zincite (figure I.1). Ces derniers possèdent différentes couleurs liées à un écart à la stœchiométrie et/ou à la présence d'impuretés. Le ZnO stœchiométrique est transparent/blanc. Avec des lacunes en oxygène, il tend à s'opacifier et sa couleur vire vers le jaune. Les cristaux rouges/bruns, visibles sur la figure I.1, sont obtenus avec un excédent de zinc et possiblement des impuretés de manganèse.



Figure I.1. Photographie de cristaux macroscopiques de ZnO (zincite).

Durant les dix dernières années, un grand intérêt a été porté sur le ZnO. Ce matériau est un oxyde transparent conducteur (TCO pour Transparent Conducting Oxide) ; il présente les particularités d'allier à la fois une conductivité électrique, mais de moindre qualité par rapport aux métaux, et d'être transparent dans le domaine du visible.

En effet, le ZnO est un semi-conducteur du groupe II-VI caractérisé par une importante bande interdite directe d'environ 3,37 eV à température ambiante (300 K), un indice de réfraction d'environ 2 (à 2 eV), une transmission de l'ordre de 80 - 90 % dans la bande spectrale du visible et une liaison excitonique élevée de 60 meV, supérieure à l'énergie d'agitation thermique, à température ambiante [2]. Cette dernière propriété est un avantage, avec un gage de stabilité, pour des applications en optoélectronique telles que les diodes électroluminescentes.

II.1.1 Diverses applications

L'oxyde de zinc est généralement utilisé sous forme de films ou de structures micro-nanométriques notamment pour des applications en électronique afin de réaliser divers dispositifs tels que des cellules photovoltaïques (électrodes), des varistances (agissant comme un court-circuit en cas de surtension et protégeant des circuits électriques) [3], des memristances (la valeur de la résistance change avec le courant traversant le matériau, ces dispositifs pouvant servir à des applications mémoires, notamment RRAM (Resistive Random-Access Memory)) [4], ou encore en optoélectronique avec des diodes électroluminescentes [5] et des couches à conversion d'énergie pour le photovoltaïque. Ces deux dernières applications sont celles recherchées dans ce travail puisque nous allons nous attarder par la suite sur les propriétés de photoluminescence et d'électroluminescence du ZnO dopé avec des terres rares. L'oxyde de zinc touche aussi d'autres domaines d'applications comme les capteurs à gaz, les revêtements protecteurs contre les abrasions ou contre les UV dans les peintures et les crèmes solaires. Il a également des propriétés antifongiques, antivirales et antibactériennes sous forme de nanoparticules [6]–[9]. Le ZnO est aussi utilisé comme pigment dans l'industrie des verres et céramiques pour l'obtention de verres blancs et d'émaux. Il sert également dans les ciments dentaires [10] ou encore dans la fabrication de caoutchouc (pneus) pour la cinétique de vulcanisation, entre par exemple, du soufre et un élastomère, pour former des ponts entre les chaînes moléculaires après recuit [11].

II.1.2 La toxicité du ZnO

L'oxyde de zinc n'est généralement pas toxique pour l'homme mais il peut l'être par sa taille nanométrique dans quelques cas particuliers. En effet, on retrouve des nanoparticules de ZnO dans les crèmes solaires qui, une fois dans l'eau, est responsable de la destruction de la zooxanthelle, une micro-algue essentielle à la vie des massifs coralliens [12].

Sur l'être humain, le ZnO peut irriter gravement les parties de la peau ayant le moins de kératine en induisant une apoptose des cellules de ces régions. L'apoptose est un processus conduisant à l'autodestruction des cellules et qui est en équilibre avec la prolifération cellulaire. Lors de l'apoptose, les cellules s'enduisent sur leurs membranes plasmiques externes d'un phospholipide permettant la phagocytose (ingestion) par des globules blancs (macrophages). L'apoptose est déclenchée par des espèces réactives oxygénées, appelées ROS, causant un stress oxydatif des cellules hépatiques humaines. Les nanoparticules de ZnO sont supposées capables de générer des ROS à leurs surfaces. Une autre hypothèse est liée à l'activation d'une enzyme (NADPH-oxidase) responsable de la production d' O_2^- . Les nanoparticules de quelques centaines de nanomètres peuvent également causer une détérioration de l'ADN par oxydation. [13], [14].

Les vapeurs de zinc inhalées sont dangereuses pour la santé provoquant la « fièvre des métaux » [13] ou « fièvre des zingueurs » qui se traduit généralement par des maux de tête, des vomissements et des frissons. La cause est l'inhalation de particules fines de ZnO qui déclenche une réponse cellulaire notamment avec l'activation des macrophages qui libèreraient des cytokines médiatrices de l'inflammation (pulmonaire).

II.1.3 Abondance et prix

Le ZnO est un composé abondant et moins coûteux que la plupart des matériaux (ITO, GaN, InGaN, GaAs...) utilisés dans l'industrie de l'optoélectronique. Le zinc est le 4^{ème} métal le plus produit. Son prix a été fixé à environ 2000 dollars la tonne entre 2011 et 2015, ce qui est 150 fois moins élevé que le gallium, très utilisé pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques. Ceci s'explique facilement par une abondance de l'oxyde de zinc sur Terre, d'environ 70 ppm, contre 19 ppm pour le gallium, ce dernier étant un produit dérivé de la production d'aluminium et de zinc.

Lors de ce travail de recherche, comme mentionné précédemment, nous allons nous intéresser au ZnO sous forme de films minces poly-cristallins, élaborés par une technique de dépôt physique appelée « pulvérisation magnétron radiofréquence ». L'intérêt des films minces par rapport au matériau massif est qu'ils permettent une économie sensible sur les matériaux utilisés et ils présentent des propriétés physico-chimiques potentiellement différentes. En effet, les propriétés des films de ZnO diffèrent suivant les conditions de dépôt, le choix du substrat et sont souvent dépendantes de traitements thermiques post-dépôts.

II.2 Propriétés structurales du ZnO

II.2.1 Propriétés structurales générales du ZnO

Le ZnO, dans les conditions ambiantes, est stable avec une structure atomique de type wurtzite (figure I.2(a)) possédant le groupe d'espace $P6_3mc$ (C_{6v}^4) avec des paramètres de maille hexagonale, a et c de valeurs respectives 3,250 Å et 5,205 Å [2]. Cette structure est

composée d'une série d'empilements de plans atomiques de zinc intercalés avec des plans d'atomes d'oxygène. La structure wurtzite du ZnO présente une polarité cristallographique le long de l'axe [0001]. Chaque atome est lié à 4 autres atomes, formant une structure tétraédrique. Les rayons ioniques du Zn^{2+} et O^{2-} , pour une coordination tétraédrique, sont de 0,74 Å et 1,24 Å, respectivement. Le diagramme de diffraction des rayons X sur une poudre de ZnO est présenté en figure I.2(b).

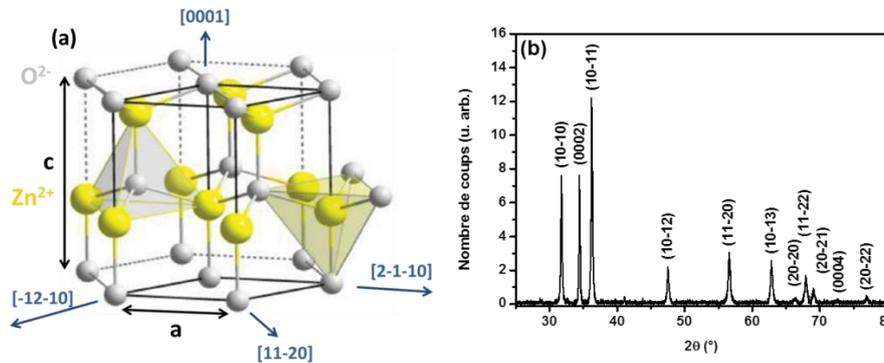


Figure I.2. (a) Schéma de la structure wurtzite du ZnO. (b) Diagramme de diffraction des rayons X d'une poudre de ZnO [15].

II.2.1 Gaz utilisés pour la croissance et le recuit des films

Généralement, les films de ZnO produits à partir de la technique de pulvérisation magnétron radiofréquence, sont élaborés sous pression partielle d'argon, ou d'argon et d'oxygène afin de parvenir à la stœchiométrie attendue du ZnO [16]. Le ZnO est connu pour croître avec un déficit d'atomes en O [17].

Les films de ZnO subissent très souvent un traitement thermique post-dépôt, afin d'améliorer les propriétés structurales, électriques et optiques [17]–[19]. Divers gaz peuvent être utilisés lors de ces traitements, tel que de l'oxygène, pour ses propriétés oxydantes afin de combler le manque d'atomes d'oxygène en réduisant au maximum la quantité de lacunes d'oxygène (V_{O}). L'azote et l'hydrogène sont également employés pour leurs propriétés réductrices, permettant la désorption de l' O_2 aux joints de grains par exemple [20]. Le ZnO peut aussi être recuit sous vide ou sous une atmosphère d'argon, gaz inerte ne réagissant pas avec le film. Dans ces deux derniers types de recuits, on ne cherche pas à modifier la stœchiométrie du ZnO.

Il faut savoir que les défauts dans le ZnO sont en partie dictés par la stœchiométrie du film. La figure I.3 est extraite d'un article de Fan *et al.* montrant l'évolution de l'énergie de formation des défauts ponctuels intrinsèques dans le ZnO en fonction du niveau de fermi pour un matériau de ZnO riche en zinc (I.3(a)) et riche en oxygène (I.3(b)) [21].

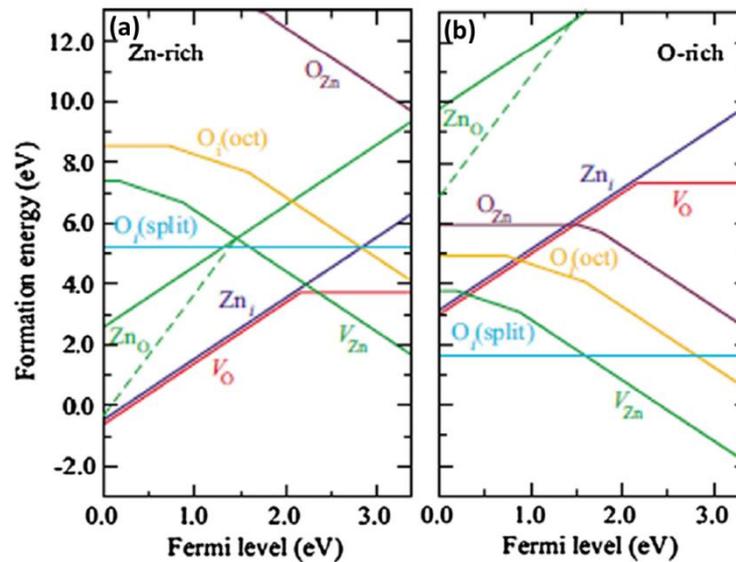


Figure 1.3. Tracés de l'énergie de formation calculée par la technique LDA (local density approximation) en fonction de la position du niveau de fermi pour les défauts ponctuels, intrinsèques du ZnO dans le cas d'un film riche en Zn (a) et riche en O (b) [21].

D'après leurs travaux de modélisation, pour un film riche en zinc, les lacunes d'oxygène (V_O), les interstitiels de zinc (Zn_i) et pour une énergie de fermi élevée, les lacunes de zinc (V_{Zn}), sont les défauts avec les plus basses énergies de formation et seraient donc les défauts les plus courants dans ce type de matériau. En revanche, pour un film de ZnO riche en oxygène, ce sont les atomes d'oxygène en position interstitielle (O_i) et les lacunes de zinc (V_{Zn}) qui seraient les défauts dominants. De manière générale, nos films auront tendance à présenter un déficit en oxygène, caractérisé par des défauts de types V_O et Zn_i . La signature des défauts en photoluminescence est décrite plus en détails par la suite dans la partie II.4.2.

II.2.3 Comportements de l'hétérojonction ZnO/Si avec les traitements thermiques

Dans ce travail doctoral, les films de ZnO sont tous déposés sur des substrats de Si de type p (dopage au bore de concentration $N_A = 8,8 \times 10^{14} - 2,8 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-3}$) ou de type n (dopage au phosphore de concentration $N_D = 9,0 \times 10^{14} - 4,9 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-3}$), orientés suivant la direction [100]. Le silicium possède une structure cubique à faces centrées, de paramètre de maille $a = 5,43 \text{ \AA}$. Or, le ZnO possède des paramètres de maille hexagonale avec $3,250 \text{ \AA}$ et $5,205 \text{ \AA}$ pour a et c respectivement. Il y a donc une différence importante de structure et de paramètres de mailles entre le ZnO et le Si qui induit une contrainte sur la partie basse du film de ZnO. Ces contraintes participent à la déformation de la structure du ZnO par une force en tension ou en compression. La relaxation de ces contraintes peut se traduire par l'apparition de liaisons pendantes et de défauts étendus tels que des dislocations et des joints de grains, qui peuvent être à l'origine de la diminution de la taille des grains de ZnO, de l'apparition de pièges à électrons (puits de potentiel), et donc responsables d'une

diminution de la conduction électrique et de la création de centres de recombinaison non-radiatives.

La température de l'échantillon joue un rôle sur la variation des paramètres de mailles du Si et du ZnO. Par exemple, l'évolution du paramètre de maille « a ou b » du ZnO pour des valeurs de températures comprises entre 273 K et 1373 K, est donnée par la relation quadratique suivante [22] :

$$a(T) = 3,2468 + 0,623 \cdot 10^{-5} \cdot T + 12,94 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 \quad (1)$$

et pour le paramètre de maille c [22] :

$$c(T) = 5,2042 + 0,522 \cdot 10^{-5} \cdot T + 12,13 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 \quad (2)$$

Les deux paramètres de maille a et c sont reliés par la relation suivante [22] :

$$\frac{c(T)}{a(T)} = 1,6028 + 13,4 \cdot 10^{-7} \cdot T - 2,7 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 \quad (3)$$

L'évolution du paramètre de maille « a » du Si avec la température, est donnée par la relation suivante [23]:

$$a(T) = 5,4304 + 1,8138 \cdot 10^{-5} \cdot T + 1,542 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 \quad (4)$$

D'autres auteurs donnent un coefficient d'expansion thermique linéaire du ZnO suivant a et b, de $\alpha_a = 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, et $\alpha_c = 4,75 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ suivant c. Pour le Si, ce coefficient est plus élevé avec $3,59 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [2].

Les paramètres de mailles de ces deux matériaux ont donc tendance à augmenter avec la température. Cette différence entre les coefficients d'expansion thermique du ZnO et du Si peut provoquer, lors de traitements thermiques post-dépôt à fortes températures, une diminution de l'adhésion du film sur le substrat jusqu'au décollement du film.

Par ailleurs, la température de recuit après le dépôt agit fortement sur la diffusion des atomes d'oxygène et de zinc au sein du film. Elle permet une relaxation des contraintes par une réorganisation des atomes au sein du film afin d'adopter une structure de plus basse énergie. À partir d'une température de 653 K, un phénomène d'évaporation des atomes de zinc a été observé par certains auteurs dans des films de ZnO. La température de sublimation de l'oxygène dans le ZnO débute à une température plus élevée, d'environ 873 K [24]. Le ZnO a une température de fusion au-dessus de 2073 K. Le silicium quant à lui présente une température de fusion de 1687 K [25]. Ces deux températures ne seront jamais atteintes au cours de ce travail doctoral.

II.3 Structure électronique de ZnO

La première zone de Brillouin de la structure wurtzite du ZnO est présentée sur la figure I.4(a) avec certains points critiques, de haute symétrie.

Dans le ZnO, la structure électronique de bande de l'oxygène est $1s^2 2s^2 2p^4$ tandis que celle du zinc est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$. Les états liants 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc contribuent fortement aux états les plus bas de la bande de conduction. La figure I.4(b), illustre l'allure de la structure de bandes du ZnO, calculée par SIC-PP (Self Interaction Corrected Pseudo Potentials). La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ , au centre de la zone de Brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,3 eV.

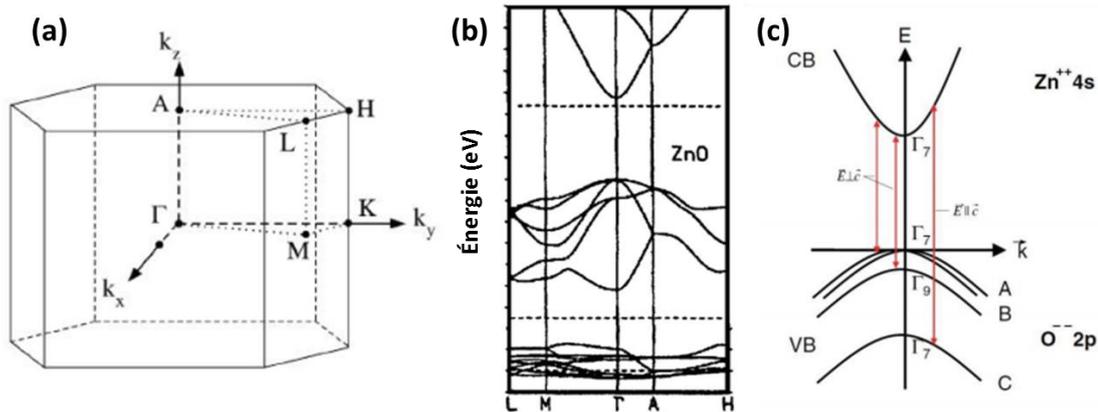


Figure I.4. (a) Première zone de Brillouin de la structure wurtzite du ZnO [26]. (b) Structure électronique de bande du ZnO [27] et (c) levée de dégénérescence des états 2p de l'oxygène [28].

La levée de dégénérescence des états 2p de l'oxygène en trois bandes nommées, A, B et C, est due à l'action du champ cristallin et des interactions spin-orbite (figure I.4(c)) [29], [30]. L'écart entre les bandes A et B est de l'ordre de quelques meV [31]. Ces bandes sont associées à différents excitons A, B et C, qui peuvent être caractérisés par exemple par spectroscopie d'excitation en photoluminescence, à basse température.

II.4 Propriétés de luminescence du ZnO

II.4.1 Excitons du ZnO

Les excitons dans les semi-conducteurs peuvent être apparentés à des excitons de Wannier caractérisés par une distance de 2,34 nm entre les deux charges constituant la paire électron/trou. Ce système peut être comparé à un atome hydrogénoïde. Le modèle de Bohr peut s'appliquer à ce système. Différents niveaux d'énergie excitoniques sont donc possibles, avec $n = 1, 2, \dots$ et pour chacun des excitons libres A, B et C, menant à des émissions de photons à partir de 3,375 eV [32] et une absorption à partir de 3,40 eV [33]. L'énergie de liaison de l'exciton libre A, est la différence d'énergie entre l'exciton libre A et son premier état excité, qui vaut environ 60 meV dans le cas du ZnO [32].

Le ZnO peut également posséder des excitons liés, menant à des émissions de photons plus faibles comprises entre 3,310 eV et 3,375 eV [32]. Ces excitons sont à mettre en lien avec la présence d'impuretés ou de dopants dans le ZnO qui créent une interaction électrostatique avec l'exciton. L'exciton ainsi lié va restituer, par recombinaison, l'énergie du gap moins l'énergie de liaison de l'exciton et l'énergie d'interaction entre l'exciton et le défaut (accepteur, donneur ou neutre). L'efficacité radiative des excitons liés est généralement très supérieure à celle des excitons libres et ils présentent un temps de vie radiatif court autour de la centaine de picoseconde [34]. Les excitons liés à la différence des excitons libres ne possèdent pas d'énergie cinétique. L'énergie d'interaction entre l'exciton et l'impureté est faible, elle avoisine les quelques meV. À température ambiante ($k_B T = 25$ meV), l'exciton peut être « recapturé » par l'exciton libre. La figure I.5(a) est un schéma des gammes d'énergie de diverses transitions optiques à basse température. Les aires hachurées représentent la gamme énergétique des différentes transitions en lignes verticales, elles sont associées aux excitons libres (FX), aux excitons liés à un donneur ionisé (D^+X), à un donneur neutre (D^0X), à un accepteur (A^0X), ou encore à des excitons liés, profonds (Y) et des excitons liés à deux électrons satellites (TES), profond et peu profond dans leurs états 2s et 2p [35]. La figure I.5(b), est un spectre de PL de 2,8 à 3,42 eV, d'un film de ZnO, mesuré à 10 K, montrant les transitions de l'exciton libre (FXA), de l'exciton lié à un donneur (DOXA), à deux électrons (TES) et à une paire donneur-accepteur (DAP). Les répliques phonons (LO), sont également indiquées [36].

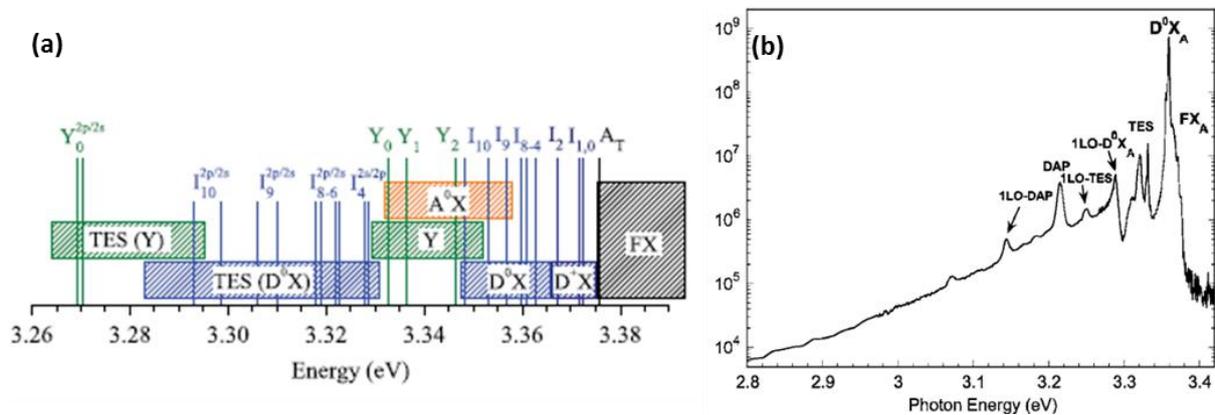


Figure I.5. (a) Schéma des gammes d'énergie de divers excitons [35]. (b) Spectre de PL de 2,8 à 3,42 eV d'un film de ZnO, mesuré à 10 K, montrant les transitions des différents excitons [36].

II.4.2 Les défauts intrinsèques dans le ZnO

Le ZnO possède une variété importante de défauts intrinsèques susceptibles de produire des émissions de lumière couvrant l'intégralité du spectre visible [37]. Comme déjà évoqué, de nombreux types de défauts ponctuels sont en effet présents dans ce matériau tels que les lacunes d'oxygène (V_O , V_O^+ , V_O^{2+}), les lacunes de zinc (V_{Zn}), les interstitiels d'oxygène (O_i), les interstitiels de zinc (Zn_i), le zinc en antisite de l'oxygène (Zn_O), l'oxygène

Chapitre I : État de l'art

en antisite du zinc (O_{Zn}), et même des complexes de défauts. La grande quantité de défauts différents, possibles dans le ZnO explique en partie la difficulté pour la communauté scientifique, à se mettre d'accord sur leurs identifications. Il existe beaucoup d'études contradictoires quant à l'explication, l'origine et la signature en PL de ces différents défauts. De plus, la population de ces multiples défauts est fortement liée à la façon dont a été préparé et traité l'échantillon. La réponse en photoluminescence de l'ensemble de ces défauts est comprise dans une gamme spectrale allant de 380 à 780 nm mais la déconvolution et l'identification des différentes contributions est encore matière à débat. Pour résumer simplement les données accessibles dans la littérature, les défauts du ZnO peuvent être séparés (tableau I.1) principalement en 4 bandes d'émissions avec une émission dans le violet/bleu souvent associée aux défauts de Zn_i et aux V_{Zn} , le vert aux V_O , le jaune/orange aux O_i et le rouge aux Zn_i [38]–[42].

Couleur de la bande d'émission	Gamme spectrale (eV)	Appellation de la transition	Défaut ponctuel dominant
Violet/Bleu	3,26 - 2,48 (380 - 500 nm)	Zn_i -VB Zn_i - V_{Zn} CB- V_{Zn} Complexe de Zn_i -VB	Zinc interstitiel Lacune de zinc
Vert	2,48 - 2,19 (500 - 566 nm)	CB- V_O V_O -VB	Lacune d'oxygène
Jaune /Orange	2,19 - 1,98 (566 - 626 nm)	CB- O_i Zn_i - O_i	Oxygène interstitiel
Rouge	1,98 - 1,59 (626 - 780 nm)	Complexe de Zn_i - V_O	Zinc interstitiel

Tableau I.1. Tableau rassemblant les principales contributions des défauts ponctuels dans le ZnO en fonction de leurs gammes spectrales [38]–[42].

Ce tableau donne un ordre d'idée des défauts pouvant être présents dans un film de ZnO en fonction des pics d'émissions de PL observés, mais il reste quelques incertitudes. Ces pics d'émissions des défauts sont généralement relativement larges et confondus les uns avec les autres. Les défauts peuvent de plus former des complexes entre eux, donnant lieu à des signatures de PL nouvelles [43] et il n'est pas exclu que la qualité structurale de la matrice affecte de manière significative les émissions de PL correspondantes.

II.5 Caractères n et p du ZnO

II.5.1 Oxyde de zinc de type n

L'oxyde de zinc est un matériau intrinsèquement de type n avec une valeur de conductivité électrique comprise entre $0,1 \Omega^{-1}.cm^{-1}$ et quelques centaines d' $\Omega^{-1}.cm^{-1}$, dépendant surtout de la nature et de la densité des défauts présents dans le matériau. Le caractère n du ZnO n'est pas clairement établi, mais certains auteurs avancent l'idée que la présence de défauts intrinsèques donneurs d'électrons tels que les lacunes d'oxygènes (V_O) et les atomes de zinc en positions interstitielles (Zn_i) serait à l'origine de ce dopage artificiel de type n [44]. Cependant, les lacunes d'oxygène sont des donneurs profonds dans la bande interdite, trop éloignées en énergie par rapport à la bande de conduction pour que les électrons provenant de ces niveaux puissent participer à la conduction dans le ZnO [21]. Le caractère n pourrait donc être dû à la présence de défauts de Zn_i qui introduisent un niveau donneur peu profond, sous la bande de conduction. Toutefois, certains auteurs mettent en avant le fait que les défauts de type Zn_i possèdent une forte mobilité et qu'ils ne sont pas stables à température ambiante [45]. Une autre explication de ce caractère n du ZnO mentionnée dans la littérature se base sur un dopage non intentionnel en hydrogène à l'origine d'un niveau donneur peu profond. L'hydrogène est présent dans l'atmosphère et peut facilement diffuser à l'intérieur du ZnO en grande quantité grâce à sa mobilité importante [46].

II.5.2 Oxyde de zinc de type p

De nombreuses recherches sur la fabrication de ZnO de type p afin de réaliser des homojonctions de ZnO ont été entreprises ces dernières années avec des résultats plutôt controversés. En effet, il est apparu que le caractère p du ZnO par différents dopages évolue dans le temps (état métastable) et il a été rapporté une faible concentration des porteurs de charges majoritaires ainsi qu'une mobilité réduite des trous dans le ZnO de type p. Par ailleurs, le manque de reproductibilité du matériau introduit un doute dans la faisabilité d'obtenir du ZnO de type p, stable. En fait, le défi majeur est de compenser le caractère n intrinsèque du ZnO pour obtenir un ZnO de type p. Les défauts donneurs tels que les V_O et les Zn_i et les impuretés d'hydrogène sont présents en grande quantité dans le ZnO que ce soit pour un film riche en Zn ou riche en O, par rapport aux défauts accepteurs. Il n'est donc pas possible de favoriser le caractère p de ZnO uniquement à partir des défauts ponctuels [47].

Généralement, l'azote est utilisé comme dopant dans ZnO pour favoriser le caractère p [48]. Mais certains auteurs ont aussi tenté un codopage N-Al [49], N-Ga [50], N-Mg [51], N-Be [52] ... , afin d'augmenter la solubilité de l'azote dans ZnO et de stabiliser les accepteurs. L'azote dans ZnO peut se comporter comme un accepteur en se substituant à l'oxygène, mais il a aussi été montré que l'oxygène peut être substitué par du N_2 qui se comporte alors comme un donneur [53].

III. Le dopage du ZnO avec des terres rares

Pour modifier leurs propriétés, le dopage des semi-conducteurs est souvent employé. Récemment, le dopage a été étendu à des oxydes fonctionnels tels que le ZnO. Par exemple, un dopage en Al est souvent utilisé pour améliorer la conductivité électrique du ZnO, il est ainsi possible d'atteindre une résistivité extrêmement faible dans le ZnO:Al de l'ordre de $8,54 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ [54]. Autre exemple, le dopage au Co du ZnO est quant à lui utilisé pour des propriétés ferromagnétiques en vue d'applications potentielles en spintronique [55]. Au cours des vingt dernières années, les terres rares telles que l'Yb, le Tb, l'Eu, le Ce, ..., ont été introduites dans le ZnO afin d'obtenir des émissions et des absorptions de la lumière à des longueurs d'ondes qui leur sont propres, dans les gammes spectrales de l'UV à l'infrarouge. Ces dopages ont pour objectif diverses applications telles que la conversion d'énergie des photons dans le domaine du photovoltaïque et, en combinant le caractère conducteur du ZnO, pour l'obtention de diodes électroluminescentes, blanches par exemple [56]–[59].

III.1 Configuration électronique des terres rares

Les terres rares ou lanthanides, présentent la particularité d'avoir des niveaux électroniques 4f partiellement remplis, qui sont écrantés du champ cristallin par les orbitales 5s et 5p ce qui a pour effet de limiter l'influence du champ cristallin sur ces niveaux 4f. L'émission des terres rares fait intervenir des transitions intra 4f ou 4f-5d. La relaxation d'un électron entre les niveaux intra 4f résulte en l'émission d'une raie fine comparativement aux transitions $4f^n-4f^{n-1}5d$ pour lesquelles les niveaux 5d ne sont pas écrantés. À cause de ce phénomène d'écrantage des orbitales 5s 5p, l'interaction du champ cristallin avec les électrons des niveaux 4f est faible. Le champ cristallin peut être traité comme une perturbation du champ électrique affectant les états électroniques des ions libres de terres rares.

L'Hamiltonien de l'ion libre est décrit de la façon suivante :

$$H_{total} = H_0 + H_{ee} + H_{SO} \quad (5)$$

avec H_0 , la composante décrivant l'interaction entre le noyau et les électrons, H_{ee} la composante de l'interaction Coulombienne entre les électrons et H_{SO} celle de l'interaction spin-orbite.

Quand l'ion est inséré dans une matrice, une composante supplémentaire H_{CF} vient s'ajouter à celle de l'interaction du champ cristallin sous la forme d'un champ électrique qui va procéder à une levée de dégénérescence des niveaux électroniques de l'ion libre telle que celle présentée sur la figure I.6 ci-dessous. Ce phénomène est appelé « effet Stark ».

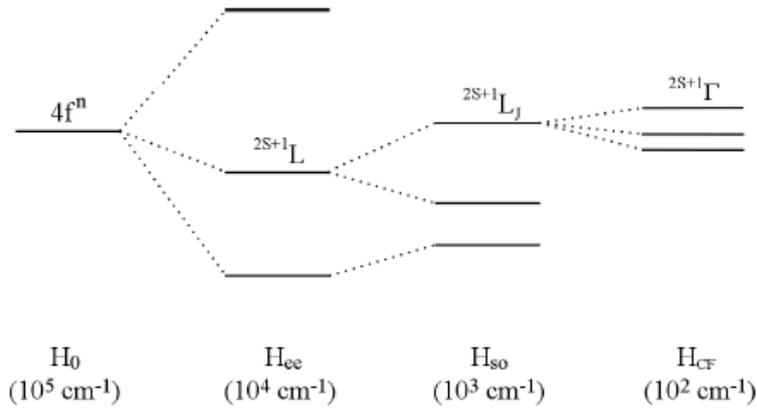


Figure I.6. Levée de dégénérescence des niveaux d'énergie en tenant compte des diverses perturbations de l'Hamiltonien, H_{tot} [60].

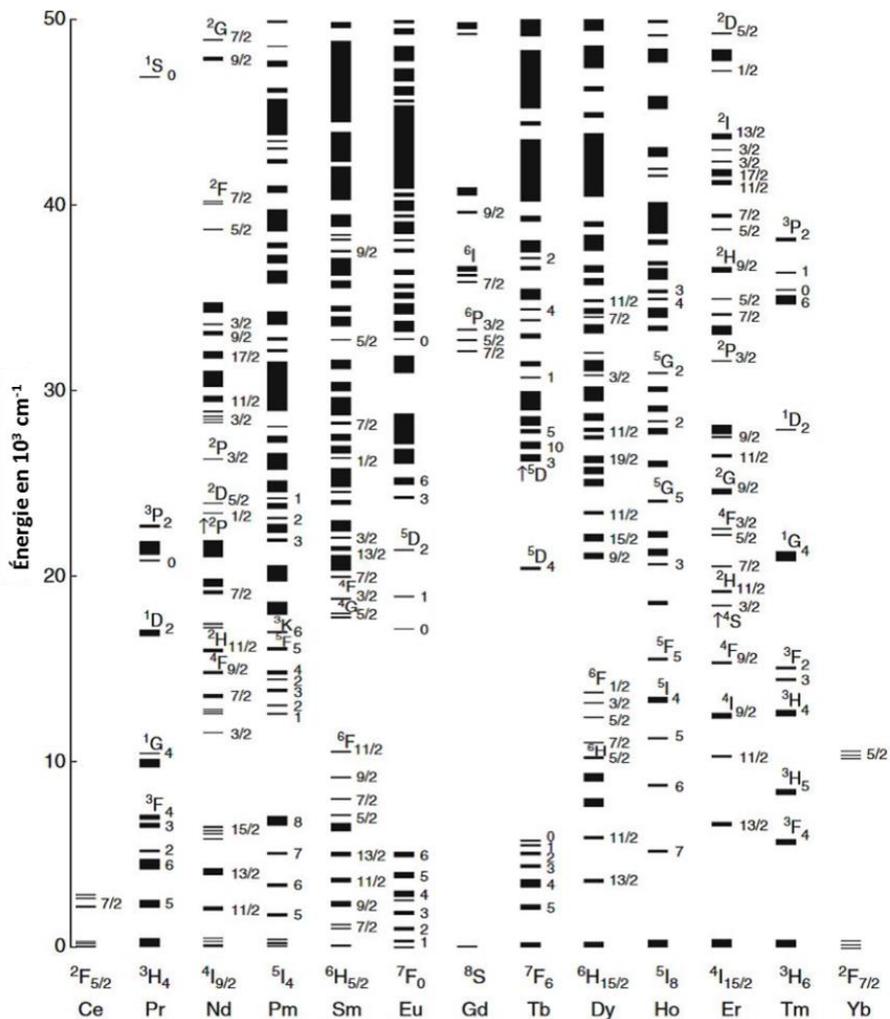


Figure I.7. Diagramme d'énergie de différentes terres rares trivalentes, dans LaF_3 de la configuration $4f^1$ du Ce^{3+} à la configuration $4f^{13}$ de l' Yb^{3+} . Les lignes indiquent l'énergie des multiplets tandis que la largeur des lignes représente l'éclatement des multiplets par le champ cristallin [61].

Les terres rares sont généralement présentes avec une valence +III. Leurs niveaux d'énergie sont notés par des termes spectroscopiques $^{2S+1}L_J$. Le diagramme en énergie, présenté dans la figure I.7, rassemble toutes les positions des niveaux d'énergie pour différentes terres rares trivalentes dans une matrice de LaF_3 .

III.2 Règles de sélection spectroscopique appliquées aux transitions intra 4f des terres rares

La règle de Laporte est une règle de sélection spectroscopique qui peut s'appliquer sur les ions de TR. Il s'avère que les transitions intra 4f sont normalement interdites d'après la règle de Laporte. Les transitions permises doivent impliquer un changement de parité ($\Delta L = \pm 1$). Un mélange des configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}5d^1$ est évoqué pour expliquer l'observation expérimentale de ces transitions [62]. De même, il existe une règle de sélection pour les transitions en couplage spin-orbite (tableau I.2).

<i>Nombre Quantique</i>	<i>Dipôle Electrique</i>	<i>Dipôle Magnétique</i>
Moment cinétique orbital L	$ \Delta L \leq 6$	$\Delta L = 0$
Moment cinétique de spin S	$\Delta S = 0$	$\Delta S = 0$
Moment cinétique total J	$\Delta J = 0, 2, 4, 6 (0 \rightarrow 0)$	$\Delta J = 0, \pm 1 (0 \rightarrow 0)$

Tableau I.2. Règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques et dipolaires magnétiques pour les niveaux issus du couplage L-S [60].

D'après la règle de sélection des transitions atomiques, il s'avère, par exemple, que la transition $^5D_0 - ^7F_0$ de l' Eu^{3+} est normalement interdite ($J = 0 \rightarrow J = 0$), mais divers auteurs ont observé cette transition en PL [63]. L'émission de cette transition serait possible par le mélange des différents niveaux J via les termes pairs du potentiel cristallin [64], [65]. Cependant, les transitions interdites peuvent être faiblement permises si le centre de symétrie est perturbé vers une plus faible symétrie, pour diverses raisons telles que l'effet Jahn-Teller [66] et les vibrations asymétriques. Ces règles d'interdictions peuvent donc être brisées par un environnement fortement asymétrique autour des terres rares.

La localisation des terres rares dans la matrice de ZnO reste aujourd'hui une question qui fait encore débat et dépend en grande partie de la terre rare utilisée et des conditions d'élaboration. Les sites de Zn^{2+} (diamètre de 74 pm) et les sites interstitiels (de l'ordre de 95 pm) sont privilégiés comme étant les sites susceptibles d'accueillir les terres rares. Du fait des rayons ioniques importants des terres rares (cf tableau I.3, ci-dessous), le dopage du ZnO avec des Lanthanides n'est pas aisé et il nécessite des travaux préliminaires d'optimisation pour un dispositif d'élaboration donné.

Le tableau I.3 répertorie les informations générales sur les terres rares, Yb, Tb, Eu et Ce utilisées comme dopant dans la matrice de ZnO dans le cadre de ce travail doctoral. Des

Chapitre I : État de l'art

détails sur leurs particularités optique et leur comportement dans le ZnO seront précisés dans la partie suivante.

Terre rare	Numéro atomique	Masse atomique (u.m.a)	Configuration électronique	Rayon atomique (pm)	Valence de la terre rare dans la matrice de ZnO	Rayon ionique en coordination 6 (pm)
Yb	70	173,04 ± 0,03	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	175 (mesuré)	+II	102
				222 (calculé)		
Tb	65	158,93 ± 0,01	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	175 (mesuré)	+III	87
				225 (calculé)		
Eu	63	151,96 ± 0,01	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	175 (mesuré)	+III	92
				231 (calculé)		
Ce	58	140,17 ± 0,01	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	185 (mesuré)	+IV	76
					+III	117
					+IV	95
					+III	101
					+IV	87

Tableau I.3. Données générales sur les terres rares étudiées dans ce travail de thèse [67].

Les rayons atomiques « mesurés », sont déterminés par les données de diffraction des rayons X qui permettent de remonter aux distances entre les plans atomiques. Les rayons atomiques « calculés » sont quant à eux estimés à partir de la formule ci-dessous qui est fonction du nombre quantique principal (n), de la charge effective du noyau (Z_{eff}) et du rayon de Bohr ($a_0 = 0,0529$ nm). Elle prend également en compte le maximum de la densité radiale d'une orbitale atomique de type Slater pour les électrons externes de l'atome considéré :

$$R = \frac{n^2}{Z_{eff}} a_0 \quad (6)$$

La coordination 6 utilisée dans le tableau pour comparer les rayons ioniques des terres rares, représente un environnement cristallin de type octaédrique qui n'est pas présent dans le ZnO non dopé, de structure tétraédrique. La littérature met généralement en avant des coordinations entre 4 et 6 atomes d'oxygène autour des terres rares dans le ZnO [68]–[70], ce qui implique une déformation de la structure du ZnO. Mais le nombre d'atomes d'oxygène peut augmenter sensiblement si la terre rare est dans un puits de potentiel tel que les joints de grains, pour former une phase plus stable d'oxyde de terre rare par exemple. Le nombre de coordinations des terres rares peut alors aller jusqu'à 12 [71].

III.3 L'oxyde de zinc dopé à l'ytterbium (ZnO:Yb)

III.3.1 Valences des ions Yb : Yb³⁺ et Yb²⁺

Le signal optique de l'Yb³⁺ est caractérisé par des transitions intra 4f entre le niveau $^2F_{5/2}$ et le niveau fondamental $^2F_{7/2}$, chacun divisé en structures fines par le champ cristallin (effet Stark). Ces différentes transitions donnent lieu à une bande d'émission entre 940 et 1090 nm mais les probabilités de transition favorisent généralement l'émission à 980 nm ($^2F_{5/2} \Rightarrow ^2F_{7/2}$) au sein de la matrice de ZnO. La figure I.8 montre un exemple de spectre d'émission en photoluminescence de cette transition caractéristique pour une excitation laser à 325 nm.

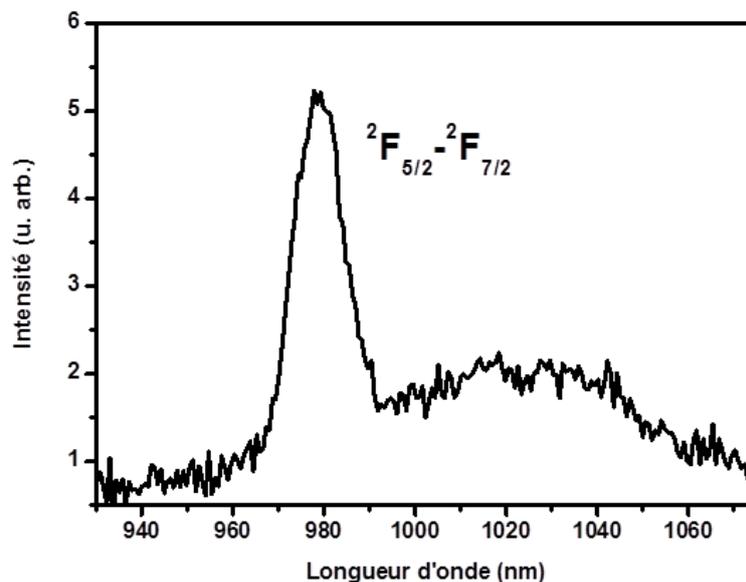


Figure I.8. Signal typique de l'Yb³⁺ dans le ZnO pour une excitation photonique à 325 nm obtenu sur un de nos échantillons.

L'ion Yb²⁺ quant à lui possède des transitions électroniques entre les niveaux $4f^{13} 5d^1$ et les niveaux fondamentaux $4f^{14}$. Les niveaux 5d étant sensibles au champ cristallin, il est difficile de localiser l'émission associée à ces transitions. Dans une matrice de verre de silice, les niveaux d'absorption 4f5d de l'Yb²⁺ se situent vers 330-400 nm et l'émission est centrée autour de 520-530 nm [72]. À notre connaissance, aucune émission radiative de l'Yb²⁺ dans le ZnO n'a été enregistrée dans la littérature. Il est possible que les niveaux électroniques excités de l'Yb²⁺ dans le ZnO possèdent une énergie proche de la bande de conduction du ZnO donnant lieu à des recombinaisons non-radiatives ou à des transferts d'énergie vers la matrice.

III.3.2 État de l'art sur les films de ZnO:Yb et leurs applications

Au sein d'une matrice de ZnO, l'Yb peut prendre deux valences différentes, +II ou +III. Il est possible de trouver la forme Yb^{2+} en surface du film de ZnO [56]) ou la forme Yb^{3+} , la dernière étant la plus fréquente [57], [73], [74]. Quelques études ont déjà été réalisées sur la réponse optique en fonction du taux de concentration en Yb, la température de dépôt (300 K - 673 K) et du traitement thermique infligé (573 K - 973 K) avec la mise en avant du mécanisme de transfert d'énergie entre la matrice de ZnO et l'Yb ou l' Yb_2O_3 [57], [74]–[76]. Balestrieri *et al.* ont rapporté une augmentation de l'intensité d'émission lumineuse de l' Yb^{3+} pour des films de ZnO:Yb, avec une concentration en dopant inférieure à 1,3 %at., quand la température de dépôt augmente. L'amélioration de l'intensité de photoluminescence a aussi été constatée à la suite d'un recuit à 973 K pendant 10 min sous un flux d'Ar ou d' O_2 [75]. Kabongo *et al.* ont montré que l'ion Yb^{3+} occupe les sites interstitiels dans le ZnO ou se substitue aux atomes de zinc, mais la discussion reste ouverte sur le sujet [77]. Avec un taux de dopage en Yb de 5 %at., de hautes températures de recuit sur des films de ZnO:Yb déposés sur un substrat de Si ont été mentionnées par Heng *et al.* indiquant la formation de silicates et d'oxydes d'Yb ainsi qu'une augmentation de quatre ordres de grandeurs de l'émission UV de la matrice à la suite de recuits entre 873 K et 1473 K [78]. Un transfert d'énergie très peu efficace du ZnO vers les phases de silicates et d'oxyde d' Yb^{3+} est évoqué.

Le dopage en Yb du ZnO, servant de contacts sur les cellules solaires, est intéressant. Il peut en effet permettre de modifier l'énergie des photons incidents par un mécanisme dit de « down shifting », afin de transformer les photons UV non absorbés par la cellule solaire, mais absorbés par la matrice de ZnO, en photons de plus basses énergies compatibles avec la valeur de l'énergie de la bande interdite du silicium. Ces photons, d'une énergie de 1,26 eV (980 nm), résultent de l'émission de l' Yb^{3+} suite à un transfert d'énergie avec la matrice de ZnO [73].

L' Yb^{3+} est aussi utilisé en tant que codopant, avec d'autres terres rares dans une matrice telle que le ZnO, dans le but de pouvoir engendrer des mécanismes de conversion de l'énergie des photons incidents pour des applications spécifiques dans les systèmes photovoltaïques. Par exemple, le codopage du ZnO avec de l' Er^{3+} et de l' Yb^{3+} a été exploré pour produire un mécanisme dit de « up-conversion », transformant des photons de basses énergies en photons de plus hautes énergies exploitables pour la conversion en courant électrique [79].

III.4 L'oxyde de zinc dopé au terbium (ZnO:Tb) et codopé au terbium et à l'euporium (ZnO:Tb,Eu)

III.4.1 Valences des ions Tb : Tb^{3+} et Tb^{4+}

Les transitions électroniques $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$ du Tb^{3+} donnent lieu à une large et faible bande d'émission dépendant fortement de la matrice dans l'UV tandis que les transitions intra 4f exaltent des bandes étroites d'émissions situées dans le domaine du visible entre 250

nm et 630 nm. Un exemple de spectre d'émission du Tb^{3+} est montré dans la figure I.9 ci-dessous pour deux valeurs d'excitations optiques (380 nm et 542 nm).

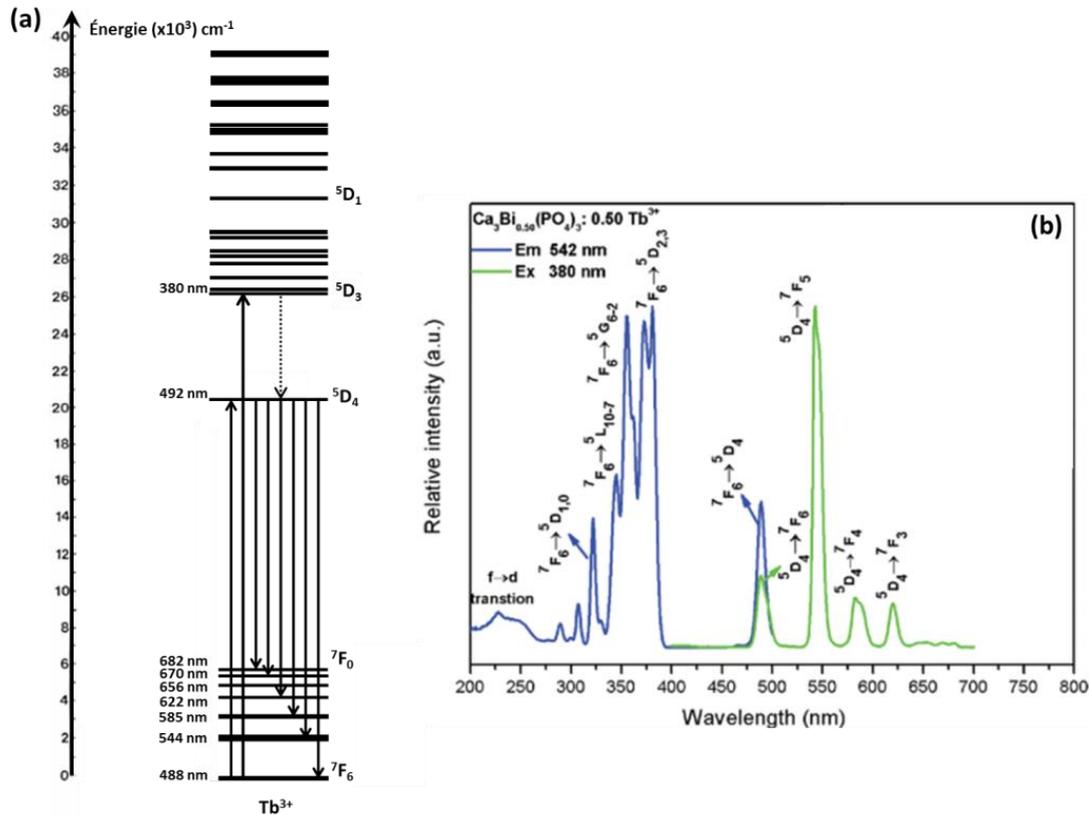


Figure I.9. (a) Schéma du diagramme d'énergie du Tb^{3+} inspiré du diagramme de Dieke [80]. (b) Signal typique du Tb^{3+} dans une matrice de $Ca_3Bi_{0.5}(PO_4)_3$ pour une excitation à 380 nm (en vert) et une photoluminescence d'excitation à 542 nm (en bleu) [81].

Le terbium peut également se trouver avec une valence +IV, mais ne conduit à aucune émission radiative et agit comme un centre d'extinction de la luminescence à cause d'une très large bande d'absorption dans la gamme spectrale du visible [82], [83]. L'absorption du niveau $4f5d$ et le transfert de charge (CT) sont des transitions dipolaires électriques permises. Elles ont une intensité importante et sont aussi très sensibles à la nature de la matrice. Les spectres de PL sont généralement dominés en intensité par la transition $5D_4-7F_5$ vers 540 nm, dans le vert.

III.4.2 Valences des ions Eu : Eu^{3+} et Eu^{2+}

Les transitions électroniques intra 4f de l' Eu^{3+} donnent lieu à des bandes d'émission situées dans le spectre visible entre 300 nm et 720 nm comme l'indique le spectre de PL de la figure I.10. Un transfert de charge est cependant possible entre l' Eu^{3+} et l' O^{2-} conduisant à une émission dans l'UV [84].

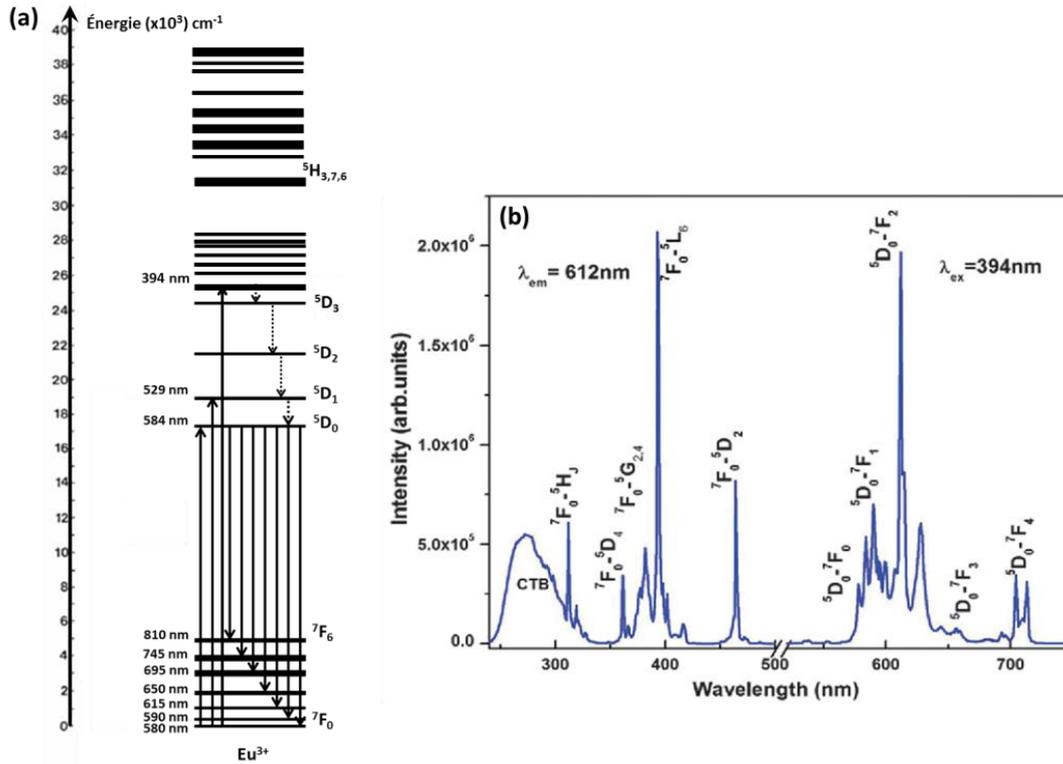


Figure I.10. (a) Schéma du diagramme d'énergie de l'Eu³⁺ inspiré du diagramme de Dieke [80]. (b) Spectre typique de l'Eu³⁺ dans une matrice de Gd₃MO₇ pour une excitation à 394 nm (à droite) et une photoluminescence d'excitation à 612 nm (à gauche) [85].

L'Eu³⁺ a la possibilité d'être réduit en Eu²⁺, avec un potentiel standard $E^0(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}) = -0,36 \text{ V}$. Le rayon ionique de l'Eu²⁺ est de 117 pm (coordinance 6). La transition $4f^65d \rightarrow 4f^7$ de cet ion est aussi sensible à la nature de la matrice et donne lieu à une large bande d'émission dans le bleu, entre 400 nm et 500 nm sous excitation UV, notamment à 280 nm [86]. Les spectres de PL sont généralement dominés en intensité par la transition $5D_0 \rightarrow 7F_2$ vers 620 nm, dans le rouge.

III.4.3 État de l'art sur les films de ZnO dopé Tb et Eu et intérêt du codopage

De nombreuses études ont été menées sur le dopage du ZnO par du Tb. Fang *et al.* ont montré que le dopage en Tb³⁺ tend à réduire la résistivité du ZnO, d'environ un facteur 10 [87]. Dans la plupart des cas, le dopage du ZnO avec des ions trivalents, donneurs d'électrons, tend à réduire la résistivité du film et renforce le caractère n du ZnO. Concernant les propriétés de PL, une excitation UV de la matrice de ZnO peut conduire à un transfert d'énergie vers le Tb³⁺ via les défauts du ZnO. Ce mécanisme, illustré dans la figure I.11(a), est généralement évoqué pour expliquer la luminescence de la terre rare dans le ZnO [88], [89].

La photoluminescence de l'Eu³⁺ est caractérisée par un possible transfert d'énergie des défauts du ZnO, tel que le Zn_i, vers le niveau $5D_1$ de l'Eu³⁺. La figure I.11(b) représente ce

mécanisme. Certains auteurs évoquent un transfert d'énergie peu efficace du ZnO vers l'Eu³⁺ [60], voir même inexistant, ne pouvant être excité que directement [90].

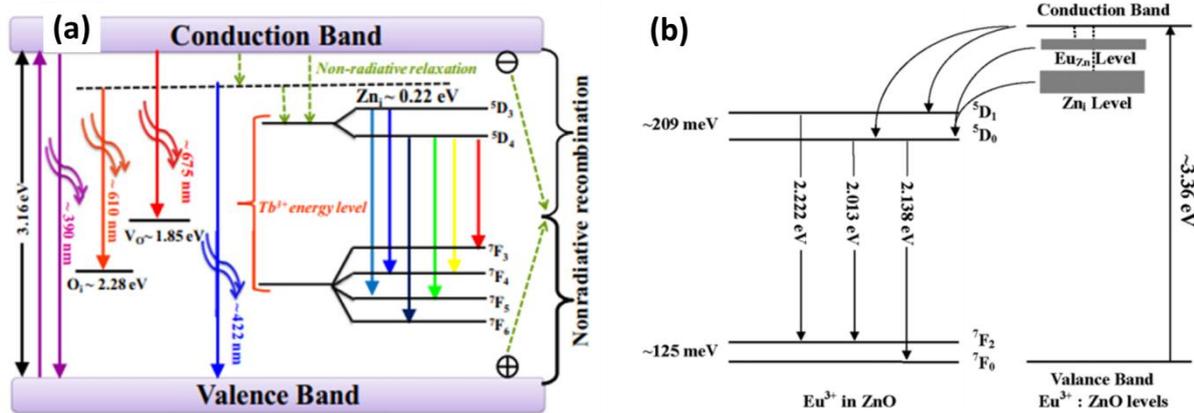


Figure I.11. (a) Schéma du mécanisme de transfert d'énergie du ZnO vers le Tb³⁺ [91] et (b) vers l'Eu³⁺ [92].

Un transfert d'énergie très efficace du Tb³⁺ vers l'Eu³⁺ est aussi possible dans le ZnO [60], [93]. En effet, à partir de la désexcitation du niveau 5D₄ sur le niveau 7F₄ du Tb³⁺ (585 nm), un transfert d'énergie a été mis en évidence, comme illustré en figure I.12, vers la transition 7F₀-5D₀ (580 nm) de l'ion Eu³⁺, permettant l'émission des transitions, 5D₀-7F_J de l'Eu³⁺. Davesne *et al.* évoquent aussi la possibilité d'une transition 5D₄-7F₅ (544 nm) du Tb³⁺ vers 7F₀-5D₁ (535 nm) l'Eu³⁺ [58].

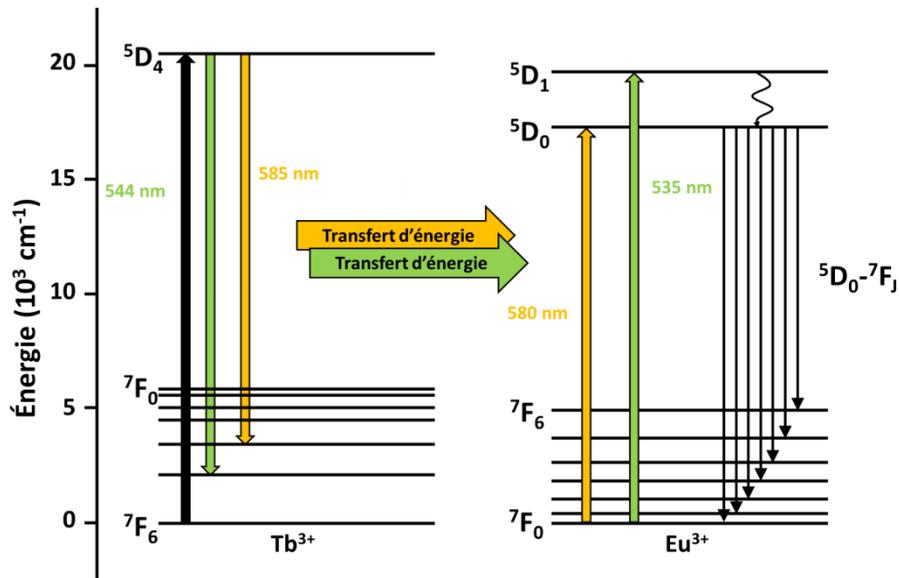


Figure I.12. Schéma illustrant le mécanisme de transfert d'énergie du Tb³⁺ vers l'Eu³⁺.

L'utilisation du Tb³⁺ et de l'Eu³⁺ est surtout motivée dans le but d'obtenir une émission combinée dans le vert et le rouge ou d'exciter plus efficacement l'Eu³⁺ par

l'intermédiaire du Tb^{3+} . Ils peuvent être parfois utilisés avec d'autres terres rares pour réaliser des mécanismes de conversion d'énergie, comme le processus de « down-conversion », en associant le Tb^{3+} et l' Yb^{3+} [94]. Cette application est notamment exploitée pour améliorer le rendement des cellules solaires. Un mécanisme inverse, dit de « up-conversion » est aussi possible [95].

III.5 L'oxyde de zinc dopé au cérium (ZnO:Ce)

III.5.1 Valences des ions Ce : Ce^{3+} et Ce^{4+}

Le Ce dans l'oxyde de cérium peut prendre une valence +III et +IV. Généralement, les deux formes coexistent [96]. Dans les nanoparticules d'oxyde de cérium, l'état de valence +III apparaît à la surface des nanoparticules par une réduction du Ce^{4+} [97], [98]. Le rapport des concentrations en ions $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ dépend de la quantité de lacunes d'oxygène, stabilisant la forme Ce^{3+} [99] : $Ce^{4+} + O^{2-} \rightarrow Ce^{3+} + O^-$ [97].

La figure I.13 présente des résultats de photoluminescence d'émission (a) et d'excitation (b) du CeO_2 à différentes températures [99].

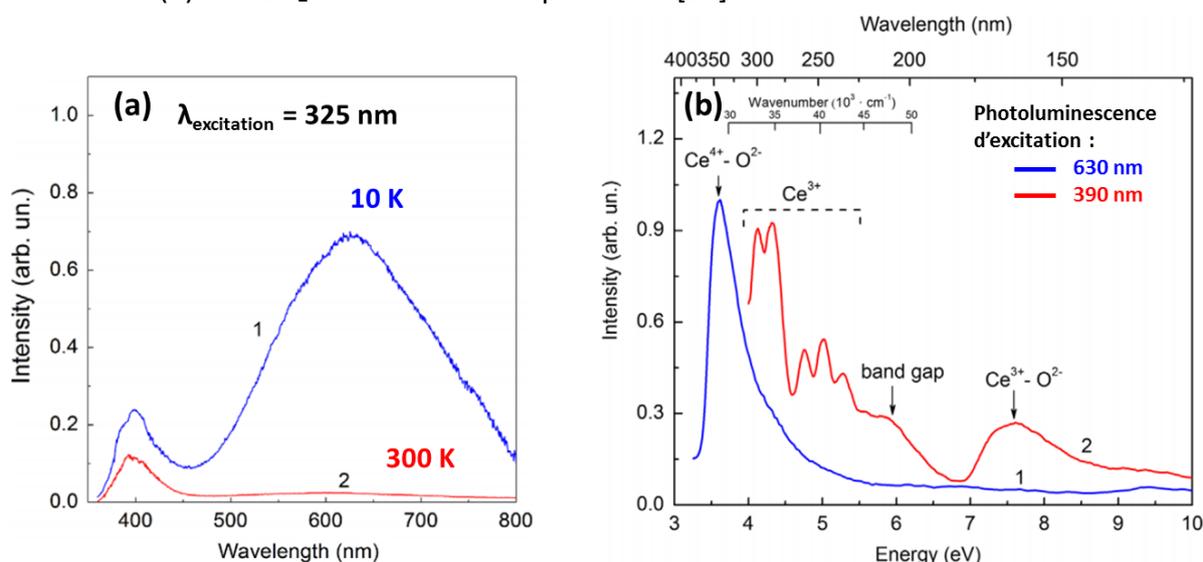


Figure I.13. (a) Spectre d'émission du CeO_2 , pour $\lambda_{excitation} = 325$ nm, à 10 K (bleu) et 300 K (rouge) et (b) spectre d'excitation à 10 K, du CeO_2 , pour $\lambda_{émission} = 630$ nm (bleu) et $\lambda_{émission} = 390$ nm (rouge) [99].

La large bande d'émission centrée vers 630 nm (figure I.13(a)) découle de la bande d'absorption associée au transfert de charge $Ce^{4+}-O^{2-}$, située vers 345 nm (figure I.13(b), en bleu). La transition optique liée au transfert de charge dans le complexe $Ce^{4+}-O^{2-}$ est sujette à une forte extinction de la photoluminescence avec la température [99] alors que la bande d'émission centrée à 390 nm (figure I.13(a)) est excitée par les bandes en rouge visibles sur la figure I.13(b) et associées aux transitions $4f^1-5d^1$ du Ce^{3+} . L'émission résultant du niveau 5d peut être décalée d'une matrice à l'autre. En effet, les orbitales 5d ne sont pas écrantées

et sont beaucoup plus sensibles au champ cristallin. Ce décalage est bien connu pour le Ce^{3+} et il est qualifié d'effet néphélauxétique [100].

III.5.2 État de l'art sur les films de ZnO dopé Ce et leurs applications

Le Ce peut également prendre une valence +III ou +IV au sein du ZnO, avec une position préférentielle en substitution du zinc [59], [101], [102]. Les différentes transitions électroniques $5d^1-4f^1$ du Ce^{3+} alimentées par la bande de conduction du ZnO (figure IV.14(a)), donnent lieu à une large bande d'émission située dans le spectre UV/visible entre 380 nm et 480 nm (figure I.14(b)).

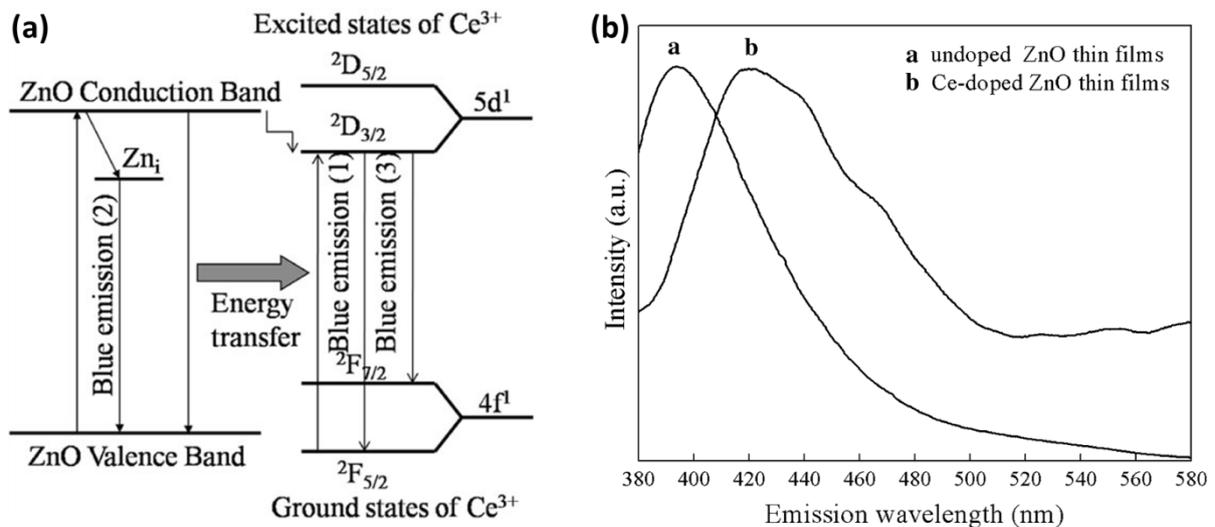


Figure I.14. (a) Schéma des diagrammes de bandes du ZnO et du Ce^{3+} . (b) Signal typique de l'ion Ce^{3+} dans le ZnO pour une excitation laser à 325 nm [59].

L'émission du Ce^{4+} au sein de la matrice de ZnO n'est pas reportée dans la littérature [103]. Une émission non-radiative du Ce^{4+} dans le ZnO est suspectée.

Le dopage en Ce du ZnO vise des applications dans le domaine de matériaux luminescents dans le bleu/UV tels que les diodes électroluminescentes, le marquage biologique par fluorescence en utilisant des nanoparticules de ZnO:Ce [104] ou encore comme agent anti-bactérien [105]. Le Ce^{3+} peut être utilisé comme activateur d'autres terres rares comme l' Yb^{3+} par « quantum cutting » [106] ou via le Ce^{4+} et l' Yb^{2+} [107]. Il est également possible d'augmenter le rendement d'émission lumineuse du Tb^{3+} et de l' Er^{3+} à l'aide d'un codopage au Ce^{3+} [108], [109].

IV. Les diodes électroluminescentes (DEL)

Un autre domaine d'application possible pour ces films de ZnO dopé terres rares est l'émission de lumière sous excitation électrique, que ce soit dans des hétéro ou des homojonctions. Des diodes lasers ou encore des diodes émettant de la lumière blanche

peuvent être facilement imaginées en combinant différentes terres rares (Ce^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+}) pour obtenir des émissions lumineuses dans le bleu, le vert ou encore le rouge et dont la résultante donne une lumière blanche [110].

IV.1 Généralités sur la jonction p-n

Une homojonction p-n idéale est une juxtaposition de deux semi-conducteurs de types p et n. Quand ces deux matériaux, riches en trous pour l'un et riches en électrons pour l'autre, entrent en contact, les porteurs de charge diffusent et se recombinent de part et d'autre de la jonction formant une zone appelée « zone de charge d'espace » (ZCE) ou zone de déplétion. À l'équilibre thermodynamique, il existe alors un champ électrique interne (\vec{E}_{int}) au sein de cette ZCE qui s'oppose à la diffusion des électrons de la zone N vers la zone P.

L'application d'une tension aux bornes de cette jonction permet de faire varier la barrière de potentiel entre les deux semi-conducteurs et ainsi de modifier la conduction des trous et des électrons au sein de ce dispositif, appelé diode. La figure I.15 présente les schémas de la jonction en polarisation directe (figure I.15(a)) et en polarisation inverse (figure I.15(b)). En pointillés, est schématisée la jonction pour une tension appliquée nulle ($V_{appl} = 0$).

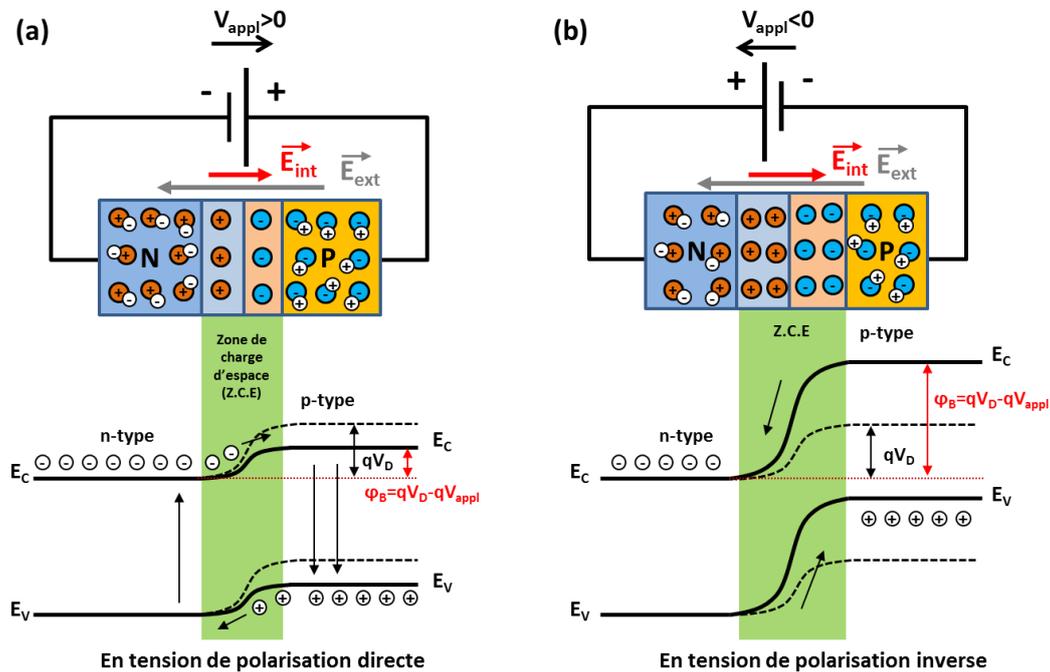


Figure I.15. Schéma de la jonction (a) en polarisation directe (forward) et (b) en polarisation inverse (reverse).

En appliquant une tension de polarisation aux bornes de la diode dans le sens direct, avec la borne - du générateur reliée à la zone N et la borne + à la zone P, un courant peut

traverser la jonction si $|\vec{E}_{ext}| > |\vec{E}_{int}|$. En augmentant la valeur de la tension directe appliquée aux bornes de la jonction, la barrière de potentiel est réduite d'une énergie, qV_{appl} , qui facilite la circulation du courant. Dans le cas d'une tension de polarisation inverse, la diode est bloquée et le courant est très faible. Ce dernier, noté I_S , est appelé courant de fuite ou de saturation. Le courant I_D de diffusion est dicté par la relation suivante :

$$I_D = I_S \left(e^{\frac{qV_{appl}}{\eta kT}} - 1 \right) \quad (7)$$

Avec η le facteur d'idéalité et I_S , le courant de saturation décrit ainsi :

$$I_S = A^* S T e^{\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right)} \quad (8)$$

Avec A^* la constante de Richardson et S la surface de la diode.

La courbe $I(V)$ de la jonction est non linéaire. Un exemple de caractéristique est présenté sur la figure I.16.

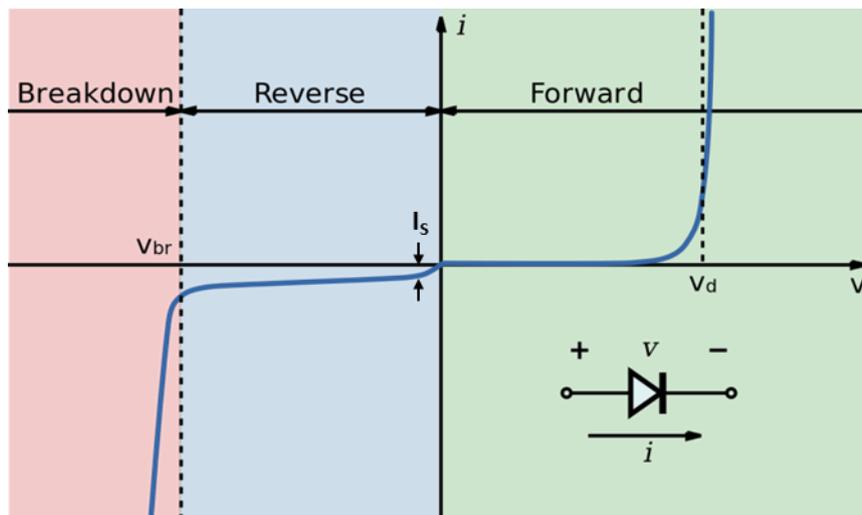


Figure I.16. Graphique de I_D en fonction de V_{appl} [111].

En fonctionnement direct (zone verte) :

$$I_D = I_S \cdot e^{\frac{qV_{appl}}{\eta kT}} \quad (9)$$

Dans le cas d'un régime de faible injection, le courant est donné par une fonction exponentielle dépendante de la tension de polarisation de la diode qui peut être approximé à V_{appl} . En régime de forte injection, la barrière de potentiel de la zone de déplétion devient faible et la résistance propre de la jonction devient négligeable devant la résistance ohmique des deux semi-conducteurs. La tension de polarisation aux bornes de la diode est égale à la somme de la tension de polarisation aux bornes de la jonction (ZCE) et de la tension liée à la

somme des chutes de tensions ohmiques dues aux résistances en séries que constituent les zones neutres N et P [112].

En fonctionnement inverse (zone bleue) :

$$I_D = -I_S \quad (10)$$

Dans la zone rose, un phénomène d'avalanche se produit quand un champ électrique important est appliqué aux bornes de la jonction, ce qui provoque un claquage de la diode. L'accélération acquise par quelques électrons (électrons chauds) provoque des chocs ionisants, arrachant des électrons qui sont à leur tour accélérés dans un phénomène de cascade. L'intensité augmente alors brusquement détruisant la jonction par ionisation. Pour une tension inverse supérieure au seuil de l'effet d'avalanche, l'effet Zener apparaît. Il consiste en la génération d'électrons à travers la ZCE, de la bande de valence vers la bande de conduction par un effet tunnel (sans modification de leurs énergies).

IV.2 Homojonctions et hétérojonctions à base de ZnO et de ZnO:TR

Une diode de type homojonction de ZnO est composée d'un film de ZnO de type n, assemblé avec un film de ZnO de type p. Cette configuration permet de s'affranchir des défauts d'épitaxie à l'interface entre les matériaux, qui peuvent être à l'origine de centres électroluminescents et non-radiatifs. Ces derniers jouent le rôle de dissipateur de chaleur réduisant la durée de vie du dispositif. De plus, la résistance électrique est réduite. Mais les mauvaises performances des homojonctions de ZnO ne rendent pas viable leur commercialisation. Actuellement, la raison principale de l'absence de progrès sur l'utilisation de dispositifs à base de ZnO est due à la difficulté d'élaborer un matériau stable de type p. C'est pourquoi beaucoup de travaux se sont tournés vers des hétérojonctions de ZnO(n) à base de saphir, GaN, SiC, Si de types p, qui permettent d'obtenir une émission en électroluminescence dans le domaine spectral du violet-bleu et qui affichent généralement de meilleures performances que les homojonctions de ZnO [113].

D'autres recherches portent sur des DEL de ZnO à puits quantiques, à base de nano-fils ou encore de boîtes quantiques de ZnO [114]–[116].

Actuellement, il n'y a pas de technologie DEL à base de ZnO commercialisable. En effet, il est nécessaire d'améliorer leur efficacité, leur fiabilité et leur durée de vie, tout en ayant un coût de fabrication abordable.

Des hétérojonctions de ZnO:TR/Si(p) ont déjà été étudiées dans la littérature, notamment à de nombreuses reprises avec un dopage en Er [117], [118]. Ces études montrent un comportement typique d'une diode. L'émission de l'Er³⁺ dans le vert et l'infrarouge, a été observée pour un courant inverse de 40-80 mA sous une tension de 5-21 V correspondant à des champs électriques intenses comme rapporté par Harako *et al.* de 1.10⁶ V.cm⁻¹, dans la gamme spectrale de 400-1000 nm et à 1550 nm. L'excitation de l'Er³⁺ est induite par ionisation à la suite d'impacts d'électrons accélérés, de hautes énergies appelés électrons « chauds » avec l'Er³⁺ dans la couche de ZnO. Le pic excitonique du ZnO n'est pas

observé, ni les défauts du ZnO dans le domaine du visible. En polarisation directe, généralement, aucune émission de la terre rare n'est obtenue. Cependant, Yang *et al.* ont pu observer une émission de l'Er³⁺ en polarisation directe pour une faible tension qui serait associée à un mécanisme de transfert d'énergie sur l'Er³⁺ à partir d'une recombinaison de charge dans le ZnO [119].

D'autres TR comme l'Eu, le Tb et le Tm, sous leurs valences +III, ont été étudiées en électroluminescence dans le ZnO notamment pour l'émission dans le rouge, le vert et le bleu sous excitation par impact [110], [120]–[122].

V. Conclusion de l'état de l'art et objectifs

L'électroluminescence des TR dans le ZnO a déjà été explorée avec succès dans diverses études, promouvant une application possible d'une diode blanche par combinaison de l'électroluminescence de différentes TR avec les émissions des couleurs fondamentales (vert, rouge et bleu). À notre connaissance, aucun dispositif électroluminescent, mêlant l'émission du Ce³⁺ du Tb³⁺ et de l'Eu³⁺, n'a été rapportée dans la littérature dans le but d'obtenir une telle luminescence blanche. C'est pourquoi, dans ce travail de thèse, nous avons décidé de relever ce défi notamment au vu de l'expérience que peut avoir le laboratoire CIMAP dans l'étude des films minces dopés TR mais également en s'appuyant sur les études précédemment réalisées sur le ZnO dopé aux TR.

Nous avons opté pour la réalisation d'hétérojonctions ZnO/Si pour le bas coût de ces matériaux ainsi qu'une fabrication simple puisque qu'il suffit de déposer un film de ZnO dopé sur un substrat commercial de Si monocristallin. Pour ce faire, nous allons employer la technique de dépôt par pulvérisation magnétron radiofréquence couramment rencontrée dans le domaine de l'industrie microélectronique.

Cependant, divers problèmes se présentent. L'étude bibliographique montre que les films de ZnO peuvent être très différents structurellement et du point de vue de leurs propriétés de luminescence suivant les paramètres d'élaborations et la technique de dépôt employée. Globalement, les films de ZnO, d'une étude à l'autre, présentent des différences de propriétés plus ou moins importantes. Des études préliminaires seront donc réalisées, sur ces jonctions non dopées pour deux configurations de dépôts, dans le chapitre III. Ces films de ZnO non dopé seront recuits à des températures allant de 873 K à 1373 K, afin de servir de référence pour les propriétés structurale et de luminescence par rapport aux films dopés (chapitre IV et V) qui seront soumis aux mêmes traitements thermiques. Nous en profiterons pour faire une analyse de l'évolution de la réponse en photoluminescence des défauts ponctuels dans ZnO en fonction du traitement thermique. Des études précédentes ont abordé le comportement de la jonction ZnO (non dopé ou dopé)/Si mais elles nous semblent incomplètes et le lien structure/propriétés n'est pas clairement établi.

Nous allons, dans un second temps, nous efforcer d'explorer les conséquences de ces traitements thermiques à températures extrêmes sur les propriétés de photoluminescence dans plusieurs cas de dopages aux terres rares (ZnO dopé avec de l'Yb, du Tb et de l'Eu).

De telles analyses complètes du comportement de plusieurs systèmes ZnO:TR en température vont nous permettre ainsi de définir les meilleurs traitements post-dépôts pour diverses applications comme la conversion d'énergie (dopage à l'Yb) ou l'électroluminescence (dopages au Tb et à l'Eu). De plus, les traitements thermiques sévères sont assez peu explorés dans la littérature et il nous semble intéressant de mener une étude approfondie sur la formation d'éventuelles nouvelles phases et leur conséquence sur les propriétés optiques. Comme évoqué précédemment, nous finirons donc ce travail doctoral (chapitre VI) par une tentative originale d'élaboration de diodes blanches basées sur une structure multicouche de type ZnO:Ce/ZnO:Tb/ZnO:Tb, Eu/Si qui cherche à mettre en avant les éventuels verrous technologiques et scientifiques auxquels peut être confronté ce dispositif.

CHAPITRE II : Méthodes d'élaboration et de caractérisation des films

I. Introduction

Grâce aux avancées réalisées depuis le début du XX^{ème} siècle sur l'élaboration de films minces, de nombreuses avancées technologiques ont fait leur apparition en micro-électronique avec notamment le développement de structures à base de semi-conducteurs [123], [124]. On appelle film « mince », un film d'une épaisseur comprise entre quelques nanomètres, pour des dépôts de quelques couches atomiques, et un micromètre. Ces nanostructures possèdent des propriétés uniques. Elles permettent notamment le confinement quantique à deux dimensions des porteurs que l'on observe dans des empilements de couches de quelques nanomètres d'épaisseur (puits quantiques [125]), et dont les épaisseurs peuvent faire varier la bande interdite dans le cas de semi-conducteurs. De même, le graphène, par exemple, cas extrême des films minces avec une épaisseur de l'ordre de l'atome et qui est le « composé 2D » du graphite, possède une conductivité thermique record de $5300 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [126]. Avec une bande interdite très faible, ce conducteur possède aussi des propriétés électriques remarquables, avec une mobilité des électrons de l'ordre de $200\,000 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [127].

Ainsi, ces deux exemples illustrent les propriétés remarquables obtenues pour ces matériaux en couches minces grâce aux progrès technologiques des techniques de dépôts. Nous allons, dans ce qui suit, nous focaliser plus particulièrement sur les procédés utilisés pour déposer du ZnO.

II. Méthode d'élaboration des films

Différents procédés sont utilisés pour synthétiser des films de ZnO comme la méthode sol-gel, MOCVD (Metal-Organic Chemical vapor deposition), PLD (Pulsed Laser Deposition), MBE (Molecular Beam Epitaxy), ALD (Atomic Layer Deposition) ou encore la pulvérisation magnétron radiofréquence [128]–[132], [58]. Dans ce travail, nous avons choisi de faire croître nos films en utilisant cette dernière méthode qui est couramment utilisée dans l'industrie de la microélectronique, et pour laquelle l'équipe NIMPH du laboratoire CIMAP possède une expérience reconnue.

II.1 Fabrication de couches minces par pulvérisation magnétron radiofréquence

La pulvérisation magnétron radiofréquence présente divers avantages dans l'élaboration des films, tels qu'une cinétique de dépôt rapide de l'ordre de $10 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, ou encore une composition du film se rapprochant de celle de la cible utilisée. Cette méthode de dépôt peut aussi s'appliquer à des wafers de grandes tailles (2 pouces au laboratoire mais il est possible d'utiliser des wafers de 5 pouces et plus dans l'industrie). De plus, cette technique de dépôt permet l'élaboration de matériaux métalliques, d'oxydes, d'alliages, de semi-conducteurs ainsi que des céramiques. Ces atouts en font une technique viable pour de potentielles applications industrielles [133].

Il a été démontré par de précédentes études réalisées au CIMAP, qu'il est possible de déposer des films minces à base de ZnO de bonne qualité cristalline par cette technique [60]. Le dispositif utilisé dans le cadre de ce travail est schématisé sur la figure II.1 avec les principaux éléments constituant le bâti de dépôt.

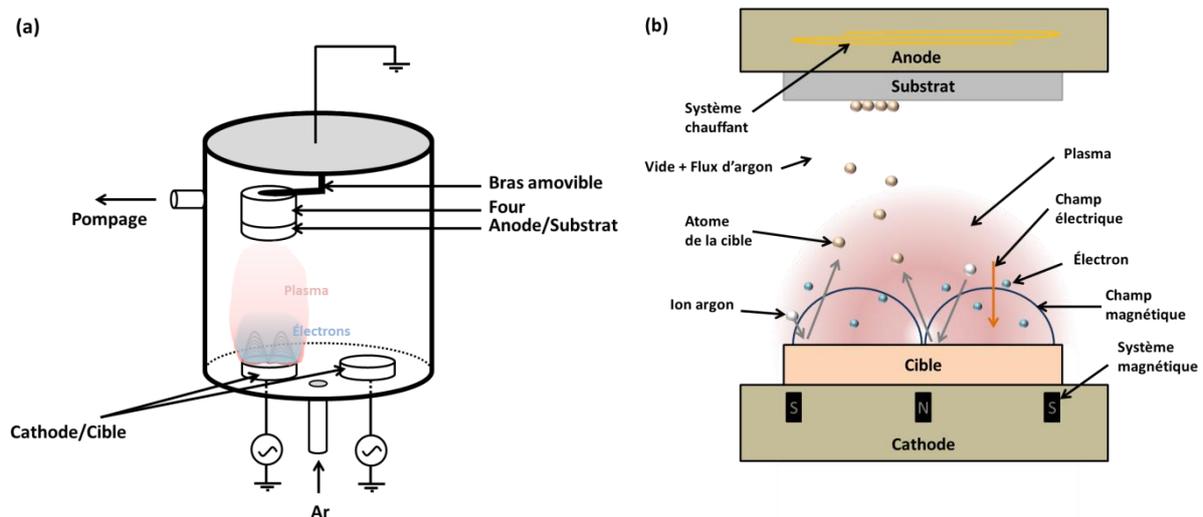


Figure II.1. (a) Schéma de l'enceinte de dépôt par pulvérisation magnétron radiofréquence et (b) de son principe.

II.1.1 Principe de la pulvérisation magnétron radiofréquence

La technique de pulvérisation magnétron radiofréquence est caractérisée par trois phénomènes physico-chimiques : un champ électrique radiofréquence, la pulvérisation cathodique et l'effet magnétron.

Comme le montre la figure II.1(a), le bâti de dépôt est composé d'une enceinte sous vide dans laquelle est injecté un flux d'argon. Un champ électrique alternatif à haute fréquence (RF) est ensuite appliqué générant ainsi une différence de potentiel oscillante entre deux électrodes : une cible composée du matériau à déposer (cathode, chargée négativement) et le porte substrat (anode, chargée positivement).

La figure II.1(b) aide à la compréhension des mécanismes mis en jeu lors du dépôt. Sous l'effet du champ électrique, les atomes d'argon injectés dans l'enceinte sont ionisés, donnant naissance à un plasma constitué d'une multitude d'espèces. Il est composé principalement d'éléments chargés, non chargés et de photons. Les éléments chargés positivement (cations) sont issus de l'ionisation du gaz plasmagène par le champ électrique. Dans l'exemple de l'argon, il peut être ionisé suivant différents états de charges tels que Ar^+ , Ar^{2+} , Ar^{3+} , ... Les éléments chargés négativement sont principalement des électrons. Ces électrons sont issus de l'ionisation du gaz plasmagène (électrons primaires) mais aussi des collisions entre les cations et la cible (électrons secondaires). Les éléments neutres sont des éléments qui n'ont pas réagi avec le champ électrique mais aussi des atomes pulvérisés provenant de la cible. Enfin, il reste les photons qui sont les témoins oculaires de la présence ou non du plasma. Ils sont issus de la désexcitation des cations provenant de l'ionisation du gaz. Le processus de dépôt est principalement lié au phénomène de collision entre les cations et les atomes constituant la cible. Grâce au champ électrique, les cations sont accélérés en direction de la cible. En la percutant, ils transmettent leur énergie cinétique, provoquant la pulvérisation d'atomes de la cible. Ce processus conduit à la formation d'une vapeur d'atomes de la cible qui va se déposer sur le substrat (anode) en regard de la cible (cathode). Afin de maintenir et de régénérer le plasma, des aimants sont disposés sous la cathode afin de créer un champ magnétique qui a pour fonction de confiner les électrons près de la cible. Ce procédé permet d'augmenter les probabilités d'ionisation par collisions des atomes du gaz par les électrons. Ainsi, le nombre de cations percutant la cathode, et par conséquent le rendement de pulvérisation, s'en trouvent augmentés, c'est l'effet magnétron.

II.1.2 Détails expérimentaux des dépôts des films d'oxyde de zinc non dopé et dopé

Comme précisé précédemment, tous les films produits dans le cadre de ce travail ont été réalisés au CIMAP par la technique de pulvérisation magnétron radiofréquence. Le bâti de pulvérisation utilisé est un dispositif fabriqué par la société SOMINEX qui permet d'exploiter 2 cibles lors d'un même dépôt. La pression dans le bâti est de 15 μbar , la distance entre les électrodes est fixée à 7 cm et le flux d'argon injecté pendant le dépôt est de 2 sccm (standard cubic centimeters per minute). Ces paramètres ont été optimisés dans le cadre d'une étude doctorale précédente afin d'avoir le meilleur rendement de pulvérisation pour une cible de ZnO, ils ne seront donc pas modifiés dans le cadre de ce travail [60]. À noter qu'il y a une variation d'épaisseur des films minces de moins de 15 % entre le centre et le bord pour un wafer de 2 pouces, soit une distance d'environ 5 cm. Une cartographie des épaisseurs a été réalisée, sur un film de ZnO déposé sur un substrat de silicium, d'environ 150 nm d'épaisseur. Ces résultats sont montrés sur la figure II.2 ci-dessous.

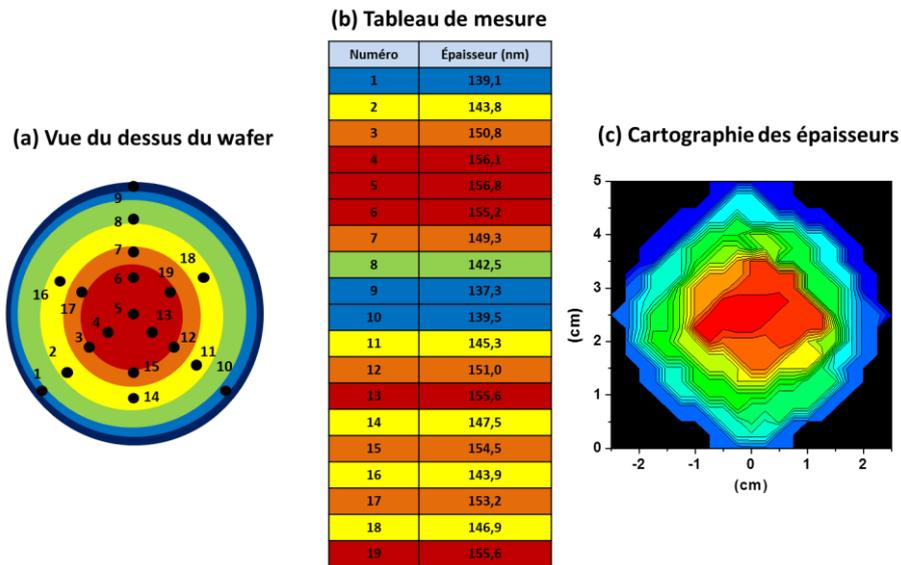


Figure II.2. (a) Schéma d'une vue du dessus d'un wafer de deux pouces avec en (b) le tableau associé, liant les zones mesurées marquées d'un point noir et numérotées, à l'épaisseur calculée par ellipsométrie pour chacun de ces points. (c) Représentation sous forme de cartographie.

II.1.2.A Les substrats de silicium

Deux types de substrats de Si ont été utilisés au cours de ce travail de thèse : des substrats de type p et de type n. Ils ont un diamètre de 2 pouces (5,08 cm), une épaisseur de $250 \pm 25 \mu\text{m}$, des faces polies et sont constitués de silicium monocristallin orienté (100) c'est-à-dire que les plans (100) sont pratiquement parallèles à leur surface. Le silicium est un semi-conducteur qui cristallise sous la forme cubique à faces centrées de groupe d'espace Fd3m et de paramètre de maille $a = 5,43 \text{ \AA}$. Il s'oxyde assez facilement à l'air ambiant formant une couche de silice (SiO_2) native de quelques nanomètres d'épaisseur à la surface des wafers et cette épaisseur tend à augmenter sensiblement avec la température si la surface est exposée à un milieu riche en oxygène. Notre bâti de dépôt n'offrant pas la possibilité de décaper cette couche avant le dépôt, nous avons tenté un nettoyage chimique des wafers avant dépôt avec une solution comportant 10 % d'acide fluorhydrique (HF), avec le protocole suivant :

- ⇒ Nettoyage du wafer sous eau distillée.
- ⇒ Séchage sous flux d'Ar.
- ⇒ Trempage du wafer dans une solution d'eau distillée contenant 10 % d'HF pendant 10 s.
- ⇒ Nouvelle phase de nettoyage avec de l'eau distillée.
- ⇒ Séchage du wafer par flux d'argon.

Ce protocole de nettoyage laisse malheureusement des traces sur la surface des wafers. Nous avons donc décidé de remplacer l'eau distillée par de l'éthanol chauffé à

ébullition à environ 78°C, mais sans aucune réelle amélioration. De crainte que ces traces aient un effet néfaste sur la reproductibilité et la propreté de l'interface film/substrat, nous avons décidé de laisser la couche de silice et d'en tenir compte lors des analyses futures.

Les substrats de Si(p) (dopage au bore de concentration $N_A = 8,8 \times 10^{14} - 2,8 \times 10^{15}$ at.cm⁻³) ont été utilisés pour les caractérisations structurales et optiques des films de ZnO non dopé et dopé, ainsi que pour réaliser des diodes film(s)/substrat dans le but de faire des mesures en électroluminescence. Ils possèdent une résistivité de 5 - 15 Ω.cm. Les substrats de Si(n) (dopage au phosphore de concentration, $N_D = 9,0 \times 10^{14} - 4,9 \times 10^{15}$ at.cm⁻³) n'ont servi qu'à l'élaboration des diodes dans le but de faire des mesures en électroluminescence et n'ont pas été employés pour des analyses structurales ou optiques. Ils possèdent une résistivité de 1 - 5 Ω.cm.

II.1.2.B Dépôts de films d'oxyde de zinc non dopé (ZnO)

Une cible de ZnO de 3 pouces (7,62 cm), pure à 99,99 % a été utilisée pour l'élaboration des films de ZnO non dopé. Deux types de films de ZnO ont été élaborés (cf chapitre III) avec des paramètres de dépôt différents notés « BC » et « HC » pour basse cristallinité et haute cristallinité d'après les travaux de Christian Davesne sur des films de ZnO:Eu [60]. La différence entre ces deux configurations de dépôt se situe sur la valeur de la puissance radiofréquence, $P_{RF} = 1,95 \text{ W.cm}^{-2}$ pour « BC » et $0,96 \text{ W.cm}^{-2}$ pour « HC » et la température du substrat $T_s = 373 \text{ K}$ pour « BC » et 673 K pour « HC ».

La cinétique de dépôt obtenue pour les films de ZnO « BC » est de $0,27 \text{ nm.s}^{-1}$, déterminée à partir de dépôts préliminaires. Elle est d'environ $0,11 \text{ nm.s}^{-1}$ pour les films de ZnO « HC ». On constate une forte diminution de la vitesse de dépôt d'un facteur 2,5. Elle est très certainement en rapport avec les conditions de dépôts et plus particulièrement la puissance radiofréquence qui est plus faible dans ce derniers cas, c'est-à-dire, $0,96 \text{ W.cm}^{-2}$ contre $1,95 \text{ W.cm}^{-2}$.

II.1.2.C Dépôts de films d'oxyde de zinc dopé à l'ytterbium (ZnO:Yb)

Ces films ayant pour finalité l'analyse de l'évolution de la photoluminescence en fonction des traitements thermiques post dépôt (cf chapitre IV), nous avons utilisé les paramètres optimaux de croissance établis par des travaux précédents (thèse de Christian Davesne [60]). La puissance radiofréquence sur les cibles et la température du substrat durant le dépôt, ont donc été fixées à $1,95 \text{ W.cm}^{-2}$ et 373 K , respectivement pour les dépôts suivants. L'épaisseur au centre des films a été mesurée par ellipsométrie, elle est d'environ 200 nm.

Nous avons utilisé une cible de ZnO pure à 99,99 % ainsi que 14 pastilles d'Yb₂O₃ de 1 cm de diamètre et de 0,5 cm de hauteur, placées sur l'anneau préférentiel d'attaque des cations Ar⁺ (figure II.3). Cet anneau est induit par le caractère magnétron de la cathode, il correspond à la zone la plus pulvérisée de la cible. Le film de ZnO dopé Yb ainsi obtenu possède un taux de dopage en Yb de 0,35 %at. (mesuré par la technique de spectroscopie de

rétrodiffusion Rutherford - RBS). La cinétique de dépôt est de $0,27 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. On notera que la présence des pastilles sur la cible n'a pas modifié la vitesse de dépôt.

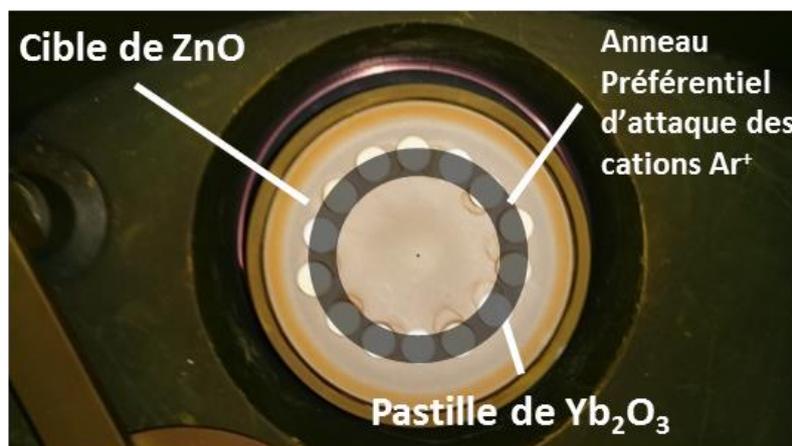


Figure II.3. Photographie de la cible de ZnO avec 14 pastilles d' Yb_2O_3 .

II.1.2.D Dépôts de films d'oxyde de zinc codopé au terbium et à l'euprium (ZnO:Tb,Eu)

Une étude sur l'interaction entre le Tb et l'Eu avec la variation de la température de recuit, a été menée dans le chapitre V. Pour cela, cinq films de ZnO:Tb,Eu avec différents taux de dopage en Tb et en Eu, ont été élaborés à partir d'une cible de ZnO pré-dopée au Tb (0,77 %at.) et à l'Eu (0,81 %at.), sur laquelle ont été placées des pastilles d' Eu_2O_3 et des pastilles de Tb_4O_7 , afin de faire varier les taux de dopage respectifs. Le tableau II.1 résume le nombre de pastilles utilisées et les taux de dopage en Tb et en Eu mesurés par EDX pour chaque film (valeur moyenne de 10 mesures en spectroscopie d'énergie des rayons X (EDX) sur 10 endroits différents pour un film épais de plus d'un micron d'épaisseur, cette méthode a été reprise pour toute mesure par EDX). La configuration de dépôt utilisée, est $P_{\text{RF}} = 0,95 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $T_s = 373 \text{ K}$, favorisant l'émission en photoluminescence des films [60]. L'épaisseur moyenne des films obtenue par ellipsométrie, est de 150 nm.

Référence de l'échantillon	XP1258	XP1261	XP1099	XP1123	XP1254
Nombre de pastilles de Tb_4O_7	0	2	4	4	7
Nombre de pastilles d' Eu_2O_3	14	16	10	10	14
Tb (%at.)	0,5	0,8	1,6	2,2	3,1
Eu (%at.)	1,1	1,0	1,3	1,4	0,7

Tableau II.1. Récapitulatif de la composition des films de ZnO:Tb,Eu , non recuits.

La cinétique de dépôt moyenne des films de ZnO:Tb,Eu a été estimée à $0,26 \pm 0,03 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Elle semble peu fluctuer avec les différentes configurations de pastilles.

II.1.2.E Dépôts de films d'oxyde de zinc dopé au cérium (ZnO:Ce), au terbium (ZnO:Tb) et codopé au terbium et à l'euporium (ZnO:Tb,Eu) pour les études en électroluminescence

Une série de films de ZnO:Ce, ZnO:Tb et ZnO:Tb,Eu, a été élaborée avec pour finalité des études en électroluminescence (cf chapitre VI). Les paramètres de croissance optimaux pour ce type d'études ont été identifiés lors de travaux précédents (thèse de Christian Davesne [60]). La puissance radiofréquence sur les différentes cibles ainsi que la température du substrat durant ces dépôts, ont respectivement été fixés à $0,97 \text{ W.cm}^{-2}$ et 673 K , pour l'ensemble des dépôts. De plus, les épaisseurs des films ont été calibrées à 70 nm afin de pouvoir effectuer des mesures en électroluminescence et d'atténuer le problème de résistivité pouvant drastiquement altérer l'intensité du signal émis (cf chapitre VI). Des substrats de Si de types p et n ont été utilisés pour chaque dopage afin de faire des mesures comparatives en électroluminescence.

II.1.2.E.1 Film d'oxyde de zinc dopé au cérium

Nous avons utilisé une cible de ZnO pure à 99,99 % ainsi que 16 g de fragments de pastilles de Ce_2O_3 répartis sur l'anneau préférentiel de la cible (figure II.4). Les films minces de ZnO:Ce ont un taux de dopage en Ce de 1,7 %at. La cinétique de dépôt est d'environ $0,04 \text{ nm.s}^{-1}$.

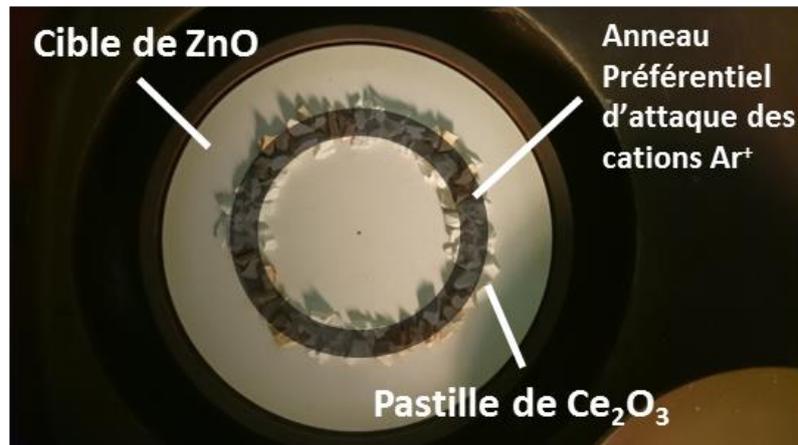


Figure II.4. Photographie de la cible de ZnO (en blanc) avec les fragments de Ce_2O_3 (16 g).

II.1.2.E.2 Films d'oxyde de zinc dopé au terbium

Comme pour les dopages précédents, une cible de ZnO pure à 99,99 % a été employée ainsi que 20 pastilles de Tb_4O_7 placées sur l'anneau préférentiel d'attaque. Les films de ZnO:Tb ont un taux de dopage en Tb évalué à 0,93 %at. (mesures EDX). La cinétique de dépôt est d'environ $0,06 \text{ nm.s}^{-1}$ pour déposer des films de 70 nm d'épaisseur.

II.1.2.E.3 Films d'oxyde de zinc codopé au terbium et à l'euporium

Pour ce codopage, nous avons installé dans le bâti une cible de ZnO codopé au Tb et Eu avec une proportion en Tb de 1,5 % massique soit 0,77 %at. et une proportion d'Eu de 1,5 % massique soit 0,81 %atomique. Les résultats des analyses chimiques par spectroscopie EDX ont donné des concentrations atomiques respectives de 0,4 % et 0,4 %. Les films élaborés présentent donc des valeurs de dopages plus faibles que prévues en terres rares (TR). Nous avons donc décidé d'ajouter sur la cible, 7 pastilles de Tb₄O₇ ainsi que 14 pastilles d'Eu₂O₃. Les films minces ainsi obtenus possèdent un taux de dopage de 1,30 %at. en Tb et de 0,85 %at. en Eu. L'augmentation du nombre de pastilles a donc été essentiellement bénéfique pour la teneur en Tb. La cinétique de dépôt mesurée sur des films de 70 nm d'épaisseur est de 0,12 nm.s⁻¹.

II.1.2.E.4 Structures multicouches ZnO:Ce/ZnO:Tb/ZnO:Tb,Eu/Si pour une diode blanche

Nous avons élaboré 6 structures multicouches décrites comme suit : ZnO:Ce/ZnO:Tb/ZnO:Tb,Eu/Si afin de réaliser des diodes blanches par l'association du bleu émis par le Ce³⁺, du vert par l'émission du Tb³⁺ et du rouge par la luminescence de l'Eu³⁺. Nous avons également exploré l'effet du type de substrat (dopé n ou p) sur l'électroluminescence ainsi que les épaisseurs des 3 sous-couches tout en conservant une épaisseur totale constante d'environ 70 nm. Le tableau II.2 est un récapitulatif de ces 6 structures nanométriques.

Couches	Épaisseur de chaque couche de l'empilement (nm)		
	Empilement n°1	Empilement n°2	Empilement n°3
ZnO:Ce	23	23	13
ZnO:Tb	23	33	23
ZnO:Tb,Eu	23	13	13
Épaisseur totale	69	69	69

Tableau II.2. Tableau récapitulatif des épaisseurs des trois films constituant les différentes structures multicouches.

Notre bâti de dépôt ne possède que deux cathodes, donc deux cibles différentes peuvent être installées simultanément dans l'enceinte. Ceci nous a d'abord amené à déposer les films de ZnO:Tb,Eu et de ZnO:Tb en utilisant un nombre de pastilles similaires aux monocouches de ZnO:Tb,Eu et de ZnO:Tb. Nous avons remplacé ensuite la cible de ZnO:Tb par une cible de ZnO avec 16 g de Ce₂O₃ (figure II.4) afin de déposer la dernière sous-couche (ZnO:Ce). La figure II.5 présente les cinétiques de dépôt pour les films de ZnO:Tb,Eu (0,09 nm.s⁻¹) et de ZnO:Ce (0,04 nm.s⁻¹). Nous faisons le constat d'un comportement linéaire avec le temps de dépôt. Pour le dépôt des films de ZnO:Tb, elle est plus fluctuante avec une estimation plus grossière de 0,03 nm.s⁻¹.

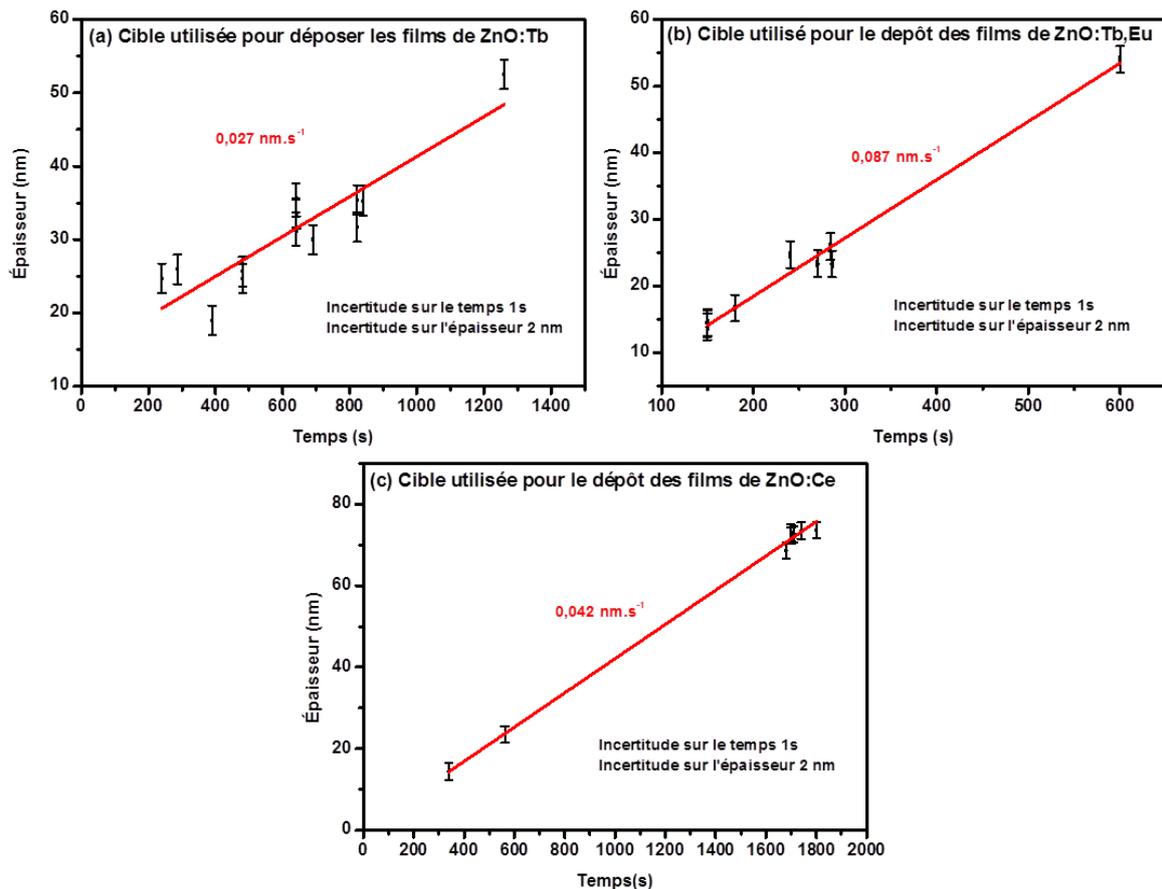


Figure II.5. (a) Cinétiques de dépôt des cibles de ZnO avec 20 pastilles de Tb_4O_7 , (b) de ZnO codopée Tb, Eu avec 7 pastilles de Tb_4O_7 et 14 d' Eu_2O_3 et (c) de ZnO avec 16 g de Ce_2O_3 .

Les 3 films utilisés dans la superstructure n'ont pas été réalisés (sauf les films de ZnO:Ce (cf II.1.2.D.2)) en même temps que les monocouches de ZnO:Tb et ZnO:Tb,Eu, élaborées 1 an auparavant (cf II.1.2.D.3 et II.1.2.D.4). Malgré des paramètres d'élaboration reproduits à l'identique, les cinétiques de dépôt ne sont pas les mêmes, passant de $0,06 \text{ nm.s}^{-1}$ pour les échantillons avec une monocouche de ZnO:Tb à $0,03 \text{ nm.s}^{-1}$ pour la couche de ZnO:Tb dans la superstructure. Il en est de même pour les échantillons avec une monocouche de ZnO:Tb,Eu dont la cinétique de dépôt est de $0,12 \text{ nm.s}^{-1}$ et $0,09 \text{ nm.s}^{-1}$ pour les couches de ZnO:Tb,Eu dans la superstructure. En revanche, les films de ZnO:Ce et les couches de ZnO:Ce dans les superstructures ont été réalisés à quelques jours d'intervalle et la cinétique de dépôt est la même ($0,04 \text{ nm.s}^{-1}$).

Pour ces multicouches, nous avons aussi constaté une augmentation de la concentration en terres rares par rapport aux monocouches. En effet, pour le film de ZnO:Tb, la concentration mesurée est de 2,5 %at. de Tb (mesures EDX) (soit une augmentation de 1,6 %at. du Tb) et pour le film de ZnO:Tb,Eu, 1,6 %at. de Tb (mesures EDX) (correspondant à une augmentation de 0,3 %at. du Tb) et 0,8 %at d'Eu (la concentration en Eu restant stable). Nous constatons par conséquent que la cinétique de dépôt et les concentrations en TR ont été altérées entre les monocouches et les multicouches. Comme

nous l'avons mentionné, il s'est écoulé près d'un an entre le dépôt des monocouches (ZnO:Tb et ZnO:Tb,Eu) et des systèmes multicouches. D'autres dépôts ont été réalisés entre temps et la dégradation des pastilles de TR s'est aggravée. À la suite de cette dégradation, la cinétique de dépôt et les concentrations en TR ont été modifiées et cela malgré une application stricte des mêmes paramètres de dépôts. Nous n'avons donc pas été en mesure de retrouver les mêmes cinétiques de dépôt et concentrations en TR. On constate par conséquent une cinétique de dépôt plus faible et une concentration en TR plus importante dans les sous-couches de la structure multicouche par rapport aux films « monocouches ».

II.2 Traitements thermiques

Lors des dépôts, la température du substrat ne dépasse pas la température de 673 K. Ce faible budget thermique peut générer de l'oxyde de zinc avec une grande quantité de défauts structuraux. Des traitements thermiques dits « classiques » (CTA pour Conventional Thermal Annealing) ont alors été réalisés après les dépôts des films, à des températures comprises entre 673 K et 1373 K afin d'explorer les effets des éventuels changements structuraux sur les propriétés de photoluminescence et d'électroluminescence. Pour ces traitements thermiques, les wafers ont été découpés en morceaux de 1 cm x 1 cm.

Deux fours thermiques ont été utilisés pour les recuits post-dépôts. Le premier, ne pouvant pas dépasser 1273 K, a permis de faire des traitements thermiques entre 673 K et 1173 K, tandis que le second a permis des recuits à plus hautes températures jusqu'à 1373 K. Nous rappelons que ces températures extrêmes sont encore bien inférieures aux températures de fusion des matériaux utilisés dans le cadre de cette étude.

Le premier four est un four tubulaire PYROX, en quartz, pouvant atteindre une température de consigne de 1373 K par rayonnement thermique sous une pression de 15 mTorr sans flux de gaz et 37 mTorr avec un flux de gaz. Dans notre cas, nous avons choisi d'introduire de l'argon ou de l'azote avec un flux de 50 sccm pendant les recuits pour une durée d'une heure.

Lors du protocole de recuit, les échantillons sont d'abord placés dans un sas d'introduction où un vide primaire de 15 mTorr est obtenu. Un flux d'azote ou d'argon est appliqué pendant 15 min afin de chasser l'oxygène de l'enceinte pour qu'il ne reste que le gaz désiré. Les films sont ensuite transférés pas à pas en 35 s à l'aide d'une canne mécanisée dans un tube en quartz préchauffé à la température de recuit souhaitée. La température à laquelle sont portés les échantillons, est contrôlée à l'aide d'un thermocouple situé à proximité des échantillons dans le tube en quartz, les échantillons restent 1h, une fois que la température de consigne est atteinte. Le refroidissement se fait en rétractant la canne en 30 s, puis dans le sas et se poursuit lors du retour à la pression atmosphérique et à la température ambiante ; le processus dure environ 6 min. L'échantillon est ensuite sorti du four et subit une trempe sur une platine métallique.

Une mesure de la montée et de la descente en température en fonction du temps a été réalisée sur ce premier four (PYROX) pour une température de recuit de 973 K (figure II.6).

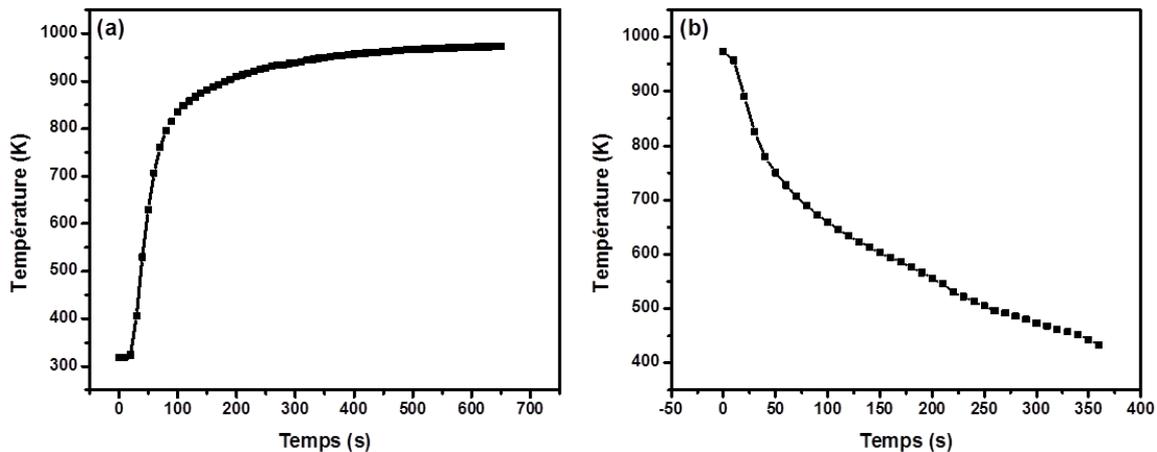


Figure II.6. (a) Montée et (b) descente en température du four tubulaire PYROX, pour un recuit CTA jusqu'à 973 K.

L'analyse de la montée en température permet de mettre en évidence que l'échantillon atteint la température de consigne au bout de 10 min dans l'enceinte avec des vitesses de montée allant de 2 à 12 K.s⁻¹. Ce processus de montée et descente en température dans un four CTA est représenté schématiquement par la figure II.7 ci-dessous.

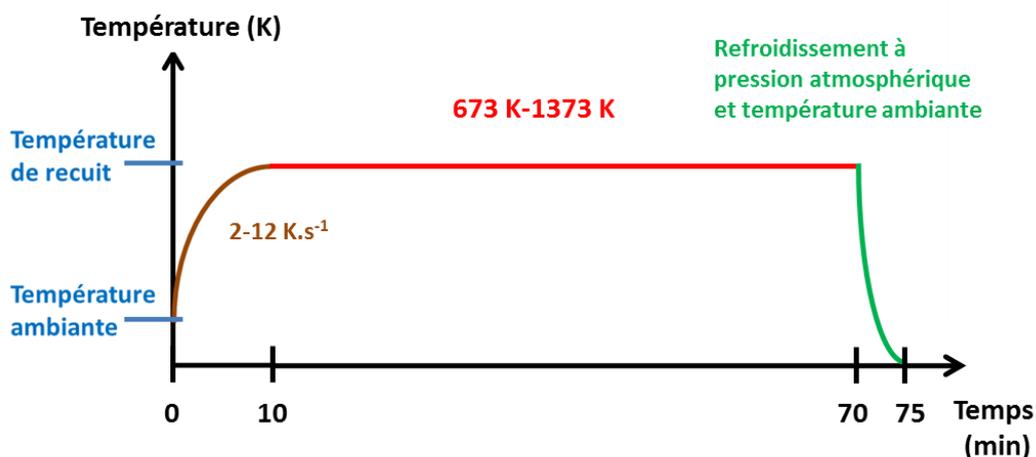


Figure II.7. Schéma du cycle thermique des recuits CTA [134].

Le deuxième four est un OTF-1200x de MTI Corporation, permettant de faire les recuits jusqu'à une température limite de 1473 K. Tout comme le premier four, il est possible d'utiliser un flux d'azote ou d'argon. Il n'est par contre pas équipé de pompe. Les recuits sont donc effectués à pression ambiante. De plus, l'insertion et l'extraction de la canne dans le four se fait manuellement en copiant le temps mis par le système mécanique du premier four.

III. Techniques de caractérisation structurale

III.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Très brièvement, la diffractométrie de rayons X permet de mettre en évidence de la matière ordonnée en utilisant la diffraction d'un faisceau de rayons X. Quand le faisceau rencontre un cristal, les photons X se trouvent déviés en phase à des angles bien précis, dépendant directement de la distance inter-réticulaire (d_{hkl}) entre les plans atomiques, offrant un signal lorsque le faisceau X rencontre la matière amorphe, celle-ci diffracte en une superposition de signaux déphasés qui conduisent à un signal diffusé très faible. Par la mesure des angles et de l'intensité des rayons diffractés, il est possible d'obtenir une image de la densité électronique dans le cristal. À partir de cette densité, la position moyenne des atomes du cristal peut être déterminée. Ces directions spécifiques sont déterminées à partir de la loi de Bragg :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (1)$$

avec d_{hkl} , la distance inter-réticulaire, λ la longueur d'onde des rayons X, θ le demi-angle entre le rayon incident et le rayon dévié et n un nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion.

La figure II.8 présente un exemple d'un diagramme de diffraction des rayons X d'un film de ZnO déposé sur un substrat de Si orienté (100) avec la géométrie Bragg Brentano (θ - 2θ).

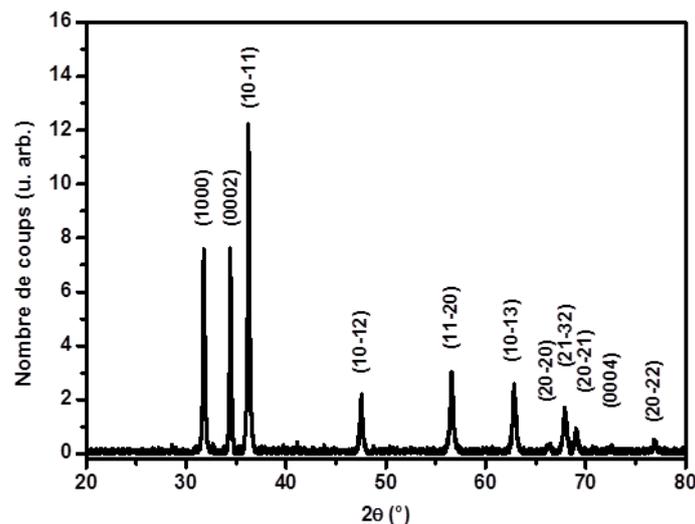


Figure II.8. Diagramme de diffraction des rayons X d'une poudre de ZnO pour des angles 2θ compris entre 20 et 80° [15].

Chaque pic peut être associé à une famille de plans atomiques (hkl). Il est fréquent, pour des films minces de ZnO, de trouver un décalage entre les pics associés au ZnO dans le

film et ceux d'un échantillon de poudre de ZnO (Figure II.8). Ce décalage est directement en lien avec la présence de contraintes (tension, compression,...) au sein du film, affectant les distances entre les plans atomiques. L'intensité d'un pic associée à une famille de plans (hkl) est proportionnelle au volume cristallisé, tandis que la largeur du pic reflète la taille moyenne des grains présents dans le film suivant la direction [hkl] considérée. À partir de la formule de Scherrer, il est possible de déterminer la taille moyenne des cristallites composant le film :

$$T = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2)$$

avec λ , la longueur d'onde, θ le demi-angle correspondant à la réflexion considérée et β la largeur à mi-hauteur du pic soustraite de la part instrumentale. L'élargissement instrumental est estimé comme étant :

$$\beta_{instrumental} = 1,22 \cdot 10^{-3} \quad (3)$$

Les mesures ont été effectuées avec un diffractomètre D8 Bruker Discover, doté d'une source de Cu ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,54 \text{ \AA}$), en configuration Bragg Brentano (θ - 2θ). Entre le tube et l'échantillon sont placées une fente de divergence de 1,2 mm puis une fente de sollers de $2,5^\circ$ servant à limiter la divergence horizontale et axiale, collimatant ainsi le faisceau et permettant d'éviter la détection d'un signal ne provenant pas de l'échantillon. Une deuxième fente de sollers de $2,5^\circ$ est placée entre l'échantillon et le scintillateur.

III.2 Microscopie électronique en transmission (MET)

III.2.1 Préparations des échantillons

Pour l'observation d'un échantillon en section transverse, une préparation particulière au FIB (Focused Ion Beam) est nécessaire afin d'amincir l'échantillon pour que les électrons puissent le traverser. La préparation est faite de telle sorte que l'observation au MET soit faite selon la direction [110] du substrat de silicium orienté (100), afin d'avoir un faisceau d'électrons parallèle à l'interface film/substrat. Le FIB utilisé est un Dual beam FEI Helios nanolab660 avec une résolution d'imagerie électronique de 0,6 nm à une tension de 15 kV (canon à électrons de type FEG) et une résolution FIB de 2,54 nm pour une tension de 30 kV. En outre, pour protéger la surface du film des ions gallium, une couche de carbone est déposée ainsi que deux couches de platine déposées électroniquement (0,3 μm) pour la première puis ioniquement (2 μm) pour la seconde. L'amincissement est réalisé par une suite d'inclinaisons du faisceau de $\pm 1^\circ$ avec une diminution progressive du courant associé au faisceau. L'étape finale de nettoyage de la surface de part et d'autre de la lame mince est opérée avec une inclinaison plus élevée et des courants plus faibles jusqu'à l'obtention de la transparence électronique (50 - 60 nm).

Pour une observation en vue plane de l'échantillon, il est nécessaire de procéder à une préparation spécifique. Tout d'abord, l'échantillon est fixé sur un support pour être

découpé à la scie diamantée, afin d'obtenir un carré de 0,6 cm de côté, l'épaisseur du substrat est de 250 μm à laquelle s'ajoute les 200 nm du film. L'échantillon est alors collé avec la face du film en contact avec le porte échantillon afin d'être manipulé précautionneusement par la suite. S'en suit une phase de polissage mécanique de la face arrière du substrat, réalisée avec un appareil MULTIPREPS composé d'un plateau tournant sur lequel est disposé un disque diamanté servant à polir la lame. L'épaisseur de lame diminue en changeant les disques diamantés de la plus grande rugosité (30 μm) vers la plus faible (0,5 μm) pour atteindre une épaisseur d'environ 10 μm avec une surface polie miroir. Le temps de polissage par granulométrie obéit à une loi empirique qui doit être respectée pour avoir des lames minces de qualité : une épaisseur d'au moins 3 fois la granulométrie du disque précédent est retirée pour éliminer les stries de chaque disque.

Par la suite, l'échantillon est abrasé ioniquement à l'aide d'un amincisseur de type PIPS II du constructeur GATAN. Il est composé de deux canons à ions Ar^+ , et le porte-objet est animé d'un mouvement de rotation avec une vitesse de 1,5 rotation par minute, sous faible incidence (5°) et à une tension accélératrice de 5 kV. Au cours de l'amincissement, l'échantillon est maintenu à froid avec de l'azote liquide (223 K). La progression de l'abrasion est suivie grâce à une caméra haute définition. Les grossissements et le système d'éclairage disponibles permettent de suivre cette progression. Ainsi, on détecte jusqu'à l'apparition des franges d'égale épaisseur qui indiquent très précisément l'endroit où un trou va se former. L'interfrange est liée à la pente du biseau (et/ou l'épaisseur de la lame) dont l'angle doit être le plus petit possible. Dès l'apparition de ces franges avec l'espacement désiré, la tension est diminuée progressivement pour réaliser un trou avec la tension la plus faible possible qui est de 100 V avec le PIPS II. Ainsi, la zone mince autour du trou sera la plus étendue possible et contiendra un minimum de dégâts d'irradiations liés au faisceau d'ions. L'échantillon est ensuite observé par microscopie électronique en transmission au niveau de la surface du film, près du trou, là où le film est suffisamment mince (≤ 150 nm) pour laisser passer les électrons.

III.2.2 Principe de la MET et appareillage utilisé

La Microscopie Électronique en Transmission (MET) est un dispositif de caractérisation structurale par imagerie électronique avec une résolution spatiale pouvant atteindre l'échelle atomique. Cette technique utilise la très faible longueur d'onde des électrons, qui est de l'ordre de 0,005 Å pour un microscope de tension 200 kV. Une telle longueur d'onde offre la possibilité d'atteindre une résolution à l'échelle atomique même si les imperfections des lentilles électromagnétiques affectent grandement cette résolution théorique.

La figure II.9 est un schéma décrivant le principe de la MET. Pour cela, un faisceau d'électron est guidé dans une colonne sous vide par plusieurs lentilles électromagnétiques (lentilles condenseurs) permettant de focaliser le faisceau. Les électrons traversent ensuite l'échantillon très mince d'une épaisseur inférieure à 100 nm. Les électrons non diffusés constituent le faisceau transmis et restent dans l'axe optique du microscope. Les électrons

diffractions par une famille de plans (hkl) vont converger en un point dans le plan focal de la lentille objective à une certaine distance du faisceau transmis. Par un jeu de lentilles intermédiaires, il est possible d'observer l'image résultant de la transmission des électrons à travers une zone du film (mode image) mais aussi le diagramme de diffraction associé (mode diffraction). Ces plans d'observations peuvent être projetés sur un écran fluorescent. Le mode « diffraction » donnera un cliché de diffraction procurant des informations sur la structure du matériau. Le mode « image » permet de reconstituer une image contrastée de l'échantillon. Les contrastes noir et blanc traduisent des contrastes liés à l'orientation (contraste de Bragg) et/ou à la composition (« Z contrast » ou contraste chimique).

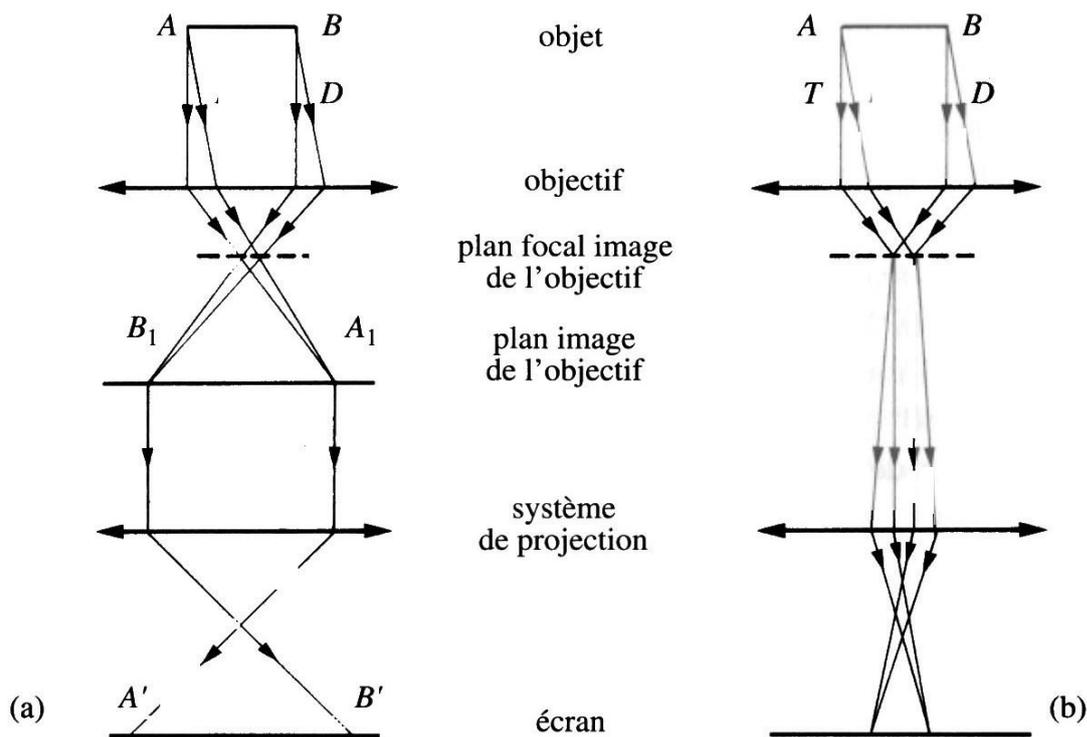


Figure II.9. Schéma du principe d'un microscope électronique en transmission avec le mode image (a) et le mode diffraction (b) [135].

En mode image, il existe deux types de contraste. Le contraste en champ clair est obtenu en collectant uniquement le faisceau transmis et le contraste en champ sombre, obtenu en plaçant un diaphragme dans le plan focal de la lentille objective pour sélectionner un faisceau diffracté. L'image n'est donc formée qu'à partir des électrons diffractés sélectionnés. Une image à plus fort grandissement peut aussi être obtenue en utilisant le faisceau transmis ainsi que quelques faisceaux diffractés pour obtenir une image interférentielle permettant de visualiser les plans atomiques des cristaux. Cette image résulte de l'interférence entre le faisceau transmis et les faisceaux diffractés. Ces images sont visualisées et enregistrées grâce à une caméra CCD.

Les observations en microscopie électronique en transmission en champ clair et champ sombre ont été réalisées avec un microscope JEOL 2010F équipé d'une source

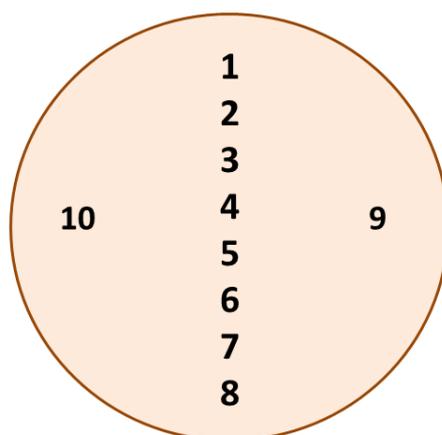
électronique à effet de champ de type FEG (Field Emission Gun) avec une tension d'accélératrice de 200 kV. La résolution ponctuelle dans le plan de focalisation est de 2,3 Å. Des observations à des échelles plus faibles ont pu être obtenues grâce au microscope JEOL ARM200F équipé d'une source FEG (Field Emission Gun) à froid, qui possède la double correction des aberrations en mode image et en mode STEM. Avec ce microscope, une résolution ponctuelle de l'ordre de 1,7 Å peut être atteinte en mode image interférentielle. Par ailleurs, il est doté d'un système à balayage (STEM) qui offre la possibilité de réaliser des images en mode EFTEM (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy) et HAADF (High Angle Annular Dark Field) procurant des contrastes chimiques et ce à l'échelle atomique (résolution de 0,78 Å).

III.3 Analyse dispersive en énergie des rayons X (EDX)

III.3.1 Principe de l'EDX et appareillage utilisé

La spectroscopie EDX est la seule technique que nous possédons au laboratoire permettant d'obtenir les concentrations (en % atomique ou en % massique) ainsi que des profils de concentrations des différents éléments présents dans nos films. L'analyse dispersive en énergie aussi appelée EDS ou EDX pour energy dispersive X-ray spectroscopy est une technique d'analyse chimique qualitative voire quantitative qui peut être couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB) ou en transmission.

Dans le cadre de ce travail, nombre de films ont été analysés par cette technique installée sur un MEB pour évaluer les concentrations en terres rares des films. Pour ce faire, avant le dépôt de films minces avec les épaisseurs voulues, un film épais d'environ 2 µm est dans un premier temps élaboré. Cette épaisseur importante permet de contenir l'ensemble de la poire d'interaction entre les électrons et la matière et ainsi sonder uniquement le matériau du film sans être gêné par la signature du substrat. La moyenne de 10 mesures sur 10 points différents est réalisée afin de vérifier l'homogénéité chimique du film. La figure II.10 est un exemple de cartographie chimique ainsi obtenue. Il est important de préciser que la technique EDX n'est réellement efficace que pour les éléments chimiques avec une charge atomique $Z > 11$, c'est pourquoi il faut être prudent dans l'interprétation des résultats quantitatifs comportant de l'oxygène ($Z = 8$) pour lesquels une incertitude de l'ordre de 10 %at. est à considérer.



Aire analysées	O (%at.)	Zn (%at.)	Eu (%at.)	Tb (%at.)
1	48,1	49,7	0,9	1,4
2	49,6	48,2	0,9	1,3
3	48,5	49,3	0,8	1,3
4	48,6	49,3	0,9	1,1
5	49,9	47,8	0,9	1,4
6	47,5	50,5	0,8	1,2
7	48,9	49,1	0,9	1,2
8	49,2	48,6	0,9	1,3
9	48,7	49,3	0,8	1,2
10	48,9	49,0	0,7	1,4

Figure II.10. Schéma d'un substrat de ZnO:Tb,Eu (de 2 μm d'épaisseur) et de 10 points analysés en EDX, accompagné d'un tableau récapitulant les concentrations atomiques en Zn, O, Eu et Tb obtenues en ces différents points.

Ces mesures nous permettent d'obtenir une première approximation des concentrations des différents éléments composant nos films. Les dopages en terres rares visés sont de l'ordre du pourcent atomique. Ces valeurs sont à la limite de la sensibilité du détecteur (0,1 %at.). C'est pourquoi des mesures complémentaires en spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford ont également été menées, car plus sensibles. Le spectromètre EDX utilisé est de type OXFORD contrôlé par le logiciel INCA et installé sur le microscope électronique à balayage JEOL 6400 avec une tension de 20 kV.

Des analyses EDX ont également été effectuées avec les MET JEOL 2010F et JEOL ARM200F tous deux équipés d'un spectromètre à rayons X de type EDAX (Oxford Instruments) et JEOL (CENTURIO), respectivement, permettant des analyses chimiques locales. Ce dernier MET possède aussi un spectromètre de pertes d'énergie des électrons (EELS - Electron Energy Loss Spectrometer) en sortie de colonne, de chez GATAN (GIF QUANTUM 965 ER) avec une résolution spectrale de 0,1 eV et un détecteur 2048 x 2048. La combinaison entre ces spectromètres et le mode STEM permet l'obtention de cartographies ou de profils chimiques STEM EDX ou encore STEM EELS à l'échelle atomique lorsque les conditions s'y prêtent. Les seuils énergétiques utilisés pour les cartographies chimiques en mode EFTEM seront spécifiés dans les légendes des figures. Concernant les cartographies chimiques obtenues avec le système CENTURIO, nous avons systématiquement enregistré des images de taille 256 x 256 pixels avec une taille de sonde d'environ 0,78 Å, un temps

d'acquisition point par point de 5 msec, le grandissement étant adapté à la région explorée. Toutes les images numériques ont été acquises avec une caméra CCD. Le logiciel DigitalMicrograph (version GMS2) de chez GATAN a été utilisé pour tous les traitements d'images.

III.2.4 Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford ou RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) est une analyse permettant d'obtenir la concentration des différents éléments composant nos films suivant la profondeur. L'avantage de la technique RBS sur celle de l'EDX est qu'elle permet de mesurer des valeurs plus précises et sous le seuil de 1 %at., sauf pour les éléments légers (N, C, O) pour lesquels l'erreur sur les résultats est de l'ordre de 4 % atomique. Contrairement à l'EDX, il est possible de sonder la composition des échantillons à différentes profondeurs avec une résolution spatiale en profondeur de 2 nm.

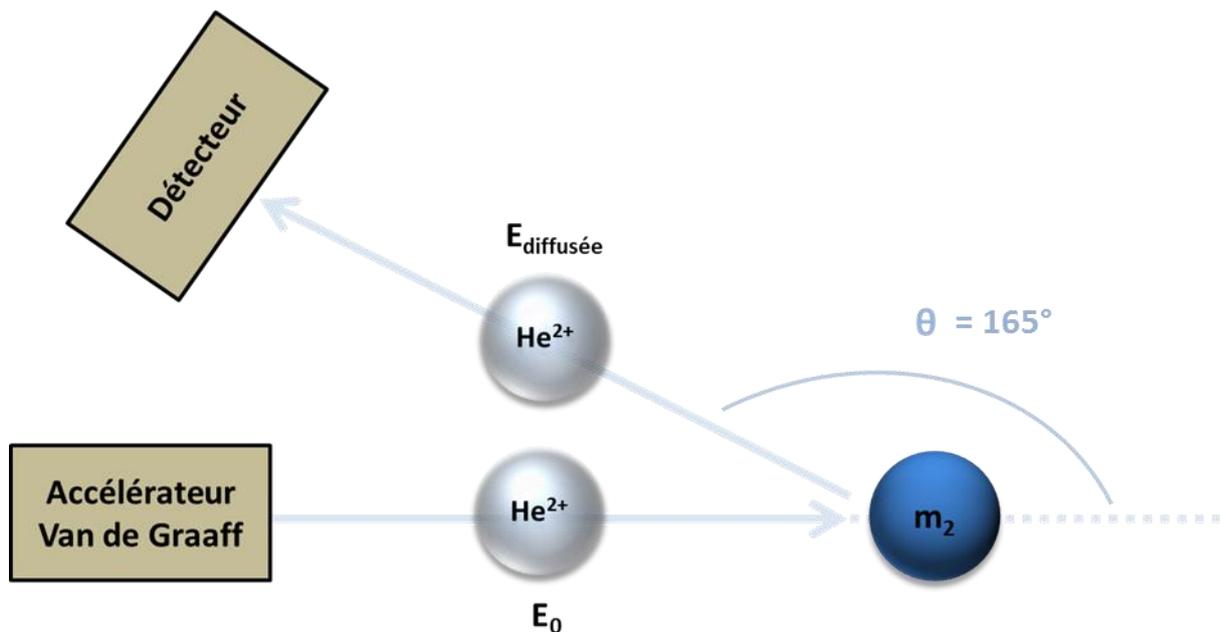


Figure II.11. Schéma du principe de rétrodiffusion d'un ion He^{2+} par un noyau cible.

En considérant que les atomes de He^{2+} rétrodiffusés (figure II.11) subissent une collision élastique avec les atomes composant le matériau à analyser, et d'après la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, l'énergie d'un atome diffusé est décrite comme suit :

$$E_{\text{diffusée}} = E_0 \cdot \left[\frac{m_1 \cos(\theta) + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2(\theta)}}{m_1 + m_2} \right]^2 \quad (4)$$

avec E_0 , l'énergie cinétique avant la collision, $E_{\text{diffusée}}$ l'énergie de l'ion He^{2+} après la collision inélastique à la surface du matériau, m_1 et m_2 étant respectivement la masse de l'ion He^{2+}

incident et la masse de l'atome cible. Après diffusion, les ions projectiles possèdent une énergie cinétique liée à la nature de l'atome cible.

Un détecteur mesure le nombre et l'énergie de ces projectiles. Pour un angle donné (ici 165°), l'énergie des ions diffusés est caractéristique de la masse du noyau cible. L'élément contenu dans le matériau est ainsi identifié. Cette technique s'applique jusqu'à des profondeurs de quelques centaines de nanomètres.

Plus l'atome cible est lourd, et plus l'énergie de l'atome incident diffusé tend vers son énergie avant l'impact, ainsi cette technique est très utile pour l'analyse des éléments intermédiaires ou lourds dans un matériau plus léger. Cependant, la technique de mesure par RBS a une limite que n'a pas la mesure par EDX. En effet, quand il est question de mesurer la concentration de différentes terres rares au sein d'un même film, il est difficile de les dissocier, puisque l'écart entre les signaux énergétiques associés aux TR peut être très faible.

Pour les mesures RBS, nous avons fait appel à l'institut des NanoSciences de Paris (INSP), qui utilise un accélérateur Van de Graaff afin d'accélérer un faisceau d'ions He^{2+} à une énergie cinétique de 2 MeV. L'angle de rétrodiffusion θ choisi est de 165°. Les données ont ensuite été analysées à l'aide du logiciel de simulation RUMP.

III.2.5 Spectroscopie par transformée de Fourier (FTIR)

III.2.5.1 Principe du FTIR et appareillage utilisé

La spectroscopie par transformée de Fourier permet de mesurer l'absorption d'un solide, d'un gaz ou d'un liquide dans la gamme d'énergie de l'IR lointain. En effet une molécule absorbe un photon IR uniquement s'il engendre une modification de son moment dipolaire. Ce phénomène a lieu sur les molécules dites « hétéropolaires », constituées d'au moins deux atomes différents, les électrons étant attirés par l'atome le plus électronégatif, ceci donne lieu à un moment dipolaire permanent. Il n'est donc pas possible, par excitation IR, d'observer de vibration d'une molécule homopolaire constituée de deux mêmes atomes, puisque par symétrie le moment dipolaire est nul. La molécule est dite « inactive » en IR.

Grâce à la spectroscopie par FTIR, il est alors possible de mesurer l'absorption des transitions vibrationnelles et rotationnelles de molécules afin de les identifier et de les quantifier. Ces dernières sont généralement très peu intenses comparées aux premières, elles sont présentes sur des spectres bien résolus sous forme d'oscillations très proches les unes des autres.

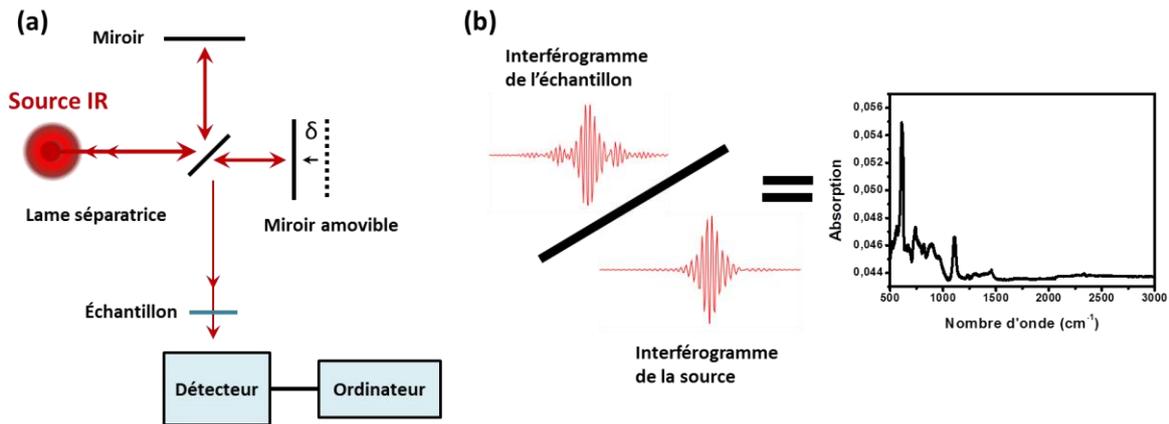


Figure II.12. Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier IR (a) et une illustration de l'obtention du spectre d'absorption d'un échantillon par la division de l'interférogramme de celui-ci par celui de la source (b).

L'appareil utilise une céramique chauffée pour produire une émission (corps noir) sur une large gamme d'énergie IR. Cette source IR est placée à l'entrée du spectromètre et permet de mesurer l'absorption des échantillons sur cette même plage, via un interféromètre de Michelson placé après la source (Figure II.12(a)). Dans le cas d'une source monochromatique en entrée de l'interféromètre de Michelson, le déplaçant d'une distance δ du miroir amovible crée des interférences qui font varier l'intensité lumineuse $I(\delta)$ en sortie, suivant la relation :

$$I(\delta) = i(\sigma) \cdot \cos(2\pi \cdot \delta \cdot \sigma) \quad (5)$$

avec σ , le nombre d'onde.

Si la source est polychromatique, la somme des interférogrammes associés à chacun des nombres d'onde, σ s'exprime par :

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} i(\sigma) \cdot \cos(2\pi \cdot \delta \cdot \sigma) \cdot d\sigma \quad (6)$$

La figure II.12(b) est un exemple d'interférogramme d'une source obtenue pour le balayage du miroir.

À partir de la transformée de Fourier inverse de l'intensité $I(\delta)$, l'intensité $i(\sigma)$ est obtenue en fonction du nombre d'onde :

$$i(\sigma) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cdot \cos(2\pi \cdot \delta \cdot \sigma) \cdot d\delta \quad (7)$$

Lors de l'analyse FTIR d'un échantillon, deux mesures sont réalisées : la mesure sans l'échantillon et la mesure avec l'échantillon. La soustraction entre les deux spectres permet d'obtenir le spectre d'absorption de l'échantillon, comme illustré par la figure II.13(b). Le spectre du substrat est généralement soustrait du spectre d'absorption de l'échantillon afin de n'avoir que la contribution de l'absorption du film.

Le spectre d'absorption sans l'échantillon (Figure II.13) traduit les absorptions des molécules présentes dans la chambre lors de la mesure. Il dépend également de l'émission de la source ainsi que de la réponse du détecteur. L'environnement atmosphérique lors de la mesure intervient avec des pics d'absorption à 1600 et 3700 cm^{-1} pour la vapeur d'eau dans l'air ainsi que des raies à 2600 cm^{-1} pour le CO_2 . L'enceinte contenant l'échantillon est purgée sous N_2 afin de limiter ce genre de pics parasites.

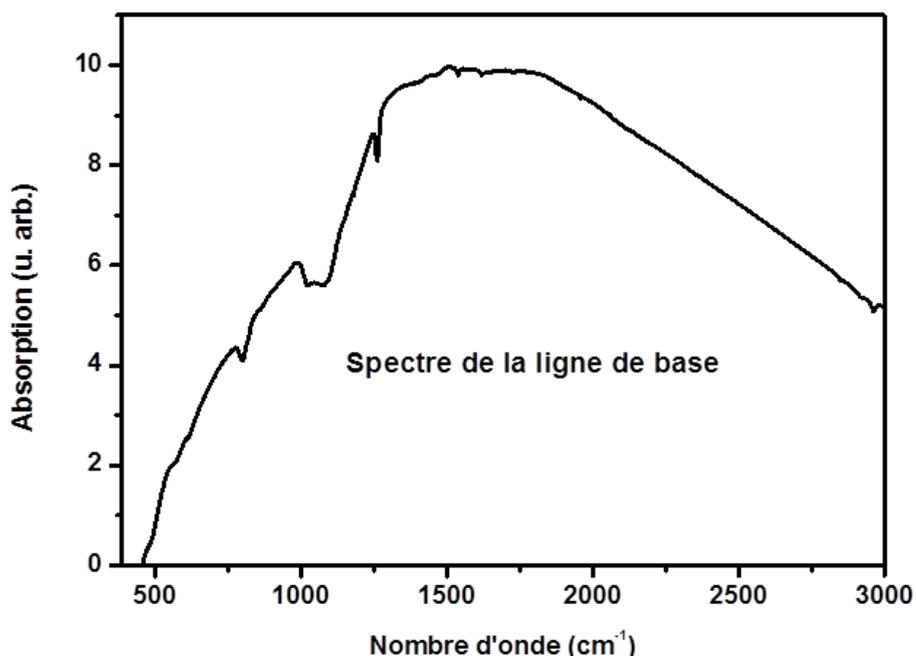


Figure II.13. Spectre d'absorption de l'enceinte sans échantillon.

L'appareil utilisé est un spectromètre FTIR Thermo Nicolet Nexus 470 II de type P614L pouvant mesurer l'absorption sur une gamme comprise entre 480 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 5 cm^{-1} .

III.5.2 Modes de vibrations de la silice et du ZnO

Les principaux modes de vibrations de la silice qui vont nous intéresser dans ce travail de thèse sont compilés dans le tableau II.3 ci-dessous. La silice est présente sur les substrats de Si, son épaisseur avoisine les 5 nm. Les traitements thermiques peuvent parfois accroître légèrement l'épaisseur de cette couche. Ce type de silice est identifiée par les bandes d'absorption entre 1000 et 1300 cm^{-1} pour un substrat orienté (100) comme ceux que nous utilisons [136]. Concernant le ZnO, les bandes d'absorption associées aux symétries $E_1(\text{TO})$ et $A_1(\text{LO})$ sont actives en FTIR autour de 410 et 580 cm^{-1} respectivement.

Mode de vibration	LO ₃ (longitudinal optique)	TO ₄ (Transversal optique)	LO ₄	TO ₃	LO ₂	TO ₂	TO ₁
Position (cm ⁻¹)	1260-1215	1200	1160-1170	1090-1020	820	810	457

Figure II.3. Tableau des différents modes de vibrations de la silice SiO_x en spectroscopie FTIR [137]–[139].

Les spectres d'absorption de FTIR présentés dans ce travail doctoral ont été réalisés en transmission à l'incidence de Brewster ($i_B = 63^\circ$) pour laquelle le faisceau est en théorie totalement transmis.

III.2.6 Spectroscopie Raman

III.2.6.1 Principe de la spectroscopie Raman et appareillage utilisé

La spectroscopie Raman est une technique de diffusion inélastique de la lumière et non d'absorption contrairement à l'IR. Elle est non destructive et permet de déterminer la composition moléculaire ainsi que de recueillir des informations sur la structure d'un matériau, en mesurant les fréquences de vibrations du réseau cristallin ou d'une molécule.

Pour cela un faisceau de lumière monochromatique est envoyé sur l'échantillon à étudier, c'est la lumière diffusée qui est ensuite analysée. L'effet Raman est gouverné par la variation de la polarisabilité de la molécule. Dans le cas d'une molécule polarisable, le champ électrique du laser va déformer le nuage électronique de la molécule, produisant un moment dipolaire induit. Le champ électrique du laser est proportionnel à la polarisabilité de la molécule :

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_p)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_p)t)] \quad (8)$$

avec α , le tenseur de polarisabilité ; E_0 , l'amplitude de vibration du champ ; q_0 , la position d'équilibre ; ν_0 , la fréquence du laser ; ν_p , la fréquence de vibration du phonon.

Le premier terme est associé à la diffusion élastique (diffusion Rayleigh). Tandis que le second et le troisième représentent la diffusion Raman anti-Stokes ($\nu_0 + \nu_p$) et Stokes ($\nu_0 - \nu_p$). C'est le gain ou la perte d'énergie des photons diffusés inélastiquement qui est mesuré.

La spectroscopie Raman est un bon moyen d'observer les vibrations de molécules ou de liaisons homopolaires puisque, malgré leurs moments dipolaires nuls, leurs polarisabilités varient avec le niveau d'énergie de vibration, tout comme les molécules hétéropolaires.

Les mesures par spectroscopie Raman, ont été réalisées au CNRT de Caen. L'appareil utilisé est un spectromètre Raman dispersif, Jobin Yvon Labram 300, avec une résolution de 1,57 cm⁻¹, équipé d'une microsonde confocale et d'un détecteur multicanal CCD pour

enregistrer les spectres de diffusion Stokes de couches minces. La source d'excitation est un laser continu Nd:YAG, à 532 nm. Le faisceau laser traverse l'objectif d'un microscope de grossissement x50, le diamètre du faisceau est ainsi estimé à 0,87 μm . La densité de puissance est proche de 410 $\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ce dispositif a également servi pour des mesures de micro photoluminescence, au chapitre V.

III.2.6.2 Modes de vibrations de la silice et du ZnO

Concernant les modes de vibration du ZnO, récapitulés sur la figure II.14(a), ils sont dictés par la relation des phonons du centre de la première zone de Brillouin :

$$\Gamma_{opt} = A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1 \tag{9}$$

Les symétries A_1 et E_1 sont polaires (les barycentres des charges positives et négatives oscillent en opposition de phase), et actives en spectroscopie Raman et IR. La symétrie E_2 est non polaire, active en spectroscopie Raman uniquement, tandis que la symétrie B_1 , non polaire, est normalement inactive en Raman et IR [140]–[142]. Malgré tout, la symétrie B_1 est souvent observée en Raman, il semblerait qu'elle soit activée par la rupture de la symétrie de translation du réseau qui aurait pour origine la présence de défauts ou d'impuretés, lors de la croissance du film comme il en est généralement le cas avec la technique de dépôt par pulvérisation magnétron radiofréquence [143].

La figure II.14(b) illustre, par l'intermédiaire d'un spectre d'un film de ZnO déposé sur un substrat de Si ainsi qu'un spectre du substrat seul, les principaux pics rencontrés pour le ZnO et le Si lors de la mesure en spectroscopie Raman.

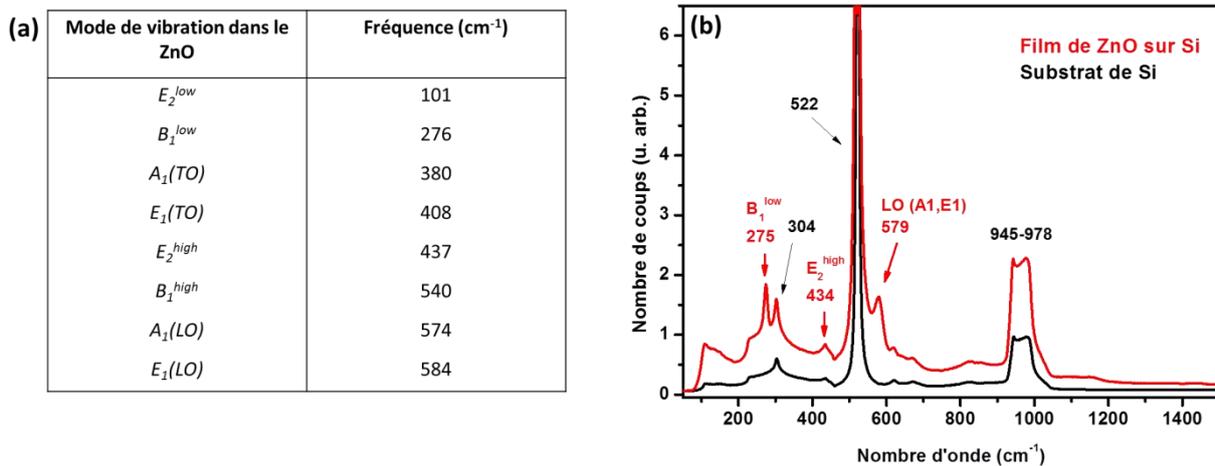


Figure II.14. (a) Tableau récapitulatif des modes de vibration du ZnO en Raman et (b) spectres Raman d'un film de ZnO de 200 nm d'épaisseur déposé sur un substrat de Si (rouge) et du substrat de Si seul (noir) pour une excitation à 532 nm.

Le substrat de Si est principalement caractérisé par le pic à 304 cm^{-1} , 522 cm^{-1} et la silice native sur le wafer avec la bande comprise entre 945 et 978 cm^{-1} .

IV. Techniques de caractérisation optique

IV.1 Ellipsométrie spectroscopique

IV.1.1 Principe de l'ellipsométrie spectroscopique et appareillage utilisé

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique non destructive permettant d'analyser les propriétés optiques d'un matériau et d'en connaître son épaisseur. Cette technique est basée sur la mesure de l'intensité et du changement de polarisation du champ électrique de la lumière après réflexion sur un échantillon.

Un faisceau incident polarisé rectilignement (Figure II.15(a)) (avec pour composantes complexes du champ électrique : E_{pi} parallèle au plan d'incidence et E_{si} perpendiculaire au plan d'incidence du faisceau) se réfléchit sur la matière. L'état de polarisation du champ électrique s'en trouve alors modifié et dépend de l'épaisseur et de la nature du matériau analysé (E_{pr} et E_{sr} sont les composantes complexes du champ électrique réfléchi).

Les coefficients complexes de réflexion parallèle (r_p) et perpendiculaire (r_s) au plan d'incidence du faisceau, s'écrivent alors :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = \left| \frac{E_{pr}}{E_{pi}} \right| e^{i(\varphi_{pr} - \varphi_{pi})} = |r_p| e^{i\delta_p} \quad (10)$$

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = \left| \frac{E_{sr}}{E_{si}} \right| e^{i(\varphi_{sr} - \varphi_{si})} = |r_s| e^{i\delta_s} \quad (11)$$

L'ellipsométrie mesure le rapport, $\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{i(\delta_p - \delta_s)} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta}$. Ψ et Δ sont les angles dits "ellipsométriques" qui permettent de remonter aux grandeurs physiques, tels que l'indice optique, le coefficient d'absorption ou l'épaisseur d'échantillon.

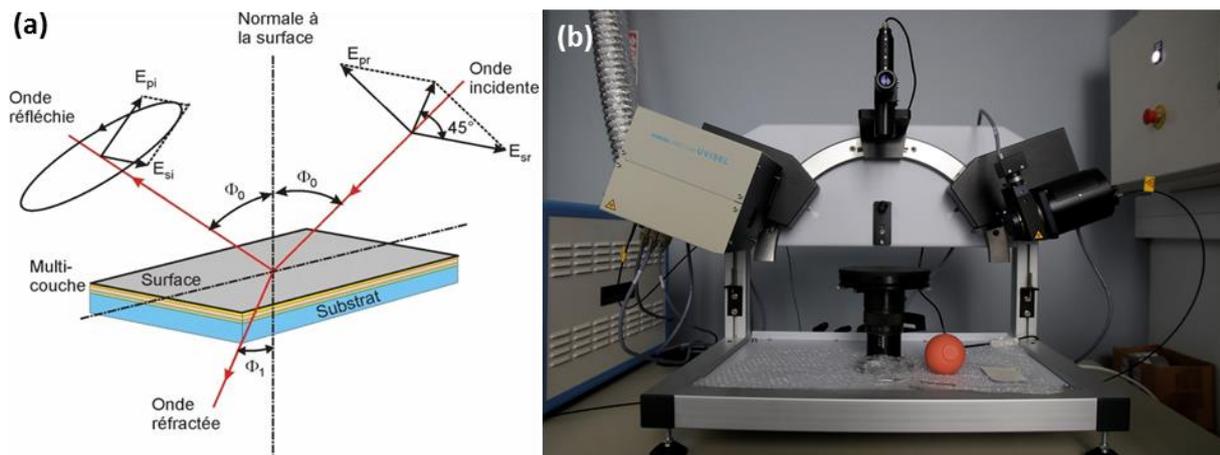


Figure II.15. (a) Schéma du principe de l'ellipsométrie et (b) photographie de l'ellipsomètre JOBIN-YVON UVISEL 2.

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et de caractérisation des films

L'appareil utilisé est un UVISEL 2, Jobin-Yvon (Figure II.15(b)) utilisant un angle d'incidence de 70° . Le dispositif est composé d'une source lumineuse non polarisée, de gamme spectrale allant de 1,5 à 6 eV avec une résolution de 0,001 eV, d'un polariseur, d'un modulateur photo-élastique biréfringent fonctionnant grâce à des céramiques piézoélectriques qui appliquent une contrainte modifiant la biréfringence. Ceci permet d'ajuster le déphasage entre les deux composantes du champ électrique. Après réflexion, nous avons un analyseur et un système de détection (monochromateur tournant et photomultiplicateur). L'ensemble est relié à un ordinateur, qui traite les données par transformée de Fourier rapide. L'UVISEL 2 est un ellipsomètre à modulation de phase ; le polariseur, l'analyseur ainsi que le modulateur sont fixes, permettant de ne pas prendre en compte d'éventuelles fluctuations mécaniques.

La modélisation des échantillons a été effectuée à partir du logiciel de simulation DeltaPsi2 de JOBIN-YVON. Ce logiciel permet de modéliser en fonction de l'énergie des photons, les indices n et k en utilisant un modèle de dispersion. Pour tenir compte du substrat et n'avoir que les données liées au film déposé, nous avons incorporé dans la simulation la référence du substrat de silicium utilisé. Il est alors possible de modéliser le film comme étant une couche homogène ou bien une succession de couches empilées les unes sur les autres sur ce substrat, afin de faire coïncider au mieux les courbes calculées aux courbes expérimentales.

À titre d'exemple, lors de la mesure par ellipsométrie d'un de nos films minces de ZnO, après simulation, une couche de 70 nm d'épaisseur sans couche de rugosité est obtenue. Elle est caractérisée par les indices n (indice de réfraction) et k (coefficient d'extinction). Un exemple du résultat de cette simulation est montré sur la Figure II.1.

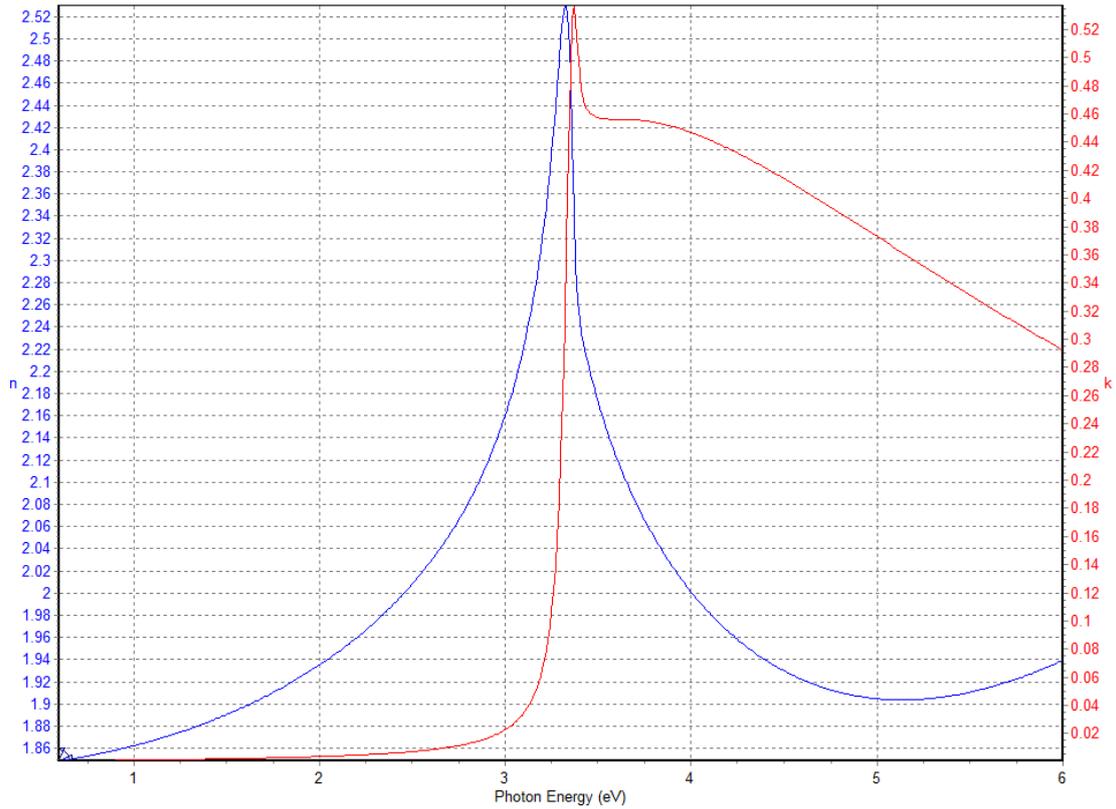


Figure II.16. Courbes expérimentales des indices n (en bleu à gauche) et k (en rouge à droite) en fonction de l'énergie, simulées par le logiciel DeltaPsi2 pour une couche de ZnO estimée à 65 nm.

IV.1.2 Loi de dispersion théorique utilisée lors des simulations

Bouhourâa *et al.* [144] ont utilisé différents modèles de dispersion tels que « Fohouri-Bloomer », « Tanguy-Lorentz » et « Tanguy » [145] pour modéliser les propriétés optiques de films de ZnO préparés par la méthode « sol-gel » et déposés sur du Si par « spin coating ». Ils ont comparé les valeurs obtenues pour le gap, l'énergie de l'exciton ainsi que l'énergie de couplage exciton-phonon (« damping factor ») aux valeurs déterminées par mesure de photoluminescence. Leur conclusion est que le modèle « Tanguy » décrit correctement les propriétés optiques du film de ZnO. Ils ont obtenu une valeur de gap de 3,37 eV, une énergie associée à l'exciton de 48 meV et un couplage exciton-phonon de 39 meV [144]. Nous avons donc choisi d'utiliser par la suite ce modèle pour caractériser nos films de ZnO. Il prend en compte les transitions électroniques autour de la bande interdite ainsi que l'exciton de Wannier pour calculer la fonction diélectrique complexe des semi-conducteurs [145] :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{a}{b-E^2} + \frac{A\sqrt{R}}{(E+i\Gamma)^2} \left[\ln \frac{E_g^2}{E_g^2 - (E+i\Gamma)^2} + 2\sqrt{\frac{E_g}{R}} - \sqrt{\frac{E_g+E+i\Gamma}{R}} - \sqrt{\frac{E_g-E-i\Gamma}{R}} \right] + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \left(\frac{2}{\sqrt{\frac{R}{E_g}} - k} - \frac{1}{\sqrt{\frac{R}{E_g+E+i\Gamma}} - k} - \frac{1}{\sqrt{\frac{R}{E_g-E-i\Gamma}} - k} \right) \quad (12)$$

avec, ε_0 la permittivité du vide, R l'énergie fondamentale de l'exciton, E_g l'énergie de la bande interdite, Γ est le facteur d'amortissement associé à l'état fondamental de l'exciton et au continuum des excitons libres, A la force d'oscillateur, tandis que a et b correspondent aux coefficients de Sellmeier ; respectivement la hauteur et la position du pic d'absorption.

IV.2 Photoluminescence (PL)

La photoluminescence (PL) est une méthode de caractérisation optique des matériaux. Son principe consiste à exciter optiquement un ou des niveau(x) d'énergie(s) d'un atome avec une longueur d'onde précise (figure II.17). Lors de l'absorption du photon, l'électron est promu sur un niveau de plus haute énergie donnant ainsi naissance à une paire électron-trou, nommée aussi exciton. Pour revenir à son état fondamental de départ dit « stable », l'électron perd son énergie sous forme radiative (émission de photon(s)) et /ou non-radiative (émission de phonon(s)).

Les raies d'émissions ainsi obtenues fournissent de nombreuses informations sur les propriétés du matériau comme, par exemple, l'énergie de bande interdite, la présence de défauts radiatifs et d'impuretés/dopants présentant des transitions internes. Il est possible d'observer des transferts d'énergie entre la matrice et le dopant ou même entre les dopants.

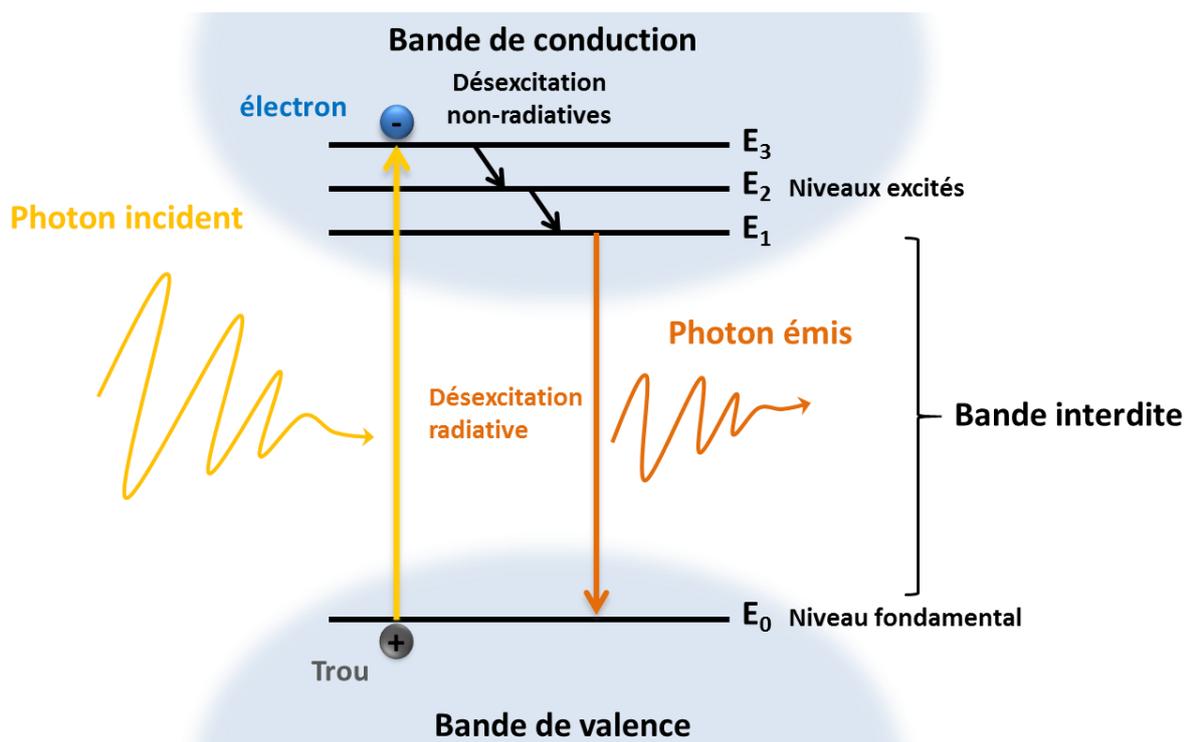


Figure II.17. Schéma des mécanismes énergétiques produits lors d'une expérience de photoluminescence.

Trois sources lasers différentes ont été utilisées pour les expériences de photoluminescence. Un laser He-Cd à 325 nm (3,82 eV), une diode laser à 266 nm (4,66 eV)

et un laser à argon à 488 nm. Ces trois sources nous ont permis d'explorer différentes énergies d'excitation à travers deux dispositifs expérimentaux.

Un premier dispositif comprend un laser continu He-Cd (Figure II.18(a)) d'une puissance de 45 mW et une longueur d'onde d'excitation à 325 nm. Le faisceau est focalisé à l'aide d'une lentille de CaF_2 sur l'échantillon (focalisation de 100 μm), la densité de puissance du faisceau est estimée à 573 W.cm^{-2} . Une autre lentille est utilisée afin de focaliser l'émission de l'échantillon sur le détecteur. Le système de détection est assuré par l'appareil OSA (Optical Spectra Analyser) AQ-6315 avec une résolution de 0,05 à 10 nm. L'intensité des spectres de PL obtenus à partir de ce dispositif, ont été corrigés à partir du spectre d'émission d'une lampe blanche, pour lequel le spectre du corps noir est connu.

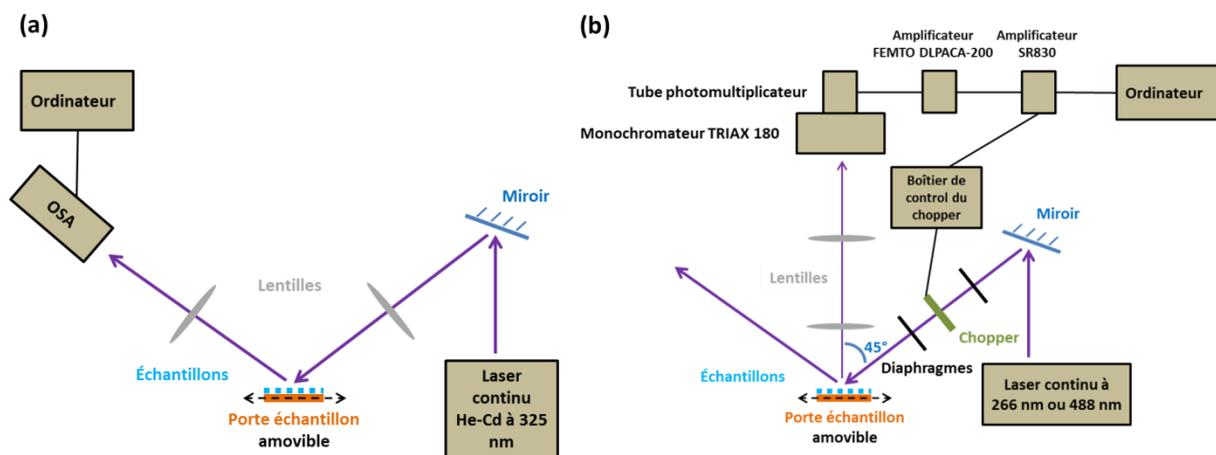


Figure II.18. Schéma des dispositifs de mesures en PL à 325 nm (a) et à 266 nm (b).

Le deuxième montage expérimental est constitué d'une diode laser CryLaS CW FQCW (Figure 18(b)) d'une puissance de 26,2 mW mesurée par un puissance-mètre LOT-ORIEL à 266 nm. Deux diaphragmes sont utilisés comme référence spatiale pour diriger le laser vers l'échantillon. Le laser n'est pas focalisé sur l'échantillon, l'aire du faisceau sur l'échantillon est d'environ 1 mm^2 pour un diamètre de 1,14 mm au plan du col, « waist », ce qui représente une puissance de $2,6 \text{ W.cm}^{-2}$. Ce laser peut être remplacé par un laser Argon INNOVA 90C, utilisé notamment pour une excitation à 488 nm avec une densité de puissance estimée à $50,9 \text{ W.cm}^{-2}$. Deux lentilles LA1256 de distances focales 100 et 300 mm, permettent de focaliser la lumière émise par l'échantillon sur le monochromateur. À l'entrée de ce dernier, un filtre optique peut être utilisé afin de s'affranchir du signal au-dessus de 450 nm (FEL450), 600 nm (LPF600) et 900 nm (FEL900), pour éviter les harmoniques provenant de l'énergie d'excitation du laser ou des pics émis par le matériau. La détection est assurée par un monochromateur Jobin-Yvon TRIAX 180 associé à un photomultiplicateur Hamamatsu R5108 avec une réponse spectrale comprise entre 300 et 1200 nm. Le tout est connecté à un amplificateur trans-impédance FEMTO DLPCA-200. Le système de détection est verrouillé par un amplificateur SR830, à la fréquence d'excitation du faisceau lumineux

sélectionnée par un hacheur (Thorlabs MC1000A) permettant de filtrer les autres fréquences participant au bruit sur les spectres notamment l'éclairage électrique de la pièce à 50 Hz. L'interface de contrôle est pilotée par le logiciel LABVIEW et permet de sélectionner la largeur des fentes en entrée et en sortie du monochromateur (l'ouverture des deux fentes sera laissée à 2 mm pour nos expériences), la plage en longueur d'onde, le pas d'enregistrement en nm et le réseau. Un réseau de 600 traits/mm, blazé à 1 μm est utilisé.

Lors de la mesure, les échantillons sont disposés sur un porte-objet pouvant contenir plusieurs échantillons. Afin de pouvoir comparer entre eux les spectres de PL des échantillons, ces derniers sont tous placés dans un même plan. Le porte-objet se déplace mécaniquement dans ce plan par une translation. Une comparaison des spectres de PL obtenus pour différentes séries d'échantillons est alors possible. Contrairement au système à 325 nm, aucune correction n'a été faite sur les spectres de PL pour une excitation à 266 nm. Cependant l'analyse de la sensibilité du réseau et du détecteur permet de s'affranchir de cette correction.

Afin de comparer les intensités des spectres de PL des différents échantillons, nous adoptons toujours le même protocole qui consiste à mesurer la puissance délivrée par le laser avant le début des mesures puis à vérifier le signal d'un échantillon de référence.

Notons que la résolution du système de détection OSA associée à l'excitation à 325 nm est fixée à 10 nm dans cette étude doctorale. Pour le système couplé à l'excitation laser à 266 nm, elle est d'environ 1 nm.

IV.3 Électroluminescence (EL)

Un certain nombre de structures de diodes électroluminescentes ont été élaborées dans le cadre de cette étude. Seules les monocouches de ZnO:TR ou les structures multicouches de ZnO:TR ont été élaborées au CIMAP. Toutes les autres étapes du processus de fabrication ont été menées par le Département d'électronique de l'Université de Barcelone (équipe MIND-IN2UB dirigée par B. GARRIDO). La structure DEL type est présentée dans la figure II.19. Le contact électrique supérieur est un film de 100 nm d'épaisseur de ZnO déposé par ALD (atomic layer deposition) avec une température de substrat de 373 K. Un flux d'oxygène est utilisé pendant le dépôt pour prévenir un potentiel déficit en oxygène du ZnO pouvant conduire à une émission des lacunes d'oxygène sous excitation électrique. Ce film est gravé par photolithographie afin d'obtenir des plots de 0,5 mm de diamètre. La structure est ensuite portée à une température de 873 K pendant 1h avec une rampe de montée en température de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous une atmosphère d'azote. Le contact métallique en face arrière est une couche d'aluminium de 200 nm d'épaisseur, déposée à température ambiante sous le substrat de silicium par une technique d'évaporation utilisant un faisceau d'électrons (EBE).

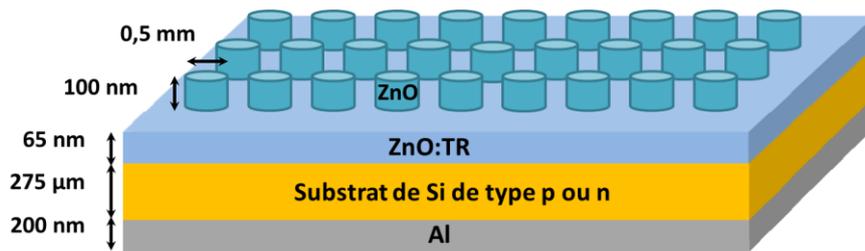


Figure II.19. Schéma du dispositif DEL.

Les mesures d'électroluminescence ont aussi été réalisées en collaboration avec l'équipe barcelonaise. La mise en contact du dispositif est réalisée à l'aide de pointes en utilisant un microscope optique. Une tension est délivrée dans le dispositif et une intensité est mesurée. Les mesures I(V) sont réalisées à l'aide d'un appareil de type Agilent B1500 semiconductor device analyzer. Les mesures d'électroluminescence de la diode sont effectuées avec une caméra CCD via le canal du microscope, en mode optique.

CHAPITRE III : Traitements thermiques et propriétés de PL de films de ZnO

I. Introduction

Ce chapitre porte sur l'étude des films de ZnO déposés sur un substrat de Si (100) par la technique de pulvérisation magnétron radiofréquence et traite de l'évolution des propriétés structurales et de photoluminescence à la suite de différents traitements thermiques allant de 873 K à 1373 K pendant 1 h sous un flux continu d'azote (N_2) avec des évolutions en montée et en descente des températures telles que celles décrites dans le chapitre précédent. Il vise notamment à caractériser l'évolution de l'interface entre le film de ZnO et le substrat de Si, à la suite de conditions thermiques extrêmes. C'est aussi une opportunité de mettre en rapport ces évolutions structurales avec les propriétés de photoluminescence (PL) du ZnO (émissions du pic excitonique et des défauts). Les données de ce chapitre permettront enfin de mettre en évidence dans les chapitres suivants, les effets du dopage en terres rares sur le comportement en température des films dopés par rapport à ceux non dopés.

Concernant les paramètres de dépôt, nous avons utilisé une cible de ZnO pure à 99,99%. Les films sont déposés sur un substrat de type p orienté selon la famille de plans (100). L'épaisseur du film mince de 200 nm d'épaisseur est déterminée par ellipsométrie. Deux types de ZnO, basse cristallinité, noté « BC » et haute cristallinité, noté « HC », ont été élaborés en faisant varier la température du substrat pendant le dépôt ainsi que la puissance radiofréquence sur la cible. Les choix de la puissance appliquée sur la cible ainsi que de la température de consigne fixée sur le substrat proviennent d'études menées au préalable sur des films de ZnO:Eu réalisées avec le même bâti de dépôt [60] :

Pour les films « BC » : la puissance radiofréquence (P_{RF}) est de $1,95 \text{ W.cm}^{-2}$, la température du substrat (T_s) de 373 K et la cinétique de dépôt est voisine de $0,27 \text{ nm.s}^{-1}$.

Pour les films « HC » : la puissance est de $0,97 \text{ W.cm}^{-2}$, $T_s=673 \text{ K}$ et la cinétique de dépôt est d'environ $0,11 \text{ nm.s}^{-1}$.

La température de dépôt (ou de substrat : T_s) affecte la mobilité des atomes sur la surface de dépôt. L'élévation, dans une gamme appropriée de T_s , augmente la mobilité des atomes et réduit les défauts structuraux, engendrant une relaxation des contraintes dans le film [146]. En revanche, la puissance radiofréquence (P_{RF}) appliquée sur la cathode ne doit pas être trop élevée, afin de ne pas occasionner une destruction du film par impact des atomes avec la couche déposée, ce qui entraîne la formation de défauts. Un compromis est donc à trouver entre T_s et P_{RF} .

II. Analyses chimiques et structurales des films de ZnO pour différentes valeurs de T°_R

II.1 Analyses chimiques

Des mesures de RBS ont été menées afin d'estimer la stœchiométrie du ZnO dans nos films « HC » et « BC ». Les concentrations de zinc et d'oxygène pour les deux types de ZnO non recuits sont similaires avec environ 53 %at. de zinc et 47 %at. d'oxygène, confirmant un déficit en oxygène des films de ZnO élaborés par pulvérisation magnétron radiofréquence sans la présence d'oxygène dans la chambre de dépôt. Ce manque d'oxygène est en effet souvent observé pour cette technique de dépôt [147]. La figure III.1(a) montre par exemple les spectres RBS d'un film de ZnO non recuit et recuit à une température (T°_R) de 1173K pendant 1h pour les conditions dites « BC ». Nous précisons qu'aucune différence significative n'a été observée pour les films « HC ».

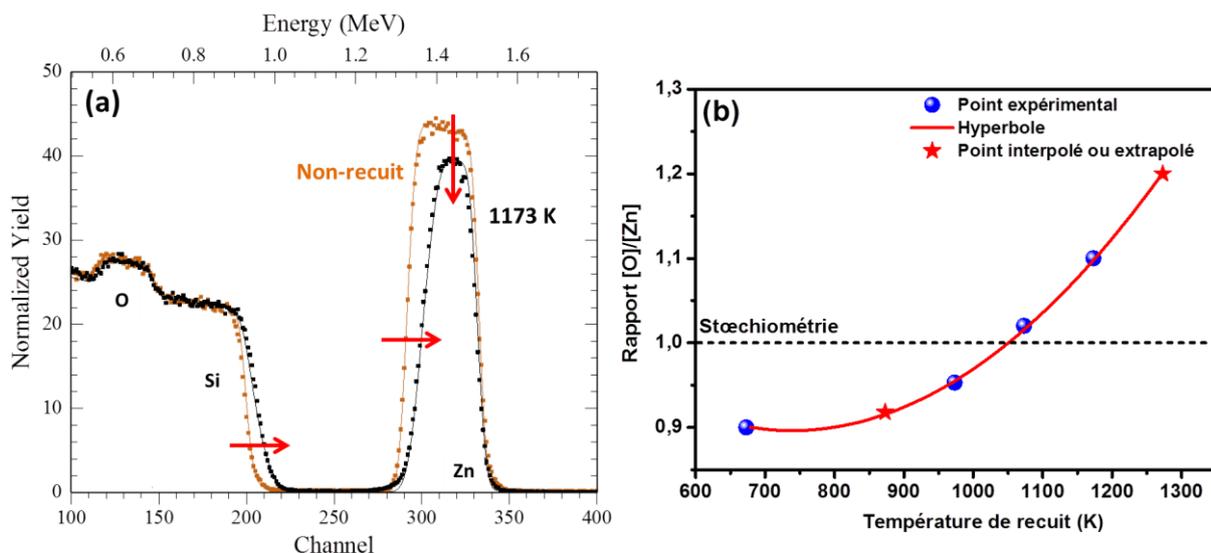


Figure III.1. (a) Spectres expérimentaux (points) et modélisés (ligne) de spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford (RBS) pour les films de ZnO non recuit et recuit à 1173 K et (b) les rapports $[O]/[Zn]$ pour différentes valeurs de températures de recuits (l'incertitude sur le taux d'oxygène en RBS est de l'ordre de 4 %at.).

Sur les spectres RBS des films, non recuit et recuit, un pic bien défini associé à l'élément Zn est observé. Les seuils du Si et de l'O sont aussi visibles. Les distributions des atomes de Zn et d'O sont relativement homogènes au sein des films. L'épaisseur des films peut être extraite de ces spectres. La valeur est proche de 210 nm pour le film non recuit et de 160 nm pour le film recuit à 1173 K. Cette diminution d'épaisseur traduit certainement une modification structurale à la base du film puisqu'un décalage très net du signal du Zn est observé. La concentration en O semble stable pour les deux échantillons tandis que celle en

Chapitre III : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO

Zn chute de 53 %at. à 47 %at. entre le non recuit et le recuit. Le signal du Si provenant du substrat est enregistré à partir d'une profondeur plus faible pour le film recuit que celui non recuit, suggérant une diffusion du substrat de Si dans le film.

La figure III.1(b) synthétise les différents rapports [O]/[Zn] pour les différents recuits (973K, 1073 K et 1173 K). Pour le film non recuit, la valeur de 673 K lui a été attribuée correspondant à la température de dépôt. Les rapports pour les températures de 873 K et 1273 K n'ont pas été mesurés mais simplement interpolés/extrapolés. La ligne rouge est simplement une ligne directrice de la tendance. Le rapport [O]/[Zn] du film non recuit (673 K) est de 0,90 puis il croît jusqu'à 0,95 pour celui recuit à 973 K. Le film de ZnO pour de basses températures de recuit (inférieures à 873 K), présente un déficit en O. À partir du recuit à 1073 K, le rapport est de 1,02, le film devient alors quasi stœchiométrique grâce à la diminution de l'excès de zinc à 49,5 % atomique. Pour de plus fortes valeurs de T°_R , le processus d'évaporation du zinc apparaît et s'intensifie, avec une inversion du rapport [O]/[Zn] en faveur de l'oxygène [148]. De plus, la présence de Si provenant du substrat est détectée dans l'ensemble du film avec une concentration proche de 1,4 % atomique.

II.2 Analyse microstructurale par diffraction des rayons X (DRX)

Afin d'analyser les propriétés microstructurales des films de ZnO, des analyses par diffraction des rayons X ont été entreprises dans la configuration Bragg Brentano. La figure III.2 présente les diagrammes obtenus pour les films de ZnO « BC » et « HC », non recuits et recuits à 973 K, 1173 K, 1273 K et à 1373K. Les diagrammes en (a) et (c) correspondent à un intervalle angulaire permettant de visualiser la réflexion (0002) du ZnO (entre 33° et 35,5°) alors que les diagrammes des figures en (b) et (d) couvrent des valeurs d'angles entre 20° et 24° pour « HC » ou 28° pour « BC ». Ces diagrammes révèlent la présence de la réflexion des plans (0002) du ZnO avec l'apparition d'autres pics beaucoup moins intenses après traitements thermiques. L'intensité de ces derniers à tendance à augmenter avec T°_R .

Chapitre III : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO

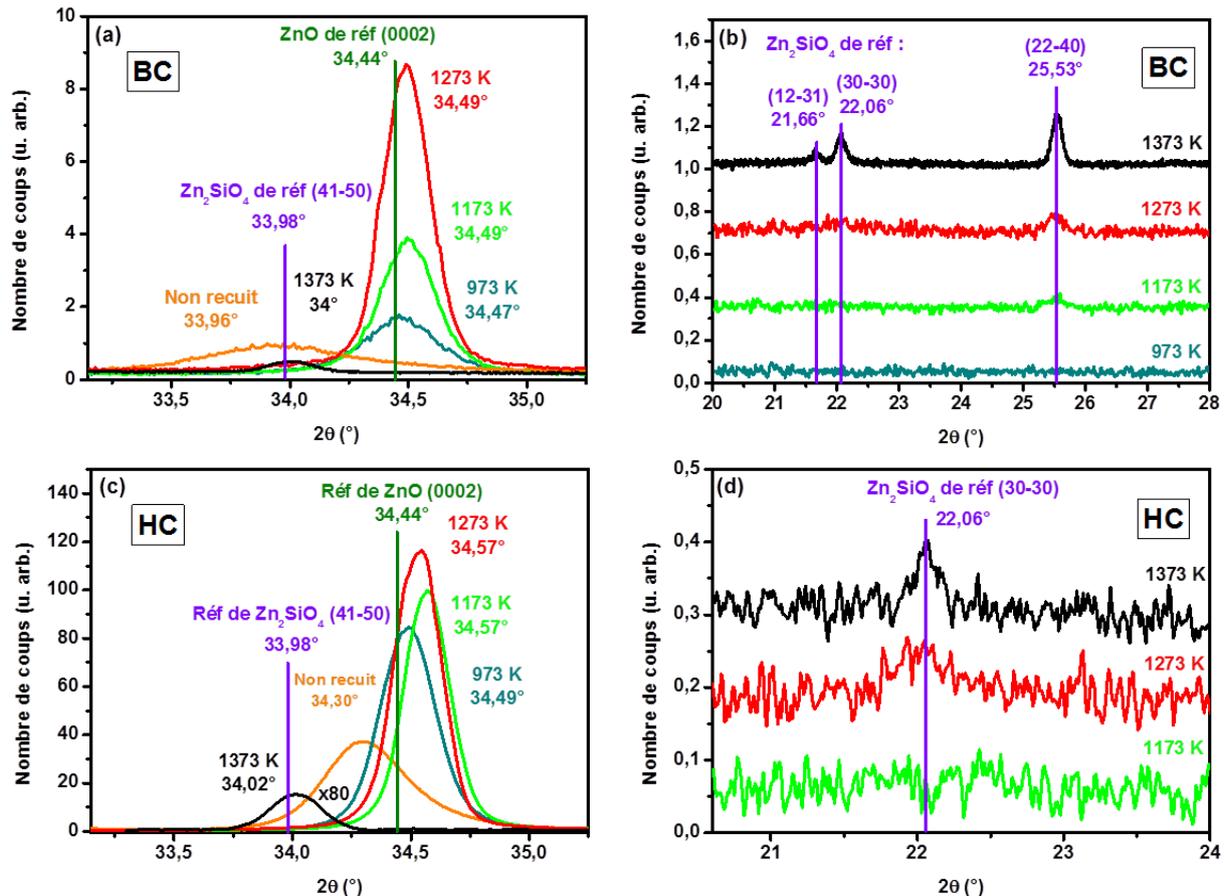


Figure III.2. Diagrammes de DRX pour les films de ZnO « BC » (a, b) et « HC » (c, d) non recuits et recuits (973 K, 1173 K, 1273 K et 1373 K) pour les plages angulaires allant de 33° à 35,5° (a, c) et de 20° à 24-28° (b, d).

La seule présence du pic associé à la famille de plans (0002) du ZnO indique une forte texturation des films parallèlement à ces plans (figure III.2(a) pour le ZnO « BC » et figure III.2(b) pour le ZnO « HC »). Pour le film non recuit de ZnO « BC », il y a un décalage significatif d'environ 0,48° de la position du pic (0002) comparé au ZnO de référence, ce qui correspond à une augmentation de la valeur du paramètre de maille c , d'environ 1,3 %. Le ZnO de référence est une poudre de ZnO avec des tailles de grains micrométriques. Avec un traitement thermique à 973 K, du ZnO « BC » et « HC », la valeur du paramètre de maille c , approche sensiblement de la valeur de référence (5,205 Å). De plus, l'intensité du pic (0002) augmente avec T_R puis s'écroule pour une température seuil de 1373 K pour les deux matériaux (« BC » et « HC »). Concernant, l'intensité de diffraction, elle est nettement plus importante pour le ZnO « HC », ce qui reflète un volume de matière cristallisée plus important.

À partir de la formule de Scherrer, la taille des grains a été extraite de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (0002) du ZnO « BC » et « HC » pour les différentes valeurs de T_R . Les résultats sont présentés en figure III.3. Cette largeur à mi-hauteur décroît avec T_R reflétant une augmentation de la taille moyenne des grains du ZnO dans le film suivant l'axe

Chapitre III : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO

c. Grâce à un réarrangement atomique les recuits ont donc permis d'améliorer la qualité cristalline du ZnO.

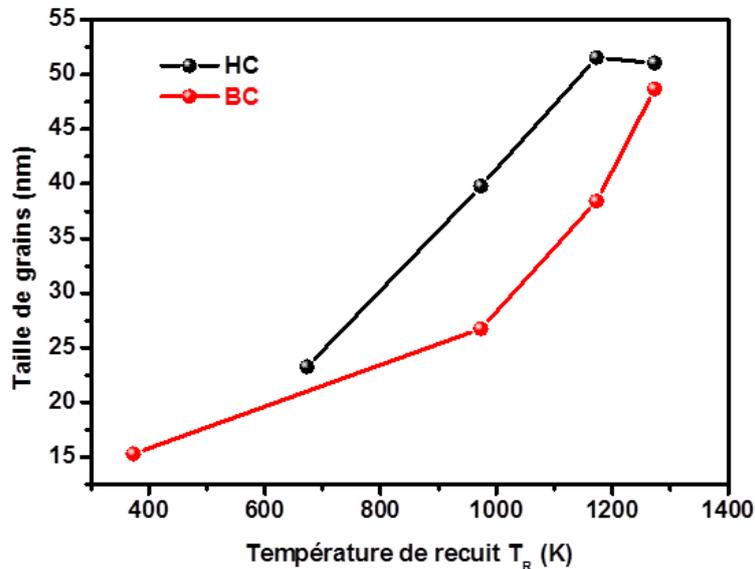


Figure III.3. Graphique représentant l'évolution de la taille des grains suivant [0002] du ZnO « BC » (en rouge) et « HC » (en noir) en fonction de T_R° .

L'augmentation de T_R° , favorise l'expansion des grains de ZnO « BC » et « HC » (suivant c), jusqu'à une taille maximale de 51 nm. Un décalage d'environ 200 K est observé entre le ZnO « HC » et « BC » pour obtenir une taille de grains similaire sauf pour $T_R^\circ = 1273$ K, où la taille de grains tend vers une même valeur de 51 nm pour les deux films.

Les diagrammes de DRX permettent aussi la détermination des déformations de la structure de ZnO. L'origine de ces déformations est multiple. Une partie d'entre elles provient des contraintes engendrées par la différence entre les paramètres de mailles du substrat de Si cubique, avec $a = 5,400 \text{ \AA}$ et ceux du ZnO hexagonal avec une croissance préférentielle suivant l'axe c ($a = b = 3,250 \text{ \AA}$ et $c = 5,205 \text{ \AA}$). Une autre source de contraintes, cette fois-ci interne au film, provient du désordre généré lors de la croissance du film. Ce désordre conduit à la formation de défauts entre les grains liée au relâchement des contraintes entraînant la formation de joints de grains avec souvent la présence de dislocations pour accommoder les domaines cristallins.

Il est possible d'évaluer les valeurs des déformations suivant la direction [0002] du ZnO par la relation suivante :

$$\varepsilon = 100 \left[\frac{d_{film} - d_{poudre}}{d_{poudre}} \right] \quad (1)$$

Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau III.1, ci-dessous. Les valeurs de déformations positives suggèrent une contrainte en tension suivant l'axe c (et/ou une contrainte en compression dans le plan de base) sur les films non recuits. Elles sont plus

Chapitre III : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO

faibles pour le film de ZnO « HC » avec 0,40 contre 1,37 pour celles du ZnO « BC ». Cette déformation s'inverse pour une température de recuit que l'on imagine légèrement en dessous de 973 K. Au-delà, la déformation devient négative traduisant des contraintes de compression ($\epsilon < 0$) suivant c qui stagnent avec la température de recuit aux alentours de -0,20. Un cas particulier se dégage pour le film de ZnO « HC » recuit à 1173 K, pour lequel la déformation en compression atteint -0,36. Ces mesures ne donnent pas d'information sur les évolutions des paramètres a et b du ZnO, mais il n'est pas exclu que, pour les plus fortes valeurs de T°_R , une contrainte en tension apparaisse le long de ces axes afin de conserver un volume de maille moyen constant.

	Type de ZnO	Non recuit	973 K	1173 K	1273 K
Paramètre de maille c (Å) (Poudre c = 5,205 Å)	BC	5,275 ± 0,001	5,200 ± 0,001	5,195 ± 0,001	5,197 ± 0,001
	HC	5,225 ± 0,001	5,197 ± 0,001	5,185 ± 0,001	5,197 ± 0,001
ϵ suivant [0002]	BC	1,37	-0,08	-0,17	-0,14
	HC	0,40	-0,14	-0,36	-0,25

Tableau III.1. Récapitulatif des valeurs du paramètre de maille c du ZnO et des déformations s'exerçant sur le ZnO suivant la direction [0002] pour les différents traitements thermiques.

Il est parfois mentionné dans la littérature que l'azote utilisé pour les traitements thermiques peut engendrer une potentielle incorporation de N₂ en substitution de l'O et se traduirait par une augmentation du paramètre de maille c. Cependant, nous n'avons pas observé cette augmentation (tableau III.1) ce qui exclut cette hypothèse dans notre cas. De plus, il a été montré que l'azote est exo diffusé lors de traitements thermiques à relativement faibles valeurs de températures, de 500 K à 873 K [149].

Les Figures III.2(b) et III.2(d) sont des diagrammes de diffraction des rayons X pour des valeurs d'angles 2 θ entre 20° et 24 - 28° pour les valeurs de T°_R les plus hautes. Cette plage angulaire révèle la présence de pics pour 2 θ = 21,66° ; 22,06° ; 25,53° ainsi que 33,98° pour les figures III.2(a) et III.2(c). Ces signaux sont compatibles avec les familles de plans (12-31), (30-30), (22-40) et (41-50) du silicate de zinc de formule chimique Zn₂SiO₄ (structure hexagonale de groupe d'espace R-3 et de paramètres de maille a = b = 13,95 Å et c = 9,32 Å). Ces 4 pics apparaissent pour le ZnO « BC ». Dans le cas du ZnO « HC », seules les familles de plans (30-30) et (41-50) sont visibles et cette dernière famille de plans apparaît de façon plus intense que pour le matériau « BC ». De façon générale, à fortes T°_R (T°_R = 1273 K et/ou 1373 K), le signal du ZnO décroît et disparaît au profit de celui du silicate de zinc. Étrangement, le volume de silicate de zinc formé est environ deux fois moins important pour le ZnO « HC » et la famille de plans (41-50) est privilégiée.

Chapitre III : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO

En résumé de cette étude par diffraction des rayons X, les traitements thermiques permettent l'amélioration de la qualité cristalline du ZnO, par l'augmentation de la taille des grains ainsi qu'une réduction du paramètre de maille c , vers la valeur du paramètre de référence du ZnO. Du Zn_2SiO_4 est formé pour les plus hautes valeurs de T°_R et à partir de 1173 K. Le signal du ZnO disparaît à 1373 K au profit de celui de la phase de Zn_2SiO_4 .

Nous allons maintenant analyser les différents modes de vibrations présents au sein de nos échantillons associés au ZnO dans le film et au Si et SiO_x au niveau de l'interface film/substrat, par des procédés optiques tels que les spectroscopies Raman et infrarouge par transformée de Fourier (FTIR). Ces approches vont permettre de qualifier les défauts intrinsèques du ZnO par la présence de phonons (spectroscopie Raman) mais aussi de suivre l'évolution de l'interface film/substrat avec T°_R par la présence de nouvelles phases tel que cela est sous-entendu par la diffraction des rayons X (spectroscopie FTIR).

III.3 Spectroscopies Raman et infrarouge par transformée de Fourier

La spectroscopie Raman met en évidence les modes de vibration dans le ZnO et les signatures de ces modes sont assez nettes. Des évolutions de ces modes permettent d'apprécier la qualité de la structure du ZnO. La spectroscopie FTIR, du fait de la limitation de 480 à 4000 cm^{-1} dans le domaine spectral par le système de détection, a plutôt été utilisée afin d'identifier les modes de vibrations Si-O en lien avec l'interface entre le film et le substrat de Si.

III.3.1 Spectroscopie Raman

Les analyses en spectroscopie Raman ont été réalisées en incidence normale sur les films de ZnO « BC » et « HC », non recuits et recuits de 873 K à 1373 K. Les résultats sont présentés sur les figures III.4(a-f). Pour chaque série, les trois graphiques correspondent à trois plages de nombres d'ondes (de 50 à 450 cm^{-1} pour (a) et (b), de 560 à 720 cm^{-1} pour (c) et (d), et de 760 à 920 cm^{-1} pour (e) et (f)). Seuls les spectres de la série du ZnO « BC » présentent des signaux probants provenant du film de ZnO. Le signal du Si à 522 cm^{-1} a volontairement été coupé, car il est très intense et n'apporte aucune information sur le film.

Chapitre III : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO

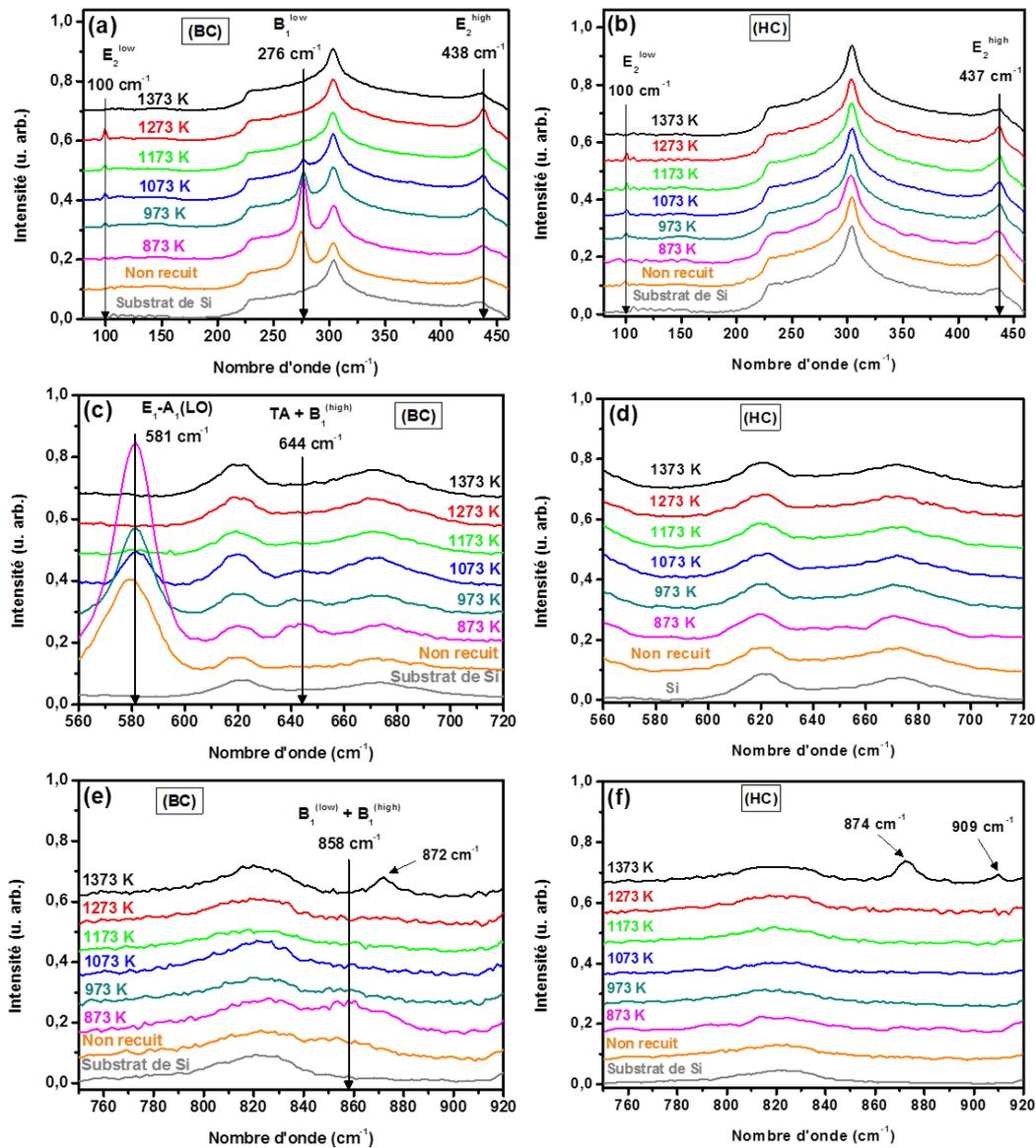


Figure III.4. Spectres Raman pour la série de films de ZnO « BC » et « HC », non recuits ou recuits à différentes T°_R allant de 873 K à 1373 K pour les plages de nombres d'ondes, 80 à 460 cm^{-1} (a, b), 560 à 720 cm^{-1} (c, d) et 750 à 920 cm^{-1} (e, f).

Les bandes à 100 cm^{-1} , 277 cm^{-1} , 438 cm^{-1} et 581 cm^{-1} sont liées aux modes de vibrations E_2^{low} , B_1^{low} , E_2^{high} et $A_1-E_1(\text{LO})$ du ZnO. La bande à 277 cm^{-1} qui représente le mode de vibration B_1^{low} est normalement inactif en Raman mais semble activé par l'existence d'un champ électrique provenant de la zone de déplétion située près des joints de grains du ZnO. Gluba *et al.* ont observé une vibration à 274 cm^{-1} , qu'ils identifient comme étant une vibration locale des atomes de Zn_i formant des clusters de 6 à 9 atomes. Ils expliquent que le décalage vers de plus petits nombres d'ondes a pour origine des contraintes en tension provenant de l'importante différence entre l'expansion thermique du Si et du ZnO. De plus, lors d'un dépôt avec un plasma d'oxygène, ce mode de vibration disparaît [150]. La bande

Chapitre III : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO

vers 858 cm^{-1} , visible principalement pour $T^{\circ}_R = 873\text{ K}$, pourrait être liée à une désexcitation multi-phonon, $B_1^{\text{low}}+B_1^{\text{high}}$ [151], ou à des adsorbats dus à l'exposition à l'air ambiant [143], [152].

La légère augmentation du pic associé au mode E_2^{high} révèle une relaxation des contraintes et une amélioration de la structure des grains avec les recuits. Il a été montré par ailleurs que ce mode de vibration est fortement corrélé à la structure wurtzite et à la morphologie de la nanostructure du ZnO [153]. Pour la plus forte température, ce pic s'effondre, synonyme de la destruction de la structure cristallisée du ZnO par la diffusion du Si au sein du film. Le pic très faible associé à E_2^{low} semble suivre la même tendance. Cette dernière bande est très intense à faible T°_R , elle peut contenir les modes de vibrations $A_1(\text{LO})$ généralement situés à 574 cm^{-1} et $E_1(\text{LO})$ vers 584 cm^{-1} . L'augmentation de la température de recuit cause la diminution de l'intensité du pic associé au mode de vibration $E_1-A_1(\text{LO})$ du ZnO témoignant d'une diminution de la quantité de défauts intrinsèques dans le film tels que les lacunes d'oxygène (V_O) et les atomes de zinc en position interstitielle (Zn_i) [141], [154].

La bande à 872 cm^{-1} , uniquement visible pour le film recuit à 1373 K , appartient à la vibration d'étirements symétriques, du groupe SiO_4 [155], attestant de la présence de silicate dans le film.

Pour le ZnO « HC », non recuit et recuit à basse température, l'évolution du pic E_2^{high} est la même que pour la série de films « BC », c'est-à-dire une légère augmentation de l'intensité avec la température de recuit puis un effondrement total pour $T^{\circ}_R = 1373\text{ K}$ avec notamment l'apparition de deux pics vers 872 cm^{-1} et 910 cm^{-1} résultant de la formation de silicate [155]. Aucun autre signal provenant du ZnO n'a été enregistré, ce qui laisse à penser que la quantité de défauts intrinsèques est moins importante pour cette série de films.

III.3.2 Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier

Des analyses par spectroscopie par transformée de Fourier en incidence de Brewster ont été menées sur les films de ZnO, pour les échantillons non recuits et recuits à différentes valeurs de T°_R . Comme par spectroscopie Raman, le pic d'absorption à 574 cm^{-1} associé à $A_1(\text{LO})$ du ZnO (non montré) a pu être identifié pour les films de ZnO « BC » mais avec une intensité moindre pour les films de ZnO « HC ». De la même manière, l'intensité de ce pic diminue avec la valeur de T°_R , traduisant une diminution du désordre lié aux V_O et aux Zn_i au sein du film.

Notre intérêt s'est plutôt porté sur les modes de vibrations associées au Si dans la gamme de nombres d'ondes allant de 800 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} pour les films de ZnO « BC » (figure III.5). Les spectres d'absorption IR de la série de film du ZnO « HC » n'indiquant pas de différences sensibles, ils ne sont donc pas présentés.

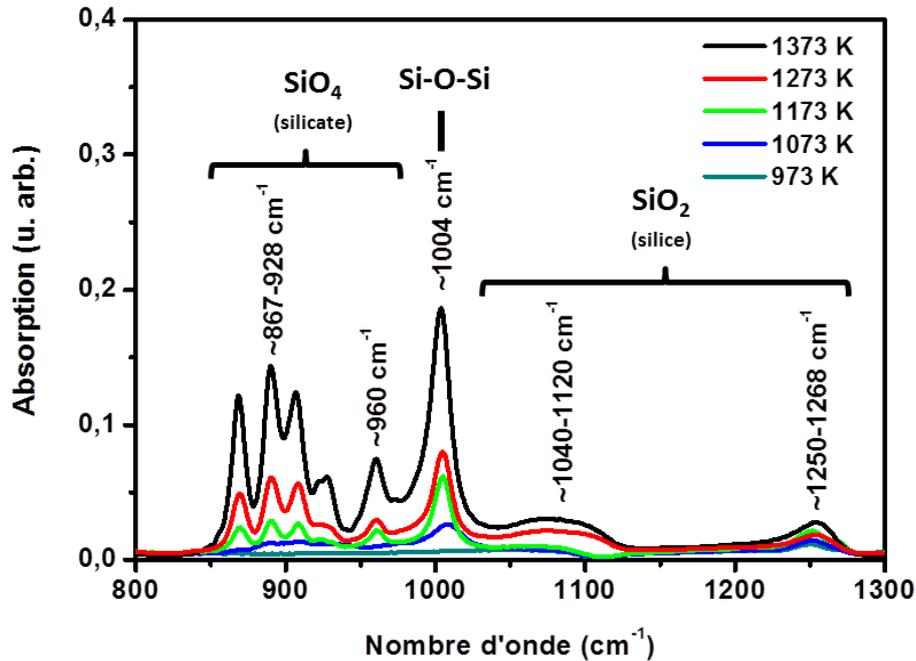


Figure III.5. Spectres de transformée de Fourier IR en incidence de Brewster pour les films de ZnO « BC » non recuits et recuits à différentes T°_R .

Pour les échantillons non recuit et recuits aux plus faibles températures (873 K et 973 K), les spectres sont relativement plats et aucun mode de vibration n'est significatif. En revanche, pour les valeurs de T°_R les plus élevées (1073 K et 1373 K), des pics bien visibles dans la plage spectrale de 860 à 930 cm^{-1} apparaissent. Toutes les bandes dans l'intervalle 800 - 1050 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations Zn-O [156] et les bandes comprises entre 870 et 977 cm^{-1} sont identifiées par des vibrations d'étirements asymétriques des groupes SiO_4 . Compte tenu des travaux rapportés par Babu *et al.*, les bandes dans la plage 870 - 970 cm^{-1} sont potentiellement attribuées aux vibrations Si-O-Zn ou aux vibrations Si-O provenant de $\text{Si}^{\text{IV}}\text{-O-Zn}^{\text{VI}}$ (les indices supérieurs désignent les numéros de coordination) [157]. Pour ce qui est des bandes centrées autour de 1080 et 1251 cm^{-1} , elles correspondent aux modes de vibration TO_3 et LO_3 de SiO_x , en lien étroit avec la silice native sur le substrat de Si pour $T^{\circ}_R < 1173$ K. Au-dessus de $T^{\circ}_R = 1073$ K, les bandes d'absorption de la silice augmentent, ce qui se traduit par une élévation probable du volume de silice. La formation de silice à une température de recuit élevée est due à une diffusion du silicium provenant du substrat vers le film. Ce résultat est confirmé par les données RBS, détectant du Si dans la partie basse du film. Enfin, le pic à environ 1007 cm^{-1} est associé à la bande d'absorption $\text{Si-O}_2\text{-Si}_2$ (1003 cm^{-1}) [158].

En résumé, à partir d'un recuit à 1073 K, une bande d'absorption associée au groupe SiO_4 apparaît. Cette bande est liée à la présence de silicate. Pour une valeur de T°_R minimale de 1173 K, des pics émergent de cette bande. Ces pics gagnent en intensité avec l'augmentation de T°_R . Du silicate amorphe est probablement présent pour $T^{\circ}_R = 1073$ K. À

Chapitre III : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO

partir de $T^{\circ}_R = 1173$ K, il cristallise. Le volume de silicate cristallisé augmente ensuite avec T°_R . Pour les plus fortes valeurs de T°_R , les bandes d'absorption en lien avec la silice croissent également suggérant une augmentation de cette phase pour les hautes valeurs de T°_R .

On peut alors conclure que l'ensemble de ces bandes d'absorption sont en lien avec le Si et l'O. Passé un certain seuil de température (973 K), le traitement thermique engendre un phénomène de diffusion du Si dans le ZnO qui a pour conséquence la formation de silicate de zinc dans la partie basse du film et de silice SiO_x entre le film et le substrat. Ces résultats nécessitent une confirmation que nous allons obtenir par des observations en microscopie électronique en transmission.

III.4 Observations en Microscopie électronique en transmission (MET) des films de ZnO

Les analyses en MET ci-dessous comportent deux parties. Une première partie cherche à obtenir une vision générale et complète des films de ZnO en section transverse ainsi qu'en vue plane pour un film de ZnO « HC » recuit à 973 K. Cette première approche permet de vérifier les données obtenues par les autres techniques et notamment par la diffraction des rayons X. Par ailleurs, la vue plane va donner l'opportunité de déterminer si les colonnes possèdent des relations d'orientations entre elles ou non. La deuxième partie, quant à elle, porte sur l'observation (en section transverse) plus focalisée sur l'évolution de l'interface film/substrat avec la valeur de T°_R pour la série des films de ZnO « HC ». Nous n'avons pas jugé nécessaire de faire un comparatif systématique entre les séries ZnO « BC » et « HC » pour ces deux parties tant la différence à cette échelle n'était pas flagrante.

III.4.1 Observations en MET du film de ZnO « HC » recuit à 973 K

L'aspect structural général du film de ZnO est étudié dans cette partie. Un film recuit à 973 K, d'une épaisseur de 70 nm, a été sélectionné pour réaliser cette étude, puisque d'après les données en DRX, c'est à partir de cette valeur de T°_R que le film de ZnO est à la fois correctement cristallisé sans pour autant comporter de nouvelles phases à base de Si.

III.4.1.A Observation en section transverse

L'image MET en champ clair de la figure III.6, montre que la croissance du ZnO est colonnaire avec une direction de croissance perpendiculaire au substrat. Nous observons en effet des contrastes variés sous la forme de colonnes sur toute l'épaisseur du film. Ces colonnes ont une largeur moyenne d'environ 25 nm.

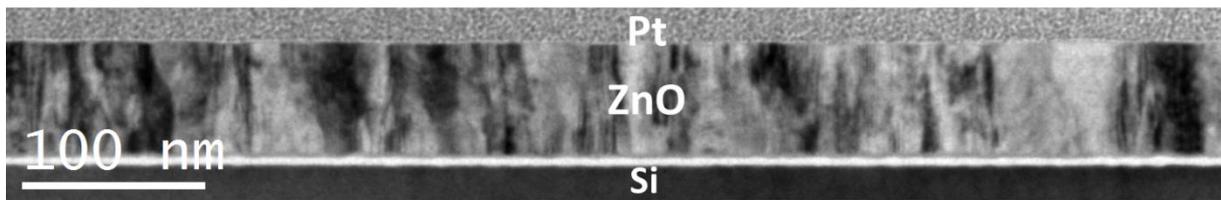


Figure III.6. Image MET en champ clair montrant le film de ZnO « HC » recuit à 973 K.

La figure III.7 est un cliché de diffraction qui résulte d'une région comprenant le film et une partie du substrat. L'orientation a été choisie de telle sorte que le faisceau d'électrons soit parallèle à la direction [011] du silicium. Le substrat étant de type (100), la direction [011] est nécessairement parallèle à l'interface film/substrat. Comme l'atteste ce cliché, la direction de croissance des colonnes coïncide avec la direction [0001] du ZnO qui, par conséquent, présente une forte texturation (0002) comme la diffraction des rayons X l'a montré.

Concernant les plans (0002), le parallélisme avec les plans (200) du substrat n'est pas parfait et une distribution angulaire des plans (0002) du ZnO de $\pm 5^\circ$ en moyenne est observée dans le cas d'un film de ZnO « HC », recuit à 973 K. Ce résultat est en accord avec certains travaux de la littérature [159], [160].

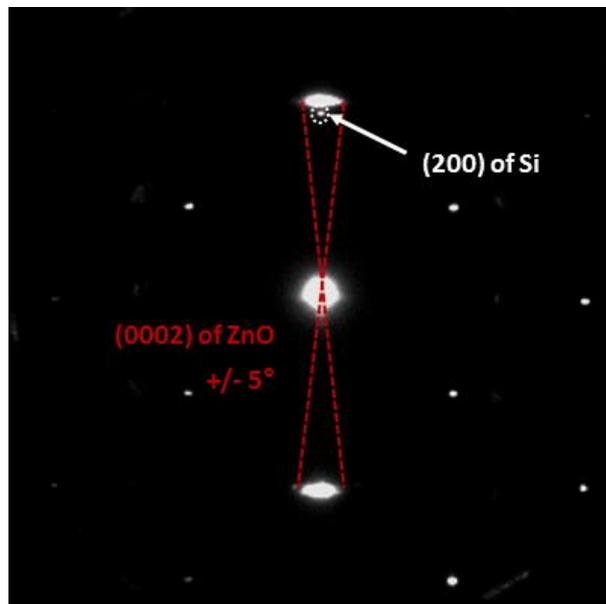


Figure III.7. Cliché de diffraction du film de ZnO « HC », recuit à 973 K, sur un substrat de Si (observation suivant l'axe de zone [011] du Si).

III.4.1.B Observations en vue plane

Afin de déceler une éventuelle relation d'orientation entre les colonnes de ZnO, une observation en vue plane suivant l'axe [0002] du ZnO a été entreprise. La figure III.8 est une image MET montrant un exemple d'image en champ clair suivant l'axe de zone [100] du substrat de silicium. Le coin inférieur droit, en clair correspond au trou de la lame mince. La région observée est donc une lame en biseau de très faible épaisseur (quelques dizaines de nanomètres) et où il n'y a pas la présence du substrat sous le film. L'ajustement du faisceau d'électrons suivant [100] a été réalisé au préalable sur une zone plus épaisse loin du trou où le substrat subsiste. Sur cette image, les contrastes de Bragg nous permettent de discerner les formes des colonnes du ZnO du film. Ces contrastes ne présentent pas de formes géométriques régulières en lien avec la symétrie du ZnO (hexagonale) et la largeur des colonnes varie de la dizaine à une quarantaine de nanomètres.

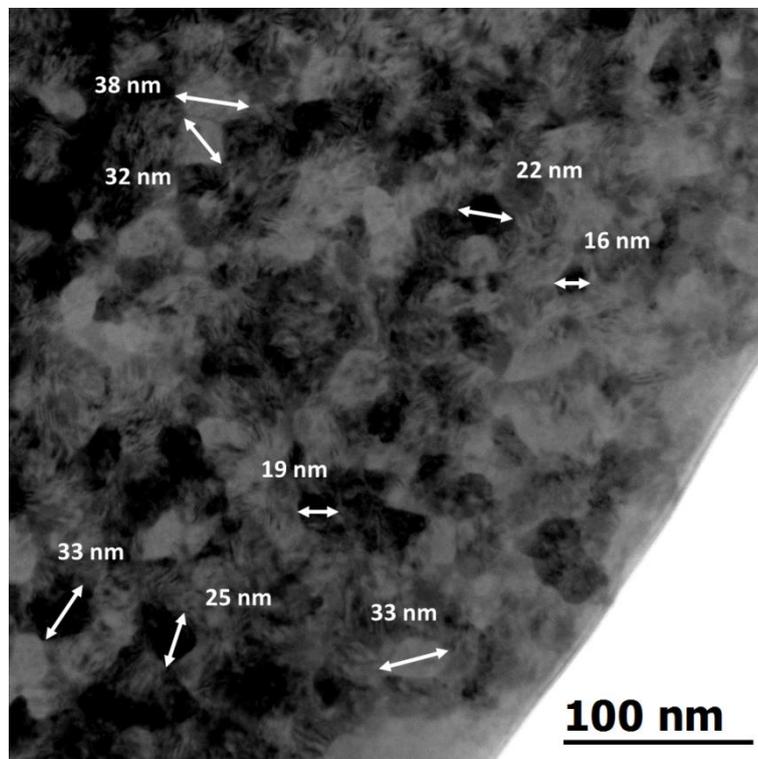


Figure III.8. Observation en MET du film de ZnO « HC », recuit à 973 K, suivant l'axe de zone [100] du substrat de silicium.

Pour analyser les orientations cristallographiques des colonnes suivant l'axe [0002] du ZnO, nous avons réalisé des observations MET en mode haute résolution. La figure III.9 est composée d'une image MEHR au centre montrant distinctement les sommets de plusieurs colonnes de ZnO, dont la plus visible est celle au centre de l'image. Les délimitations entre les colonnes sont mises en exergue par les joints de grains, dislocations, franges de moiré, ici pointées par des flèches noires.

Chapitre III : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO

Les angles entre les plans (10-10) ont été mesurés pour différents grains présents autour du grain central. Pour cela, nous avons sélectionné au sein de ces différents grains, des zones (en rouge) pour lesquelles nous avons extrait les transformées de Fourier (TF) associées.

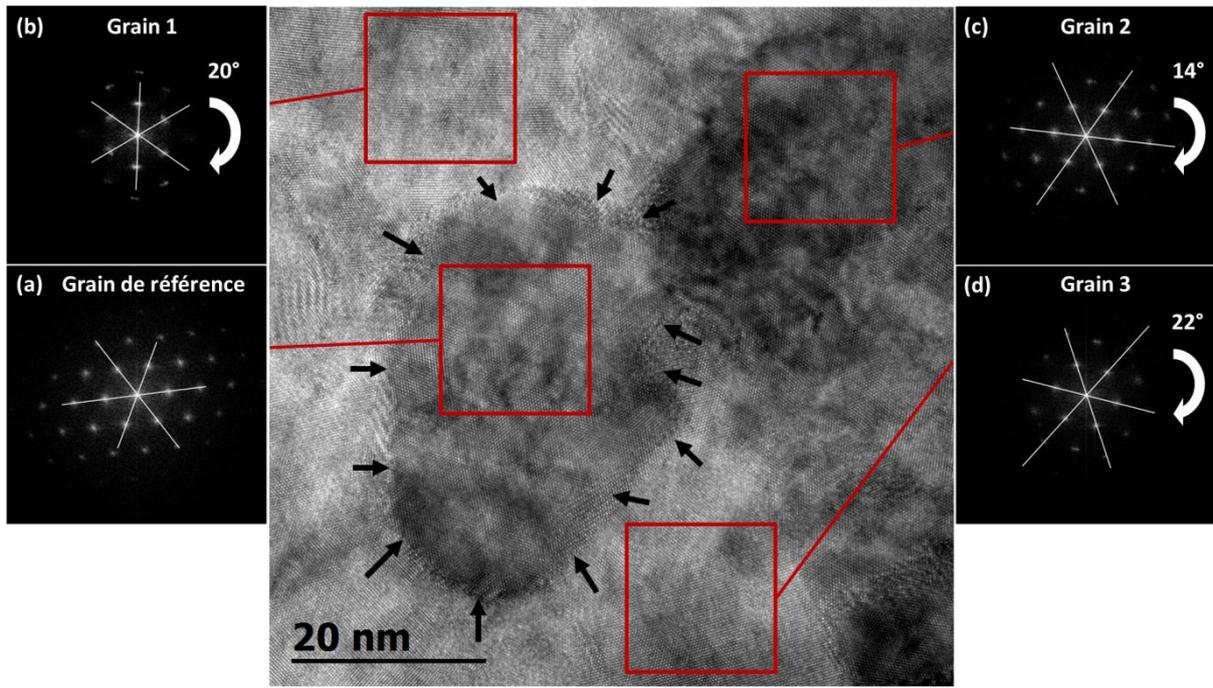


Figure III.9. Image MEHR du film de ZnO « HC » en vue plane, recuit à 973 K et les TF correspondantes aux zones encadrées en rouge (a-d).

Ces TF permettent de mettre en évidence les plans atomiques du ZnO présents sur la figure III.10(b). Les plans (10-10) sont représentés par les tâches blanches les plus proches de la tâche centrale (faisceau incident). L'angle le plus faible entre deux de ces plans est de 60° comme le montre clairement la figure III.10. On observe que les TF associées aux différents grains jouxtant le grain central de référence, sont tournées d'un angle de 20° (b), 14° (c) et 22° (d) par rapport à la TF de référence. Ces valeurs d'angles de rotation entre les colonnes semblent aléatoires et d'autres exemples ont montré des structures analogues sans logique dans les valeurs d'angles mesurées. Ceci semble indiquer qu'il n'y a pas de relations d'orientations particulières entre les colonnes de ZnO dans le plan (0001).

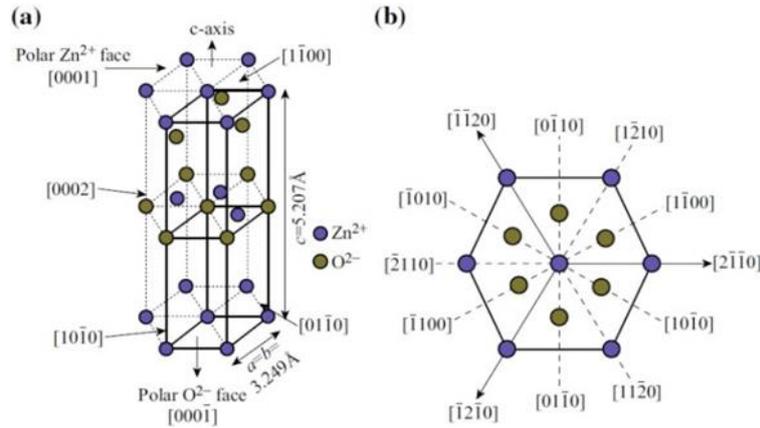


Figure III.10. (a) Schéma de la structure Wurtzite du ZnO et (b) les plans atomiques existant pour cette structure dans le cas d'une observation suivant la direction de l'axe [0001] [161].

Ce résultat est conforté par l'étude des franges de moiré observées sur les différentes images MEHR. La figure III.11 est un exemple d'agrandissement de ces franges à l'intersection entre deux colonnes.

Pour rappel, les franges de moiré résultent de la superposition de deux réseaux périodiques désorientés l'un par rapport à l'autre. Dans le cas ici présent, les deux réseaux sont les mêmes mais désorientés d'un certain angle, nous sommes en présence de moiré de rotation, dont l'espacement des franges s'écrit :

$$d_{rm} = \frac{d}{2 \sin \frac{\beta}{2}} \quad (2)$$

avec d, la distance interréticulaire entre les plans considérés et β , l'angle de rotation entre deux colonnes de ZnO suivant l'axe [0001] [162].

Les franges de moiré observées dans notre cas sont liées à la rotation de 17° des plans (10-10) du ZnO de distance interréticulaire 2,81 Å, provenant de deux colonnes (« colonne 1 » et « colonne 2 ») situées l'une à côté de l'autre.

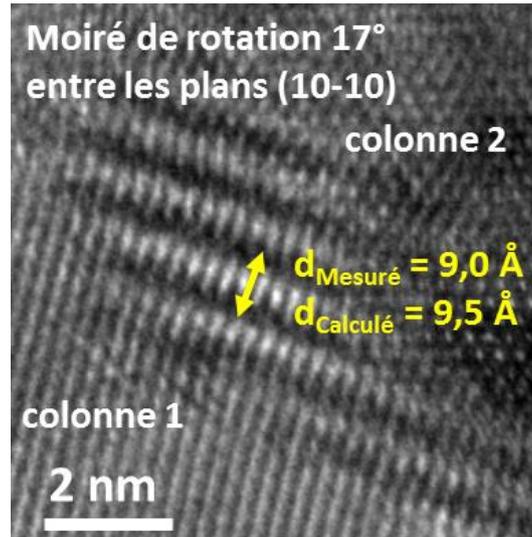


Figure III.11. Image MEHR de franges de moiré entre deux colonnes de ZnO tournées de 17°, l'une par rapport à l'autre.

La figure III.12 corrobore cette constatation de colonnes tournées aléatoirement les unes par rapport aux autres. Elle illustre la TF de l'ensemble de l'image MET de la figure III.9. Cette TF résulte d'un nombre conséquent de colonnes de ZnO, et laisse apparaître non pas des tâches mais plutôt des cercles correspondant aux plans de type (10-10) du ZnO. Ce procédé a été réalisé sur de nombreuses zones du film révélant le même résultat.

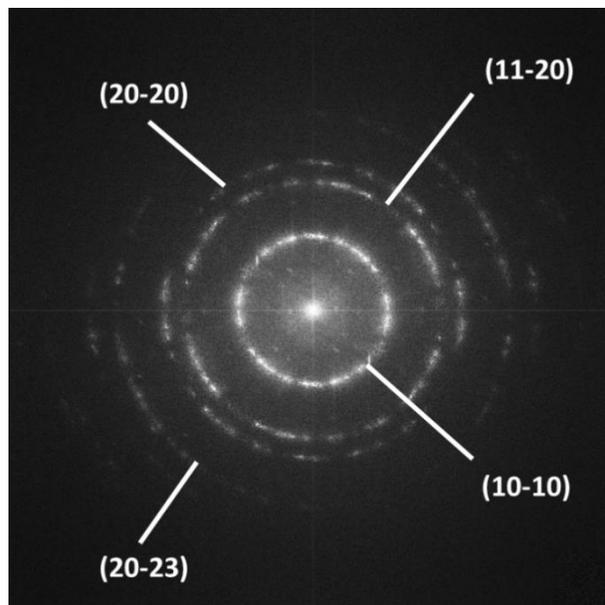


Figure III.12. TF de l'ensemble de l'image HREM de la figure III.9.

La formule de Scherrer appliquée sur le diagramme de DRX de cet échantillon pour la famille de plans (0002) du ZnO nous donne une taille moyenne de grains, suivant l'axe c,

Chapitre III : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO

d'environ 20 nm. Sachant que le film mesure 60 nm d'épaisseur, on peut imaginer qu'il y a trois colonnes empilées les unes sur les autres en moyenne pour couvrir l'épaisseur du film. Même si visuellement, les colonnes partent du bas jusqu'en haut du film (figure III.6), on peut supposer que des fautes d'empilement au sein des colonnes conduisent à la formation d'une colonne sur une autre. Peu de franges de moiré ont été observées en vue plane aux centres des colonnes. Cela signifie que la rotation au sein d'une même colonne de la structure autour de l'axe [0001] n'est pas un phénomène courant.

Le cliché de diffraction de la figure III.7 nous confirme bien, moyennant une distribution angulaire de $\pm 5^\circ$, l'alignement de l'axe [100] du Si avec l'axe [0002] du ZnO (texturation (0002)) et cela malgré la présence d'une couche native de silice à l'interface film/substrat de quelques nanomètres d'épaisseur. Le film de ZnO tend à minimiser son énergie totale composée de l'énergie de surface du film, de l'énergie de l'interface film/substrat ainsi que de l'énergie des contraintes dans le film [160]. Mais dans le cas d'un substrat amorphe de silice ou de quartz ou même sur un substrat de Si avec une couche de 5 nm de silice native, il a été observé que le ZnO de coordination tétragonale et composé d'orbitales d'hybridation sp^3 , croît suivant les plans denses (0002) de la structure wurtzite pour lesquels l'énergie libre de surface est la plus faible [163], négligeant l'impact du substrat (Si ou amorphe) sur le film [159].

La distribution angulaire de quelques degrés de l'axe [0001] du ZnO par rapport à la direction [100] du Si résulte très probablement des contraintes entre les différentes colonnes lors de la croissance. En effet, nous pouvons imaginer que les multiples germes de croissance de ZnO sur la surface de la silice ont donné lieu à l'apparition de multiples colonnes dont les croissances respectives ont généré des contraintes entre elles entraînant des degrés de désorientations relatives des axes [0002].

Hayamizu *et al.* ont montré que pour une faible épaisseur de ZnO de moins de 50 nm déposé sur un substrat de quartz, l'orientation de l'axe c présente de fortes fluctuations et qu'avec l'augmentation de l'épaisseur du film cette fluctuation se réduit. La base du film de ZnO sur le substrat de quartz est d'abord amorphe sur environ 5 nm puis vient une couche polycristalline de 5 à 10 nm et enfin une couche de ZnO orientée. La première étape de dépôt joue donc un rôle important sur l'orientation du film de ZnO tout entier quand il est déposé sur un substrat amorphe [164].

De plus, en accord avec nos résultats, d'autres auteurs ont constaté que la figure de diffraction n'est pas modifiée lorsque l'on change l'angle d'incidence du faisceau d'électrons dans le plan du film en section transverse. Il a également été mentionné le cas d'une observation en vue plane pour lequel le cliché de diffraction se décompose en anneaux avec une absence des plans atomiques (0002) concluant à une orientation aléatoire de l'axe a dans le plan du substrat pour la structure hexagonale du ZnO [159], [160], [164].

Chapitre III : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO

III.4.2 Observations en section transverse des films de ZnO avec la température de recuit

Pour explorer la microstructure locale, les films de ZnO « BC » ont été analysés en section transverse c'est-à-dire avec une incidence du faisceau d'électrons parallèle au plan du film. Des images en champ clair, en section transverse, ont été prises pour les échantillons non recuits (Figure III.13(a)) et recuits à 973 K (Figure III.13(b)), à 1173K (Figure III.13(c)), et à 1273 K (figure III.13(d)), l'épaisseur de ces films étant de 200 - 210 nm.

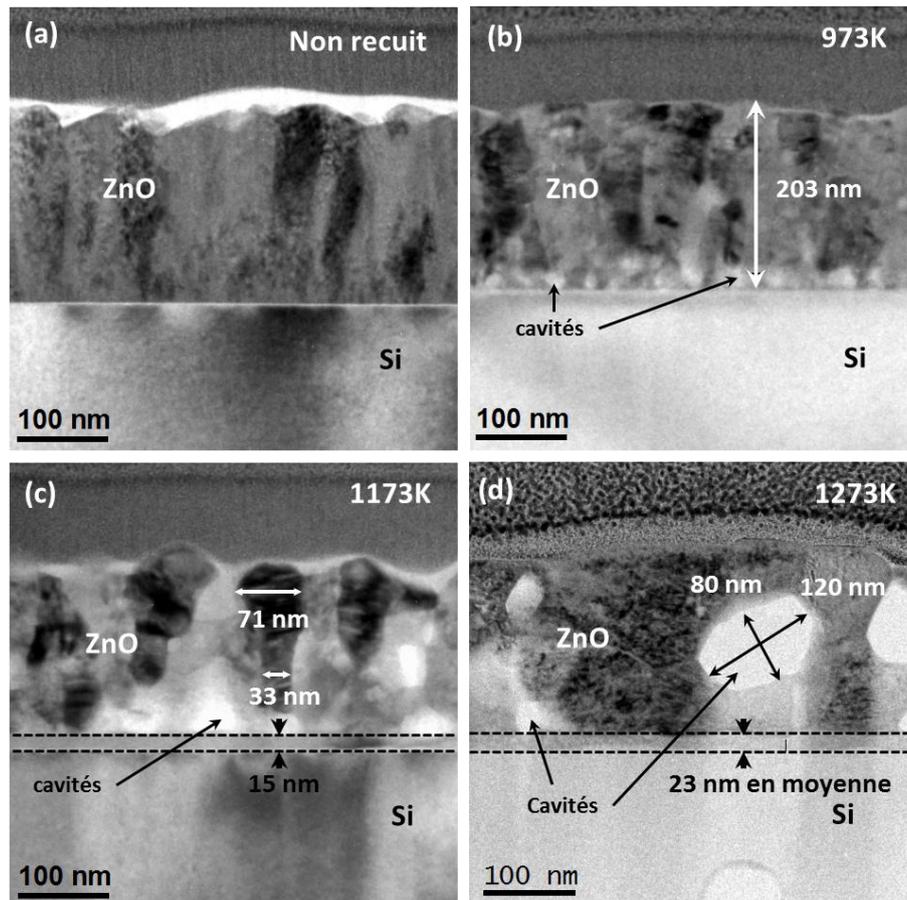


Figure III.13. Images MET en champ clair des films de ZnO « BC » (a) non recuit et recuits à (b) 973 K, (c) 1173 K et (d) 1273 K.

Le film non recuit montre une cristallisation colonnaire du ZnO, visible sous forme de contrastes sombres verticaux, avec une largeur moyenne des colonnes d'environ 60 nm. Le film recuit à 973 K présente des colonnes de ZnO avec un contraste plus uniforme et dont la largeur moyenne est d'environ 68 nm (cette valeur a été mesurée et moyennée sur 10 mesures de largeurs de colonnes). Notons que cette valeur est supérieure à celle donnée pour la figure III.6 mais elle correspond à un film beaucoup plus épais. Des régions plus claires sont visibles près de l'interface film/substrat. Ces dernières sont très probablement

Chapitre III : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO

des cavités formées à la suite du traitement thermique. Le film recuit à 1173 K montre aussi des colonnes de ZnO mais seulement dans la partie supérieure du film avec un contraste plus net que pour les précédents recuits. La largeur moyenne de ces colonnes varie de 71 nm pour le haut de la colonne à 33 nm pour sa base. Par comparaison avec l'échantillon recuit à 973 K, la proportion des cavités à la base du film est plus importante. En outre, une fine couche d'environ 15 nm est visible à l'interface ZnO/Si. Une image en contraste sombre (contraste de Bragg) de cette fine couche est visible sur la figure III.13(c) et indique qu'elle est composée de matière cristallisée. Le film recuit à 1273 K suit la même tendance, avec un élargissement de la taille des grains mais aussi des cavités. La couche à l'interface ZnO/Si mesure entre 15 et 30 nm en épaisseur soit 23 nm en moyenne. Le film de ZnO recuit à 1373 K, qui n'est pas montré, est composé d'une unique couche de Zn_2SiO_4 cristallisée possédant également un peu de silice, comme observé par FTIR. Cette couche a une épaisseur comprise entre 50 et 100 nm. Au vu de l'épaisseur de 200 nm initiale pour le film de ZnO non recuit, on peut supposer qu'une grande quantité de Zn et d'O s'est évaporée lors de ce traitement extrême.

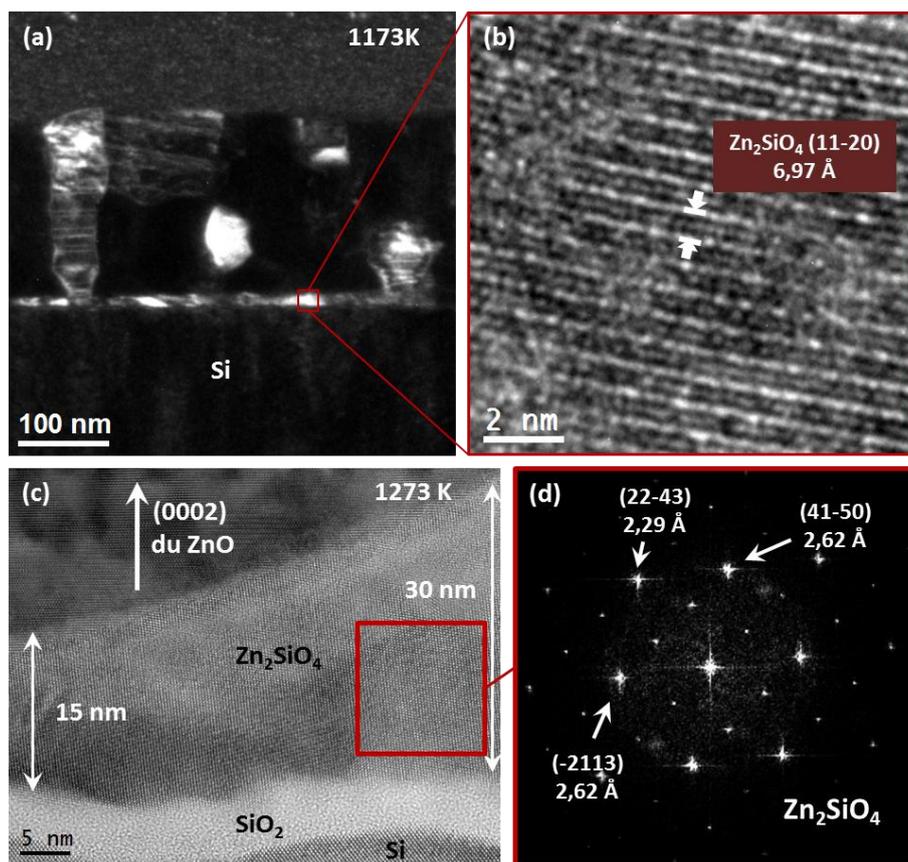


Figure III.14. (a) Image MET en champ sombre du film de ZnO recuit à 1173K montrant les contrastes de Bragg à l'interface ZnO/Si. (b) Image MEHR d'une région de la couche encadrée en rouge sur la Figure III.14(a). (c) Image MET de l'interface film/substrat après un recuit à 1273 K et (d) Transformée de Fourier de la région encadrée de la figure III.14(c).

Chapitre III : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO

Afin de confirmer la formation de la phase de Zn_2SiO_4 dès 1173 K, nous avons réalisé quelques observations en MET en champ noir et en mode haute résolution (MEHR) en nous focalisant sur la base du film. La figure III.14(a) montre une image en champ sombre du film de ZnO non dopé et recuit à 1173 K.

Les contrastes clairs à la base du film confirment indubitablement la nature cristalline de cette sous couche. À partir d'une image haute résolution d'une région de cette couche (figure III.14(b)), on détermine la distance inter réticulaire qui est de 6,97 Å et qui est compatible avec la distance entre les plans (11-20) du Zn_2SiO_4 . Ces derniers forment un angle de $4^\circ \pm 1^\circ$ avec les plans (100) du substrat de Si. La formation de silicate à l'interface ZnO/Si a déjà été reportée dans la littérature pour une température de 1173 K [165]. La figure III.14(c) montre l'état de l'interface ZnO/Si pour un recuit à 1273 K. La sous couche possède une épaisseur minimale de 15 nm et peut atteindre 30 nm à certains endroits. Elle contient du Zn, de l'O et du Si avec la stœchiométrie moyenne suivante $Zn_2Si_{1,4}O_{4,3}$ et sous une forme cristallisée. Il semblerait donc qu'il s'agisse de Zn_2SiO_4 avec une présence de silice, SiO_x . La TF (figure III.14(d)) de la zone encadrée en rouge (figure III.14(c)), fait apparaître des distances inter réticulaires de 2,62 Å, 2,29 Å et 2,85 Å compatibles avec les familles de plans (41-50), (40-42) et (11-23) du Zn_2SiO_4 .

Ces résultats confirment ceux obtenus en DRX, c'est-à-dire la présence de silicate de zinc (Zn_2SiO_4). Les mesures réalisées en FTIR tendent également à montrer la formation de silicate à partir d'un recuit à 1173 K et attestent d'un volume de silice plus important à partir de 1273 K, coexistant avec la phase silicate mais aussi présent probablement dans l'ensemble du film de ZnO comme le suggère la teneur en Si à hauteur de 1,4 %at. (présence aux joints de grains ou proche des cavités).

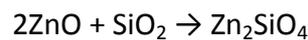
L'apport d'énergie via le traitement thermique est à l'origine de la réorganisation de la structure du ZnO conduisant à une relaxation des contraintes au sein du film qui peut se traduire par la diffusion de défauts tels que des lacunes d'oxygène. Ces dernières sont très probablement à l'origine de la formation des cavités que nous observons à partir de $T^\circ_R = 973$ K et dont la taille a tendance à augmenter avec T°_R . Pour $T^\circ_R = 1273$ K, ces cavités peuvent atteindre des dimensions de l'ordre de la centaine de nanomètres.

D'après les données de RBS, l'épaisseur du film non recuit est proche de 210 nm, comme observé en MET sur la figure III.13(a). Pour ce qui est du film recuit à 1173 K, la valeur de l'épaisseur par RBS est estimée à 160 nm. Compte tenu des températures relativement élevées, l'évaporation du Zn et de l'O est en effet susceptible de réduire l'épaisseur du film de ZnO. Notons toutefois que des variations importantes des valeurs d'épaisseurs des films peuvent être en lien avec la position sur le wafer : le film est plus mince sur le bord du wafer qu'en son centre. Par ailleurs, lorsque l'on mesure l'épaisseur du film en soustrayant la couche de 15 nm de silicate pour le recuit à 1173 K ainsi que la couche composée de cavités de 30 nm de hauteur en moyenne, l'épaisseur totale du film de ZnO recuit à 1173 K, avoisine les 150 nm. Ces raisonnements peuvent expliquer les disparités entre les mesures d'épaisseurs du film de ZnO mesurées sur les images MET et celles

Chapitre III : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO

déduites des spectres RBS rapportées précédemment. Une autre source de modification de l'épaisseur du film est la formation de silicate de zinc. Le volume de la maille élémentaire du ZnO est de $V_{\text{ZnO}} = 45,58 \text{ \AA}$ contre $V_{\text{Zn}_2\text{SiO}_4} = 1569,41 \text{ \AA}$ pour le Zn_2SiO_4 qui est 34 fois plus volumineux. Par conséquent, une maille élémentaire de silicate de zinc (contenant 2 atomes de Zn, 4 d'O et 1 de Si) occupe la place de 34 mailles de ZnO contenant chacune 1 atome de Zn et 1 atome d'O. Le silicate de zinc est donc très volumineux et nécessite peu de Zn et d'O par rapport au ZnO pour un même volume.

Le Zn_2SiO_4 à la base du film est formé à partir de la réaction suivante :



La réaction chimique est de plus en plus favorable si l'enthalpie libre du système réactionnel diminue. Lorsque cette fonction atteint un minimum, le système est à l'équilibre. Pour la réaction ci-dessus, nous avons $\Delta G = -31 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La réaction doit donc avoir lieu de façon spontanée vers le Zn_2SiO_4 . Mais il existe une barrière d'énergie entre la phase de ZnO et celle de Zn_2SiO_4 qui stabilise les nano particules de ZnO au sein de SiO_2 dans un état métastable. Cet état est considéré comme stable à température ambiante [166]. Le propos est illustré à la figure III.15.

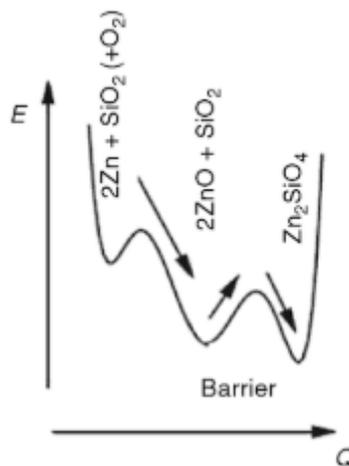


Figure III.15. Schéma des réactions induites dans SiO_2 implanté par du Zn avec un ajout d' O_2 lors du traitement thermique. Bien que le Zn_2SiO_4 soit la phase la plus stable, ZnO existe en tant que phase métastable séparée des autres phases par des barrières de potentiel relativement élevées [166].

Dans notre cas de figure, il faut une diffusion du Si à la base du film de ZnO pour former des nanoparticules de ZnO dans de la SiO_x , c'est-à-dire pour $T^\circ_{\text{R}} > 973 \text{ K}$. À $T^\circ_{\text{R}} = 1073 \text{ K}$, les données FTIR montrent la présence de Zn_2SiO_4 amorphe, pouvant prendre la forme de nanoparticules de ZnO englobées dans SiO_x et pour $T^\circ_{\text{R}} = 1173 \text{ K}$, la barrière de potentiel est franchie menant à une phase cristallisée de Zn_2SiO_4 , détectée en FTIR et observée par MET.

Chapitre III : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO

En conclusion, l'ensemble de ces analyses structurales ont montré que le ZnO croît de manière colonnaire et suivant l'axe préférentiel c , perpendiculaire au substrat de Si. Les traitements thermiques à basse température, permettent d'augmenter le volume cristallisé avec la taille des grains de ZnO tout en améliorant la qualité cristalline. Les recuits ont tendance à faire croître le paramètre c pour atteindre la valeur référence pour les fortes valeurs de température. À partir de $T^{\circ}_R = 1073$ K, la diffusion du Si à la base du film est observée, conduisant à un accroissement de la présence de la silice (SiO_x) au-dessus du substrat avec des nanograins de ZnO. Enfin, la cristallisation de la phase de Zn_2SiO_4 apparaît à partir de $T^{\circ}_R = 1173$ K et une évaporation du Zn s'intensifie avec les températures extrêmes de recuit.

IV. Analyses optiques de la structure des films de ZnO « BC » et « HC » pour différentes T°_R

Nous allons dans ce qui suit nous attarder sur l'évolution des propriétés d'émissions lumineuses des films de ZnO sous excitation optique en fonction de la température de recuit. Il nous semble important de connaître les émissions de la matrice de ZnO (« BC » et « HC ») et des différentes phases formées au cours des traitements thermiques afin de les comparer avec les études en PL dans les chapitres suivants, des films de ZnO dopé avec différentes terres rares. Même si le ZnO est un matériau qui a été l'objet de nombreuses études ces dernières décennies, la technique d'élaboration (pulvérisation magnétron radiofréquence) avec les multiples paramètres associés, ainsi que les traitements thermiques appliqués sur nos films, modifient sensiblement l'ensemble des propriétés du ZnO. Il est donc indispensable d'analyser/comprendre ces propriétés optiques du ZnO non dopé pour notre système d'élaboration pour ensuite mieux comprendre l'impact réel des terres rares sur les émissions des films de ZnO dopé.

IV.1 Détermination de la bande interdite « gap » et de l'exciton pour le ZnO « BC » et « HC »

Le gap du ZnO est bien connu dans la littérature. Sa valeur est généralement comprise entre 3,30 et 3,45 eV [167]–[169]. Afin de déterminer l'écart énergétique du gap du ZnO, une mesure de PL - PLE a été réalisée (figure III.16). La figure III.16(a) présente un spectre de PL pour une excitation à 266 nm du film « BC » recuit à 1273 K. Le pic d'émission excitonique se situe à 3,24 eV, tandis que l'on observe, comme attendu, une émission des défauts centrée à 2,10 eV. La figure III.16(b) représente le spectre de PLE positionné à cette dernière longueur d'onde de 2,10 eV permettant de mesurer, de façon indirecte, un pic d'excitation lié au pic excitonique vers 3,36 eV. De telles mesures ont été faites aussi sur les films « HC » (non montrées), donnant aussi le même résultat à $3,36 \pm 0,10$ eV. Aucun signal du Zn_2SiO_4 n'a été détecté sur les films « BC » et « HC », recuits entre 873 K et 1373 K.

Chapitre III : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO

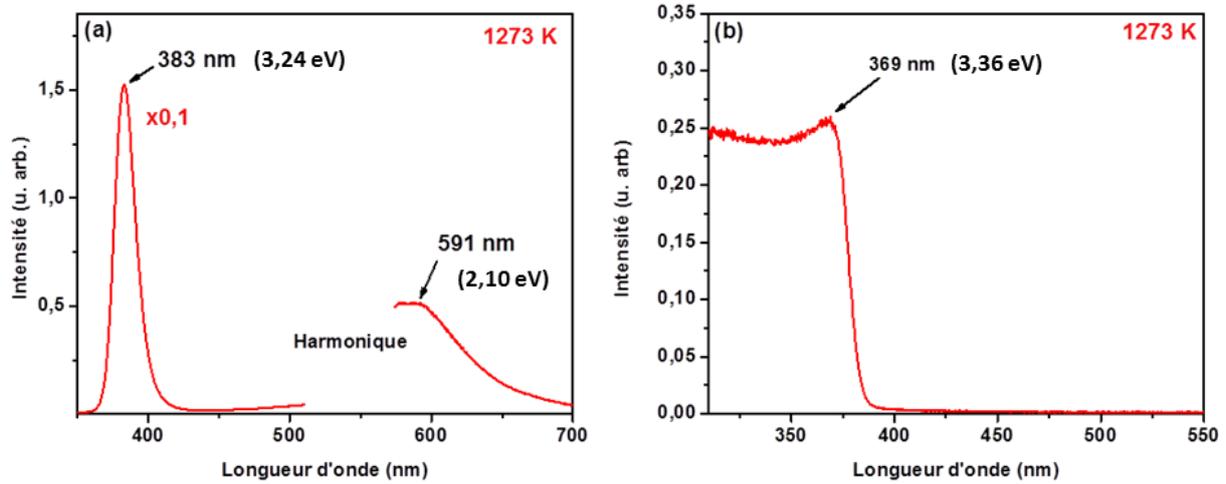


Figure III.16. (a) Spectre de PL pour une excitation à 266 nm et (b) spectre de PLE à 591 nm, du film de ZnO « BC » recuit à 1273 K sous une lampe blanche.

Nous avons voulu corrélérer cette mesure avec des mesures en ellipsométrie. En raison de la présence du pic excitonique dans le spectre d'absorption, le tracé de Tauc ne conduit pas à une détermination précise de l'énergie de la bande interdite. Avec le modèle de dispersion de Tanguy, il est possible d'obtenir directement la valeur du gap et de la liaison excitonique. Ces données sont répertoriées dans le tableau III.2, pour le ZnO « BC » et « HC », recuits à différentes températures.

ZnO BC	E _g (eV)	R (meV)	E _{excitonique} =E _g -R (eV)
1273 K	3,43 ± 0,04	56 ± 17	3,37 ± 0,04
1173 K	3,34 ± 0,02	11 ± 5	3,33 ± 0,02
1073 K	3,32 ± 0,02	12 ± 5	3,31 ± 0,02
973 K	3,33 ± 0,01	19 ± 3	3,31 ± 0,01
873 K	3,34 ± 0,01	23 ± 3	3,32 ± 0,01
Non recuit	3,40 ± 0,01	31 ± 3	3,37 ± 0,01

ZnO HC	E _g (eV)	R (meV)	E _{excitonique} =E _g -R (eV)
1273 K	3,390 ± 0,01	41 ± 5	3,35 ± 0,01
1173 K	3,36 ± 0,01	27 ± 7	3,33 ± 0,01
1073 K	3,395 ± 0,01	53 ± 8	3,34 ± 0,01
973 K	3,357 ± 0,01	31 ± 4	3,33 ± 0,01
873 K	3,410 ± 0,02	63 ± 9	3,35 ± 0,02
Non recuit	3,292 ± 0,01	7 ± 1	3,29 ± 0,01

Tableau III.2. Valeurs du gap, E_g ; de l'énergie de liaison excitonique, R ; et de l'énergie du pic excitonique, E_{excitonique}, pour les 2 types de ZnO et pour différentes températures de recuit. Ces données sont obtenues via le modèle de dispersion de Tanguy.

Chapitre III : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO

On trouve donc une valeur d'exciton de 3,36 eV en PLE et comprise entre 3,29 et 3,37 eV en utilisant le modèle de dispersion de Tanguy. Les données se recoupent et semblent donc cohérentes entre elles. Mais aucune tendance avec la valeur de T°_R n'est observable.

IV.2 Mesures de photoluminescence : pics excitoniques du ZnO

Des mesures de photoluminescence (PL) avec une excitation laser à 266 nm ont été réalisées sur les films de ZnO « BC » et « HC », non recuit et recuits (de 873 K à 1373 K). Les résultats pour la gamme spectrale allant de 360 à 450 nm, sont présentés en figures III.17(a) et III.17(b), respectivement pour « BC » et la « HC ».

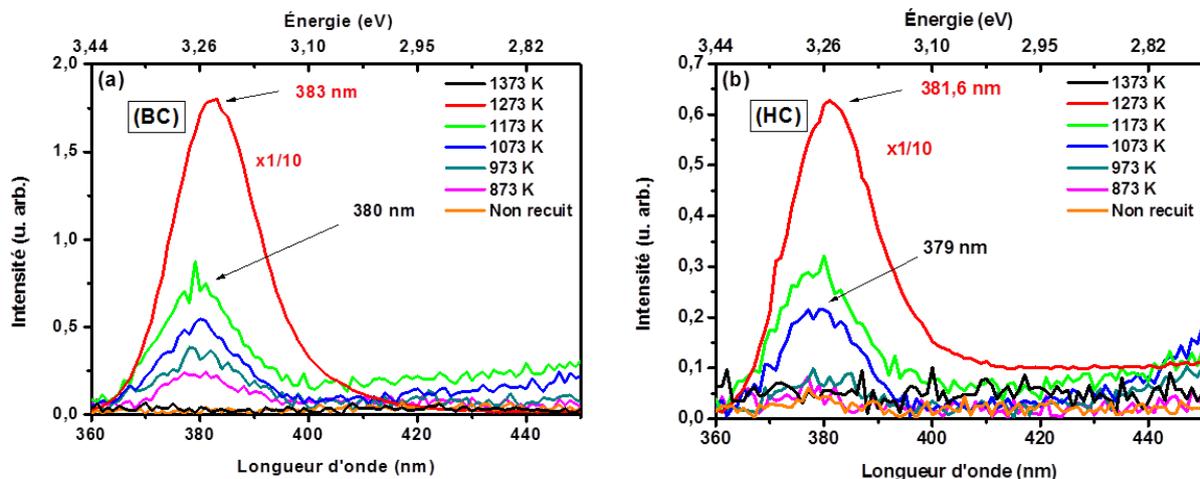


Figure III.17. Spectres de PL correspondant à l'émission du pic excitonique du ZnO pour les films de ZnO « BC » (a) et « HC » (b), non recuits et recuits pour différentes T°_R sous excitation à 266 nm.

De larges bandes centrées autour de 379 - 380 nm (3,27 - 3,26 eV) associées à l'émission excitonique de ZnO pour T°_R variant de 1073 K à 1273 K (ZnO « HC ») et de 873 K à 1173 K (ZnO « BC ») sont détectées. Une absence ou de très faibles signaux de PL apparaissent pour les films non recuits et recuits jusqu'à 973 K. Cette faible intensité de PL est due à une grande quantité de recombinaisons non-radiatives. Les deux séries de ZnO affichent ensuite une augmentation de l'intensité de l'émission excitonique avec T°_R pour une intensité maximale à $T^{\circ}_R = 1273$ K. Ceci résulte d'une amélioration de la qualité structurale des grains de ZnO suite au traitement thermique et donc d'une diminution des défauts non-radiatifs d'interface [170]. Pour un recuit à plus haute température de seulement 100 K (1373 K), l'intensité de PL s'effondre. Comme nous l'avons vu, le changement de phase observé avec la transformation du ZnO en une phase cristallisée de Zn_2SiO_4 permettent d'expliquer ce comportement.

Notons également que pour les deux séries à $T^{\circ}_R = 1273$ K, le pic excitonique du ZnO accuse un décalage vers le rouge, d'environ 2,6 nm pour ZnO « BC » et de 3 nm pour ZnO

Chapitre III : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO

« HC ». Ce décalage laisse penser à une contribution provenant d'un niveau d'énergie émetteur proche du pic excitonique associé à des défauts de Zn_i ou de V_{Zn} . Une étude plus poussée des défauts dans le ZnO est réalisée par la suite.

L'intensité de PL du ZnO « HC » est plus faible d'un facteur 2,7 par rapport à celle du ZnO « BC » pour la même valeur de T°_R . Contrairement à ce que l'on pourrait penser, les conditions de dépôt « HC » ne conduisent pas à une PL du pic excitonique plus élevée et il est nécessaire d'étudier l'émission PL des défauts pour pouvoir en dire davantage.

IV.3 Étude de la photoluminescence des défauts du ZnO

IV.3.1 Spectres de PL dans la gamme spectrale du visible

Comme nous l'avons entrevu au chapitre I, la matrice ZnO présente des émissions dans la gamme spectrale visible et proche IR qui sont associées aux défauts intrinsèques du ZnO et à de potentielles impuretés. Les figures III.18(a) et III.18(b) présentent les spectres de PL de ces défauts dans le domaine allant de 450 à 900 nm.

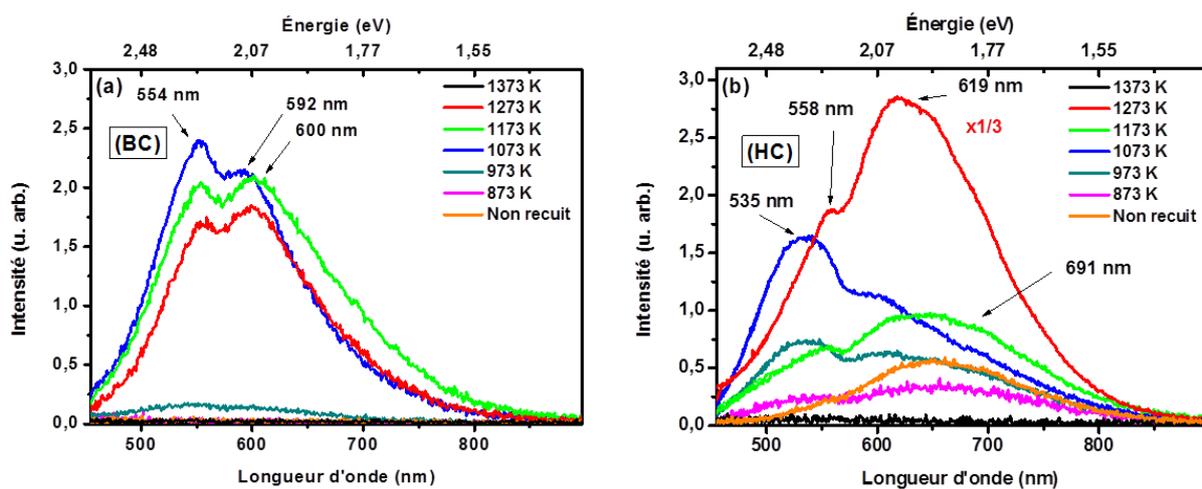


Figure III.18. Spectres de PL correspondant à l'émission dans la gamme spectrale du visible, pour les films de ZnO « BC » (a) et « HC » (b) non recuits et recuits pour différentes valeurs de T°_R sous excitation laser à 266 nm.

L'ensemble des échantillons de la série « HC » et seuls les échantillons recuits à des valeurs de T°_R élevées (1073 K et 1173 K et 1273 K) pour la série « BC » ont produit un signal significatif. Les films recuits à $T^{\circ}_R = 1373$ K ne présentent aucun signal PL pour ces gammes spectrales puisque le film de ZnO à cette température est entièrement transformé en Zn_2SiO_4 , comme discuté précédemment.

Nous avons vu que les spectres de PL de la série « BC » (figure III.17) ont une intensité du pic excitonique 2,7 fois plus intense pour le ZnO « HC ». Concernant l'intensité de la bande des défauts dans le visible, elle est également en faveur du ZnO « BC », mais de

Chapitre III : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO

manière beaucoup moins marquée. Il faut noter cependant que pour le recuit à 1273 K du ZnO « HC », l'intensité est environ 3 fois plus intense que celle du ZnO « BC », ce qui suggère à une population de défauts plus importante pour le ZnO « HC » pour cette T°_R .

IV.3.2 Modélisation des spectres de PL associés aux défauts du ZnO

Pour essayer d'éclaircir ce point, nous avons réalisé une analyse plus en profondeur des formes et des décompositions des spectres de PL des défauts. Deux bandes principales se distinguent au sein de la bande d'émission des défauts et suggèrent différents rapports des émissions correspondant à des défauts particuliers de ZnO suivant les T°_R . Nous avons modélisé ces bandes par un ensemble de courbes gaussiennes sur une abscisse en énergie (eV), partant de l'hypothèse que nous détectons un signal qui résulte d'un certain nombre d'émissions d'entités assimilables à des gaussiennes. Les spectres peuvent être modélisés par sept gaussiennes au maximum. Les sept gaussiennes sont à peu près réparties comme suit : 2 dans le domaine du "bleu" et 5 dans l'intervalle spectral allant du vert au rouge. Le nombre de 7 est déterminé par le fait qu'un nombre inférieur de gaussiennes donne une forme modélisée qui s'éloigne trop du spectre expérimental, tandis qu'un nombre supérieur n'est pas nécessaire pour obtenir cette courbe expérimentale avec un χ^2 raisonnable. Ce raisonnement s'applique aussi quand nous avons modélisé avec seulement 4 ou 6 gaussiennes.

La première modélisation a été réalisée sur la série « HC » qui présente des spectres de formes différentes au cours des recuits comme le montre la figure III.19 (hormis $T^{\circ}_R = 1373$ K), permettant une plus grande discrimination des pics. L'ensemble de ces spectres a été normalisé en intensité par rapport au spectre le plus intense, soit le film recuit à 1273 K. Il est important de noter que les paramètres de modélisation (position, amplitude, FWHM) n'ont pas été contraints sur ces spectres, sauf initialement pour faire converger le calcul. Les paramètres trouvés sont donc tous modélisés librement. Le nombre de gaussiennes ainsi obtenu est de 7 pour les films aux T°_R les plus élevés (1173 K et 1273 K), 6 pour $T^{\circ}_R = 873$ K, 973 K et 1073 K et 4 pour le film non recuit.

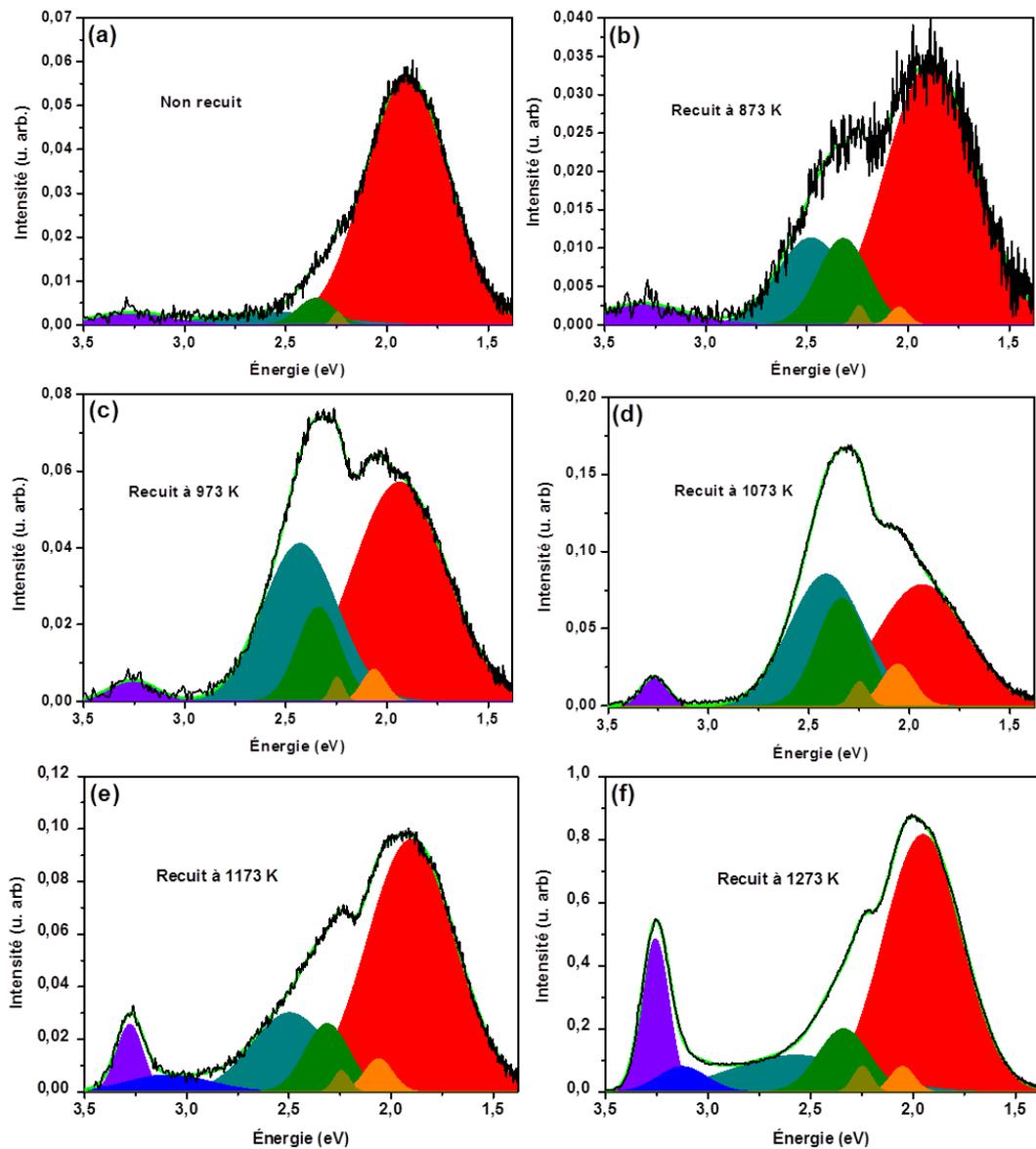


Figure III.19. Tracés des spectres pour les données de PL expérimentales (en noir) et simulées (en rouge) dans le visible pour les films de ZnO « HC » non recuit (a) et recuits de 873K à 1273K (b-f).

IV.3.3 Identification et attribution des pics modélisés des défauts

La position en énergie des différents pics modélisés dans la partie précédente est tracée en fonction de la T°_R sur la figure III.20.

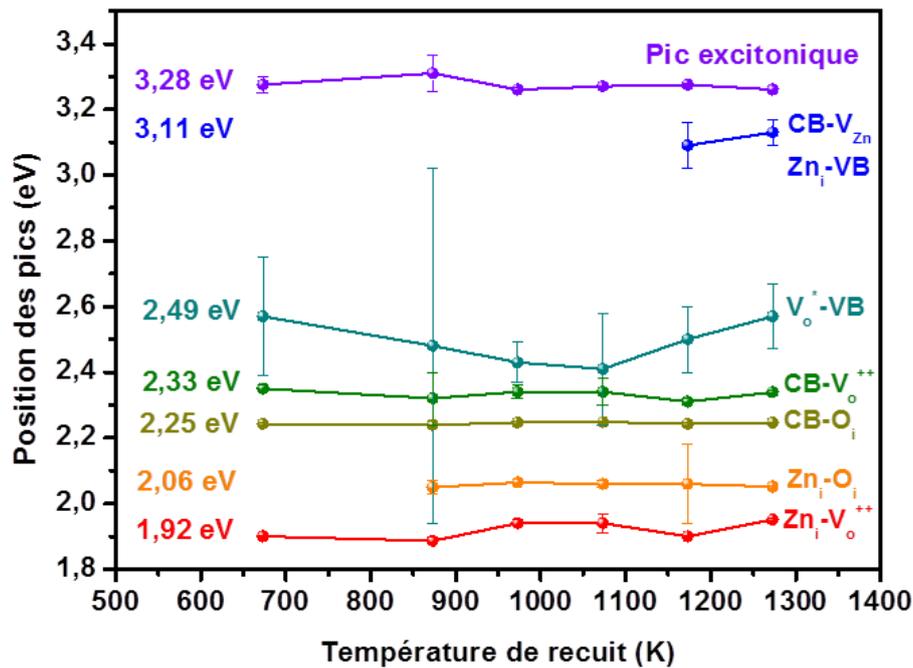


Figure III.20. Tracés de la position des pics modélisés associés au pic excitonique et à divers types de défauts du ZnO en fonction de T°_R .

Les positions trouvées sont relativement stables avec l'évolution de T°_R . Cette relative "stabilité" pourrait se traduire par l'existence de différents types de défauts au sein de la matrice de ZnO et qui constituerait différentes sources d'émission. Comme nous l'avons vu au chapitre I, ces défauts sont bien connus dans le ZnO. Cependant, leur position énergétique exacte et surtout leur identification est complexe et sujette à controverse dans la littérature. Un nombre important d'études se sont déjà penchées sur le sujet et donnent des résultats contradictoires. Ce constat peut sembler logique à la vue du nombre important de paramètres de dépôt et des techniques possibles pour l'élaboration d'un film de ZnO, ce qui engendre une grande variété de films de ZnO différents et donc potentiellement des variations significatives en termes de nature et de concentrations de défauts.

Nous avons vu au chapitre I, un diagramme énergétique rassemblant plusieurs transitions de la bande de conduction vers les niveaux de défauts, ou de niveaux de défauts vers d'autres niveaux de défauts ou la bande de valence. À la vue de ce diagramme et de nos résultats, nous avons identifié des solutions possibles de transitions dont nous exposons ici le raisonnement en classant dans un tableau leur position moyenne et les origines possibles de ces transitions.

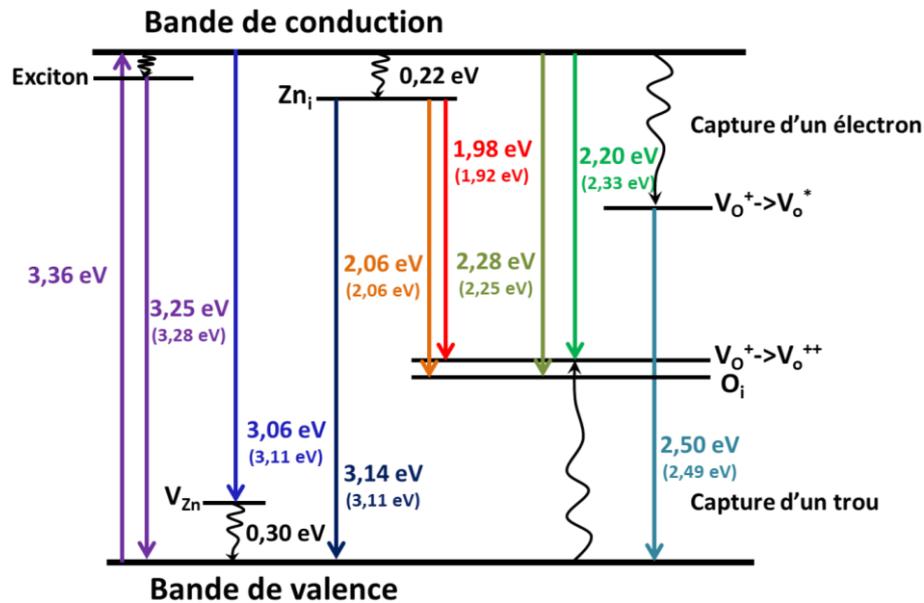


Figure III.21. Schéma des niveaux d'énergie possibles au sein de notre matrice de ZnO non dopée avec entre parenthèse les valeurs obtenues par modélisation.

- ⇒ **Pic à 3,10 eV :** Si on exclut la transition liée à l'émission du pic excitonique à 3,28 eV, la plus haute transition en énergie est située vers 3,11 eV. Certains auteurs l'attribuent à une transition entre la bande de conduction et un niveau accepteur de lacunes de Zn (V_{Zn}) situé à 0,30 eV au-dessus de la bande de valence et conduisant à une émission radiative à 3,06 eV [42], [171]. Il a également été signalé que le zinc interstitiel (Zn_i) est responsable d'un niveau d'énergie situé à 0,22 eV au-dessous de la bande de conduction du ZnO qui peut être associée à une transition avec la bande de valence donnant lieu à une émission à 3,14 eV [38]. L'identification ne serait pas tranchée à ce stade car soit nous avons **CB- V_{Zn}** soit **Zn_i -VB**.
- ⇒ **Pics à 2,25 - 2,50 eV :** Ye *et al.* font la distinction entre d'une part les V_{O^+} dans le ZnO massif qui par capture d'un électron de la « BC » se relaxe vers la BV pour émettre un photon de 2,50 eV (transition en **cyan**, figure III.21) et d'autre part la zone de déplétion dans les joints de grains qui conduit à la formation de niveaux profonds de V_{O^+} . Ces niveaux profonds par capture d'un trou peuvent mener à une émission radiative de 2,20 eV (transition en **vert**, figure III.21), d'un électron provenant de la bande de conduction [172]. Les bandes modélisées à 2,25 eV, 2,33 eV et 2,49 eV pourraient donc être liées aux V_{O^+} . La bande à 2,25 eV ou 2,33 eV pourrait aussi être associée à la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec le niveau d'énergie de l' O_i conduisant à une émission à 2,28 eV [42], [38], [173]. À la lumière de cette analyse, les 3 pics 2,25 eV, 2,33 eV et 2,49 eV sont respectivement associés à **CB- O_i** , **CB- $V_{O^{++}}$** et **V_{O^+} -VB**.

Chapitre III : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO

- ⇒ **Pic à 2,06 eV** : Le pic à 2,06 eV peut être attribué à la recombinaison d'un électron entre le niveau d'énergie du Zn_i et celui de l' O_i [174], [175]. Cette transition est donc dépendante de la population de Zn_i et d' O_i . D'après les travaux de modélisation de Fan *et al.* [44], pour un film de ZnO riche en Zn, les défauts V_O , Zn_i et pour une énergie de fermi élevée V_{Zn} , se forment avec la plus basse énergie de formation et donc dominant dans ce type de matériau. Ainsi, les O interstitiels (O_i) semblent donc très minoritaires dans le cas d'un excès de Zn et comme notre film recuit à $T^{\circ}_R < 1073$ K présente un excès de Zn, l'apparition de l' O_i est donc improbable [149]. En revanche, pour un film de ZnO riche en O recuit à des températures plus élevées, ce sont les O_i et les V_{Zn} qui seraient dominants. Ces constatations expliqueraient l'apparition du pic à 2,06 eV vers 873 K sur la figure III.20 dans la simulation, puisqu'il dépend de la population d' O_i et que ce dernier croît avec T°_R .
- ⇒ **Pic à 1,92 eV** : Le dernier pic situé vers 1,92 eV a déjà été observé pour $T^{\circ}_R < 873$ K. Cette émission serait associée à la présence de Zn_i qui induit un désordre du réseau suivant l'axe c du ZnO. Pour de plus fortes valeurs de T°_R , le désordre diminue avec l'intensité de PL du pic à 1,92 eV et la bande verte à 2,49 eV liée aux V_O^+ est plus intense [176].

L'analyse des deux derniers pics à 1,92 eV et 2,06 eV montre apparemment que lors du basculement du rapport $[O]/[Zn]$ suite aux recuits, il y aurait une augmentation ou tout du moins une apparition des lacunes de zinc (V_{Zn}) et des zinc interstitiels (Zn_i). Ceci expliquerait par conséquent l'apparition du pic à 3,1 eV attribué aux deux transitions **CB- V_{Zn}** et **Zn_i -VB** seulement à partir de hautes valeurs de T°_R , soit 1173 K et dépendantes de ces deux populations de défauts. La présence conjointe de ces deux défauts antinomiques est surprenante, mais possible si l'on considère une forte diffusion du zinc dans la matrice de ZnO lors des recuits avec la création de défauts de type V_{Zn} pour créer des Zn_i .

Comme nous l'avons dit, la figure III.21 répertorie de façon schématique et d'après la discussion ci-dessus, l'ensemble des transitions énergétiques pouvant potentiellement correspondre aux pics d'émission modélisés sur nos spectres de PL pour du ZnO « HC » pur. Un doute subsiste au sujet de l'identification entre deux pics. Sur le diagramme en énergie, la transition de **CB- V_O^{++}** émet à 2,20 eV, tandis que la transition CB- O_i émet à 2,28 eV. Lors des modélisations, deux positions apparaissent à 2,25 eV et 2,33 eV. Plutôt que de nous fier à ces positions très proches l'une de l'autre pour l'identification et sachant que les défauts de type V_O sont connus pour émettre des bandes larges, le pic d'émission le plus intense est attribué à la transition contenant une V_O qui semble être un défaut majoritaire au sein de nos films contrairement à l' O_i .

IV.3.4 Discussion et interprétation des défauts sur ZnO « HC »

Malgré une incertitude sur certaines transitions, cette identification permet donc d'associer un défaut (ou plusieurs) à une transition. Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution des intensités des pics en fonction de T_R , et aussi en fonction du rapport $[O]/[Zn]$ vu en début de chapitre, sur la figure III.1(b). L'évolution des intensités des différents pics d'émission des divers défauts en fonction de ce rapport a été tracée dans la figure III.22.

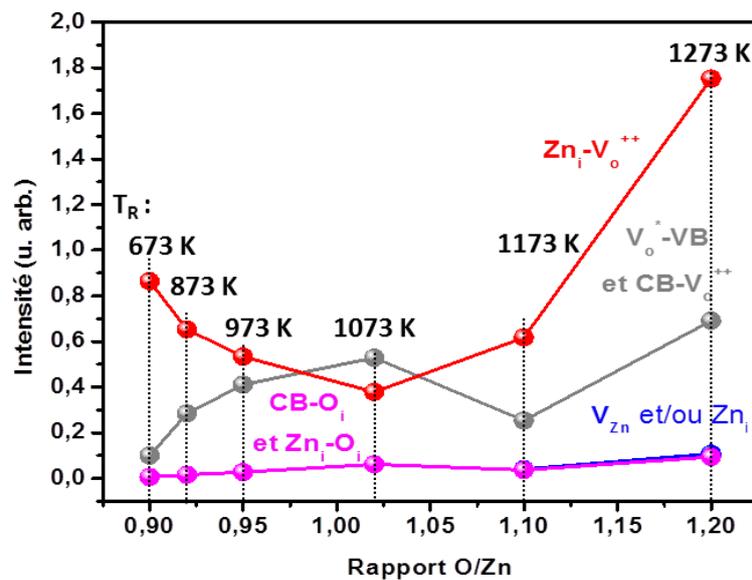


Figure III.22. Évolution des contributions des différents défauts normalisées à l'intensité intégrée totale du spectre associé, en fonction du rapport $[O]/[Zn]$.

Afin de s'affranchir de l'augmentation de la qualité cristalline avec T_R qui affecte la probabilité de transition non-radiative, les intensités de ces pics ont été normalisées par l'intensité intégrée totale du spectre associé. Un comportement similaire à celui décrit dans la littérature pour le pic à 1,92 eV est alors observé [176]. En effet, pour le film non recuit qui est fortement désordonné, les résultats en DRX donnent un paramètre c élevé et les données RBS nous indiquent un rapport $[O]/[Zn]$ de 0,9 confortant l'idée de défauts ponctuels de type Zn_i et V_o majoritaires au sein du film. D'après la modélisation des pics des défauts dans nos films de ZnO « HC », trois pics de défauts impactent sensiblement l'émission de PL. Deux de ces pics sont liés aux transitions V_o^*-VB et $CB-V_o^{++}$, et sont uniquement associés aux défauts de V_o , leurs contributions sont alors sommées pour donner la courbe grise de la figure III.22. Le troisième pic, lié à la transition $Zn_i-V_o^{++}$, tient notamment compte de l'évolution de la population de Zn_i , schématisée par la courbe rouge sur la figure III.22. En réalité, ce troisième pic semble dépendre aussi de la population de lacunes d'oxygène (V_o^{++}). Mais on constate conjointement, une augmentation de la population des V_o jusqu'à $T_R = 1073$ K (courbe grise), tandis que dans le même temps,

Chapitre III : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO

l'intensité de la transition $Zn_i-V_O^{++}$ diminue. Ce comportement montre que la transition $Zn_i-V_O^{++}$ semble être gouvernée principalement par la population de Zn_i comme dit juste précédemment.

En résumé, la courbe rouge correspond à la transition radiative dominée par la population de Zn_i tandis que la courbe grise est associée à la transition radiative dominée par la population de V_O .

Pour une valeur de $T_R^\circ \leq 1073$ K : Ainsi, sur la figure III.22, l'augmentation de la valeur de T_R° jusqu'à 1073 K, voit l'émission associée aux Zn_i diminuer (courbe rouge) au profit de l'émission des pics positionnés à 2,49 eV et 2,33 eV, liés aux V_O (courbe grise). Au regard des variations de ces deux courbes, nous pouvons émettre une hypothèse. Il semblerait que le Zn_i qui privilégie les sites octaédriques du ZnO comme positions stables [177] soit « expulsé » du ZnO après recuits pour s'associer soit i) avec un atome d'oxygène, soit ii) avec une lacune d'oxygène (V_O). Ainsi, dans ces deux cas, la population du Zn_i diminue, d'où l'observation de l'atténuation de l'intensité du pic 1,92 eV (courbe rouge). De plus, dans le cas i), la diminution des Zn_i contribue à la réorganisation structurale du film se traduisant par l'augmentation de la qualité cristalline et la taille des grains de ZnO observée au § II.2. Dans le cas ii), une augmentation de la formation de V_O et donc de sa population permet d'expliquer l'augmentation des deux pics associés à l'émission verte à 2,33 eV et 2,49 eV (courbe grise). Certains auteurs ont bien constaté une augmentation des lacunes d'oxygène sous recuit d'azote par rapport à un film non recuit [178]. Cette hypothèse sur la variation des deux courbes pourrait expliquer leurs comportements complémentaires jusqu'à $T_R^\circ = 1073$ K.

Pour une valeur de $T_R^\circ > 1073$ K : Le renversement du rapport $[O]/[Zn]$ pour de fortes valeurs de $T_R^\circ > 1073$ K, peut s'expliquer par une diffusion croissante et continue du Zn_i (pic 1,92 eV) se traduisant par une augmentation importante de l'intensité du pic à 1,92 eV (courbe rouge). On note aussi l'apparition du pic à 3,11 eV de ce qui pourrait être des V_{Zn} attestant, comme déjà mentionné, d'une évaporation du Zn. Ce phénomène se comprend comme une diffusion des Zn_i aux plus basses T_R° ($[O]/[Zn] < 1$) qui viennent se recombinaison avec les V_O . Mais pour les plus hautes valeurs de T_R° ($[O]/[Zn] > 1$), un effet inverse se produit, malgré l'excès d'oxygène dans le film, des défauts de Zn_i apparaissent, les défauts de Zn_i viennent alors se recombinaison avec les V_{Zn} créés à la suite de l'évaporation trop importante d'atomes de Zn. Il est probable que les lacunes de Zn apparaissent en premier car elles nécessitent une énergie de formation plus basse dans un matériau avec un excès d'oxygène et provoquent ensuite une diffusion du Zn qui possède une plus grande mobilité dans le ZnO [177], [179]. En d'autres termes, il n'y a plus assez d'atomes de zinc pour venir combler les V_{Zn} , ce qui expliquerait leur nombre croissant à partir de $T_R^\circ = 1173$ K. L'intensité

Chapitre III : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO

de PL dans le vert (courbe grise), semble en moyenne rester à peu près constantes voire légèrement augmenter, n'offrant plus réellement de création de lacunes d'oxygène (V_O).

Il est à souligner que plusieurs auteurs se sont penchés théoriquement sur des complexes composés de Zn_i et de V_O [180]–[182]. C'est notamment le cas de Kim *et al.* qui ont étudié pour un film de ZnO riche en Zn, le complexe Zn_i-V_O . Une interaction attractive existe entre le Zn_i et la V_O pour une distance inférieure à 4 Å. Ce complexe peut aussi se présenter sous la forme d'un anti-site de Zn (Zn_O). Les niveaux d'énergie du Zn_O se trouveraient à 2,19 et 1,94 eV sous la bande de conduction. Ce complexe nécessite une énergie de formation élevée, mais inférieure à la somme de l'énergie de formation des deux défauts, Zn_i et V_O . Même si ces transitions correspondent à nos pics d'émissions trouvés par ajustements mathématiques des courbes de PL, il est difficile de donner caution à ces modèles théoriques par manque de données expérimentales (EPR, XPS, ...). Les émissions de ces anti-sites peuvent être "noyées" dans nos pics d'émissions identifiés.

IV.3.5 Discussion et interprétation des défauts du ZnO « BC »

Concernant le ZnO « BC » (figure III.18(a)), des similitudes visuelles peuvent être constatées. Nous retrouvons les deux bandes d'émissions PL avec une inversion du rapport entre les deux bandes qui est observée à partir de $T^{\circ}_R = 1073$ K, ce qui laisse entrevoir un comportement similaire en termes d'évolution des populations de défauts des V_O et des Zn_i . Les spectres de PL de ZnO « BC » de la figure III.18(a) ont donc aussi été analysés avec la même procédure d'ajustement des pics gaussiens que celle décrite au § IV.3.2 pour $T^{\circ}_R = 1073$, 1173 et 1273 K, et les résultats sont exposés en figure III.23 en respectant les codes couleurs déjà utilisés.

Cependant, comme les spectres possèdent des formes moins discriminantes, certaines positions de pics ont dû être fixées. Pour le recuit à 1273 K, l'émission a été modélisée par 7 gaussiennes dont les paramètres (position, amplitude et largeur) sont libres. L'ensemble des paramètres trouvés est cohérent avec les résultats obtenus pour le film « HC » recuit à la même valeur de T°_R . En revanche, pour les films « BC » recuits à 1073 K et 1173 K, la modélisation est plus complexe au niveau de l'épaule dans le « bleu » peu importe le nombre de gaussiennes utilisées (5, 6 et 7). Nous avons donc décidé de fixer la position des pics situés à 2,5 eV et 3,11 eV en accord avec les résultats trouvés précédemment pour le ZnO « HC » et le ZnO « BC » recuits à 1273 K. Le spectre de PL, du film recuit à 1073 K, présentait un souci de cohérence au niveau de la position d'un pic localisé à 2,16 eV qui occupait une largeur approximative de 1 eV. Nous avons donc décidé de fixer l'ensemble des positions (sauf la position du pic excitonique), en prenant les positions moyennes déterminées à la figure III.20. La difficulté de la modélisation des spectres de PL pour le ZnO « BC » peut être liée à une émission des centres émetteurs moins bien définie. En effet, les mesures par DRX attestent d'un volume de ZnO cristallisé plus faible pour les films de « BC » par rapport à ceux de « HC ».

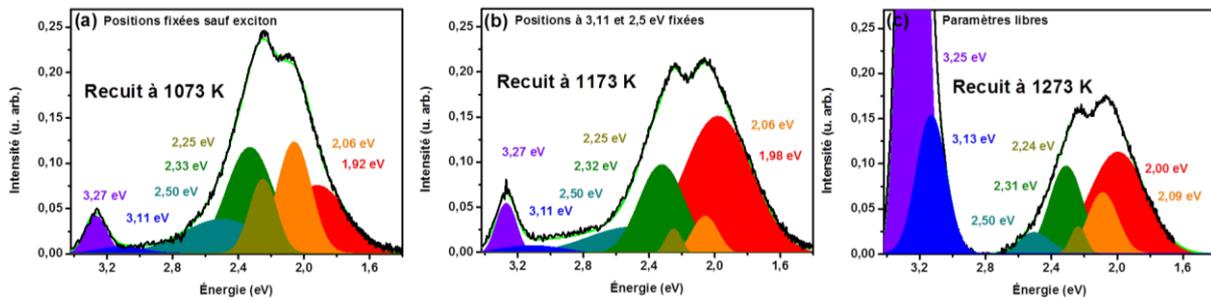


Figure III.23. Spectres de PL, modélisés, pour le ZnO « BC » recuit à 1073 K (a), 1173 K (b) et 1273 K (c). Largeur et Intensité sont des paramètres libres, seules certaines positions ont été fixées.

La modélisation de ces trois spectres de PL semble en accord avec les résultats trouvés pour les films de « HC », à savoir que le nombre de pics et leur position (même imposée dans certains cas) identique permettent d'ajuster au mieux ces spectres. Cependant, avec seulement trois spectres de PL, il est difficile de dégager une tendance de comportement. On note néanmoins une augmentation moyenne de l'intensité du pic rouge à 1,74 eV (associé à la transition $Zn_i-V_O^{++}$) pour une valeur de $T_R > 1073$ K, comme observé pour le film « HC », liée à l'importante diffusion du Zn à ces températures.

IV.3.6 Rôle du substrat de Si sur les spectres de PL

D'autres pistes d'explications des spectres de PL (« HC » et « BC ») pour des valeurs de T_R élevées peuvent être explorées notamment en prenant en compte la diffusion du Si au sein du film, qui peut conduire i) à un dopage en Si du ZnO et/ou ii) à la formation de la phase de Zn_2SiO_4 , provoquant potentiellement d'autres centres luminescents.

i) En effet, concernant le ZnO:Si, le Si^{3+} peut se substituer au Zn^{2+} et donner un électron au matériau lorsque le dopage est faible plutôt que de se positionner en site interstitiel du ZnO [183]. Le Si peut donc être une des sources de l'augmentation du Zn_i avec des fortes valeurs de T_R , comme nous l'avons observé sur le pic à 1,94 eV.

ii) En ce qui concerne la phase de Zn_2SiO_4 , deux larges bandes d'émissions sont localisées dans le bleu/UV, entre 250 et 450 nm (2,8 - 5,0 eV) et centrées vers 2,9 eV et 4,5 eV, pour une excitation à 217 nm (5,7 eV) [184]. On peut noter que le transfert d'énergie entre le Zn_2SiO_4 et des nanoparticules de ZnO semble possible via une excitation à 230 nm (5,4 eV) [185]. Par ailleurs, Singh *et al.* ont observé une émission du Si poreux par l'enregistrement d'une large bande centrée à 767 nm (1,62 eV), qu'ils distinguent de l'émission de défauts de Zn_i centrée vers 640 nm (1,94 eV) pour un film de ZnO déposé sur du Si poreux et recuit à 1173 K. Ils expliquent la présence de Zn_i par la diffusion importante du Zn à l'interface entre le film de ZnO et le substrat de Si poreux, pour la formation de Zn_2SiO_4 [165]. Ainsi cette phase peut apparaître dans une matrice de Si uniquement par la diffusion à haute température du Zn. Nous n'avons pas observé de tels pics d'émission à 1,62 eV ou dans la gamme de 2,8 à 5,0 eV autre que ceux engendrés par les défauts du ZnO.

Chapitre III : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO

Enfin, il est intéressant d'observer que pour le ZnO « BC » et « HC » à $T^{\circ}_R = 1273$ K, l'émission du pic excitonique est très intense (figures III.19(f) et III.23(c)). Nous avons essayé de chercher l'origine, autre que celle induite par une amélioration de la qualité cristalline notamment pour $T^{\circ}_R = 1273$ K, où l'intensité du pic excitonique augmente brusquement. Fu *et al.* ont observé un mécanisme de transfert d'énergie entre des nanoparticules de ZnO dans de la silice SiO₂ pour une excitation à 235 nm se traduisant par une augmentation de l'émission du pic excitonique du ZnO à 380 nm (3,26 eV) comparé à celle d'un échantillon de ZnO non dopé ainsi que l'apparition de deux épaulements à 350 et 470 nm (2,64 - 3,54 eV). Leurs études révèlent que l'absorption des nanoparticules de ZnO de 8 nm de diamètre, est comprise sur une bande allant de 260 - 340 nm (3,65 - 4,77 eV) et que celle de la matrice de silice est autour de 230 nm (5,39 eV). Ces deux contributions se relaxent sur un état d'interface situé entre les nanoparticules de ZnO et la silice constitué de liaisons Zn-O-Si afin de produire une large bande d'émission radiative autour de 380 nm [186]. Ce mécanisme pourrait être donc la cause de cette augmentation d'intensité de PL du pic excitonique dans notre cas. La présence de telles nanostructures à la base du film co-existantes avec la phase du silicate de zinc n'est donc pas à exclure.

V. Conclusion

La qualité structurale du film de ZnO « HC » ainsi que le volume cristallisé sont améliorés par rapport au ZnO « BC » confirmant l'appellation « HC » et « BC ». Le ZnO « BC » semble présenter davantage de défauts intrinsèques d'après les données Raman. Pour les deux séries, le traitement de recuit induit une amélioration de la structure du ZnO (paramètre de maille *c* proche de celui du ZnO de référence, une taille moyenne de grains plus importante, une meilleure texturation (0002)) et une augmentation de l'intensité de PL du pic excitonique à 380 nm avec l'augmentation de T°_R . Cette réponse PL est clairement liée à la meilleure cristallinité de la partie supérieure du film. Étonnamment, c'est la série de film « BC » qui présente des signaux PL globaux et pour le pic excitonique les plus intenses.

Une large bande est présente dans la région spectrale du visible et dont la décomposition est compatible avec les contributions des émissions des lacunes en oxygène et du zinc en position interstitielle. L'hypothèse faite quant à l'évolution de ces défauts, est que le film non recuit présente un désordre important de sa structure lié à une grande quantité de V_O et de Zn_i du fait de l'excès de zinc dans le film. Avec l'augmentation de T°_R le Zn_i se recombine avec les V_O et une partie du zinc s'évapore pour tendre à un rapport [O]/[Zn] proche de 1 à $T^{\circ}_R = 1073$ K. Pour de fortes valeurs de $T^{\circ}_R > 1073$ K, l'évaporation du Zn s'intensifie et se traduit par une diffusion d'atomes de Zn et par l'apparition de V_{Zn} et engendre également la création de Zn_i .

Nous avons mis en évidence un processus de diffusion du Si intervenant à partir d'une température de recuit de 1073 K et conduisant à la formation d'une phase cristalline de Zn₂SiO₄ se formant au bas du film. La destruction massive des films de ZnO « BC » et

Chapitre III : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO

« HC » par la diffusion d'atomes de Si au sein du film est constatée pour la température extrême de $T_R = 1373$ K. Sur les spectres de DRX, ce scénario se traduit par une diminution drastique du pic (0002) du ZnO voire une disparition totale au profit de pics associés au Zn_2SiO_4 . Cependant, aucune émission de PL associée à cette phase n'a été enregistrée pour l'énergie photonique d'excitation de 266 nm, utilisée ici.

CHAPITRE IV : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO:Yb

I. Introduction

Ce chapitre porte sur l'étude des films de ZnO dopé à l'Yb (0,3 %at.) déposés sur un substrat de Si (100) par la technique de pulvérisation magnétron radiofréquence et traite de l'évolution des propriétés structurales et de photoluminescence avec différents traitements thermiques allant de 873 K à 1173 K pendant 1 heure sous un flux continu de gaz d'azote (N_2).

L'objectif de ce travail est l'étude des effets post-traitements thermiques sur la structure des films ainsi que sur leurs propriétés optiques, dans le but d'avoir une meilleure compréhension des liens structure/propriétés et notamment les effets de la distribution du dopant dans le film. Une analyse de l'interface entre le film de ZnO:Yb et le substrat de Si, à la suite de conditions thermiques extrêmes est aussi l'enjeu de ce chapitre. C'est aussi une opportunité d'analyser l'évolution de la PL de la terre rare et de la matrice (émissions des pics excitoniques et des défauts). Une comparaison avec le film de ZnO non dopé déposé sur Si est également menée afin de mettre en évidence la contribution de la matrice et des dopants à la suite de traitements thermiques à températures élevées (1073 K, 1173 K et 1273 K).

Le chapitre III a permis de montrer que les paramètres de dépôt « BC » permettent d'optimiser les émissions en PL. Dans ce qui suit, nous nous limiterons donc à ne traiter que les résultats obtenus sur les films ZnO:Yb élaborés avec ces conditions « BC ».

Pour rappel, nous avons utilisé une cible de ZnO pure à 99,99 % ainsi que 14 pastilles d' Yb_2O_3 placées sur sa surface. La puissance radiofréquence appliquée sur cette cible est de $1,95 \text{ W.cm}^{-2}$. Le film est déposé sur un substrat de Si de type p orienté selon la famille de plans (100). La température du substrat durant le dépôt est fixée à 373 K. Nous allons tout au long de ce chapitre raisonner sur des films d'une épaisseur d'environ 200 nm (déterminée par ellipsométrie). La cinétique de dépôt, déterminée à partir de dépôts préliminaires, est de $0,27 \text{ nm.s}^{-1}$.

II. Analyses chimiques et structurales des films de ZnO:Yb

II.1 Analyses chimiques par RBS

Des mesures de RBS ont été enregistrées (figure IV.1) pour les films de ZnO:Yb non recuit et recuits à 873 K, 973 K, 1073 K, 1173 K, 1273 K et 1373 K, afin d'estimer le taux de

Chapitre IV : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO:Yb

dopage en Yb, sa distribution, ainsi que la stœchiométrie du ZnO dans les films. Pour le film non recuit, la concentration atomique d'Yb est de 0,3 %at. avec une distribution homogène sur l'ensemble du film. Pour le zinc et l'oxygène, les concentrations sont respectivement de 51,1 %at. et 48,5 % atomique. La figure IV.1(a) montre les spectres de RBS des films de ZnO:Yb pour $T_R = 873$ K, 1073 K, 1173 K et 1373 K.

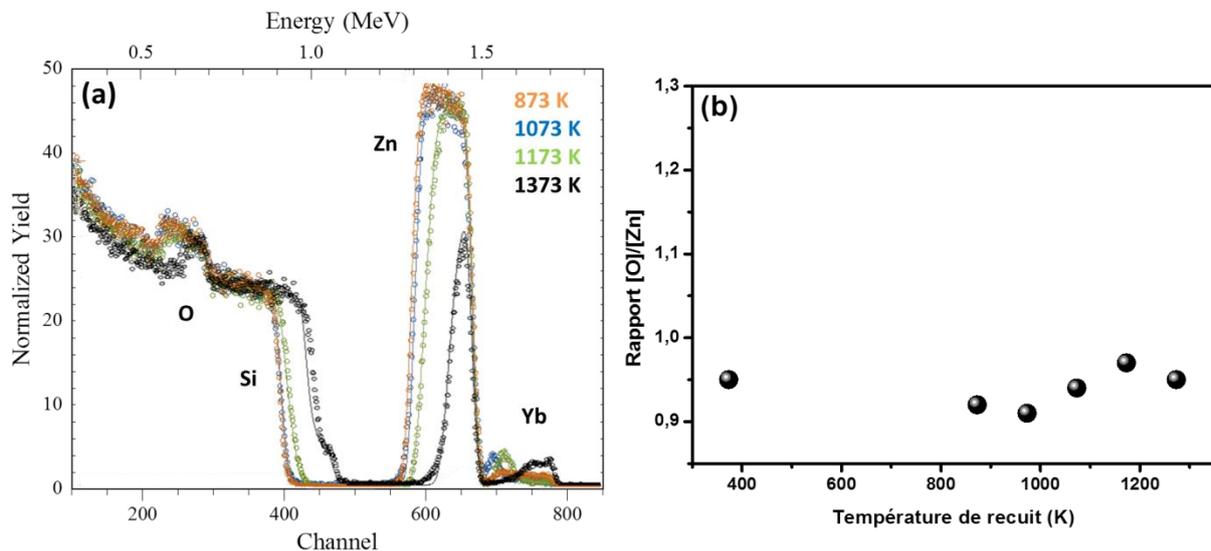


Figure IV.1. (a) Spectres de spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford (RBS) pour les films de ZnO:Yb recuits à 873 K, 1073 K, 1173 K et 1373 K. (b) Évolution du rapport [O]/[Zn] en fonction de T_R pour la partie supérieure des films composée exclusivement de ZnO:Yb.

Des bandes bien définies sont observées, associées aux éléments Yb et Zn. Les seuils du Si et de l'O sont aussi visibles. La présence d'atomes d'Yb est confirmée par la large bande visible sur la partie droite du spectre et sa distribution est inhomogène pour les films ayant subi un traitement thermique supérieur ou égal à 1073 K. Cela se traduit par l'augmentation du pic correspondant au dopant à l'interface film/substrat pour les valeurs de T_R de 1073 K et 1173 K et à l'interface film/air pour $T_R = 1373$ K, ce qui indique clairement un processus de diffusion de la terre rare vers les interfaces du film.

L'évolution de la concentration atomique d'Yb et de Si avec T_R pour différentes profondeurs dans le film a été analysée à partir du logiciel RUMP et les résultats sont présentés dans le tableau IV.1. Pour $T_R = 973$ K, deux couches sont considérées pour modéliser correctement les données expérimentales de RBS avec une couche supérieure nommée « Haut » dans le tableau IV.1 (la plus épaisse) correspondant à du ZnO pur avec une épaisseur d'environ 195 nm et pour laquelle la concentration en Yb est proche de 0,3 % atomique. Puis, une couche très fine d'environ 3 nm d'épaisseur est aussi introduite à la base du film, couche nommée « Bas » dans le tableau IV.1 et pour laquelle la concentration en Yb est de 1,3 % atomique. Pour des températures de recuits plus importantes, trois couches sont nécessaires pour la modélisation en épaisseur des données RBS. La partie

Chapitre IV : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO:Yb

supérieure du film est encore du ZnO avec une plus faible quantité d'Yb (0,2 %at. pour un recuit à 1073 K et 1173 K et 0,1 %at. pour $T^{\circ}_R = 1273$ K). Une couche intermédiaire est constituée de Zn, d'O et d'Yb pour un recuit à 1073 K et de Zn, d'O, de Si et d'Yb pour un recuit à 1173 K. La troisième couche est la conséquence du phénomène de diffusion du Si à la base du film de ZnO. L'épaisseur totale des deux couches, au milieu du film et à la base du film proche de l'interface, ont tendance à augmenter avec la température de recuit (21 nm pour le recuit à 1073 K à comparer avec 62 nm pour le film recuit à 1173 K et 124 nm pour le recuit à 1273 K). La couche au bas du film pour le recuit à 1173 K comprend une partie du substrat de Si avec la couche de silice native, ce qui explique un taux de Si important de 48 %at. ainsi qu'un rapport [O]/[Zn] élevé de 14.

L'aire de l'intensité intégrée sous le pic du zinc décroît de manière significative avec T°_R . Au-delà de $T^{\circ}_R = 973$ K, on peut observer une diminution de l'aire, de 8 % pour $T^{\circ}_R = 1073$ K, de 26 % pour $T^{\circ}_R = 1173$ K et 1273 K et de 77 % pour $T^{\circ}_R = 1373$ K. En considérant que le taux d'oxygène reste relativement stable pour les différentes valeurs de T°_R (superposition des pics d'oxygène), une baisse de la teneur en Zn de 51,9 %at. à 40,2 %at. est mesurée entre le film non recuit et celui recuit à 1373 K, en passant par 51,2 %at. pour le film recuit à 1173 K. On retrouve un phénomène similaire pour la série de films de ZnO non dopé et recuits aux mêmes températures, en accord avec une évaporation des atomes de zinc à la suite de forts traitements thermiques.

La figure IV.1(b) montre l'évolution du rapport [O]/[Zn] de la couche de ZnO:Yb pour la partie supérieure du film (couche nommée « Haut » dans le tableau IV.1), là où la diffusion du Si est la plus faible, en fonction des différentes valeurs de T°_R . Le film non recuit de ZnO:Yb possède un rapport [O]/[Zn] de 0,95 qui est plus élevé par rapport au film non recuit et non dopé ([O]/[Zn] = 0,90). Le déficit en oxygène est plus faible pour le film de ZnO dopé et non recuit, avec 51,1 %at. de Zn et 48,5 %at. d'O contre 53,0 %at. de Zn et 47,0 %at. d'O, pour le film non dopé et non recuit. Ce résultat n'est pas étonnant puisque l'Yb lors du dépôt est extrait de pastilles composées d'Yb₂O₃. La présence d'oxygène dans les pastilles favorise un enrichissement en O et compense en partie le déficit en oxygène dans le film. Pour rappel (chapitre III), le rapport [O]/[Zn] augmente jusqu'à la valeur de 1 pour $T^{\circ}_R = 1073$ K dans le cas de la série de films de ZnO non dopé puis dépasse cette valeur pour de plus hautes valeurs de T°_R ([O]/[Zn] = 1,1 pour $T^{\circ}_R = 1173$ K), témoignant d'un déficit de Zn dans le film. Dans le cas de la série de films de ZnO:Yb, le déficit en Zn dans le film de ZnO stagne avec un rapport [O]/[Zn] entre 0,90 et 0,97. Pour $T^{\circ}_R = 1373$ K, l'ensemble du film est contaminé par le Si, le rapport [O]/[Zn] = 1,3 est sujet à question. La structure du ZnO doit être fortement dégradée, une nouvelle phase à base de Zn₂SiO₄ peut même être formée avec un rapport [O]/[Zn] tendant vers 2, comme observé dans le cas des films de ZnO.

Chapitre IV : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO:Yb

Température de recuit	Épaisseur de la couche (nm)		Rapport [O]/[Zn]	Yb (%at.)	Si (%at.)
Non recuit	-	200	0,95	0,3	-
873 K	-	200	0,92	0,3	-
973K	Haut	195	0,91	0,3	-
	Bas	3	0,90	1,3	-
1073K	Haut	180	0,94	0,2	-
	Milieu	7	0,93	3,3	-
	Bas	14	2,00	0,2	32,2
1173K	Haut	140	0,97	0,2	-
	Milieu	36	1,9	0,8	19,3
	Bas	26	14	0,5	48,0
1273 K	Haut	77	0,95	0,1	-
	Milieu	62	0,95	0,7	7,7
	Bas	62	1,67	0,7	11,1
1373 K	Haut	46	1,2	0,7	7,6
	Bas	100	2,1	0,5	20,4

Tableau IV.1. Concentrations atomiques d'Yb et de Si ainsi que les rapports [O]/[Zn] pour les films de ZnO:Yb non recuit et recuits à 973 K, 1073 K, 1173 K, 1273 K et 1373 K. Ces concentrations ont été extraites des données RBS.

La concentration en Yb a été analysée pour des profondeurs de film différentes. Les premières analyses montrent que sa répartition est inhomogène et varie aussi en fonction du recuit. La concentration en Yb tend à diminuer sur la partie supérieure du film (« Haut ») avec la hausse de T°_R , tandis qu'elle augmente au milieu et en bas du film. Le film recuit à $T^{\circ}_R = 1373$ K, présente une épaisseur plus faible liée à l'évaporation du zinc et la formation possible de nouvelles phases au sein de ce film peut expliquer la répartition plus ou moins homogène d'Yb. Des analyses complémentaires sont réalisées par la suite.

L'interprétation des données RBS pour les fortes valeurs de T°_R allant de 1173 K, 1273 K et 1373 K est complexe. En effet, pour ces valeurs de T°_R , le Si a diffusé dans l'ensemble du film de façon importante, faussant le rapport [O]/[Zn] pour le ZnO. De plus, lors de la mesure, la gravure du film n'a probablement pas la même vitesse en fonction de la porosité et de la différence d'épaisseur du film. Il est donc possible que pour les fortes valeurs de T°_R , nous sondions en même temps différentes profondeurs dans le film. Les données résultantes de la mesure sont donc une moyenne. C'est pourquoi, l'interprétation des résultats pour les recuits à fort budget thermique est sujette à controverse. La modélisation par des couches de compositions chimiques différentes, permet une première compréhension de la structure globale des films avec T°_R . Il est donc intéressant de confronter ces résultats à des analyses en diffraction des rayons X et des observations en MET.

II.2 Analyses microstructurales par DRX

Afin d'analyser les propriétés microstructurales des films de ZnO:Yb à grande échelle, des analyses par diffraction des rayons X ont été entreprises dans la configuration Bragg Brentano. La figure IV.2 présente les diagrammes obtenus pour les mesures sur les films de ZnO:Yb non recuit et recuits à 973 K, 1173 K, 1273 K et 1373 K.

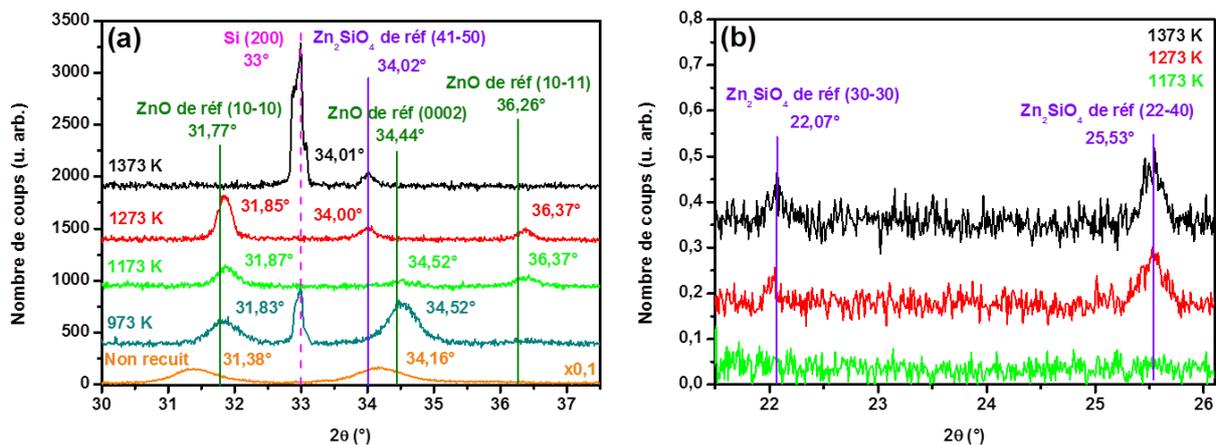


Figure IV.2. (a) Diagrammes de DRX pour les films de ZnO:Yb non recuit et recuits (973 K, 1173 K, 1273 K et 1373 K) pour la plage angulaire allant de 30° à 37,5° et (b) de 21° à 26,2°.

La figure IV.2(a) rassemble les diagrammes de diffraction X pour la série de films de ZnO:Yb, sur la plage angulaire (2θ) de 30,0° à 37,5°. Pour cette gamme d'angles, les pics provenant des familles de plans (10-10), (0002) et (10-11) du ZnO sont observés. Par comparaison, pour la série de films de ZnO non dopé, seule la famille de plans (0002) était présente. Ceci indique une modification de l'orientation cristalline des grains de ZnO avec le dopage en Yb. Tout comme pour les films non-dopés, l'élévation de T_R est accompagnée d'une augmentation de la taille moyenne des grains (les pics s'affinent avec T_R) ainsi qu'une évolution de la position des pics vers le ZnO de référence. Les intensités des pics pour les films recuits sont plus élevées que pour le film non recuit, reflétant un volume cristallisé plus important et/ou un changement de texturation du ZnO après recuit. À noter que le pic (200) du substrat de Si apparaît pour $T_R = 973$ K et 1373 K alors que les conditions d'extinction liées au motif n'autorisent pas cette raie. Sa présence pour ces deux températures reste inexpliquée. La figure IV.2(b) représente les diagrammes de DRX sur l'intervalle angulaire allant de 21° à 26,2° pour les plus fortes valeurs de T_R . Au-delà de $T_R = 1173$ K, des pics de diffraction situés à $2\theta = 34,02^\circ$; $22,07^\circ$ et $25,53^\circ$ apparaissent et sont compatibles avec la formation d'un silicate de zinc de type Zn_2SiO_4 (de structure hexagonale et de groupe d'espace R-3) avec les plans respectifs (41-50), (30-30) et (22-40).

Au vu des décalages des raies par rapport aux valeurs de références des paramètres de maille a et c , les contraintes suivant a et c du ZnO sont en tension pour le film non recuit et en compression à partir de $T_R = 973$ K. Il ne semble pas y avoir de contraintes

Chapitre IV : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO:Yb

suffisamment importantes, déformant la structure du Zn_2SiO_4 , pour être observées sur les diagrammes de DRX.

Le tableau IV.2 donne la taille moyenne des grains calculée à partir de la formule de Scherrer. D'après les valeurs obtenues, les grains de ZnO croissent avec l'augmentation de T°_R jusqu'à 1273 K. Au-delà de $T^{\circ}_R = 1273$ K, seule la diffraction de la phase de Zn_2SiO_4 est détectée, avec une taille moyenne de grains croissante de $T^{\circ}_R = 1273$ K à 1373 K, déterminées à partir des pics de diffraction (22-40) et (41-50).

Échantillon	Taille des grains à partir des réflexions (10-10) du ZnO (nm)	Taille des grains à partir des réflexions (0002) du ZnO (nm)	Taille des grains à partir des réflexions (10-11) du ZnO (nm)	Taille des grains à partir des réflexions (22-40) du Zn_2SiO_4 (nm)	Taille des grains à partir des réflexions (41-50) du Zn_2SiO_4 (nm)
Non recuit	13	12	-	-	-
973 K	-	19	19	-	-
1173 K	-	31	28	-	-
1273 K	-	49	49	36	44
1373 K	-	-	-	40	58

Tableau IV.2. Tailles moyennes des grains de ZnO et de Zn_2SiO_4 pour les différentes valeurs de T°_R déterminées à l'aide des données de DRX.

II.3 Étude comparative des films de ZnO et de ZnO:Yb par FTIR

Des analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en incidence de Brewster ont été menées sur les films de ZnO:Yb (figure IV.3(a)) et de ZnO (figure IV.3(b)) pour différentes valeurs de T°_R . La figure IV.3(b) est la copie conforme de la figure III.5 et elle permet de faire la comparaison directe entre les deux séries.

Chapitre IV : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO:Yb

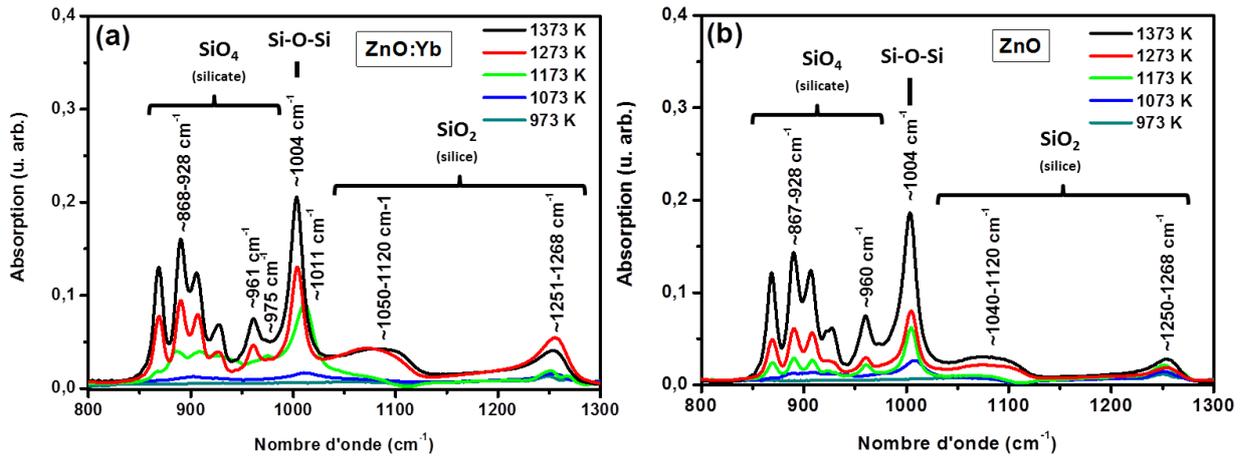


Figure IV.3. Spectres de spectroscopie IR (incidence de Brewster) pour les films de ZnO:Yb (a) et de ZnO (b), non recuits et recuits à différentes températures allant de 873 K à 1373 K.

Les spectres des échantillons non recuits et recuits aux plus faibles températures ($T_R < 973$ K), ne sont pas affichés, car ils présentent la même forme que le spectre pour un recuit à 973 K. En effet, ces spectres ne présentent pas de pics marqués. Aucun mode de vibration ne semble être activé, sauf à 1250 cm^{-1} qui caractérise la présence de silice native à l'interface entre le film et le substrat. À partir de 1073 K, des modes de vibrations émergent, représentés par des bandes d'absorptions centrées autour de 900 cm^{-1} associées à la vibration Si-O-Zn [157], autour de 1000 cm^{-1} , attribuées à la bande d'absorption Si-O₂-Si₂ [158] et de 1250 cm^{-1} correspondant au mode de vibration LO₃ de SiO_x. Pour $T_R = 1173$ K, ces bandes sont mieux définies. Leurs intensités augmentent et s'accompagnent de l'apparition de multiples pics d'absorptions, plus fins dans le cas du film de ZnO non dopé, reflétant une phase cristallisée de Zn₂SiO₄ observée dans le chapitre III concernant le ZnO non dopé. Pour le film de ZnO:Yb recuit à 1173 K, ces pics sont moins bien définis (moins intenses et plus larges) et les données de DRX ne montrent pas la présence de silicate cristallisé. Pour les valeurs de T_R les plus élevées allant de 1273 K à 1373 K, ces mêmes pics augmentent en intensité témoignant de l'apparition de la phase silicate de zinc et confirmée par DRX. Une nouvelle bande d'absorption émerge autour de 1080 cm^{-1} correspondant au mode de vibration TO₃ du SiO_x. Les bandes centrées autour de 1080 et 1251 cm^{-1} appartenant aux modes de vibrations du SiO_x et confirmant la formation de silice dans le film à une température de recuit élevée, sont cohérentes avec une diffusion du silicium du substrat à travers le film.

Enfin, l'intensité globale des spectres de ZnO:Yb est plus intense traduisant un volume plus important de liaisons Si-O-Zn. L'Yb semble nuire à la cristallisation du Zn₂SiO₄ en favorisant la formation de silice, cette silice est présente en quantité plus importante dans les films de ZnO:Yb que de ZnO.

II.4 Observations par MET

Pour étudier la microstructure locale, des films de ZnO:Yb non recuit (Figure IV.4(a)) et recuits à 973 K (Figure IV.4(b)), à 1173 K (Figure IV.4(c)) et à 1273 K (Figure IV.4(d)) ont été analysés par microscopie électronique en transmission. Des images en champ clair ont été prises et la mesure des épaisseurs de ces films confirme bien les 200 nm attendus.

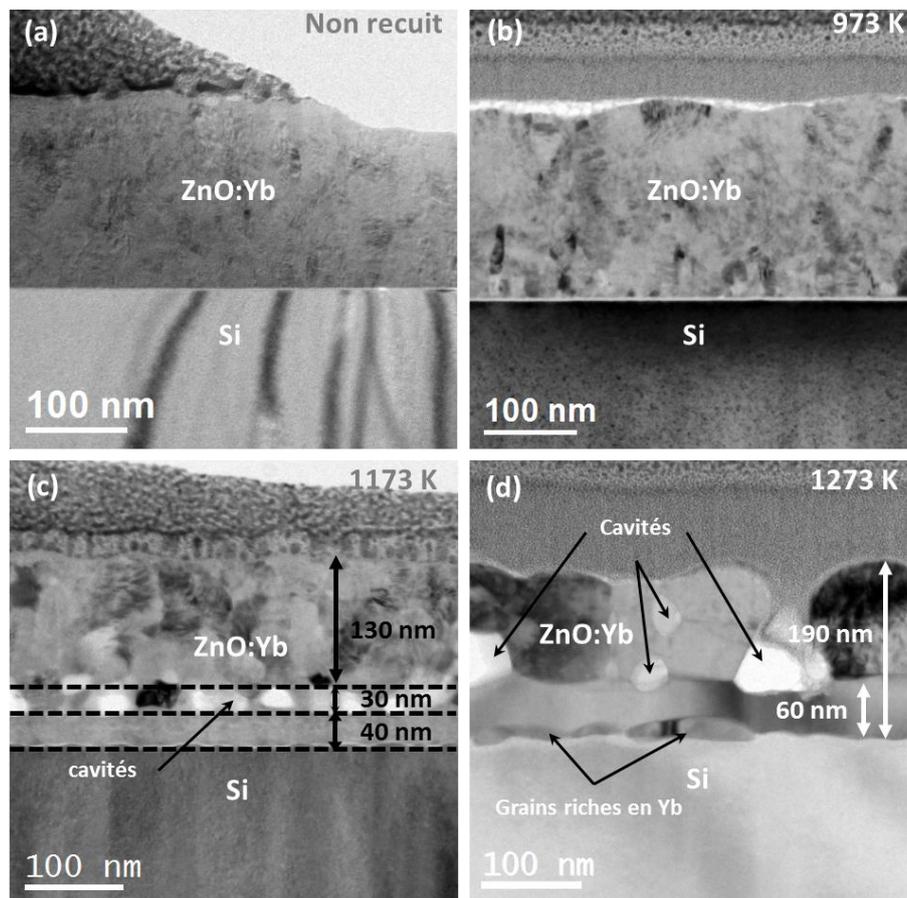


Figure IV.4. Images MET en champ clair des films de ZnO:Yb (a) non recuit et recuits (b) à 973 K, (c) à 1173 K et (d) à 1273 K.

Le film non recuit de ZnO:Yb (figure IV.4(a)) semble être homogène mais ne présente pas de manière évidente une croissance colonnaire caractérisant pourtant les films de ZnO préparés par pulvérisation magnétron radiofréquence. Des contrastes de Bragg témoignent d'une cristallisation du film mais les domaines cristallins sont de très petites dimensions. Pour le recuit à 973 K (figure IV.4(b)), de petites colonnes sont observées et les différents contrastes au sein de ces colonnes suggèrent qu'elles comportent plusieurs grains dans la direction [0002]. Pour un recuit de 1173 K (figure IV.4(c)), différentes sous-couches sont présentes, avec une couche supérieure d'environ 130 nm d'épaisseur composée de grains de formes ovales et sphériques, une couche intermédiaire d'environ 30 nm d'épaisseur, riche

Chapitre IV : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO:Yb

en cavité et une dernière couche juste au-dessus du substrat de 40 nm d'épaisseur présentant un contraste homogène. Enfin, le film recuit à 1273 K affiche une structure similaire au cas précédent. Comme attendu, la diffusion du Si est plus exacerbée avec une augmentation de la rugosité du substrat ainsi que de l'accroissement de l'épaisseur de la couche à la base du film, passant de 40 nm (à 1173 K) à 60 nm (à 1273 K). Les contrastes de Bragg indiquent clairement la présence d'une phase cristallisée pour cette couche. Des grains allongés et riches en Yb, situés à l'interface entre cette couche et le substrat sont également présents. Ces grains résultent de la diffusion de l'Yb vers le bas de la couche, nous reviendrons sur cette zone ultérieurement. Le nombre de cavités au sein du film semble avoir diminué mais ces dernières ont augmenté en volume. Concernant la partie supérieure du film, une couche de ZnO est toujours présente avec des grains plus imposants. Leur forme est plus sphérique et ils présentent des contrastes plus uniformes que pour les précédentes valeurs de T_R . Une rugosité plus élevée en surface du film apparaît, et peut atteindre plusieurs dizaines de nanomètres par endroits. Nous faisons le constat que la structure du film est encore plus modifiée que celle du ZnO non dopé à la même température de recuit.

Des profils de dispersion en énergie des rayons X ont été réalisés perpendiculairement à la direction de croissance des films de ZnO:Yb recuits à $T_R = 973$ K (Figure IV.5) et à $T_R = 1173$ K (Figure IV.6) avec une attention particulière portée sur les éléments de Zn, d'O, de Si et d'Yb.

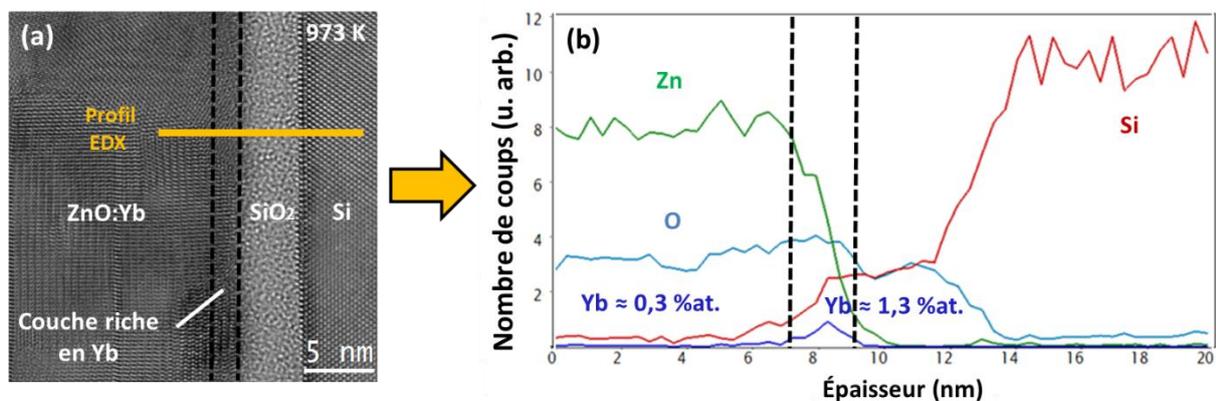


Figure IV.5. (a) Image MEHR et (b) profil EDX du Zn, de l'O, du Si et de l'Yb, pour le film de ZnO:Yb recuit à 973 K.

Pour les plus faibles températures de recuit, un enrichissement en Yb est observé dans le profil de la figure IV.5(b) correspondant à la ligne représentée sur l'image MEHR de la figure IV.5(a). En effet, une fine couche de 2,3 nm d'épaisseur formée à l'interface film/substrat juste au-dessus de la couche native de silice en surface du wafer de silicium présente une teneur accrue en Yb. Cette couche est représentée par deux lignes verticales en pointillées sur la figure IV.5(b). La concentration en atomes d'Yb varie de 0,3 %at. dans la partie supérieure du film à environ 1,3 %at. dans la couche riche en Yb. Ces résultats

Chapitre IV : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO:Yb

indiquent clairement que le processus de diffusion du dopant à travers la base du film a eu lieu lors du traitement thermique.

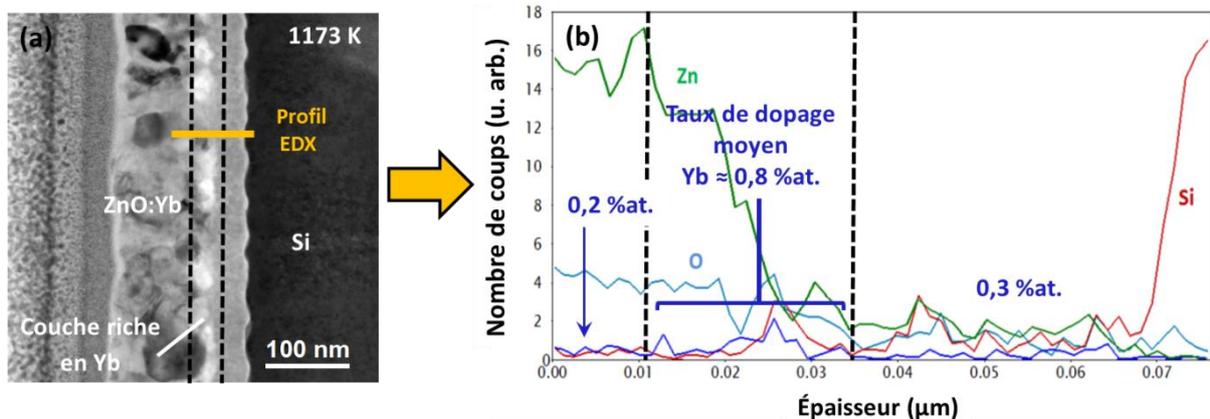


Figure IV.6. (a) Image MET et (b) profil EDX du Zn, de l'O, du Si et de l'Yb, pour le film de ZnO:Yb recuit à 1173 K.

La même analyse a été réalisée pour l'échantillon recuit à 1173 K. Un profil chimique a été opéré suivant une ligne perpendiculaire à l'interface film/substrat comme indiqué sur la figure IV.6(a). Le profil EDX de l'échantillon recuit à 1173 K reporté sur la figure IV.6(b), montre une accumulation d'Yb à la base du film sur une épaisseur d'environ 40 nm délimitée par deux lignes verticales en pointillés sur la figure IV.6(b). Cette couche recoupe une partie du film de ZnO et la couche de diffusion de Si. Les fortes températures de recuit ne déclenchent pas seulement un phénomène de diffusion du dopant à la base du film mais aussi une diffusion du substrat de Si à travers le film donnant lieu à une importante détérioration de l'interface film/substrat.

La figure IV.7(a) est une image haute résolution de cette couche à la base du film présentant un taux élevé d'atomes de Si, pour la valeur de $T^{\circ}_R = 1173$ K. Cette couche de 40 nm a déjà été observée en microscopie conventionnelle sur la figure IV.4(c) mais une observation en haute résolution permet de préciser la microstructure. Nous voyons distinctement des nano-grains dans une matrice amorphe. La transformée de Fourier associée à l'ensemble de l'image est montrée sur la figure IV.7(b).

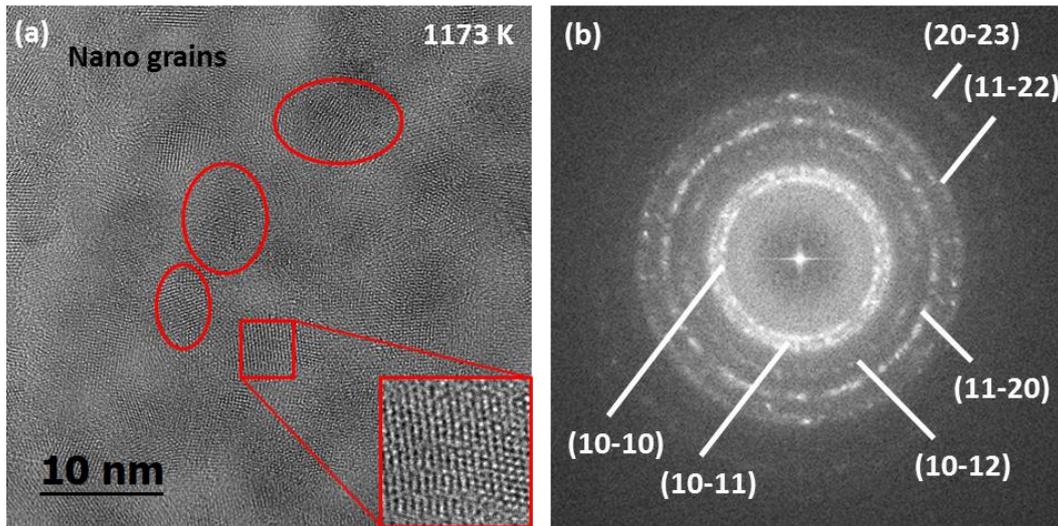


Figure IV.7. (a) Image MEHR de la partie inférieure du film de ZnO:Yb recuit à 1173 K (40 nm d'épaisseur). (b) Transformée de Fourier de l'ensemble de l'image (a). L'indexation des anneaux est en adéquation avec la phase de ZnO pour les nano-grains.

Comme suggéré par l'indexation, la phase cristallisée (nano-grains) correspond à la phase hexagonale du ZnO. Ils sont entourés par une phase(s) amorphe(s) qui est très probablement de la silice. Aucune phase cristallisée associée à l'Yb n'a été observée dans cette région, pour cette valeur de T°_R , la terre rare semble diluée dans la silice.

La figure IV.8(a) est une vue de l'interface entre le film de ZnO et la couche de 60 nm, riche en Si pour le film recuit à 1273 K et observée sur la figure IV.4(d). La direction [100] du Si, perpendiculaire à la surface du substrat est indiquée. Il est possible d'identifier les différentes phases sur l'image de la figure IV.8(a) à partir des transformées de Fourier respectives. La figure IV.8(b) est la TF de la phase du haut de la figure IV.8(a) reliée à la zone encadrée en rouge et pour laquelle la structure wurtzite du ZnO est confirmée par les 6 familles de plans de type (10-10) faisant un angle de 60° entre elles et qui possèdent une distance inter réticulaire commune de 2,8 Å. La texturation (0002) du ZnO n'est plus dominante, comme observé en DRX. De la même manière, la figure IV.8(c) est la TF de la phase du bas de la figure IV.8(a) et pour laquelle la structure hexagonale (de groupe d'espace R-3) du Zn_2SiO_4 de paramètres de maille $a = b = 13,95$ Å et $c = 9,32$ Å est identifiée, avec les familles de plans de type (10-10) faisant un angle de 60° entre elles et possédant une distance inter réticulaire commune de 6,95 Å. Comme dans le cas précédent, il s'agit ici d'un axe de zone [0001] du Zn_2SiO_4 .

Des mesures en EDX attestent de la présence de Si dans la couche de ZnO à hauteur de 1,2 % atomique. Pour la sous couche de 60 nm, la stœchiométrie du matériau donne la formule chimique $Zn_2Si_{1,4}O_{4,1}$, en accord avec la phase Zn_2SiO_4 .

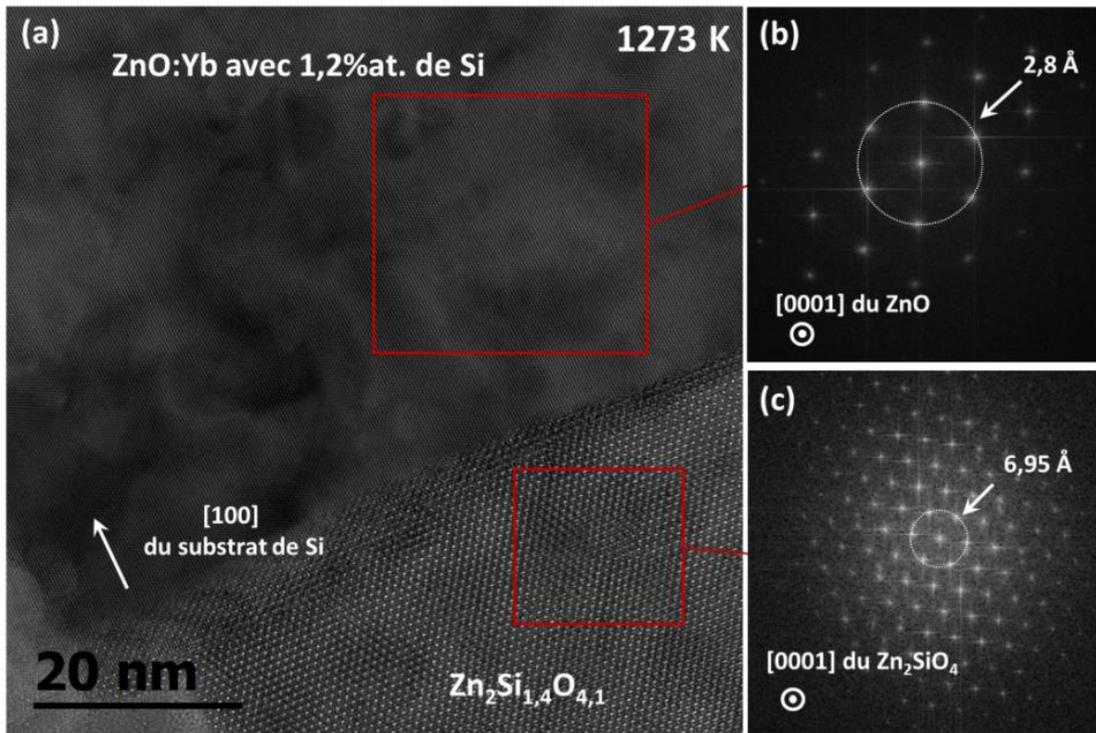


Figure IV. 8. (a) Image MEHR de l'interface entre le film de ZnO:Yb et le silicate de zinc pour le film recuit à 1273 K. (b) et (c) Transformées de Fourier des régions encadrées en rouge sur la figure IV.8(a). L'indexation des tâches de diffraction est en adéquation avec les phases de ZnO et de Zn₂SiO₄, respectivement.

La figure IV.9(a) est un exemple d'image MEHR des grains formés entre le substrat et la couche de silicate de zinc. Ces grains en petite quantité, ont une forme allongée d'une longueur pouvant atteindre une centaine de nanomètres et une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. La figure IV.9(b) est la TF correspondante, sur laquelle sont observées notamment les distances inter réticulaires 4,0 Å et 3,3 Å tournées l'une par rapport à l'autre de 90°. Au vu de la stœchiométrie mesurée par EDX et de la TF de ce grain, les familles de plans pourraient correspondre à la structure monoclinique, de groupe d'espace I2/a, d'Yb₂SiO₅ avec les paramètres de maille a = 12,4 Å, b = 6,7 Å et c = 10,3 Å et β = 102,5° déjà observée par d'autres auteurs [187]. Du fait du faible volume cristallin de cette phase, elle n'a pas été détectée sur les diagrammes de rayons X.

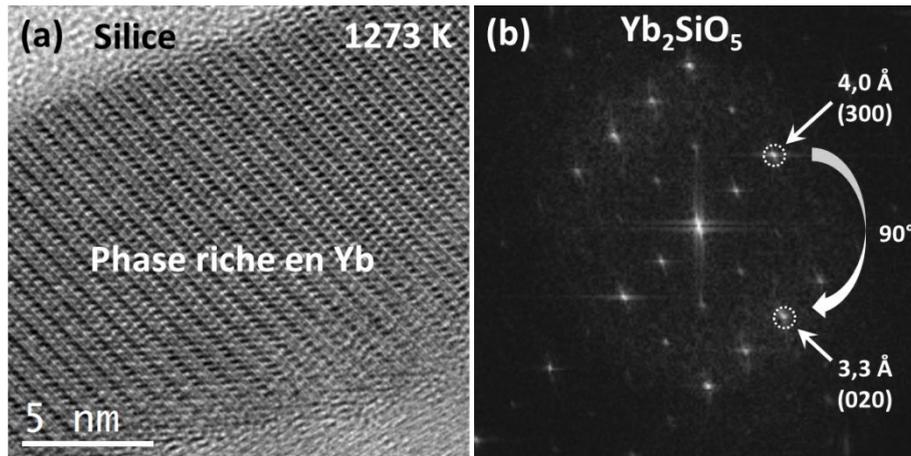


Figure IV.9. (a) Image MEHR de la phase cristallisée riche en Yb à l'interface entre le substrat de Si et le silicate de zinc pour le film recuit à 1273 K. (b) Transformée de Fourier de l'image de la figure IV.9(a).

Pour la valeur de $T^{\circ}_R = 1373$ K, le film est essentiellement constitué de silicate de zinc avec la présence de quelques grains éparsés très riches en Yb à la base du film mais moins nombreux que dans le cas du recuit à 1273 K. La structure de ces grains n'a malheureusement pas pu être identifiée mais il est fort probable que nous soyons en présence de la même phase que celle observée pour la valeur de $T^{\circ}_R = 1273$ K. La présence de silice a également été confirmée par microscopie électronique.

II.5 Conclusion sur les propriétés structurales des films de ZnO:Yb

Des analyses structurales macroscopiques et microscopiques approfondies ont conduit aux interprétations suivantes. L'incorporation d'atomes d'Yb (0,3 %at.) même en relativement faible quantité dans la matrice de ZnO affecte sensiblement la structure du film. Les diagrammes de diffraction XRD (figure IV.2(a)) présentent différentes orientations des grains de ZnO (10-10), (0002) et (10-11) pour $T^{\circ}_R = 1173$ K, contrairement aux films de ZnO non dopé ne montrant que l'orientation de croissance (0002) et révélant une assez bonne texturation (0002). De plus, les images MET présentées dans les figures IV.4(c-d) révèlent que les grains ont une forme plus proche de sphères que de colonnes, suggérant que l'Yb nuit à la texturation (0002) du ZnO.

De plus, comme le montrent les profils EDX, l'augmentation de T°_R induit la diffusion d'Yb vers le bas du film à partir de $T^{\circ}_R = 973$ K. Lorsque T°_R atteint 1173 K, la base du film est sérieusement affectée par les traitements thermiques. De nouvelles phases sont créées à l'interface film/substrat avec notamment la formation du silicate de zinc cristallisé (15 nm d'épaisseur) pour le film de ZnO non dopé, observé dans le chapitre III et de nano-grains de ZnO entourés de silice et/ou de silicate de zinc amorphe pour les films de ZnO:Yb (40 nm d'épaisseur). Les deux séries de ZnO et de ZnO:Yb, montrent également une présence croissante de cavités et de silice à la base du film. La diffusion du Si dans le film est plus

Chapitre IV : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO:Yb

prononcée dans les films de ZnO:Yb par rapport au film de ZnO non dopé, ce qui tend à montrer que la présence de l'Yb au sein de la matrice fragilise la structure du ZnO. Il est possible que des atomes de Si se substituent à des atomes de Zn [183] dans le bas du film et que du Zn_i soit formé et migre vers les sites de Zn évaporés dans la partie supérieure du film. Le Zn se retrouve confiné sur un volume plus faible, au fur et à mesure de son évaporation lors de traitements thermiques à des fortes valeurs de T°_R . Kumar *et al* ont mis en avant le fait que le Si du substrat se place préférentiellement sur les sites de V_{Zn} du ZnO lors de la diffusion, pour de fortes valeurs de T°_R [188]. Concernant les atomes d'O, ils restent présents au bas du film et semblent se recombinaison avec le Si pour former une phase métastable à base de silice SiO_x et de nanoparticules de ZnO et/ou du Zn_2SiO_4 cristallisé. La faible présence d'Yb dans la couche inférieure (voir le profil EDX de la figure IV.9(b)) n'est pas accompagnée d'une phase d'oxyde d'ytterbium. Il faut atteindre $T^{\circ}_R = 1273$ K pour voir apparaître, une phase d' Yb_2SiO_5 au bas du film.

III. Comparaison des propriétés de photoluminescence des films de ZnO et de ZnO:Yb

III.1 Propriétés de PL des films de ZnO:Yb avec deux excitations optiques à 266 nm et 325 nm

Deux excitations lasers différentes ont été utilisées pour caractériser les films de ZnO et de ZnO:Yb étudiés dans ce chapitre, dans le but d'obtenir le meilleur signal de PL de l' Yb^{3+} . Ces deux excitations, à 266 nm et 325 nm, possèdent des longueurs d'ondes situées au-dessus de la bande interdite (autour de 370 nm). La puissance d'excitation par unité de surface est estimée à ($2,6 \text{ W.cm}^{-2}$) et (573 W.cm^{-2}) respectivement pour l'excitation à 266 nm et à 325 nm.

PL à 266 nm : L'excitation laser à 266 nm comme utilisée dans le chapitre III pour caractériser le ZnO non dopé, affiche un faible signal de l' Yb^{3+} à 980 nm correspondant à la transition ${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$ (figure IV.10(a)) et pour les 3 recuits à 1073 K, 1173 K et 1273 K. On peut noter que l'intensité de ce pic augmente de 1073 K à 1173 K puis diminue à 1273 K. L'émission des défauts de la matrice sur la bande 400 - 900 nm apparaît avec une intensité beaucoup plus forte et croissante jusqu'à 1273 K. Aucune émission n'a été détectée à 1373 K.

Chapitre IV : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO:Yb

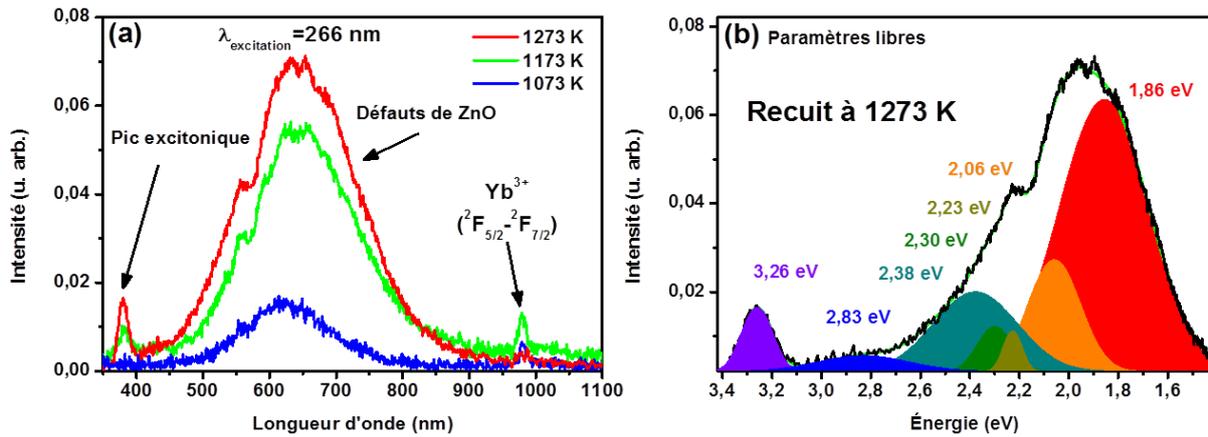


Figure IV.10. (a) Spectres de PL, pour une excitation à 266 nm, des films de ZnO:Yb pour $T_R = 1073 \text{ K}$, 1173 K et 1273 K , et (b) exemple d'une modélisation pour le film recuit à 1273 K .

Tout comme le cas de ZnO dans le chapitre précédent, les bandes liées aux défauts ont été aussi modélisées par 7 gaussiennes. Cette modélisation dont un exemple est montré dans la figure IV.10(b) pour une température $T_R = 1273 \text{ K}$, indique une nette augmentation des pics d'émission du Zn_i (1,86 eV) en comparaison avec le film de ZnO non dopé et recuit à la même température. Sur cette figure IV.10(b), le nombre de gaussiennes a été déterminé dans le chapitre III, lors de la modélisation des spectres de PL des films de ZnO non dopé, qui se base sur la modélisation de la forme du spectre expérimentale en utilisant le moins de gaussiennes possibles. Un nombre de pics et des intensités cohérentes ont ainsi été trouvés. Cette partie est approfondie dans la discussion à la fin de ce chapitre.

PL à 325 nm : Une autre excitation laser, à 325 nm, a été utilisée afin de mieux exalter le signal de l'Yb³⁺. Les figures IV.11(a) et IV.11(b) permettent, respectivement, de mettre en évidence le signal excitonique et les défauts du ZnO. Sur la figure IV.11(c), un signal de l'Yb³⁺ est détecté pour les films recuits à basse température ($T_R < 1073 \text{ K}$), contrairement à l'excitation avec le laser à 266 nm. Mais de la même manière, aucun signal de PL n'a été obtenu pour le film recuit à 1373 K . L'émission de l'Yb³⁺ n'est pas visible pour le film non recuit non plus. L'intensité du pic est nettement améliorée avec T_R et est multipliée par deux pour un recuit de 873 K à 1173 K , avec un léger décalage de la position du pic d'environ 3 nm vers le bleu. La largeur à mi-hauteur des pics (FWHM) est réduite d'environ 2,5 nm avec T_R , suggérant une meilleure organisation de l'environnement local autour de la terre rare au sein de la matrice de ZnO lors de ce traitement thermique, comme le révèlent les données DRX de la figure IV.2(a) (pics plus nets et positions plus proches du ZnO de référence).

Chapitre IV : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO:Yb

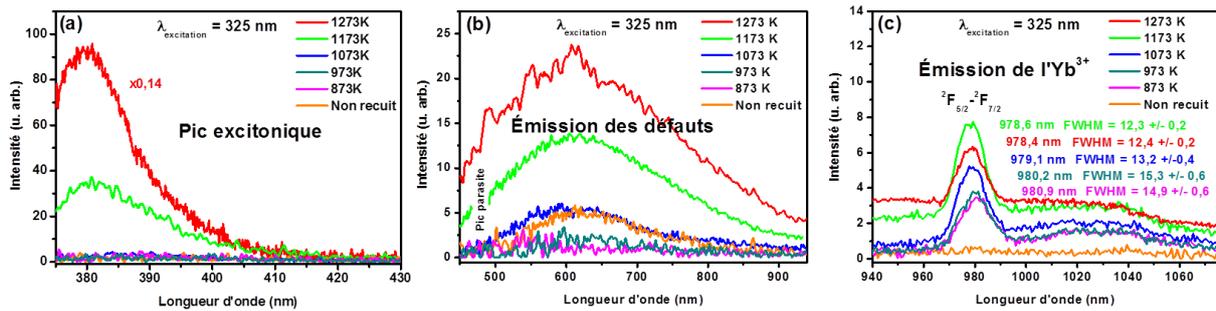


Figure IV.11. Spectres de PL pour une excitation à 325 nm des films de ZnO:Yb pour les plages spectrales proche UV et bleu montrant principalement le pic excitonique (a), pour le visible, montrant les défauts du ZnO (b) et pour l'IR, caractérisée par le signal de l'Yb³⁺ (c).

Avec une simple comparaison "visuelle" du rapport entre l'intensité de PL des défauts et l'intensité d'émission de l'Yb³⁺, l'utilisation du laser, $\lambda_{\text{excitation}} = 325 \text{ nm}$, semble aboutir à une augmentation de l'intensité du signal de la terre rare et un pic d'émission mieux défini comparé au laser $\lambda_{\text{excitation}} = 266 \text{ nm}$. Nous désirons cependant quantifier l'amélioration de l'intensité du signal de la terre rare entre les deux configurations de mesures PL. L'intensité des spectres de PL avec les excitations à 266 nm et 325 nm n'étant pas comparable, à cause de la différence entre les deux configurations de mesure (cf partie IV.2 du chapitre II), il faut calculer le rapport entre l'intensité intégrée totale de l'émission de l'Yb³⁺ sur l'intensité intégrée totale du spectre associé, puis comparer les rapports obtenus. Les résultats sont présentés en figure IV.12.

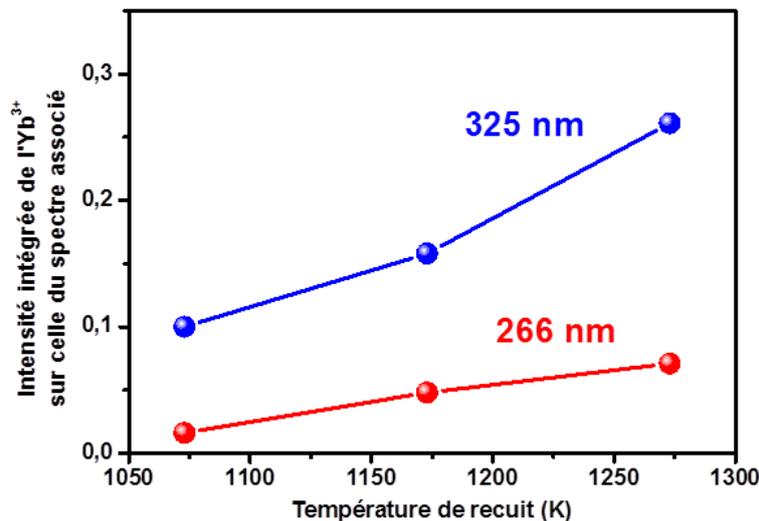


Figure IV.12. Rapport de l'intensité intégrée de l'émission de l'Yb³⁺ sur l'intensité intégrée totale du spectre associé pour la configuration de mesures en PL utilisant la longueur d'onde d'excitation à 266 nm (en rouge), et 325 nm (en bleu) en fonction des valeurs de T_R (1073 K, 1173 K et 1273 K).

Chapitre IV : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO:Yb

Les rapports donnent un résultat toujours plus élevé pour les spectres de PL avec le laser à 325 nm, ce qui atteste bien de l'augmentation du signal de l'Yb³⁺ dans cette configuration et d'un mécanisme d'excitation plus efficace. La densité de puissance d'excitation pourrait être une des pistes d'explication, puisqu'à 325 nm la densité de puissance est de 573,0 W.cm⁻² contre 2,6 W.cm⁻² pour le laser à 266 nm. Mais l'intérêt de raisonner sur le rapport défini plus haut est de s'affranchir de ce paramètre. Cette relative forte densité d'excitation pourrait même occasionner une saturation dans le cas du laser à 325 nm, réduisant artificiellement ce rapport.

Il est par contre possible d'expliquer cette différence du fait de l'utilisation de longueurs d'ondes excitatrices différentes (266 nm et 325 nm). En effet, le gap du ZnO étant à environ 370 nm (3,36 eV) l'excitation à 266 nm, bien que possédant une plus grande section efficace d'absorption, est une excitation trop haute dans la bande de conduction, occasionnant des pertes de porteurs sur les défauts d'interface. L'excitation à 325 nm semble plus efficace car plus près du gap du ZnO, permettant une excitation plus marquée des défauts et par la même occasion de l'Yb³⁺. Ce transfert d'énergie probable des défauts vers la terre rare est discuté dans la partie suivante.

III.2 Premières hypothèses sur l'excitation indirecte de l'Yb³⁺

L'Yb³⁺ ne contient qu'un niveau excité (²F_{5/2}) qui se relaxe sur le niveau fondamental (²F_{7/2}) pour donner une émission radiative à 980 nm. Une excitation directe de la terre rare ne peut pas avoir lieu avec les excitations lasers à 266 et 325 nm utilisées. Une première hypothèse déjà énoncée précédemment qui est généralement émise sur l'excitation des terres rares dans ZnO, est l'émission de l'Yb³⁺ par un transfert d'énergie des défauts vers le niveau excité ²F_{5/2}, et qui peut être assisté par des phonons [57], [75]. Il faut également considérer la possibilité de l'excitation de l'Yb³⁺ à partir de l'absorption d'un photon émis par les défauts du ZnO, ce dernier point sous-entendant un recouvrement en énergie de la bande d'émission des défauts avec la bande d'absorption de l'Yb³⁺. La figure IV.13(a) représente la section efficace d'absorption de l'Yb³⁺ (trait continu) dans un verre en fonction de la longueur d'onde et en pointillés, la section efficace d'émission de l'Yb³⁺, avec le pic caractéristique de l'Yb³⁺ à 980 nm. L'émission de l'Yb³⁺ montrée dans la figure IV.13(b) correspond parfaitement au même profil d'émission que celui du verre.

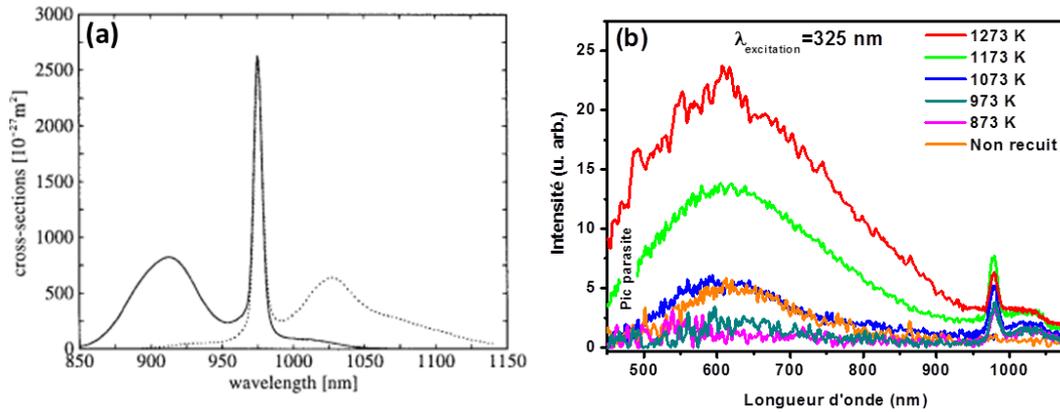


Figure IV.13. (a) Spectre de la section efficace d'absorption et d'émission de l'Yb³⁺ dans un verre de germanosilicate [189] et (b) spectres de PL des films de ZnO:Yb pour différentes valeurs de T[°]_R, focalisés sur l'émission des défauts pour une excitation à 325 nm.

Un recouvrement en énergie des émissions des défauts avec le pic de l'Yb³⁺ est observé pour des recuits à T[°]_R = 1173 K et 1273 K. Pour de plus faibles valeurs de T[°]_R, ce recouvrement n'est pas visible, l'émission des défauts associée à ce recouvrement est soit inexistante, car les défauts en question n'existent pas, ou bien ces défauts sont présents mais ne sont pas radiatifs. Au vu de la faible qualité cristalline de la matrice constatée par DRX en raison d'une grande quantité de défauts dans ZnO, la deuxième hypothèse impliquant des défauts non-radiatifs serait plus cohérente. L'émission de l'Yb³⁺ par recouvrement en énergie de la bande d'absorption de l'Yb³⁺ avec la bande d'émission des défauts du ZnO n'est pas un phénomène dominant pour expliquer l'excitation de l'Yb³⁺.

Une autre hypothèse pour expliquer l'origine de l'émission de l'Yb³⁺ est l'intervention d'ions Yb²⁺. L'ion Yb²⁺ possède des transitions électroniques entre les niveaux 4f¹³5d¹ et les niveaux fondamentaux 4f¹⁴, les niveaux 5d étant sensibles au champ cristallin. Il est difficile de localiser l'émission associée à ces transitions. Dans une matrice de verre de silice par exemple, les niveaux d'absorption 4f5d de l'Yb²⁺ se situent vers 330 - 400 nm et l'émission est centrée autour de 520 - 530 nm [72]. Dans la matrice LiCaAlF₆, l'Yb²⁺ conduit à une émission vers 380 nm [190]. À notre connaissance, aucune émission de l'Yb²⁺ dans le ZnO n'a été signalée. Il est possible que les niveaux électroniques excités de l'Yb²⁺ dans le ZnO, possèdent une énergie proche de la bande de conduction du ZnO donnant lieu à des recombinaisons non-radiatives ou des transferts d'énergie vers la matrice. Lizzo *et al.* mentionnent une extinction de l'intensité de PL (« quenching ») de l'Yb²⁺ dans différentes matrices tels que les silicates, les aluminates et le CaO, liée à une faible stabilité de l'état divalent de l'Yb [191].

Ces premières hypothèses ne sont pas pleinement satisfaisantes. Nous allons dans ce qui suit, comparer les spectres PL des films de ZnO et de ZnO:Yb et préciser les liens entre certains types de défauts de la matrice avec la terre rare.

III.3 Comparaison avec la matrice non dopée

En approfondissant l'idée d'une excitation de l' Yb^{3+} via des défauts du ZnO, nous sommes amenés, dans un premier temps, à comparer les spectres de ces défauts (et du pic excitonique) du ZnO non dopé pour une excitation à 266 nm (montrés au chapitre III, en figure III.24, ZnO « BC ») et une excitation à 325 nm. Ces spectres sont présentés dans la figure IV.14.

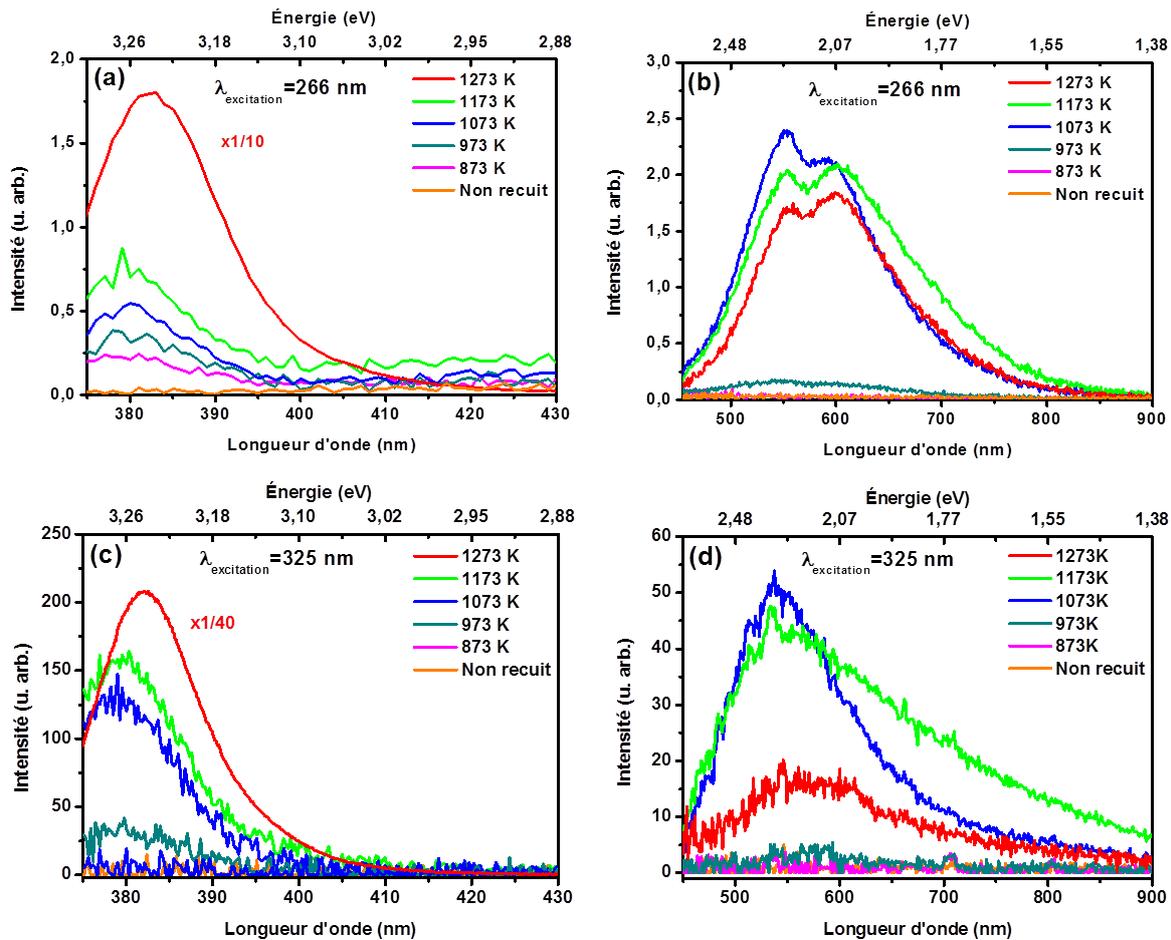


Figure IV.14. Spectres de photoluminescence correspondant à l'émission du pic excitonique du ZnO (a, c) et dans la gamme spectrale du visible (b, d), pour les excitations laser à 266 nm et 325 nm.

L'émission dans la gamme spectrale comprise entre 375 et 430 nm, associée à l'émission excitonique de ZnO, est montrée suivant les deux excitations à la figure IV.14(a, c). Une partie du pic est coupée du fait de la limite de sensibilité de notre système de détection. On observe principalement de larges bandes centrées autour de 379 nm (3,27 eV) pour $T^{\circ}_R = 1073 \text{ K} - 1173 \text{ K}$ et autour de 382 nm (3,25 eV) pour $T^{\circ}_R = 1273 \text{ K}$. Le déplacement apparent du pic excitonique, provient très probablement de l'émission des Zn_i et/ou des V_{Zn} vers 395 nm (3,14 eV) et 407 nm (3,05 eV) [38], [42], [171], comme observé dans le chapitre III

Chapitre IV : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO:Yb

précédemment, portant sur le ZnO non dopé. Un signal beaucoup plus faible est observé de ce pic à $T_R = 973$ K. L'absence ou la faible intensité des signaux PL pour les films de ZnO non recuit et recuit à 873 K est probablement due comme expliqué dans le chapitre III, à une mauvaise qualité cristalline du ZnO, qui conduit à un important phénomène de recombinaison non-radiative.

Les émissions provenant des défauts liés au ZnO (V_O , V_{Zn} , O_i , Zn_i et les états ionisés correspondants) situées dans la plage spectrale de 450 à 950 nm sont présentées en figures IV.14(b, d). Comme pour les émissions excitoniques, seuls les échantillons recuits à des valeurs de T_R élevées (1073 K, 1173 K et 1273 K) ont produit un signal significatif, lié à la passivation des défauts non-radiatifs et l'amélioration de la qualité cristalline (chapitre III).

Pour les deux excitations, la même tendance avec T_R est observée sur l'intensité des bandes d'émissions (pic excitonique (figures IV.14(a, c) et des bandes de défauts (figures IV.14(b, d)). À noter que sur les spectres des défauts, pour une excitation à 325 nm, aucun épaulement n'est observé par rapport aux deux bandes apparentes de l'excitation à 266 nm. Les spectres sont moins bien définis dans le cas de l'excitation à 325 nm par rapport à l'excitation à 266 nm, ce que l'on a déjà pu constater avec les spectres de PL du ZnO:Yb.

III.3.1 Étude comparative entre la PL des films de ZnO et de ZnO:Yb à 266 nm

Afin de cibler les défauts ou les sources d'émissions responsables d'un éventuel transfert d'énergie vers le dopant, nous avons réalisé une comparaison de la PL des défauts de ZnO et de ZnO:Yb, pour une excitation à 266 nm, présentée en figure IV.15.

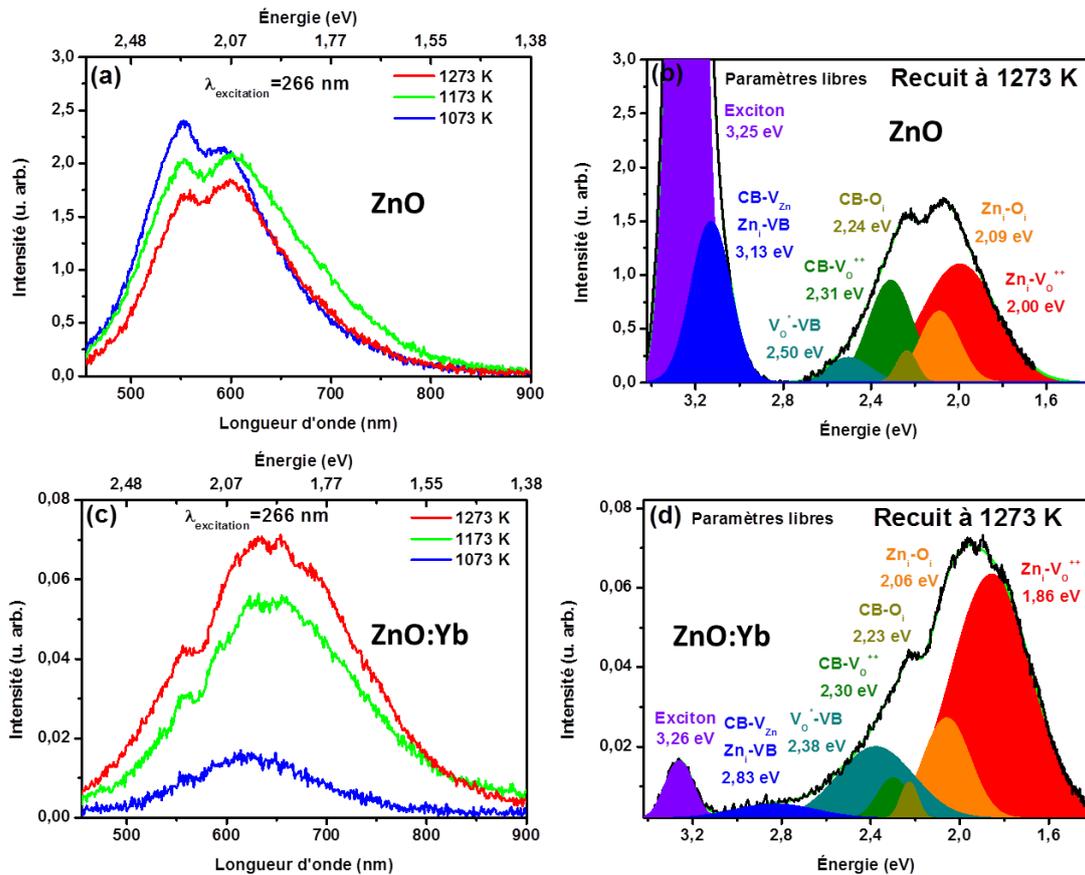


Figure IV.15. Spectres de PL pour une excitation à 266 nm, des films de ZnO (a) et de ZnO:Yb (c) dans la gamme spectrale des défauts de ZnO. Spectres de PL (excitation à 266 nm) modélisés pour les films de ZnO (b) et de ZnO:Yb (d) à une $T^{\circ}_R = 1273$ K.

Deux bandes apparentes principales sont visibles respectivement, sur les figures IV.15(a) et IV.15(c). Dans le cas du ZnO, c'est à partir d'une valeur de $T^{\circ}_R = 1273$ K, que la bande de droite devient plus intense que celle de gauche (sur une échelle en longueur d'onde). D'après la modélisation qui a été réalisée dans le chapitre III et qui est rappelée en figure IV.15(b), l'inversion entre les deux bandes est due principalement à une augmentation de l'émission de la transition $Zn_i-V_O^{++}$ (symbolisée par une gaussienne en rouge), en lien avec la formation de Zn_i pour les hautes températures de recuit conduisant à l'évaporation d'atomes de Zn. Pour le ZnO:Yb, la bande apparente de droite (figure IV.15(c)) est dominante dès 1073 K (il n'est pas possible de se prononcer pour les valeurs de T°_R plus basses dû à un signal trop faible). Il est possible d'expliquer la prédominance de l'intensité de cette bande, de la même façon que pour le ZnO recuit à 1273 K, c'est-à-dire, une augmentation de l'émission de la transition $Zn_i-V_O^{++}$ (figure IV.15(d)), également en lien avec l'augmentation de la population de défauts de Zn_i . Cette augmentation, dans le cas du film dopé, s'effectue à plus basse valeur de T°_R que pour le film non dopé. Deux effets cumulatifs liés à la présence de l'Yb sont discutés afin d'expliquer ces observations :

Chapitre IV : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO:Yb

ij) Le dopage en Yb : Il est possible que le simple fait de doper le film avec de l'Yb génère des défauts ponctuels de Zn_i . En effet, Kabongo *et al.* mentionnent le fait que l'ion Yb^{3+} peut occuper les sites interstitiels dans le ZnO ou même substituer les atomes de zinc, mais la discussion reste ouverte sur le sujet [77]. En effet, pour que l' Yb^{3+} substitue le site du Zn^{2+} dans le ZnO, tout en maintenant la neutralité électrique du film, il est nécessaire que la valence soit de +II ou bien que 3 ions de Zn^{2+} soient remplacés par 2 ions d' Yb^{3+} et une lacune de Zn, électriquement neutre [192] ou encore que deux ions de Zn^{2+} soient remplacés par deux ions d' Yb^{3+} avec un ion d' O_i [193], afin de compenser la valence +III. Il faut garder à l'esprit que le rayon ionique du Zn^{2+} est autour de 74 pm, celui de l' Yb^{3+} est de 87 pm et de 102 pm sous sa forme +II. Il est donc moins probable que l'Yb adopte une valence +II dans ce cas de figure. Quand le rayon ionique de la terre rare est trop grand par rapport à celui de Zn^{2+} , la formation d'une phase d'oxyde de terre rare de type Yb_2O_3 est favorisée [67], [194]. Cette phase, ou une accumulation de l'Yb aux joints de grains, n'est cependant pas observée en MET et DRX dans nos films. Il est donc probable que l'Yb se présente au sein de la matrice de ZnO en interstice et en site de Zn, en adoptant principalement une forme +III plus stable que la forme +II. La localisation de l'Yb dans la matrice de ZnO favoriserait la présence de défauts ponctuels de types Zn_i , O_i et V_{Zn} . Dans cette hypothèse, le Zn_i serait ainsi prépondérant pour expliquer le pic d'émission en rouge (figure IV.15(d)).

ii) L'augmentation de la valeur de T°_R : Dans le chapitre III, il a été observé une hausse de l'émission PL du pic associé au Zn_i avec l'augmentation de T°_R pour les films de ZnO non dopé. Ce phénomène a été associé à l'évaporation de Zn et la diffusion de Si. Sur la figure IV.3, il a été constaté une hausse de la quantité d'atomes de Si diffusés au sein du film, pour les films dopés à l'Yb par rapport à ceux non dopés à la même valeur de T°_R en lien avec une fragilisation de la structure du ZnO. De ce fait, il est possible que le dopage en Yb dans le ZnO facilite, en plus, de manière indirecte, la formation de Zn_i avec l'augmentation de la valeur de T°_R et donc permet d'expliquer le pic d'émission en rouge.

III.3.2 Étude comparative entre la PL des films de ZnO et de ZnO:Yb à 325 nm

Afin d'approfondir notre compréhension de l'interaction entre le ZnO et l'Yb, nous avons réalisé une étude comparative, mais cette fois-ci pour une excitation à 325 nm.

La figure IV.16 montre les intensités intégrées totales de PL des films de ZnO et de ZnO:Yb en fonction de T°_R . En comparant les deux séries de données, il apparaît que l'intensité d'émission globale du film ZnO:Yb est plus faible que celle du film de ZnO non dopé pour une valeur de T°_R donnée. Ce résultat semble indiquer une détérioration de la qualité cristalline du ZnO due au dopage en Yb conduisant à la formation de défauts non-radiatifs dans le film. Entre les intensités intégrées des deux séries, des facteurs de 5 (à 1073 K), de 2,4 (à 1173 K) et de 7 (à 1273 K) sont observés (pour une excitation à 266 nm, la même tendance est observée). Les plus fortes intensités totales intégrées des films non dopés reflètent un plus haut degré de cristallinité du ZnO. Le dopage en Yb influence

Chapitre IV : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO:Yb

l'orientation des grains de ZnO pendant leur croissance et même à basse température ($T^{\circ}_R < 973$ K) et malgré la diffusion de l'Yb au bas du film pour $T^{\circ}_R > 973$ K, le film garde des stigmates de la présence de l'Yb, notamment en gardant des orientations multiples des grains de ZnO, suivant d'autres directions que [0002]. Par ailleurs, le volume du film de ZnO est plus faible pour les films dopés, en raison de la couche de diffusion du Si plus épaisse (de 20 nm à 60 nm pour 1273 K par exemple) dans le bas du film.

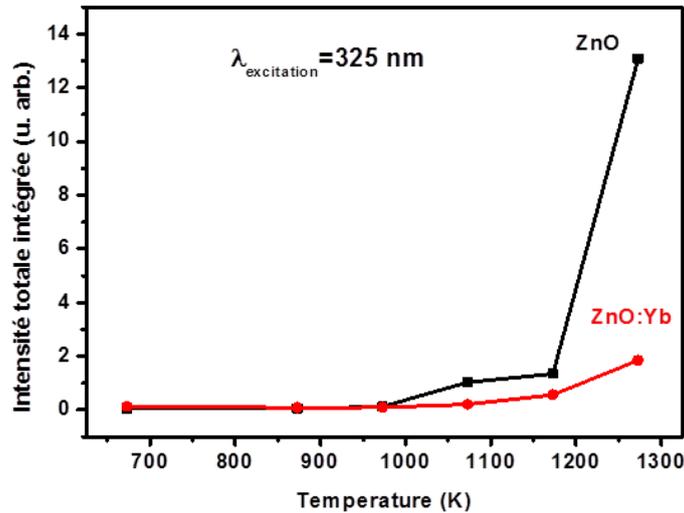


Figure IV.16. Tracé de l'intensité totale intégrée de la PL (à 325 nm) des films de ZnO (noir) et de ZnO:Yb (rouge) en fonction de T°_R .

Les spectres de PL (figure IV.17) des films de ZnO et de ZnO:Yb ($\lambda_{\text{excitation}} = 325$ nm), montrent une différence de forme en lien direct avec la présence de l'Yb, pour les deux raisons étudiées précédemment, mais la forme non discriminante des défauts en PL, permet difficilement de réaliser le même type d'analyse avec les sept gaussiennes. Nous avons cependant tenté de modéliser les défauts de ZnO et ZnO:Yb dont les spectres présentent d'importantes différences de formes pour une excitation à 325 nm par rapport à 266 nm, en nous basant sur les spectres les mieux définis, c'est-à-dire ceux pour $T^{\circ}_R = 1073$ K et 1173 K. Les résultats sont présentés en figure IV.17.

Chapitre IV : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO:Yb

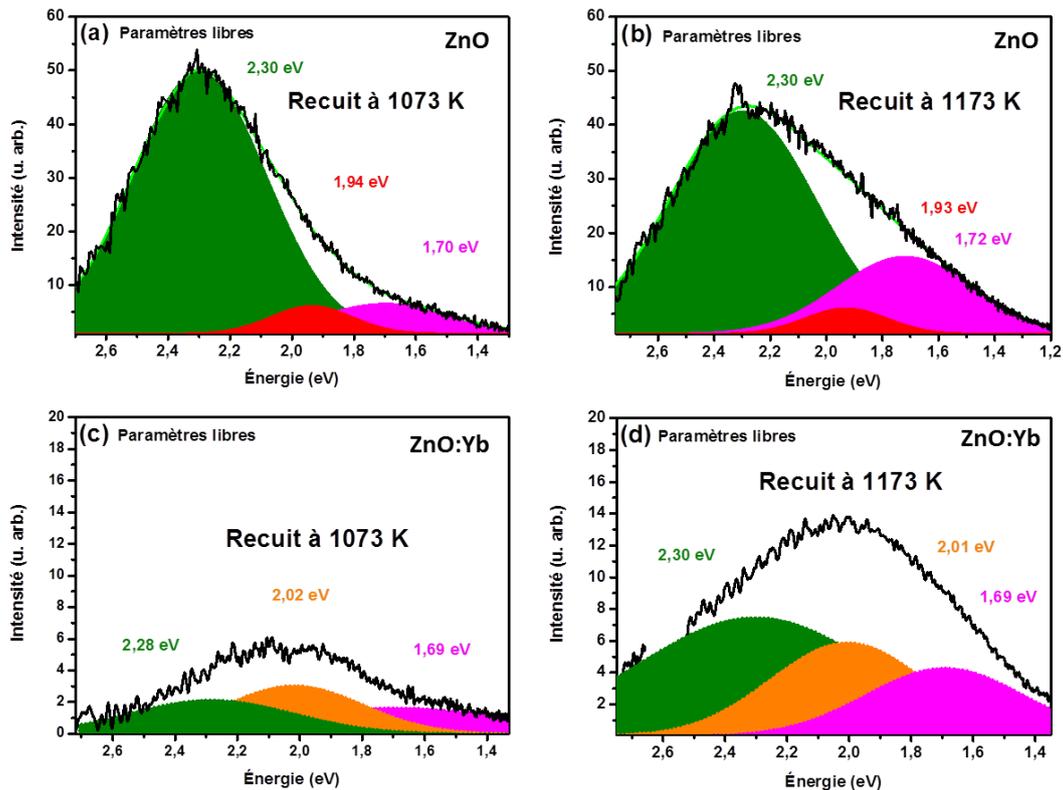


Figure IV.17. Spectres de PL (excitation 325 nm) des défauts, modélisés par trois gaussiennes, des films de ZnO pour $T_R = 1073$ K (a) et 1173 K (b) et de la même manière pour les films de ZnO:Yb, pour $T_R = 1073$ K (c) et 1173 K (d).

Pour les valeurs de T_R de 1073 K et 1173 K, la définition des bandes dans le visible, provenant de l'émission des défauts du ZnO, est meilleure mais ne permet pas de discerner clairement des pics. Une modélisation a été tentée sur ces spectres avec les sept gaussiennes trouvées dans le chapitre III pour la PL à 266 nm des films de ZnO et qui donne un résultat cohérent sur le spectre de ZnO:Yb (à $T_R = 1273$ K) (figure IV.10). Mais cette modélisation n'a pas donné de résultats interprétables physiquement, car les spectres ne sont pas discriminants. Afin de donner les tendances des variations des pics, nous avons cherché à minimiser le nombre de gaussiennes tout en ayant des positions de pic similaires pour les spectres recuits à 1073 K et 1173 K de ZnO et ZnO:Yb sous excitation à 325 nm. Pour ces spectres, la modélisation par trois gaussiennes donne des positions équivalentes, selon ces deux valeurs de T_R . Les paramètres des gaussiennes (position, amplitude, FWHM) sont libres, comme présentés sur la figure IV.17. L'une est située à **2,28 - 2,30 eV** (sur l'ensemble des quatre spectres), une autre à **1,93 - 1,94 eV** (sur les spectres de ZnO recuits à 1173 K et 1073 K, respectivement) et **2,01-2,02 eV** (sur les spectres de ZnO:Yb recuits à 1173 K et 1073 K, respectivement). L'écart entre **1,94 eV** et **2,02 eV** est discutable et il peut s'agir du même pic. Plus de détails seront apportés par la suite. La dernière gaussienne est positionnée à **1,69 - 1,72 eV** (sur les quatre spectres). Mais de manière surprenante, les positions des

Chapitre IV : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO:Yb

gaussiennes trouvées sont assez stables, avec une position moyenne autour de 2,30 eV, 1,94 eV (et/ou 2,02 eV) et 1,70 eV.

Attribution du pic à 2,30 eV : D'après les travaux de modélisations réalisés dans le chapitre III pour des films de ZnO excités à 266 nm, nous avons conclu que les positions vers 2,50 eV et 2,33 eV étaient associées à des transitions en lien avec les V_O . Il semble cohérent d'associer la position à 2,30 eV aux V_O sans plus donner de détails sur la transition en question.

Attribution du pic à 2,02 eV et 1,94 eV : De la même manière, la position du pic à 2,02 eV peut être attribuée aux O_i , que nous avons trouvés vers 2,06 eV, et 1,94 eV aux Zn_i , que nous avons identifié vers 1,92 eV. Cependant, au vu de la faible discrimination des pics, il est fortement critiquable de vouloir dissocier les bandes à 2,02 eV et 1,94 eV.

Nouveau pic (bande) à 1,71 eV : Une nouvelle bande vers 1,71 eV (figure IV.17, pic magenta) apparaît à la suite de l'excitation à 325 nm (ce pic n'apparaît pas pour une excitation à 266 nm sur ces mêmes films) et qui gagne en intensité avec la valeur de T°_R .

Origines possibles de la bande à 1,75 eV : Ong *et al.* ont réalisé le même type de modélisation, avec trois gaussiennes sur les défauts du ZnO présentant un déficit en oxygène et ont obtenu trois bandes d'émissions positionnées à 2,28 eV ; 2,15 eV ainsi que 1,76 eV, en accord avec les données que l'on vient de déterminer. Ils attribuent la position du pic à 2,28 eV aux V_O ; 2,15 eV aux O_i et 1,76 eV à des défauts de surface [195].

Certains auteurs ont montré que la présence de métaux (Fe, Li, Cu etc ...) comme impuretés dans le ZnO en substitution de Zn pouvait être associée à des transitions radiatives notamment pour des énergies dans le jaune et le rouge [196]. Markevich *et al.* ont aussi reporté une émission du ZnO dans le vert (2,30 eV et 2,51 eV) et orange (2,03 eV) ainsi que l'émission d'impuretés dans le rouge vers 1,72 eV, pour des échantillons épais (40 μ m), recuits à 1073 K - 1273 K et excités à 365 nm [197]. Il s'avère que les concentrations des impuretés dans la cible de ZnO que nous utilisons, sont inférieures à 10 ppm. Il est donc peu probable que ces impuretés affectent l'émission de PL du ZnO.

Cette bande a déjà été observée à 1,75 eV dans du ZnO massif non dopé après un recuit à 973 K, sous air [2]. Avec l'augmentation de la température de mesure de 15 K à 100 K, cette bande « quench » et cause l'apparition d'une bande dans le vert autour de 2,3 eV. Ce résultat peut être lié à la compétition des trous entre les accepteurs responsables de l'émission de la bande dans le vert et le rouge. Pour une température supérieure à 200 K, c'est la bande verte qui « quench », laissant apparaître seule la bande rouge à température ambiante. À basse température, le temps de décroissance de la bande rouge est presque inversement exponentielle avec un temps caractéristique de 1 μ s. Reshchikov *et al.* ont pu isoler de multiples bandes d'émissions dans le vert, le jaune et le rouge, provenant de

Chapitre IV : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO:Yb

différents échantillons de ZnO. Ils observent notamment une émission centrée à 1,75 eV pour l'échantillon recuit à 973 - 1173 K sous air. Ils ont fait le choix de ne pas identifier les défauts à l'origine de ces transitions. En effet, la tâche est complexe et il est difficile de comparer ces résultats avec ceux publiés dans la littérature car les études claires traitant de l'émission en PL des défauts du ZnO sont plutôt rares [198]. D'autres auteurs observent aussi cette bande centrée à environ 1,7 eV [41], [199]. Bandopadhyay *et al.* remarquent pour des nanofils de ZnO que cette bande est fortement corrélée à l'excitation à 325 nm (3,8 eV) (comme notre excitation). En effet, pour une excitation de 3,8 eV d'un électron de la bande de valence, il est possible d'atteindre les niveaux Zn_i^{++*} , au-dessus de la bande de conduction. Il peut s'en suivre une recombinaison non-radiative sur les niveaux Zn_i/Zn_i^* localisés à 0,1 - 0,6 eV sous la bande de conduction et enfin une désexcitation sur le niveau V_o^{++} , en émettant un photon de 1,7 eV [41].

La bande à 1,7 eV a donc déjà été commentée dans la littérature sans pour autant avoir été clairement identifiée. Sur nos spectres de PL, la présence du pic à 1,70 eV pourrait provenir de l'augmentation de la densité de puissance d'excitation, d'un facteur 220, pour une excitation à 325 nm par rapport à 266 nm, ainsi que de la longueur d'onde du laser à 325 nm, pouvant permettre de faire apparaître l'émission de PL des défauts radiatifs vers 1,70 eV en saturant les niveaux des autres défauts radiatifs déjà détectés à 266 nm.

Discussion des spectres de la PL en figure IV.17 : Le maximum de la bande d'émission des défauts pour les films de ZnO:Yb est centré vers 2,0 eV et se trouve décalé vers le rouge d'environ 0,3 eV par rapport au maximum d'intensité des films de ZnO, centré vers 2,3 eV. Balestrieri *et al.* ont également remarqué ce comportement lorsque la concentration en Yb augmente dans le film, ce qui est le cas dans nos films suite à un recuit, en considérant la partie inférieure de la couche de ZnO (avec jusqu'à 1,3 %at. d'Yb) [74]. Il est constaté en figure IV.17(c, d), que le rapport d'intensité entre les pics pour les spectres de ZnO:Yb est modifié en faveur de la bande à **2,02 eV** (en orange). Cette bande qui pourrait être en lien avec des défauts d' O_i (ou de Zn_i), serait formée par l' Yb^{3+} , comme discuté dans la partie précédente. De plus, on remarque un effondrement de l'émission située à **2,30 eV** liée aux V_o avec l'ajout d'Yb (figure IV.17(a-d)). En effet, cette bande possède une intensité relativement élevée sur les spectres de PL du ZnO. Il est possible que ces défauts participent à un transfert d'énergie vers le dopant ou bien que l'incorporation d'Yb fasse chuter la population de V_o .

III.3.3 Mécanisme d'excitation potentiel de l' Yb^{3+} dans le ZnO

Dans cette partie, les différentes hypothèses sur l'origine de l'excitation de l' Yb^{3+} , appuyées par les résultats que nous avons vus précédemment, sont répertoriées sous la forme d'un diagramme d'énergie mêlant les niveaux du ZnO ainsi que ceux de l' Yb^{3+} (figure IV.18). Il faut noter que sur ce diagramme, le niveau fondamental $^2F_{7/2}$ de l' Yb^{3+} , a été positionné de façon arbitraire, au même niveau que la bande de valence du ZnO. En réalité,

Chapitre IV : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO:Yb

la position de ce niveau peut être tout autre. Au vu des larges bandes d'émissions de PL associées aux défauts dans le ZnO, il est donc difficile de spécifier quels niveaux de défauts sont responsables de l'excitation de l'Yb³⁺.

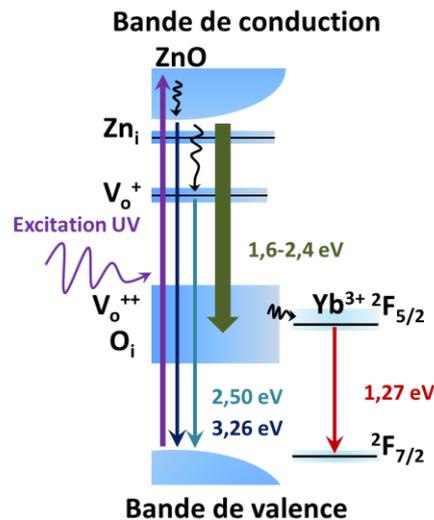


Figure IV.18. Schéma des niveaux d'énergie du ZnO et de l'Yb³⁺.

Dans la littérature, différentes propositions de l'excitation de l'Yb³⁺ dans le ZnO sont décrites, notamment en faisant intervenir les défauts de la matrice :

- Luo *et al.* font l'hypothèse d'une excitation de l'Yb³⁺ via un transfert d'énergie des défauts d'O_i [57].
- Shestakov *et al.* ont étudié le transfert d'énergie entre des nanoparticules de ZnO (entre 50 et 100 nm de diamètre) et des nano-cristaux d'Yb₂O₃ (10 à 15 nm de diamètre) et font l'hypothèse d'une excitation de l'Yb³⁺ par un phénomène de « down-cutting » à partir de l'excitation de V_o⁺ (situé à environ 2,54 eV, au-dessus de la bande de valence) deux atomes d'Yb³⁺ sont excités émettant alors chacun un photon IR de 1,27 eV [200].
- D'autres auteurs évoquent la possibilité de positionner le niveau fondamental de l'Yb³⁺, plus haut que la bande de valence du ZnO [201], [202]. Un transfert d'énergie assisté par phonons, de la bande de conduction vers l'Yb³⁺ via les niveaux d'énergie de défauts peu profonds de type Zn_i et V_o⁺ pourraient être envisagés.

Ce travail doctoral ne permet pas de trancher sur le mécanisme d'excitation de l'Yb³⁺, mais d'autres propositions sont possibles pour expliquer l'émission de l'Yb³⁺ : Un autre scénario est que l'émission en PL de l'Yb³⁺ pour les valeurs de T_R les plus élevées (entre 1073 K et 1273 K) provient de la couche de diffusion de l'Yb et du Si, située entre la partie supérieure du film de ZnO:Yb et le substrat. Dans cette couche enrichie en Yb, les phases d'oxyde/silicate d'Yb et de ZnO (non observées en DRX) coexistent dans un matériau

Chapitre IV : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO:Yb

(probablement amorphe) où les ions d'Yb³⁺ sont idéalement positionnés pour permettre l'émission de l'Yb³⁺.

Enfin, l'augmentation de la concentration en dopants (jusqu'à 1,3 %at.) au bas de la couche de ZnO, sans phénomène d'extinction de l'intensité de PL, peut également expliquer une augmentation de l'intensité émise à 980 nm comme rapportée par d'autres auteurs [74]. À ce stade, il est toujours difficile de donner un ordre de priorité parmi ces hypothèses.

IV. Conclusion

Les films de ZnO:Yb étudiés, possèdent un taux de dopage de 0,3 % atomique. Même si le taux de dopage est faible, la structure du film en est affectée mais reste colonnaire avec des orientations multiples des grains de ZnO:Yb avec les pics de diffraction (10-10), (0002) et (10-11) alors que les films non dopés adoptent une orientation préférentielle [0002]. L'évolution de la microstructure de la partie supérieure du film avec T[°]_R, est similaire à celle des couches de ZnO non dopé. Avec l'augmentation de T[°]_R, on observe pour les films de ZnO non dopé une diffusion du Si à travers le film, ainsi qu'une diffusion du dopant vers le bas du film. Une couche composite de 60 nm d'épaisseur se forme et est composée de nano-grains de ZnO entourés d'un matériau amorphe à base de silicate de zinc. La présence d'Yb au bas de la couche empêche la formation de la phase de Zn₂SiO₄ qui apparaît dans les films de ZnO non dopé pour la même valeur de T[°]_R. Au-dessus de cette couche, une concentration en Yb plus élevée a été observée (jusqu'à 1,3 %at.) ainsi que la présence de cavités, suite à la diffusion et au rassemblement des lacunes d'oxygène.

Le dopage en Yb engendre une diminution de l'intensité globale en PL, un décalage vers le rouge du maximum d'intensité de la bande liée aux défauts du ZnO est observable avec le dopage. En effet, la contribution en PL des Zn_i et/ou des O_i s'avère plus importante que celle des V_O, probablement du fait de la présence d'Yb³⁺ en substitution dans la matrice de ZnO qui participe à leurs formations. Un possible transfert d'énergie entre les niveaux de l'O_i et de V_O⁺⁺ vers l'Yb³⁺ est considéré comme le mécanisme le plus probable d'excitation de l'Yb³⁺ dans nos films. Enfin, l'intensité du pic à 980 nm (correspondant à la désexcitation entre les niveaux électroniques ²F_{5/2} - ²F_{7/2} de l'Yb³⁺) augmente jusqu'à T[°]_R = 1173 K, en raison de l'amélioration de la qualité cristalline de la matrice de ZnO conduisant à une meilleure signature des défauts radiatifs et de la concentration plus élevée du dopant au bas de la couche de ZnO. Notons que l'intensité du pic est relativement faible du fait du faible dopage initial en Yb. Les mécanismes de transfert d'énergie possibles entre la matrice de ZnO et les ions d'Yb³⁺ identifiés dans notre étude et également suggérés par d'autres travaux de la littérature restent encore à démontrer expérimentalement et nécessiteraient des investigations supplémentaires en PL [74].

À T[°]_R = 1273 K, l'intensité du pic à 980 nm diminue et disparaît pour une valeur de T[°]_R = 1373 K, aucune émission PL n'a été enregistrée pour les excitations laser à 325 nm et 266 nm. La phase supposée d'Yb₂SiO₅ et celle de Zn₂SiO₄ sont les deux phases dominantes au

Chapitre IV : Traitements thermiques et propriétés de photoluminescence de films de ZnO:Yb

sein de ce film. Heng *et al.* ont montré que les silicates d'Yb (Yb_2SiO_5 et $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) conduisent à une efficacité d'émission relativement élevée de l' Yb^{3+} pour une excitation à 325 nm [203]. Une explication possible de l'absence de signal de l' Yb^{3+} à $T_R = 1373$ K dans notre cas, peut venir du faible volume de silicate d'Yb sur l'ensemble de la couche ou par des phénomènes non-radiatifs liés à la présence des autres phases dans le film (silicate de zinc et silice non stœchiométrique).

Chapitre V : Études sur le codopage en Tb et en Eu des films de ZnO

I. Introduction

Ce chapitre traite de films de ZnO codopé au Tb et à l'Eu et leurs propriétés de luminescence. Il a pour but d'explorer l'effet de traitements thermiques extrêmes sur la structure et les propriétés optiques de ces films. Il permet également de déterminer les meilleures conditions de dépôt en vue de réaliser dans le chapitre suivant, des diodes électroluminescentes émettant une lumière blanche. Le Tb^{3+} et l' Eu^{3+} sont des ions de terres rares prometteurs pour ce genre d'applications [204], [205], puisqu'ils émettent, respectivement, dans le domaine spectral du vert et du rouge. L'obtention de la troisième couleur fondamentale (bleu) sera traitée dans le chapitre VI.

Une 1^{ère} partie se concentre sur les compositions chimiques des films de ZnO:Tb, Eu présentant des taux de dopage différents en Tb et Eu. Une 2^{ème} partie vise à étudier les propriétés structurales de films de ZnO:Tb, Eu pour un dopage de 1,6 %at. de Tb et 1,3 %at. d'Eu. Ces films ont subi des traitements thermiques conventionnels, pour des températures allant de 973 K à 1373 K. La caractérisation des films est réalisée à l'aide de mesures par DRX et d'observations en MET. Enfin, une 3^{ème} et dernière partie exploite les données de PL obtenues pour diverses excitations laser situées à 266 nm, 488 nm et 532 nm, pour une série de films dopés au Tb et à l'Eu où seule la température de recuits varie avec une analyse qui se focalise sur des valeurs de T°_R spécifiques, déterminées préalablement.

L'objectif de ce chapitre est également de mettre en évidence l'interaction entre le Tb^{3+} et l' Eu^{3+} après différents traitements thermiques. Les recuits, initiant des mécanismes de diffusions de ces deux terres rares au sein du film qui peuvent conduire à la formation de nouvelles phases pour les températures les plus extrêmes et ainsi modifier les interactions entre les deux terres rares. Cette étude s'étend à des films présentant différents taux de dopages en Tb et en Eu.

Les films ont été déposés avec les conditions de croissance « BC » ($T^{\circ}_S = 373$ K et $P_{RF} = 1,95$ W.cm⁻²) comme définies dans le chapitre III consacré aux films de ZnO pour l'étude en PL, alors que la configuration de dépôt « HC » ($T^{\circ}_S = 673$ K et $P_{RF} = 0,96$ W.cm⁻²) est consacrée pour les films destinés aux mesures en EL. En effet, des études précédentes ont montré que la configuration de dépôt « BC » permet d'avoir une intensité de PL plus importante des films, tandis que la configuration « HC » favorise la conductivité électrique des films [60] et laisse présager d'une activité électroluminescente plus conséquente.

II. Analyses chimiques des films de ZnO:Tb, Eu, non recuits

Cinq différents rapports de concentrations en Tb et en Eu au sein de la matrice ZnO sont étudiés, pour des films de 150 nm d'épaisseur. Les différents taux en Tb et en Eu, sont contrôlés par le nombre de pastilles de Tb₄O₇ et de Eu₂O₃ placées sur une cible de dépôt de ZnO déjà codopée au Tb et à l'Eu, à hauteur de 0,77 %at. et 0,81 %at. respectivement (l'utilisation de pastilles permet de faire varier le rapport [Tb]/[Eu]). La puissance radiofréquence par unité de surface, est gardée constante ($P_{RF} = 1,95 \text{ W.cm}^{-2}$) ainsi que la température du substrat ($T_s = 373 \text{ K}$).

Afin de déterminer la concentration des différents éléments chimiques composants ces films, nous avons effectué des analyses par la technique EDX, qui a été privilégiée par rapport à la technique RBS, car cette dernière ne permet pas de dissocier les éléments de Tb et d'Eu et donc de déterminer les concentrations respectives des deux TR. Les mesures en EDX au MEB nécessitent des films d'une épaisseur voisine de 1,5 µm d'épaisseur afin que la poire d'interaction des électrons n'atteigne pas le substrat. Les concentrations chimiques de nos films de 150 nm ont été par la suite estimées comme étant les mêmes que celles des films de 1,5 µm d'épaisseur. Les films de 150 nm d'épaisseur ont été déposés immédiatement après le dépôt du film épais pour limiter un effet d'usure de la surface des pastilles. Les différents rapports [Tb]/[Eu] sont résumés dans le tableau V.1, ci-dessous.

Référence échantillon	XP1258	XP1261	XP1099	XP1123	XP1254
Nombre de pastilles de Tb ₄ O ₇	0	2	4	4	7
Nombre de pastilles d'Eu ₂ O ₃	14	16	10	10	14
Tb (%at.)	0,5	0,8	1,6	2,2	3,1
Eu (%at.)	1,1	1,0	1,3	1,4	0,7
[Tb]/[Eu]	0,45	0,8	1,23	1,57	4,43
Rapport [O]/[Zn]	0,82	0,88	0,88	0,86	0,89

Tableau V.1. Récapitulatif de la composition des films de ZnO:Tb, Eu, non recuits.

Dans la partie IV.3 de ce chapitre, l'évolution de la PL en fonction de différents rapports [Tb]/[Eu] est étudiée. Nous avons tenté d'élaborer des échantillons avec un taux constant d'Eu et de faire varier la concentration en Tb dans les films afin de faciliter l'analyse, mais des difficultés ont été rencontrées pour obtenir des taux de dopage précis et contrôlables. Le tableau V.1 montre une série d'échantillons de ZnO avec un taux de dopage en Tb qui croît de 0,5 %at. à 3,1 %at. et un taux de dopage en Eu qui se maintient autour de 1,2 %at., sauf pour le film XP1254 qui présente un taux presque deux fois plus faible en Eu.

Difficultés liées aux pastilles pour la maîtrise du taux de dopage des films :

- Pour deux échantillons de configurations de dépôt équivalentes (échantillons XP1099 et XP1123), c'est à dire comportant le même nombre de pastilles de Tb_4O_7 et de pastilles d' Eu_2O_3 , nous notons que le taux de dopage final des films est différent avec 1,6 %at de Tb pour le XP1099 contre 2,2 %at. pour le film XP1123, et 1,3 %at. d'Eu pour le XP1099 contre 1,4 %at. pour le film XP1123 (tableau V.1). Ceci s'explique par un nombre important de dépôts (24) entre ces deux films, ce qui a contribué à la dégradation des pastilles et à l'augmentation de leur rendement de pulvérisation. Dans le cas du film XP1254, le taux de dopage faible en Eu (0,7 %at.) pour un nombre conséquent de pastilles d' Eu_2O_3 (14), est expliqué par un renouvellement des pastilles (pastilles neuves) pour lesquelles la surface est moins dégradée que pour des pastilles usagées, offrant donc un rendement de pulvérisation plus faible.
- Par ailleurs, le fait de retirer des pastilles de Tb_4O_7 de la surface de la cible participe à l'augmentation du dopage en Eu du film, puisque la cible est ainsi partiellement découverte et pulvérise du Zn, de l'O, du Tb et de l'Eu. Ceci explique pourquoi, sans pastilles de Tb_4O_7 (échantillon XP1258), la présence de Tb à hauteur de 0,50 %at est détectée. À noter que l'on ne retrouve pas la concentration du Tb de la cible codopée (0,77 %at.) car il reste 14 pastilles d' Eu_2O_3 qui masquent une partie de la cible sur l'anneau préférentiel de pulvérisation, limitant le dépôt du Tb.

La figure V.1(a) montre l'évolution de la teneur en Tb en fonction du nombre de pastilles d'oxyde de terbium (Tb_4O_7). Elle indique logiquement une augmentation de la concentration atomique de Tb avec le nombre de pastilles. Elle passe en effet de 0,5 à 3 %at. lorsque le nombre de pastilles varie de 0 à 7 avec un comportement quasi linéaire.

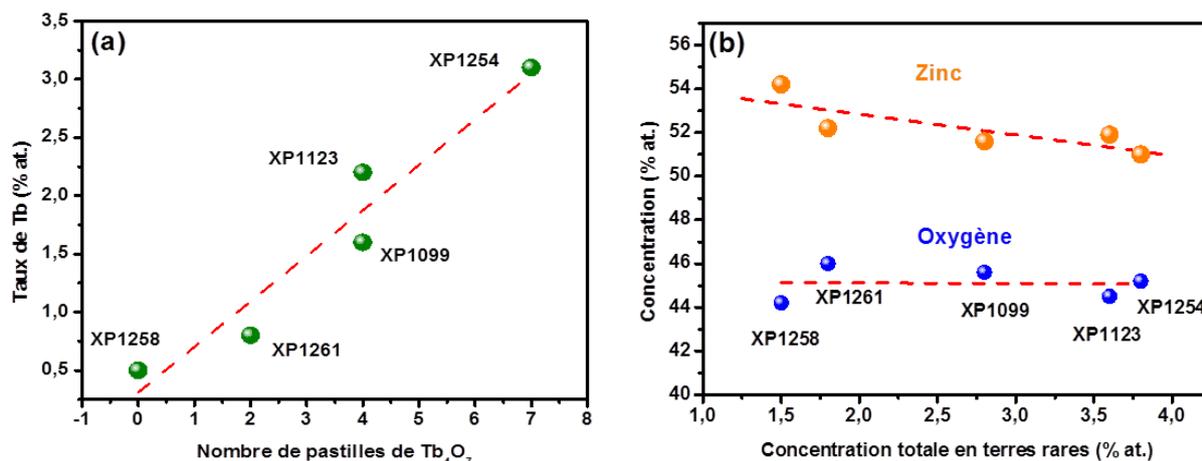


Figure V.1. (a) Évolution du taux de terbium en fonction du nombre de pastilles utilisées ainsi que (b) du taux de zinc (en orange) et d'oxygène (en bleu) en fonction de la quantité de terre rare totale dans le film en question. Des ajustements linéaires (lignes rouges) sont proposés. (Une incertitude de 10 %at. existe sur l'oxygène).

Dans le chapitre III, pour le film de ZnO non dopé et non recuit, le rapport $[O]/[Zn]$ était de $47/53 = 0,89$. Pour les films de ZnO:Tb,Eu non recuits, ce rapport est proche de 0,88. En considérant les incertitudes de mesures, ces deux résultats sont équivalents.

Nous nous sommes intéressés à l'évolution du taux de Zn et d'O, en fonction de la concentration totale en terres rares. Le graphique de la figure V.1(b) met en avant une diminution plus rapide du zinc que de l'oxygène avec l'augmentation de la concentration en terres rares au sein du film. L'incorporation de terres rares de valence +III (Tb^{3+}) semble provoquer une diminution du taux de zinc pour maintenir la neutralité électrique du film. Ce résultat laisse à penser que des atomes de terres rares viennent se substituer à des atomes de zinc.

III. Analyses structurales des films de ZnO:Tb, Eu avec la température de recuit

Par soucis de clarté et de synthèse, nous avons fait le choix de ne présenter dans ce qui suit, que les résultats des propriétés structurales concernant le film de ZnO:Tb,Eu ayant un taux de dopage intermédiaire dans la série, avec 1,6 %at. de Tb et 1,3 %at. d'Eu (XP1099). Nous avons ainsi réalisé des caractérisations structurales par DRX, MET et FTIR, afin de mettre en avant les effets du codopage sur la structure du ZnO et de mettre en évidence la formation de nouvelles phases occasionnées par des traitements thermiques critiques (hautes valeurs de températures de recuit).

III.1 Études par diffraction des rayons X

La figure V.2(a) montre le diagramme de DRX des films de ZnO:Tb (1,6 %at.), Eu (1,3 %at.) avec l'évolution de T°_R . La signature de la famille de plans (0002) du ZnO de référence est précisée. Comme pour les chapitres précédents, un écart important est observé entre la position angulaire du pic (0002) pour le film non recuit et celui de référence, estimé à $0,48^{\circ}$ et correspondant à une augmentation du paramètre c , de 1,3 %. On peut noter que les pics (0002) des films de ZnO non recuits, dopés et non dopés, sont relativement larges et ont des positions similaires (figure V.2(b)). Ce résultat est surprenant car compte tenu des données du paragraphe précédent, on aurait pu s'attendre à une différence du paramètre c entre ces deux films. Sans recuit, la structure du ZnO est telle que l'insertion de terres rares semble avoir assez peu d'influence sur le paramètre c . Pour les films dopés et recuits à 973 K et 1173 K, l'écart angulaire est respectivement de $0,07^{\circ}$ et $-0,08^{\circ}$, soit une variation du paramètre c , de + 0,19 % et de - 0,23 %. Pour des valeurs de T°_R au-delà de 1173 K, le signal du ZnO s'effondre et disparaît, au profit du Zn_2SiO_4 ou du $Tb_xEu_ySi_2O_7$ (à $T^{\circ}_R = 1273$ K) avec l'émergence des plans (41-50) ou (20-22).

La taille moyenne des grains des films de la matrice de ZnO suivant [0002], augmente avec T°_R : 21 nm pour le film non recuit, 23 nm pour celui recuit à 973 K et 40 nm pour celui traité à 1173 K. On retrouve des intensités, des positions angulaires et des tailles de grains

Chapitre V : Études sur le codopage en Tb et en Eu des films de ZnO

similaires à celles obtenues pour le ZnO non-dopé (chapitre III, partie II.2) qui sont, pour rappel, 15 nm pour le film non recuit ; 27 nm pour $T_R = 973$ K et 38 nm pour $T_R = 1173$ K. Le dopage relativement faible ne semble donc pas affecter la matrice pour ces températures, ce qui peut être en lien avec une position des terres rares aux joints de grains et aux interfaces du film.

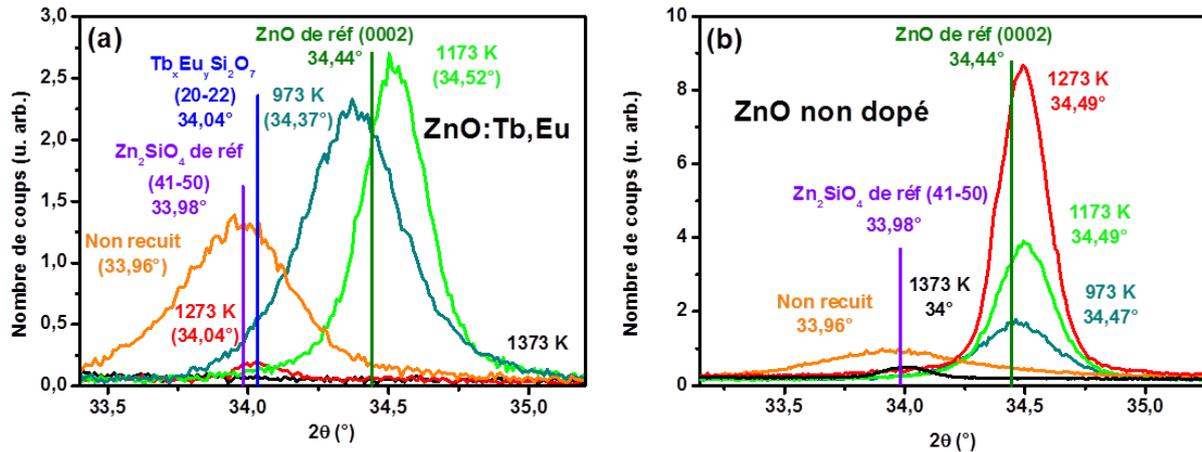


Figure V.2. Diagrammes de DRX θ - 2θ des films de ZnO:Tb,Eu (a) et ZnO (b), avec l'évolution de T_R , centrés sur le pic (0002) du ZnO.

Il est à noter que le codopage entraîne un effondrement du pic (0002) du ZnO à partir d'un seuil de T_R plus bas (au-dessus de 1273 K dans le cas du film non-dopé et au-dessus de 1173 K pour le film codopé). Cet effondrement du pic (0002) du ZnO montre une disparition du ZnO sous forme cristallisée avec la diffusion du Si du substrat au sein du film, comme observé dans les chapitres III et IV. Cet effet de diffusion semble s'accroître avec l'incorporation des terres rares. Il est possible que les canaux de diffusion empruntés par les terres rares pour migrer vers le substrat (joints de grains entre les colonnes verticales de ZnO) soient également empruntés par le Si.

Les figures V.3(a) et (b) sont les diagrammes de diffraction en θ - 2θ des films de ZnO dopés et recuits à différentes températures sur les gammes angulaires allant de 21 à 33° (figure V.3(a)) et de 39 à 60° (figure V.3(b)). À partir de $T_R = 1173$ K, une phase de silicate de zinc (Zn_2SiO_4), déjà observée dans les chapitres précédents se forme, ainsi qu'une phase de $Tb_xEu_ySi_2O_7$, identifiable aux positions angulaires $2\theta = 21,82^\circ ; 29,00^\circ ; 31,82^\circ ; 32,98^\circ ; 39,90^\circ ; 44,48^\circ ; 48,72^\circ ; 51,39^\circ$ et $56,47^\circ$. Pour la plus haute valeur de T_R (1373 K) des pics très fins et intenses associés à une phase de silicate de terres rares dominant le diagramme de diffraction. De plus, il semblerait qu'à cette température, il n'y ait plus de signal de la phase de Zn_2SiO_4 .

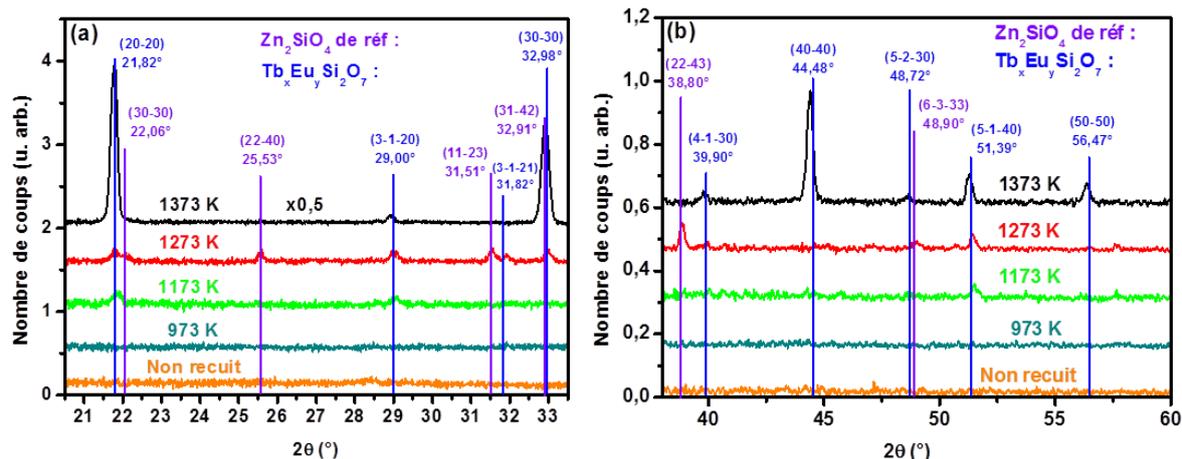


Figure V.3. Diagrammes de DRX, pour les films de ZnO:Tb,Eu avec la variation de la valeur de T°_R , pour la plage angulaire allant de 20,5° à 33,5° (a) et de 36° à 60° (b).

Dans la partie III.3 de ce chapitre, des observations en MET sont présentées. Elles confirmeront ces résultats à l'échelle nanométrique et apporteront plus de détails sur l'identification et la localisation de ce silicate de terres rares qui semble bien présent à la suite de traitements thermiques au-delà de 1273 K.

Avant d'aborder cette étude microstructurale par MET, une analyse par FTIR des films dopés et recuits a été réalisée et est présentée dans la partie suivante. Elle vise à confirmer par une autre méthode, la présence des phases de silicate de zinc, Zn_2SiO_4 et silicate de terres rares, $Tb_xEu_ySi_2O_7$ ainsi que leur évolution en fonction de la valeur de T°_R .

III.2 Études par spectroscopie IR

Les films de ZnO:Tb,Eu (XP1099) recuits pour différentes valeurs de T°_R ont été analysés par FTIR et les résultats des mesures sont reportés sur la figure V.4(a). Les différentes contributions observées ont déjà été identifiées dans le chapitre III. Il apparaît une hausse du volume de silicate et de silice avec l'élévation de la valeur de T°_R . Contrairement aux spectres de FTIR des films de ZnO (chapitre III) et de ZnO:Yb (chapitre IV), le recuit pour la plus haute valeur de $T^{\circ}_R = 1373$ K, conduit à une baisse du volume de silicate et une augmentation brutale du volume de silice, en lien direct avec la présence de Tb et d'Eu.

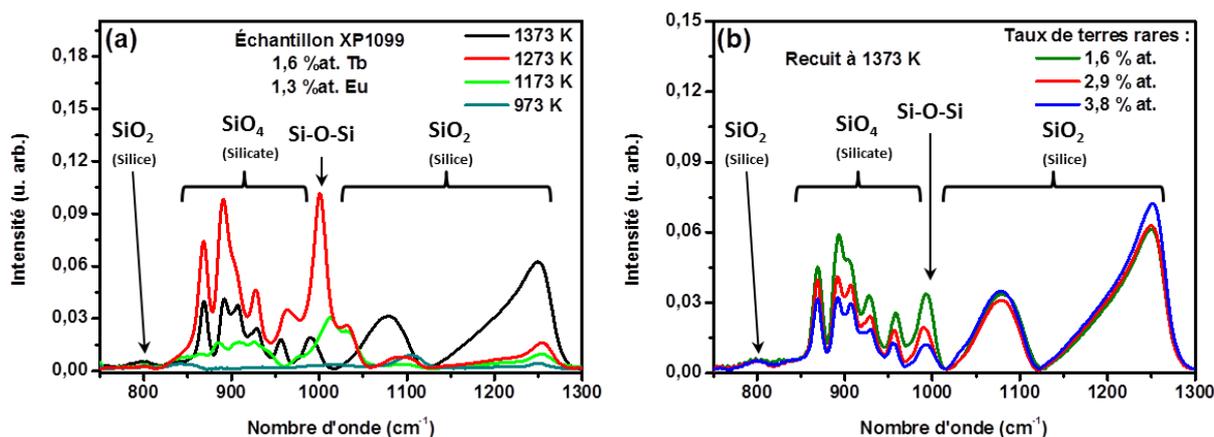


Figure V.4. (a) Spectres de FTIR des films de ZnO:Tb,Eu (XP1099) pour les valeurs de $T_R = 973$ K, 1173 K, 1273 K et 1373 K et (b) pour des films recuits à 1373 K possédant différents taux de dopages en terres rares (Tb + Eu).

À partir de ces résultats, l'identification de la phase de silicate de Tb et d'Eu est rendue compliquée par la présence de silicate de zinc. Ces deux phases sont susceptibles de se former à partir d'un recuit à 1173 K et sont identifiables par les mêmes pics du groupe SiO_4 des silicates. Mais nous ne sommes pas en mesure de distinguer la phase de silicate de zinc de celle de TR. D'après les résultats obtenus par DRX, la phase de silicate de zinc tend à disparaître au profit de la phase de silicate de Tb et d'Eu. Cette étude permet aussi d'explorer l'incidence de la quantité totale de terres rares sur la formation des groupes SiO_4 et SiO_2 . Ainsi, la figure V.4(b) révèle une diminution du volume global de silicate avec la hausse du taux de dopage en terres rares (Tb et Eu). Une quantité plus importante de terres rares conduit très probablement à une hausse du volume de silicate de Tb et d'Eu et de silice aux dépens du volume de silicate de zinc.

III.3 Études par microscopie électronique en transmission

Les films de ZnO codopé au Tb et à l'Eu, recuits à 973 K, 1273 K et 1373 K ont été observés par MET. Le choix de $T_R = 973$ K s'est basé sur le fait qu'à cette température, le ZnO est parfaitement formé et qu'il n'y a pas encore de diffusion de Si au sein du film. En revanche, pour les valeurs de $T_R = 1273$ K et 1373 K, le film est fortement contaminé par le Si et laisse place à de nouvelles phases. Pour la valeur de T_R la plus élevée, le ZnO semble avoir complètement disparu. Les observations en MET vont permettre de confirmer ces points et de localiser plus précisément les nouvelles phases formées.

La figure V.5 rassemble un ensemble d'images de MET du film pour $T_R = 973$ K. Les images en (a) et (b) sont respectivement des images en champ clair de la globalité du film et en haute résolution de la base du film. La figure V.5(c) est un profil chimique du Tb et de l'Eu de la partie inférieure du film suivant une ligne indiquée sur la figure V.5(b). L'image V.5(d) est une image prise en mode STEM HAADF présentant des contrastes chimiques et enfin, les

Chapitre V : Études sur le codopage en Tb et en Eu des films de ZnO

deux dernières illustrations en (e) et (f) sont des cartographies chimiques des éléments de Tb et d'Eu sur l'ensemble du film.

Comme pour les chapitres précédents, le film dopé au Tb et à l'Eu présente une structure colonnaire typique de la structure wurtzite du ZnO (figure V.5(a)). À l'interface du film avec le substrat (figure V.5(b)), juste au-dessus de la couche de silice (d'une épaisseur d'environ 3 nm), une couche amorphe de quelques nanomètres d'épaisseur plus fortement dopée en Tb et en Eu que dans le reste du film est visible. Le profil EDX de la figure V.5(c) montre bien cet enrichissement sur une épaisseur de 6 nm environ.

Les analyses chimiques (figures V.5(c-f)) donnent des concentrations atomiques pour le Tb et l'Eu de 2,5 %at. au sein du film, supérieures aux valeurs obtenues par EDX (partie I), 1,6 %at. de Tb et 1,3 %at. d'Eu, dans le film non recuit. Cette différence de valeurs peut être expliquée par une différence réelle du taux de Tb et d'Eu pour un film plus mince ou bien du fait que l'on réalise une analyse beaucoup plus locale dans le cas de la mesure EDX via un MET, ou encore d'une incertitude de mesure. Il faut donc considérer ces résultats avec prudence. Les cartographies chimiques du Tb et de l'Eu (figures V.5(e, f)), révèlent la présence d'une couche riche en Tb et en Eu à la base du film, cette couche enrichie en terres rares comporte près de 5 %at. de Tb et 3 %at. d'Eu. Elle résulte de la diffusion des terres rares à l'interface film/substrat après recuit comme cela a été le cas pour le dopage en Yb dans le chapitre IV. Cette diffusion crée une zone appauvrie en terres rares, adjacente à la couche de diffusion au bas du film (figure V.5(e)). Dans la partie basse du film, des forces de diffusion en lien avec les puits de potentiel tels que les défauts étendus, stimulent la ségrégation des dopants vers le substrat lors du recuit [164]. Il est possible que les contraintes mécaniques dans le plan du substrat, qui ont pour origines, la différence entre les paramètres de mailles du film et du substrat (en excluant la fine couche de silice native sur le substrat) et la différence entre leurs coefficients de dilatations thermiques, explique également la présence de cette couche de ségrégation. La présence moins importante des terres rares dans le reste du film semble homogène.

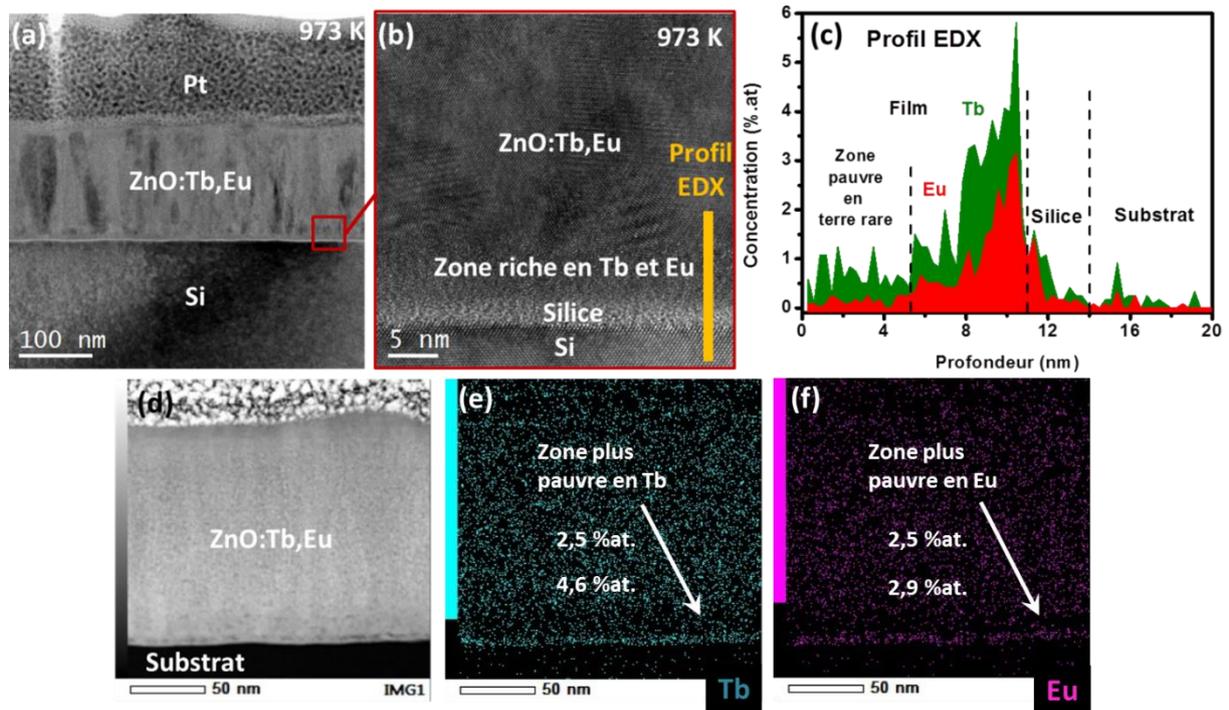


Figure V.5. (a) Images MET conventionnelle et (b) en mode haute résolution, du film de ZnO:Tb,Eu, recuit à 973 K. (c) Profil chimique du Tb et de l'Eu suivant la ligne jaune sur la figure (b). (d) Image STEM HAADF et cartographies chimiques pour les éléments de Tb (e) et d'Eu (f).

La figure V.6(a) est une vue en section transverse du film de ZnO:Tb,Eu recuit à 1273 K, suivant une direction [110] du substrat. Sur cette image, est observée la présence d'une phase majoritairement cristallisée comme en témoigne les contrastes plus sombres de Bragg à certains endroits et couvrant l'ensemble du film. Par ailleurs, les cartographies chimiques des figures V.6(c-g) montrent qu'elle est composée de Zn, d'O et de Si, mais elle contient très peu de TR. La présence de Si au sein du film est confirmée par la figure V.6(e). La phase formée a été identifiée par l'analyse de diverses Transformées de Fourier (TF) d'images MET en haute résolution comme étant du Zn_2SiO_4 , comme dans les chapitres précédents avec le ZnO et le ZnO:Yb pour les plus fortes valeurs de T°_R . Sur la partie supérieure du film, des grains avec un contraste plus sombre sont facilement identifiables. L'analyse chimique révèle un fort taux d'Eu (7,3 %at.) et de Tb (12,2 %at.), ainsi que du Si et de l'O (figures V.6(d-g)). Le contraste plus sombre s'explique donc par une présence importante de terres rares dans ces inclusions.

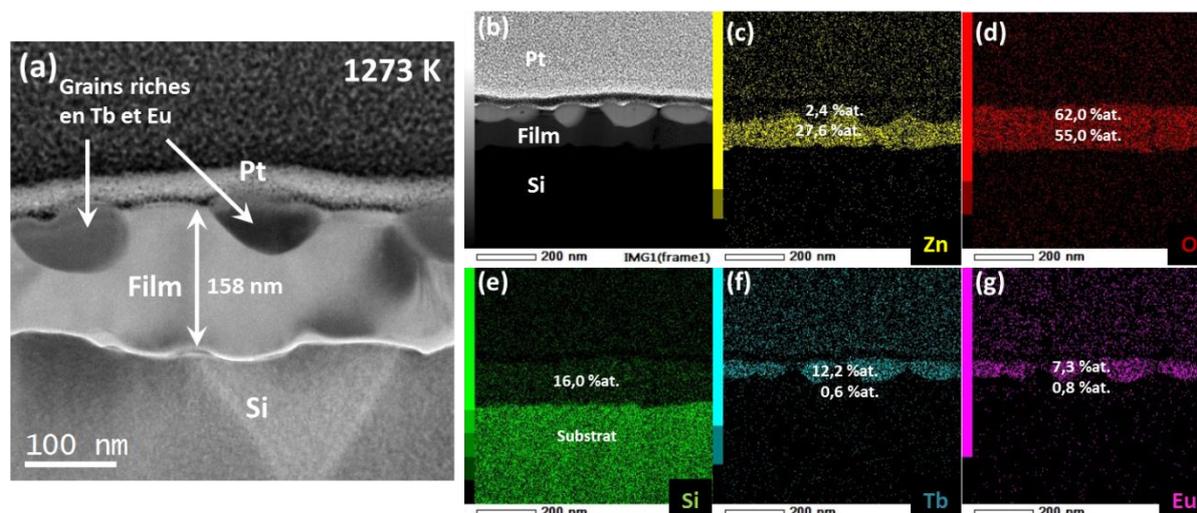


Figure V.6. (a) Image de MET du film de ZnO:Tb,Eu pour $T_R = 1273$ K. (c-g) Cartographies chimiques des éléments : Zn, O, Si, Tb et Eu, à partir de l'image STEM HAADF en (b).

Un grossissement de l'image de la phase de silicate de Tb et d'Eu est présenté dans la figure V.7(a), montrant deux grains riches en Tb et en Eu. À partir de différentes TF, comme celle de la figure V.7(c) obtenue à partir de l'image en haute résolution du grain 1 (figure V.7(b)), la structure de la phase de $Tb_xEu_ySi_2O_7$ est identifiée comme étant hexagonale, de groupe d'espace $P6_3/m$, avec les paramètres de maille, $a = b = 8,9$ Å et $c = 6,8$ Å, avec $\gamma = 120^\circ$. Prenant en compte toutes ces données, la phase formée est donc de type $(Tb,Eu)_2Si_2O_7$ (phase de type oxyapatite) de stœchiométrie $Tb_{12,2}Eu_{7,3}Si_{16,0}O_{62,0}$.

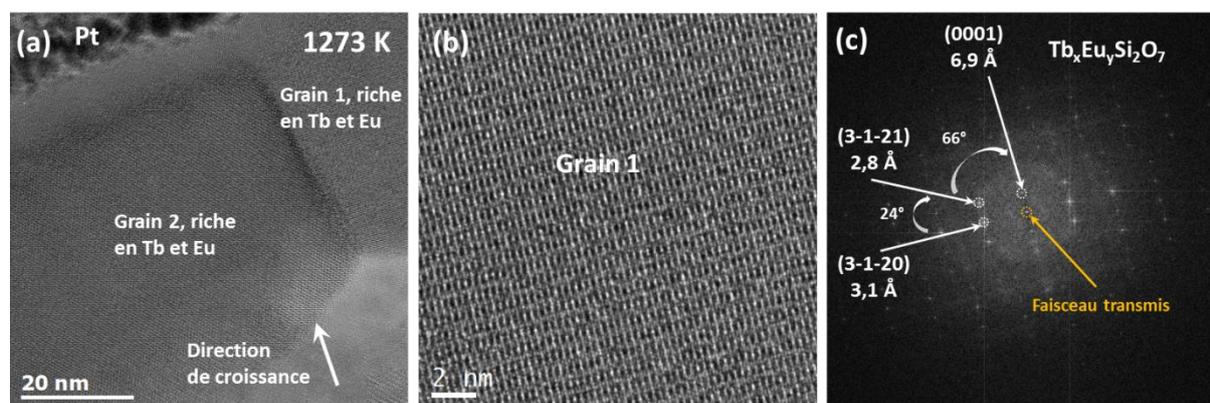


Figure V.7. (a) Image de MET du film de ZnO:Tb,Eu recuit à 1273 K montrant deux grains d'une phase riche en Tb et en Eu localisés sur la partie supérieure du film. (b) Image MEHR du grain 1, identifié sur la figure V.7(a). (c) Transformée de Fourier du grain 1.

Une observation similaire a été réalisée pour le film recuit à 1373 K. Sur l'image MET de la figure V.8(a), la région du film observée est composée d'un grain de forme géométrique, couvrant toute l'épaisseur du film, soit 140 nm. Autour de ce grain, une phase amorphe de contraste très clair est présente. Les données des cartographies EDX, donnent

Chapitre V : Études sur le codopage en Tb et en Eu des films de ZnO

une stoechiométrie $\text{Si}_{1,3}\text{O}_2$, proche de la silice, pour la phase amorphe, avec en plus 0,7 %at. de Zn, 1,1 %at. de Tb et 1,3 %at. d'Eu. À noter que du Zn_2SiO_4 cristallisé est aussi présent dans le film, en faible proportion par rapport au film recuit à 1273 K. Comme pour le recuit à 1273 K, les analyses chimiques affichent au sein du grain, un taux important de Tb, de 11,0 %at. et d'Eu, de 8,6 %at. ainsi que du Si et de l'O avec les proportions respectives de 18,5 %at. et 61,0 % atomique.

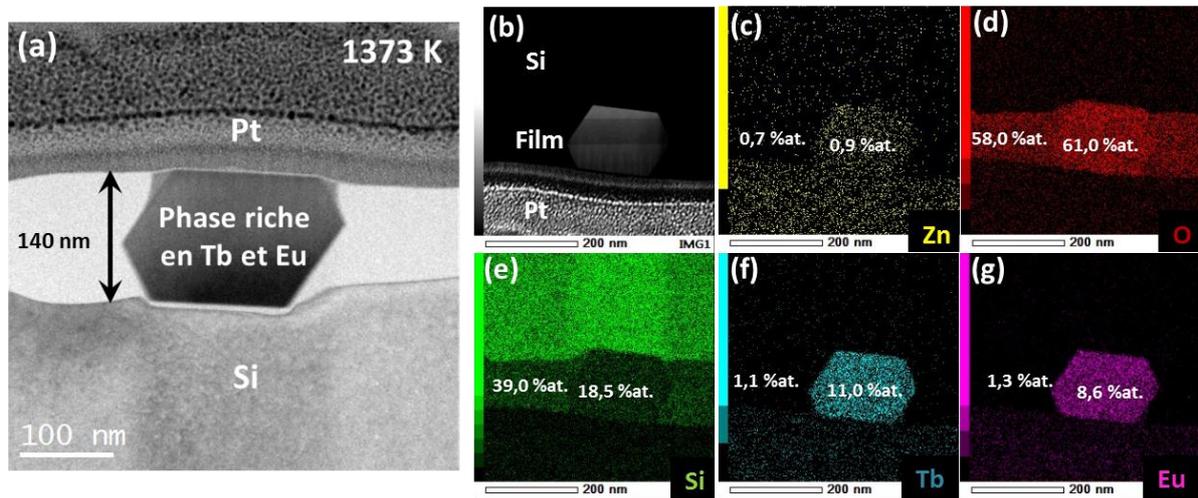


Figure V.8. (a) Image de MET en champ clair du film de ZnO:Tb,Eu à $T_R = 1373$ K. (c-g) Cartographies chimiques des éléments : Zn, O, Si, Tb et Eu, à partir de l'image STEM HAADF en (b).

À partir de la TF de la figure V.9(c) obtenue à partir de l'image en haute résolution du grain de la figure V.9(a), la phase de $\text{Tb}_x\text{Eu}_y\text{Si}_z\text{O}_7$ est à nouveau identifiée. Comme la phase de silicate de Tb et d'Eu, pour $T_R = 1273$ K, elle possède une structure hexagonale, de groupe d'espace $\text{P6}_3\text{m}$, avec les mêmes paramètres de maille. La stoechiométrie du grain est en faveur d'un silicate de Tb et d'Eu, de formule chimique $\text{Tb}_{11,0}\text{Eu}_{8,6}\text{Si}_{18,5}\text{O}_{61,0}$. Notons que cette structure tend à se déformer légèrement avec la variation de la teneur en europium (à 1373 K) comme discuté dans des travaux précédents montrant des fluctuations de structures en fonction de la nature de la terre rare [206]. Un autre travail doctoral vient de débiter pour déterminer entre autre, la structure atomique de ces composés. Par comparaison, la stoechiométrie des grains présents dans le film pour $T_R = 1273$ K, est relativement proche avec $\text{Tb}_{12,2}\text{Eu}_{7,3}\text{Si}_{16,0}\text{O}_{62,0}$. Avec l'augmentation de T_R de 1273 K à 1373 K la stoechiométrie de cette phase nous donne une valeur du rapport $[\text{Tb}]/[\text{Eu}]$ qui évolue de 1,67 à 1,28. Cette dernière valeur est proche de 1,23, valeur de ce rapport pour le film non recuit avec une répartition homogène des terres rares dans le film. Nous concluons que toutes les terres rares s'incorporent donc dans ces inclusions.

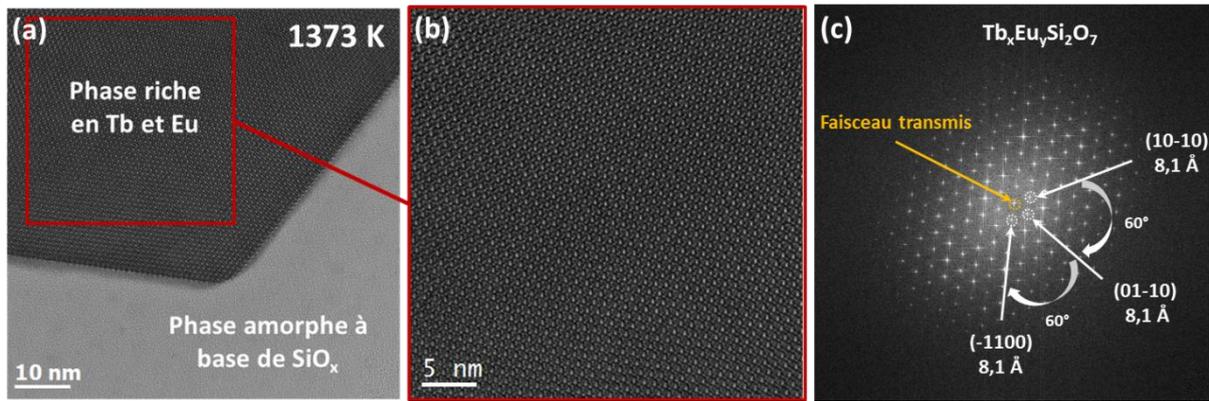


Figure V.9. (a) Image de MET en haute résolution du film de ZnO:Tb,Eu pour $T^{\circ}_R = 1373$ K. (b) Image MEHR de la partie du grain présente dans le carré rouge en (a). (c) La transformée de Fourier associée à la partie du grain en (b).

III.4 Conclusion sur les propriétés structurales des films de ZnO:Tb,Eu

Les propriétés structurales des films de ZnO:Tb,Eu pour des valeurs de T°_R de 973 K, 1173 K, 1273 K et 1373 K ont été étudiées via des mesures en DRX, des mesures FTIR, des analyses chimiques par EDX et des observations en MET. Les résultats ont mis en évidence la diffusion du Tb et de l'Eu et leur ségrégation en une couche amorphe de quelques nanomètres d'épaisseur à l'interface film/substrat à partir de $T^{\circ}_R = 973$ K. La formation de silicate de zinc (Zn_2SiO_4) et de silicate de Tb et d'Eu ($Tb_xEu_ySi_2O_7$) est par contre observée à partir de $T^{\circ}_R = 1173$ K. Ces phases qui résultent de la diffusion du Si dans le film supplantent le ZnO. Pour des valeurs de $T^{\circ}_R > 1173$ K, la phase de $Tb_xEu_ySi_2O_7$ devient dominante au sein du film avec des tailles de grains de quelques centaines de nanomètres, tandis que le Zn_2SiO_4 tend à disparaître au profit de la silice, le zinc ayant tendance à s'évaporer du film lors des recuits aux températures les plus élevées.

Le dopage du film de ZnO, en Tb (1,6 %at.) et en Eu (1,3 %at.) n'affecte pas l'orientation des grains de ZnO comme observé dans le cas du dopage en Yb (0,3 %at.). En comparant avec le film de ZnO non dopé et non recuit, il ressort que le paramètre de maille c du ZnO n'est pas non plus affecté de manière significative par la présence du Tb et de l'Eu. Pour des recuits à des températures supérieures ou égales à 973 K, les terres rares sont exodiffusées de la matrice et rejoignent les joints de grains où elles diffusent alors vers l'extérieur du film et plus particulièrement vers l'interface avec le substrat. Selon les données en DRX, il apparaît que la structure du ZnO est détruite à partir d'un seuil de T°_R plus faible que pour le film de ZnO non dopé. La présence des terres rares participe certainement à l'instabilité de l'édifice structural de ZnO et cela malgré leur exodiffusion. Par ailleurs, il est possible que les canaux de diffusion des terres rares facilitent la migration d'atomes de Si au sein du film, qui réagissent ensuite pour de fortes valeurs de T°_R avec le ZnO pour former du silicate.

IV. Propriétés de photoluminescence

Dans cette partie, les propriétés de PL des films de ZnO:Tb,Eu sont étudiées pour différentes excitations lasers et différentes T°_R . Une attention particulière est portée sur l'émission des phases à base de Tb et d'Eu ainsi que sur l'interaction entre ces deux dopants.

Bien que la position de ces niveaux puisse fluctuer légèrement d'une matrice à l'autre, un diagramme d'énergie est rappelé en figure V.10, pour les ions trivalents de Tb^{3+} et d' Eu^{3+} dans une matrice de $LaCl_3$, afin de fixer les idées [207]. Les bandes d'énergie du ZnO sont également précisées. Les trois énergies d'excitation lasers (532 nm, 488 nm et 266 nm) utilisées dans ce chapitre sont aussi représentées par des flèches de couleurs afin de mettre en avant d'éventuels niveaux résonants avec ces excitations.

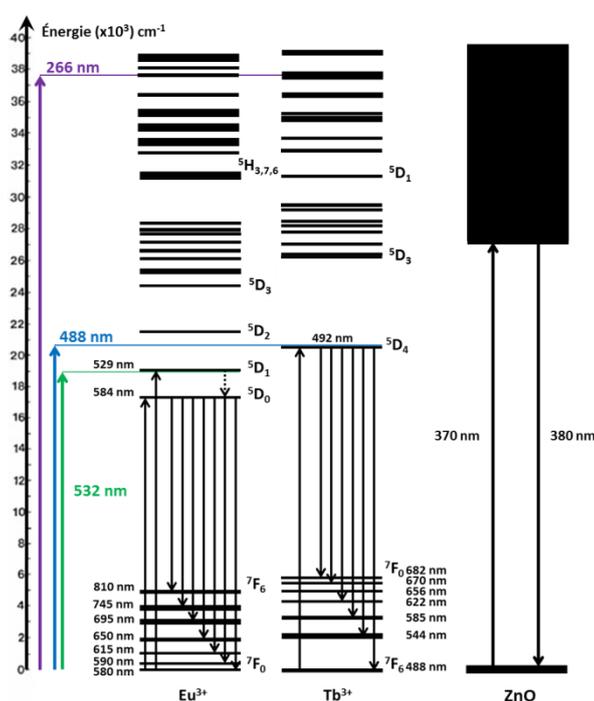


Figure V.10. Diagramme en énergie de l' Eu^{3+} et du Tb^{3+} (dans $LaCl_3$), avec les excitations à 532 nm (vert), 488 nm (bleu) et 266 nm (violet) [80]. Le diagramme en énergie du ZnO est également présenté à titre comparatif.

Positions possibles de l' Eu^{3+} dans le film de ZnO :

Certains auteurs montrent que l' Eu^{3+} peut se substituer aux ions Zn^{2+} dans la matrice de ZnO et qu'il est possible d'exciter l' Eu^{3+} via les défauts de Zn_i [92]. D'autres évoquent la position de l' Eu^{3+} en position interstitielle dans la matrice de ZnO [208], [209]. De plus, la différence importante de rayon ionique entre le Zn^{2+} (0,74 Å) et l' Eu^{3+} (0,91 Å) complique une substitution de l' Eu_{Zn} [210].

Positions possibles du Tb³⁺ dans le film de ZnO :

Concernant le Tb³⁺, les mêmes types de positions (substitution du Zn [211], [212], site interstitiel, joints de grains) et d'activations que pour l'Eu³⁺ sont signalés, via des défauts de ZnO tels que les Zn_i [188] ou encore des défauts de surface [212]. En effet, le Tb³⁺ possède un rayon ionique proche de 0,92 Å, voisin de celui de l'Eu³⁺, et beaucoup plus gros que celui du Zn²⁺ (0,74 Å). Ainsi, comme pour l'Eu³⁺, l'inclusion du Tb³⁺ dans le ZnO est possible, mais sujette à une instabilité qui explique les phénomènes de diffusion de ces terres rares hors de la structure du ZnO lors de traitements thermiques.

IV.1 Évolution de l'intensité de PL pour un rapport constant [Tb]/[Eu]

IV.1.1 Pour une excitation en énergie au-dessus de la bande de conduction du ZnO

Les résultats des mesures de PL des films de ZnO:Tb,Eu (XP1099) en fonction de la T[°]_R sont présentés sur la figure V.11, pour une excitation laser à 266 nm. La figure V.11(a) montre la réponse en PL sur la gamme spectrale de 360 à 460 nm des films de ZnO dopé pour toutes les T[°]_R. Les figures V.11(b) et V.11(c) sont les spectres de PL sur la gamme spectrale de 450 à 750 nm pour les films de ZnO dopé en Tb (1,6 %at.) et en Eu (1,3 %at.) et recuits aux différentes températures. Cette gamme permet de mettre en évidence les émissions des ions terres rares Tb³⁺ et Eu³⁺.

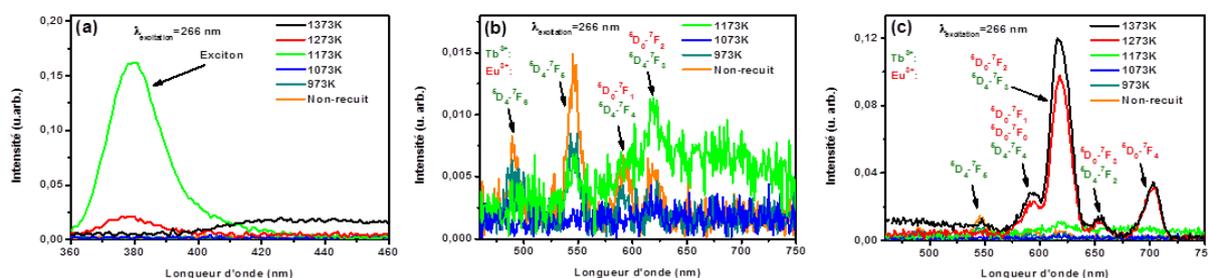


Figure V.11. Spectres de PL pour une excitation à 266 nm des films de ZnO:Tb (1,6 %at.), Eu (1,6 %at.), dans la gamme spectrale allant (a) de 360 à 460 nm et (b) de 460 à 750 nm, pour les plus basses valeurs de T[°]_R et (c) pour l'ensemble des valeurs de T[°]_R.

Excitation indirecte des TR via les défauts du ZnO :

Comme il a été observé dans le chapitre III, à partir d'une excitation à 266 nm, il est possible d'exciter la bande de conduction du ZnO donnant lieu à une émission du pic excitonique et des défauts. Ceci est à nouveau observé pour les films de ZnO:Tb,Eu, sur la figure V.11(a), avec la présence du pic excitonique pour les valeurs de T[°]_R = 1173 K (forte intensité) et 1273 K (faible intensité). Pour des valeurs de T[°]_R plus faibles, aucune émission n'est observée. Pour les deux plus fortes valeurs de T[°]_R, le pic excitonique s'effondre. En effet, comme il a été démontré dans la partie précédente, le film de ZnO:Tb,Eu réagit avec le substrat de Si pour former du silicate de zinc (Zn₂SiO₄) et du silicate de Tb et d'Eu

Chapitre V : Études sur le codopage en Tb et en Eu des films de ZnO

($Tb_xEu_ySi_2O_7$). Il n'est donc pas étonnant de voir disparaître la signature excitonique du ZnO. Concernant l'émission dans la gamme spectrale de 550 à 750 nm correspondant aux défauts dans le ZnO (figure V.11(b)), elle est faible (voire non visible), mais observable notamment pour le film recuit à 1173 K. Dans le domaine spectral du visible, l'intensité de PL est dominée par l'émission du Tb^{3+} pour les films non recuit et recuit à 973 K (figure V.11(b)) tandis qu'elle provient essentiellement des ions d' Eu^{3+} , pour les températures de recuit plus élevées (figure V.11(c)). Pour $T^{\circ}_R = 1373$ K, une très large bande est visible de 380 nm à 550 nm. Cette dernière ne peut être associée aux défauts du ZnO inexistant à une telle valeur de T°_R . Cette large bande d'émission pourrait provenir de l'ion divalent Eu^{2+} et à ses niveaux associés $4f^65d$ et pour lesquels, la longueur d'onde d'émission est très sensible au champ cristallin [213], [214]. Cette émission de l' Eu^{2+} pourrait trouver son origine dans la formation de silicate métastable de type $EuSiO_3$.

En effet, les recuits à forts budgets thermiques génèrent notamment l'apparition de la phase de $Tb_xEu_ySi_2O_7$ et la présence de cette phase oxyapatite très riche en Tb et en Eu semble à l'origine de cette forte intensité de PL de l'Eu. Il n'est cependant pas impossible que le silicate de zinc (Zn_2SiO_4) dopé en Tb et en Eu à hauteur de 1 %at. pour chaque terre rare, participe à l'émission du Tb^{3+} et de l' Eu^{3+} [215]. Mais le volume occupé par cette phase tend à diminuer drastiquement avec l'évaporation du Zn. À $T^{\circ}_R = 1373$ K, elle est presque totalement remplacée par une phase de silice dopée à hauteur de 1 %at. de Tb et 1 %at. d'Eu [216], comme on a pu le constater à partir des données de DRX et de MET (figures V.3 et V.8), alors que l'émission de l' Eu^{3+} reste majoritaire. La phase oxyapatite dont la taille des grains a augmenté (cf figure V.8(a)) semble donc principalement à l'origine de l'émission de l' Eu^{3+} . La figure V.12(a), met en lien l'intensité de PL intégrée du Tb^{3+} et de l' Eu^{3+} , dans la gamme spectrale allant de 475 à 750 nm avec la valeur de T°_R et en particulier avec l'évolution structurale de la matrice dans laquelle se trouvent les terres rares émettrices. Dans la figure V.12(b), seules les intensités du pic à 545 nm et 620 nm sont tracées en fonction de T°_R . Notons qu'à $T^{\circ}_R = 1173$ K, les intensités de PL des défauts du ZnO apparaissent. Nous avons soustrait ces signaux pour ne conserver que l'intensité de PL intégrée des terres rares.

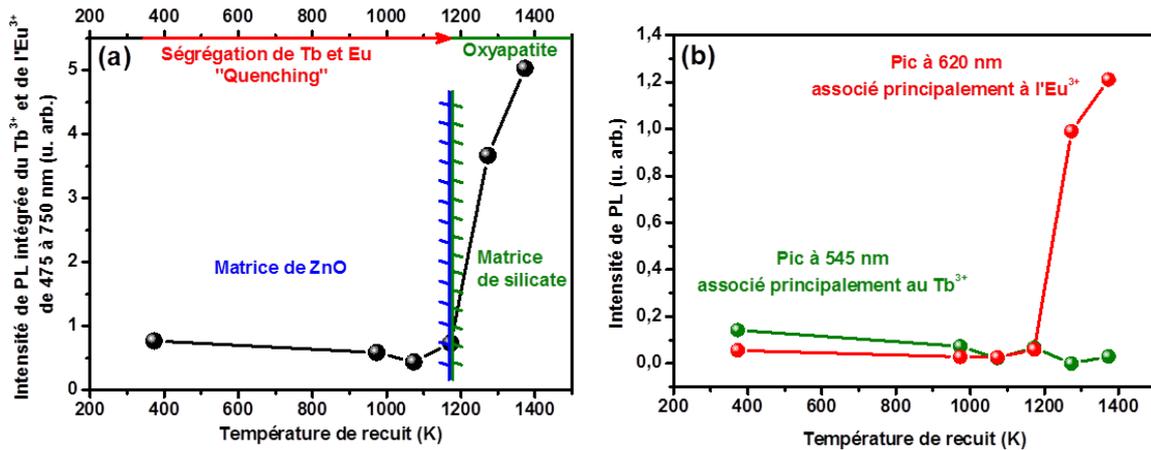


Figure V.12. (a) Tracés de la PL intégrée des deux terres rares de 475 à 750 nm et (b) de l'intensité des pics à 545 nm et 620 nm en fonction de T°_R en se basant sur les spectres de PL des figures V.11(b et c) (pour une excitation à 266 nm).

Le tracé des points de la figure V.12(a) affiche une légère baisse de l'intensité intégrée de 373 K à 1073 K suivie d'une augmentation brutale et relativement importante de celle-ci de 1073 K à 1373 K. La figure V.12(b) dissocie l'évolution de deux pics d'intensité de PL des terres rares : l'intensité du pic d'émission à 545 nm, pic principal d'émission du Tb³⁺, qui diminue avec la T°_R et le pic principal d'émission de l'Eu³⁺ à 620 nm dont l'intensité augmente fortement pour $T^{\circ}_R > 1173$ K. À noter que la transition $^5D_4-^7F_3$ du Tb³⁺, peut contribuer de manière relativement faible à l'émission du pic à 620 nm.

De $T^{\circ}_R = 373$ K à 1073 K :

L'émission visible est dominée par le signal du Tb³⁺ et plus particulièrement, pour le film non recuit, avec la hausse de T°_R jusqu'à 1073 K, cette émission diminue (figure V.12(b)). Il ne semble pas y avoir d'émission de l'Eu³⁺ pour ces valeurs de T°_R . La matrice de ZnO n'est donc pas propice à une excitation de l'Eu³⁺ [60], [217].

Pour les plus basses valeurs de T°_R , jusqu'à 1073 K (domaine en bleu sur la figure V.12(a)), les terres rares sont majoritairement localisées au sein de la matrice hôte. Une répartition homogène des TR, notamment pour le film non recuit favoriserait une émission du Tb³⁺. Aux basses T°_R , le Tb³⁺ pourrait être excité via les défauts du ZnO de façon plus importante que dans le cas de l'Eu³⁺. En revanche, avec l'augmentation de T°_R , les terres rares ont tendance à diffuser de la matrice de ZnO via les joints de grains dans un premier temps puis vers l'interface film/substrat dans un deuxième temps [218]. L'intensité de PL du Tb³⁺ tend à diminuer avec la température, probablement en rapport avec un début de ségrégation, observé en microscopie à la base du film (partie III.3), et ce jusqu'à $T^{\circ}_R = 1073$ K (de 373 K à 1073 K) menant à une extinction (« quenching ») de l'intensité de PL du Tb³⁺. Cette extinction est possiblement induite par des transferts d'énergie résonants non-radiatifs [219] entre les ions de Tb³⁺ du fait de leur proximité. Ils s'excitent mutuellement et augmentent les probabilités de recombinaisons non-radiatives. Une oxydation du Tb³⁺ en

Chapitre V : Études sur le codopage en Tb et en Eu des films de ZnO

Tb⁴⁺ peut également être considérée comme évoqué par certains auteurs [82]. Ces ions de valence +IV sont connus dans la littérature pour ne pas conduire à une émission radiative et pour être responsable de la disparition de la luminescence du Tb³⁺ liée à sa large et forte bande d'absorption dans le domaine du visible.

Pour $T_R = 1173$ K :

On constate pour $T_R = 1173$ K, que l'émission du pic principal du Tb³⁺ est de nouveau présent, à 545 nm. Cependant, un autre pic vers 620 nm de même intensité, est également observé (figures V.11(b) et 12(b)), qui est normalement un pic d'intensité moindre pour le Tb³⁺. Cette différence d'intensité peut provenir d'un changement de l'environnement autour du Tb³⁺ favorisant autant l'émission de la transition ⁵D₄-⁷F₅ que la transition ⁵D₄-⁷F₃ du Tb³⁺. Mais il est plus probable que cette émission soit associée à la transition ⁵D₀-⁷F₂ de l'Eu³⁺, vers 620 nm, qui est le pic d'intensité principale de l'Eu³⁺. Ce dernier cas de figure est appuyé par le rapprochement par diffusion vers l'interface du Tb³⁺ et de l'Eu³⁺ avec l'augmentation de T_R qui mène à une activation de l'Eu³⁺, par un transfert d'énergie du Tb³⁺ vers l'Eu³⁺ [93]. Il est de plus, fort possible que des phases de silicate, contenant les TR (oxyapatite) commencent à se former à partir de cette T_R rendant possible l'émission des TR.

Pour $T_R > 1173$ K :

Pour les valeurs de T_R de 1273 K et 1373 K, la disparition du ZnO et la présence d'une phase d'oxyapatite, Tb_xEu_ySi₂O₇ sont avérées (DRX, MET et FTIR). C'est dans cette phase que se regroupent le Tb et l'Eu en quantités relativement importantes et la proximité des deux terres rares (avec des distances précises et périodiques) au sein des inclusions cristallisées conduit à une émission environ 10 fois plus intense de l'Eu³⁺ que du Tb³⁺. Cette configuration laisse sous-entendre un transfert d'énergie, évoqué ci-dessus, du Tb³⁺ au profit de l'Eu³⁺ au sein de ces cristallites.

Excitation directe ou indirecte des TR :

Les émissions trop faibles des TR dans le ZnO ($T_R < 1173$ K) ne permettent pas, par des mesures de PLE, de déterminer avec succès l'origine de l'excitation des TR. Il est donc difficile de trancher pour une excitation indirecte des TR (excitation du ZnO vers les TR) ou directe des TR.

Cependant nous pouvons remarquer qu'une excitation directe à 266 nm, du Tb³⁺ et de l'Eu³⁺ est possible, comme on peut le constater sur le diagramme des niveaux d'énergie du Tb³⁺ et de l'Eu³⁺ dans LaCl₃ (figure V.10) et d'après les travaux de Pavitra *et al.* [220]

L'absorption du Tb³⁺ se produit à partir de la bande d'absorption de 4f-5d. Pour les ions d'Eu, une bande d'absorption existe dans le bleu/UV liée à l'Eu²⁺ pouvant conduire à des bandes d'émission larges entre 250 et 550 nm. Une autre bande d'absorption plus fine entre 200 nm à 350 nm est associée au transfert de charge de l'O²⁻ vers l'Eu³⁺, qui peut engendrer une émission de l'Eu³⁺. Des transferts d'énergie entre les bandes de l'Eu²⁺ vers celles de Eu³⁺-O²⁻ sont possibles [213].

Chapitre V : Études sur le codopage en Tb et en Eu des films de ZnO

L'absence d'émission des défauts de ZnO pour le film non recuit et recuit jusqu'à 1073 K, peut aller dans le sens d'une excitation directe du Tb^{3+} ou d'un transfert d'énergie efficace des défauts vers le Tb^{3+} .

Enfin la phase de silicate de terres rares (oxyapatite) semblent créer une voie favorable pour l'absorption à 266 nm et le transfert de cette énergie vers les états énergétiques du Tb^{3+} , de Eu^{3+} et de Eu^{2+} dont les émissions sont observées [221].

IV.1.2 Pour des excitations en énergie, sous la bande de conduction du ZnO

Une source d'excitation de 532 nm a également été utilisée afin de caractériser nos films en PL et plus particulièrement l'émission de Eu^{3+} avec la variation de T°_R . Nous rappelons que la densité de puissance du laser ($\lambda_{excitation} = 532$ nm) a été calculée à environ $410,0$ kW.cm⁻². Ceci représente environ un facteur $1,6 \cdot 10^5$ par rapport à la densité de puissance de $2,6$ W.cm⁻², du laser pour $\lambda_{excitation} = 266$ nm. En considérant cette forte densité de puissance, des mesures préliminaires pour de faibles densités de puissance ont été réalisées par incrément, en utilisant des filtres, jusqu'à 410 kW.cm⁻². Puis inversement, de 410 kW.cm⁻² vers de faibles densités de puissance. Ces mesures ont montré par spectroscopie Raman et de PL, qu'il n'y avait pas de recuit de la partie du film excitée.

Selon le diagramme d'énergie du Tb^{3+} et de Eu^{3+} de la figure V.10, il apparaît à première vue, que pour une longueur d'onde d'excitation de 532 nm, seule la transition du niveau fondamental 7F_0 de Eu^{3+} vers le niveau 5D_1 peut être directement excitée [222].

Le résultat des mesures en PL sur les films de ZnO:Tb, Eu en fonction de T°_R , est présenté en figure V.13. La gamme spectrale est limitée par notre système expérimental de 570 nm à 850 nm.

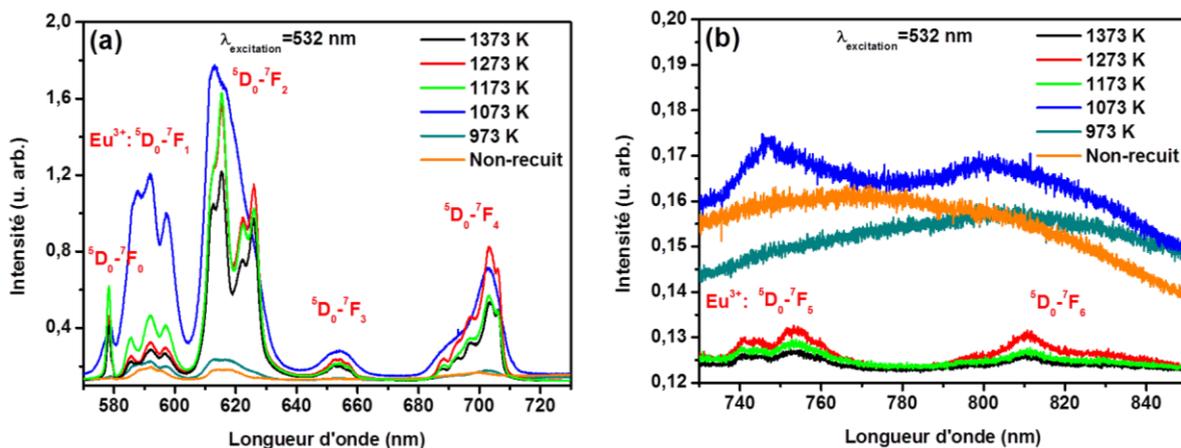


Figure V.13. Spectres de PL des films de ZnO:Tb, Eu, recuits à différentes valeurs de T°_R , de 570 nm à 730 nm (a) et de 730 nm à 850 nm (b), pour une excitation laser à 532 nm.

Nous pouvons voir l'émission unique de Eu^{3+} , du fait du caractère direct de l'excitation à 532 nm. Il est peu probable que le Tb^{3+} joue un rôle dans l'émission des spectres de PL des figures V.13(a,b). L'émission de Eu^{3+} augmente globalement avec T°_R ,

jusqu'à 1073 K. Pour des T°_R supérieures à 1073 K, l'intensité maximale de l' Eu^{3+} stagne voire décroît pour $T^{\circ}_R = 1373$ K.

L' Eu^{3+} présent dans le ZnO pour les valeurs de $T^{\circ}_R < 1173$ K, est donc optiquement actif même dans le film non recuit. Il semble que la faible puissance d'excitation à 266 nm ne nous permettait pas de mettre en évidence le signal de l' Eu^{3+} . Ce qui confirme que le transfert du Tb^{3+} vers l' Eu^{3+} pour une excitation à 266 nm, est peu efficace aux plus basses températures de recuits. L'amélioration de l'émission de l' Eu^{3+} avec l'augmentation de la valeur de T°_R , se traduit par une amélioration de la qualité cristalline de la matrice de ZnO qui réduit les mécanismes de recombinaison non-radiative, par passivation des défauts.

Au-delà, pour $T^{\circ}_R = 1173$ K, 1273 K et 1373 K, l'intensité de PL globale stagne et diminue légèrement. Pour ces températures, les pics sont mieux définis, laissant apparaître les différentes contributions des sous niveaux d'énergie d'un même multiplet. L'observation de cette levée de dégénérescence est souvent très difficilement observable à température ambiante, puisque l'écart entre ces niveaux d'énergie est inférieur à l'énergie thermique $k_B T = 25$ meV. La densité de puissance de 410 kW.cm^{-2} ainsi que l'intensité d'émission relativement élevée, peuvent expliquer l'observation de ces pics. Le fait d'observer, en fonction de T°_R , un changement de forme de ces pics étroits, semble indiquer une modification de l'environnement local autour de l' Eu^{3+} et notamment un environnement mieux cristallisé. En effet, l'environnement de ces ions est passé d'une matrice de ZnO (dans les grains et/ou aux joints de grains) pour les valeurs de T°_R les plus basses, à une matrice de silicate telle que la phase d'oxyapatite ($\text{Tb}_x\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_7$) que l'on a pu observer en MET, pour $T^{\circ}_R = 1273$ K et 1373 K. Par conséquent, dans cette phase particulière, la qualité cristalline serait suffisante pour observer les sous niveaux Stark.

IV.2 Mise en évidence d'un possible transfert d'énergie du Tb^{3+} vers l' Eu^{3+}

Cette partie revient sur le transfert d'énergie entre le Tb^{3+} et l' Eu^{3+} et cherche à le mettre en avant de manière plus approfondie. En effet, à partir d'une excitation à 488 nm (de $50,9 \text{ W.cm}^{-2}$), il est possible d'exciter seul le Tb^{3+} du niveau fondamental 7F_6 vers le niveau 5D_4 . L'excitation de l' Eu^{3+} semble peu probable [223].

Des mesures de PL en utilisant une excitation à 488 nm ont été réalisées sur le film de ZnO:Tb,Eu présentant un taux de 3,1 %at. de Tb et 0,7 %at. d'Eu. Le spectre de PL pour cet échantillon recuit à 1373 K, est présenté en figure V.14.

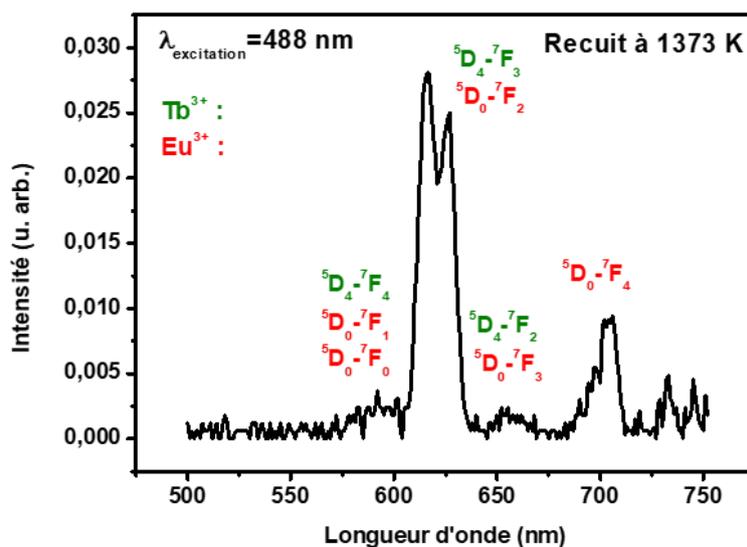


Figure V.14. Spectre de PL du film de ZnO:Tb, Eu recuit à 1373 K, contenant le plus de Tb (soit 3,1 %at.) et le moins d'Eu (0,7 %at.), pour une excitation à 488 nm.

Malgré l'excitation directe du Tb^{3+} , aucun signal associé à cette terre rare n'est enregistré entre 500 et 750 nm, pas même l'émission principale du Tb^{3+} qui est généralement située vers 544 nm, comme on a pu l'observer sur la figure V.11(b). En revanche, une forte émission de l' Eu^{3+} est observée. Elle est centrée principalement autour de 620 nm et 700 nm. Un transfert d'énergie, total, très efficace dans la phase d'oxyapatite, du Tb^{3+} vers l' Eu^{3+} est constaté dans un film contenant 4,43 fois plus de Tb^{3+} que d' Eu^{3+} . Il s'effectue à partir des transitions ${}^5D_{4-7}F_4$ (585 nm), ${}^5D_{4-7}F_5$ (544 nm) du Tb^{3+} vers les transitions ${}^7F_0-{}^5D_0$ (580 nm) et ${}^7F_0-{}^5D_1$ (535 nm) de l' Eu^{3+} [58], [224].

IV.3 Évolution de l'intensité de PL avec une variation du rapport [Tb]/[Eu]

La mise en évidence de ce transfert d'énergie du Tb^{3+} vers l' Eu^{3+} nous amène à analyser l'intensité de PL en fonction de différents taux de dopages en Tb et en Eu. De plus, nous avons étudié cette évolution avec T°_R . Nous souhaitons ainsi pouvoir suivre l'évolution de l'intensité de PL de l' Eu^{3+} en fonction de la diffusion des dopants et de la transformation du film de ZnO dopé en un film composite constitué de silice et de silicate de TR. Nous allons traiter le transfert d'énergie mis en évidence dans la partie IV.2 pour différents rapports [Tb]/[Eu] aux $T^{\circ}_R \geq 1173$ K associé à l'émission des TR dans l'oxyapatite, puis dans un deuxième temps aux basses $T^{\circ}_R < 1173$ K, liées à l'émission des TR dans le film de ZnO.

IV.3.1 À hautes températures de recuit (dans l'oxyapatite)

L'étude des figures V.15(a et b), vise à entrer plus en détails dans l'analyse de la PL ($\lambda_{excitation} = 532$ nm) pour les différents taux de dopages en Tb et en Eu pour les fortes valeurs de TR (1173 K et 1373 K). Les cinq transitions de l' Eu^{3+} sont rappelées en rouge, mais il n'est pas exclu que le Tb^{3+} ajoute une contribution au spectre de PL, puisque les positions

Chapitre V : Études sur le codopage en Tb et en Eu des films de ZnO

énergétiques des trois pics du Tb^{3+} rappelées ici en vert correspondent également à des pics de Eu^{3+} . Globalement, les figures V.15(a et b) présentent des émissions de PL comparables et pour lesquelles l'intensité des spectres de PL est dominée par l'émission de Eu^{3+} , autour de 620 nm, pour ces deux valeurs de T°_R . Un pic d'émission vers 680 nm exclusivement associé à la transition ${}^5D_4-{}^7F_0$ du Tb^{3+} , est identifiable sur certains spectres, comme pour l'émission de PL du film en magenta à $T^{\circ}_R = 1173$ K et en bleu clair à $T^{\circ}_R = 1373$ K, confirmant l'excitation du Tb^{3+} . L'intensité maximale est toujours obtenue pour l'échantillon présentant la concentration d'Eu la plus faible (0,7 %at.) et les échantillons avec les taux de 1,0 et 1,1 %at. d'Eu, possèdent l'intensité globale la plus faible. La même tendance sur l'évolution de l'intensité d'émission avec les différents taux de dopage en Tb et en Eu, est observée sur ces deux séries de spectres pour $T^{\circ}_R = 1173$ K et 1373 K. À noter que les intensités des spectres des films recuits à 1373 K, sont plus intenses d'environ un facteur 4 par rapport à ceux recuits à 1173 K, en lien direct avec l'augmentation de la taille des grains d'oxyapatite.

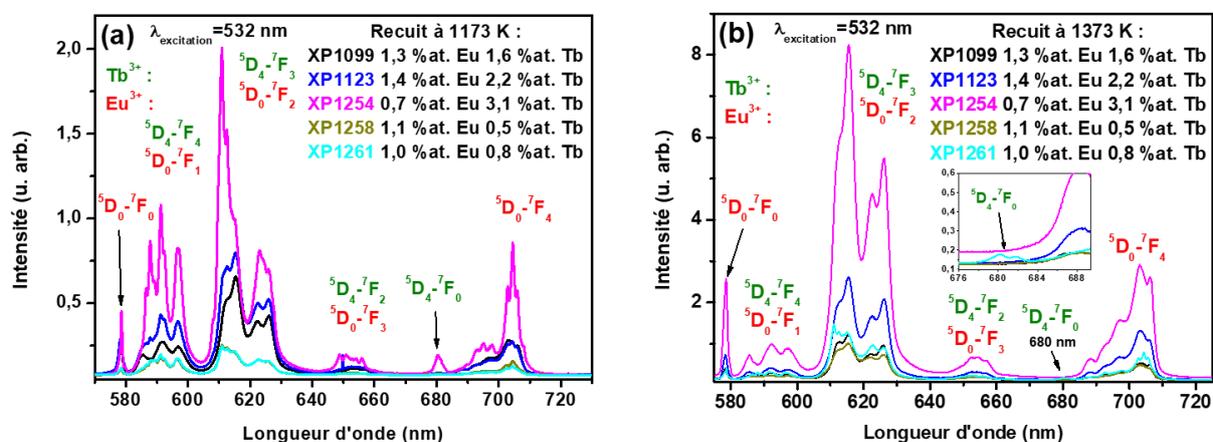


Figure V.15. Spectres de PL ($\lambda_{excitation} = 532$ nm) des films de ZnO:Tb, Eu pour différents taux en Tb et en Eu et pour les films recuits à 1173 K (a) et à 1373 K (b).

Afin de comprendre les implications de ces spectres de PL sur les interactions entre les ions d' Eu^{3+} et de Tb^{3+} , nous avons tracé les graphiques de la figure V.16, mettant en relation uniquement l'intensité intégrée de la transition ${}^5D_0-{}^7F_4$ de Eu^{3+} , localisée entre 685 et 720 nm, pour s'affranchir de la contribution du Tb^{3+} , pour les valeurs de $T^{\circ}_R = 1173$ K et 1373 K.

Ainsi, la figure V.16(a), montre l'intensité de la PL de l'Eu en fonction du taux d'Eu. Une augmentation de l'intensité de la PL de Eu^{3+} avec la concentration en Eu^{3+} devrait être attendue. De façon surprenante, des courbes en forme de cuvette sont observées. Le taux de Tb est précisé en vert sur le graphique. Ce taux est le plus faible quand la valeur de l'intensité intégrée est la plus faible et au contraire le plus fort quand la valeur de l'intensité intégrée est la plus importante. Ce résultat met en évidence, que l'intensité intégrée de Eu^{3+} est beaucoup plus dépendante de la concentration de Tb^{3+} que de Eu^{3+} .

Chapitre V : Études sur le codopage en Tb et en Eu des films de ZnO

Par conséquent, il est intéressant d'étudier l'intensité de la PL de l' Eu^{3+} en fonction du taux de Tb^{3+} . Ainsi, la figure V.16(b) montre l'évolution de l'intensité de l' Eu^{3+} brute (traits pointillés) et normalisée par le taux d'Eu (traits continus), en fonction du taux de Tb^{3+} .

Ces graphiques révèlent distinctement une augmentation de l'intensité intégrée de l' Eu^{3+} avec le taux de Tb^{3+} . Un transfert d'énergie, du Tb^{3+} vers l' Eu^{3+} pour $T_R = 1173$ K et 1373 K, déjà mis en évidence dans la partie IV.2 pour une excitation à 488 nm, est ainsi clairement identifié.

Enfin, une autre illustration de ce transfert, en figure V.16(c), montre l'augmentation de l'intensité de PL, intégrée de 685 à 720 nm, en fonction du rapport $[\text{Tb}]/[\text{Eu}]$. Cette représentation permet de classer les échantillons suivant la concentration de Tb normalisée par rapport à l'Eu. Par conséquent pour une concentration d'Eu constante, nous voyons bien l'effet du transfert d'énergie lorsque le Tb augmente. La figure V.16(c) montrent une relation de quasi-linéarité pour les valeurs de $T_R = 1173$ K et 1373 K. On note que l'intensité de PL pour $T_R = 1373$ K est sur les figures V.16(a-c) plus élevée qu'à $T_R = 1173$ K. Cette augmentation s'explique par la formation d'un volume d'oxyapatite plus important avec des grains plus gros et probablement mieux cristallisés.

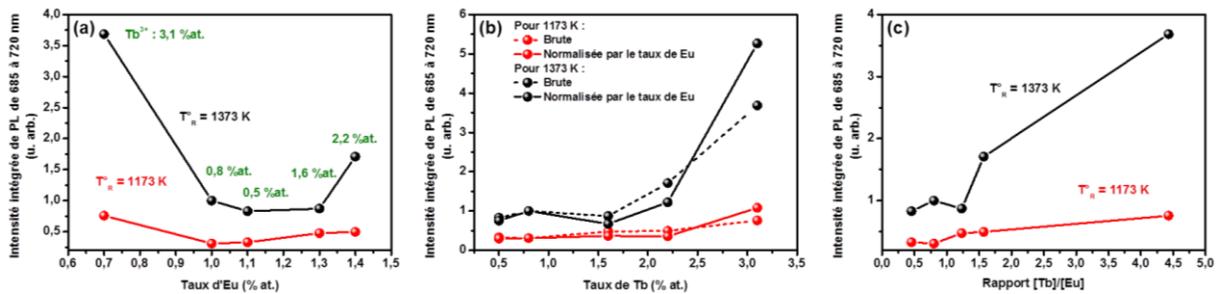


Figure V.16. Graphes de l'intensité intégrée de PL de 570 nm à 730 nm en fonction du taux de Tb (a), d'Eu (b) et du rapport $[\text{Tb}]/[\text{Eu}]$ (c) pour les films recuits à 1173 K et 1373 K sous excitation laser à 532 nm.

En résumé, les figures V.16 mettent en avant l'influence du Tb^{3+} sur l'émission de PL de l' Eu^{3+} pour les films recuits à 1173 K et 1373 K. Globalement, plus le film contient de Tb^{3+} et plus l'intensité de PL est intense, et ce malgré un faible taux d' Eu^{3+} . Comme pour une excitation à 266 nm, un mécanisme dominant d'excitation par transfert d'énergie du Tb^{3+} vers l' Eu^{3+} lors d'une excitation à 532 nm est privilégié. Les ions de Tb^{3+} étant excités directement dans la phase oxyapatite.

Ce transfert d'énergie doit être caractérisé de façon plus approfondie à l'aide de mesures de durées de vie, qui n'ont pas été permises au CIMAP.

IV.3.2 À basses températures de recuit (dans la matrice de ZnO)

Les spectres de PL pour les basses températures de recuit ($T_R < 1173$ K) sont présentés en figure V.17, avec les films non recuits en figure V.17(a) et recuits à 973 K en figure V.18(b). L'intensité de la PL est dominée par l'émission de l' Eu^{3+} , avec un pic principal

Chapitre V : Études sur le codopage en Tb et en Eu des films de ZnO

autour de 618 nm. La hiérarchie en termes d'intensité des pics est globalement similaire entre les films non recuits et recuits à 973 K. Les spectres présentant la plus forte intensité globale sont ceux possédant un taux d'Eu intermédiaire avec 1,0 et 1,1 % atomique. Le spectre avec la plus faible intensité est celui qui possède le moins d'Eu (0,7 %at.). Il semble donc que l'évolution de l'intensité des spectres avec le taux de dopage en Tb et en Eu, soit inversée par rapport à l'évolution observée pour les films recuits à fortes températures.

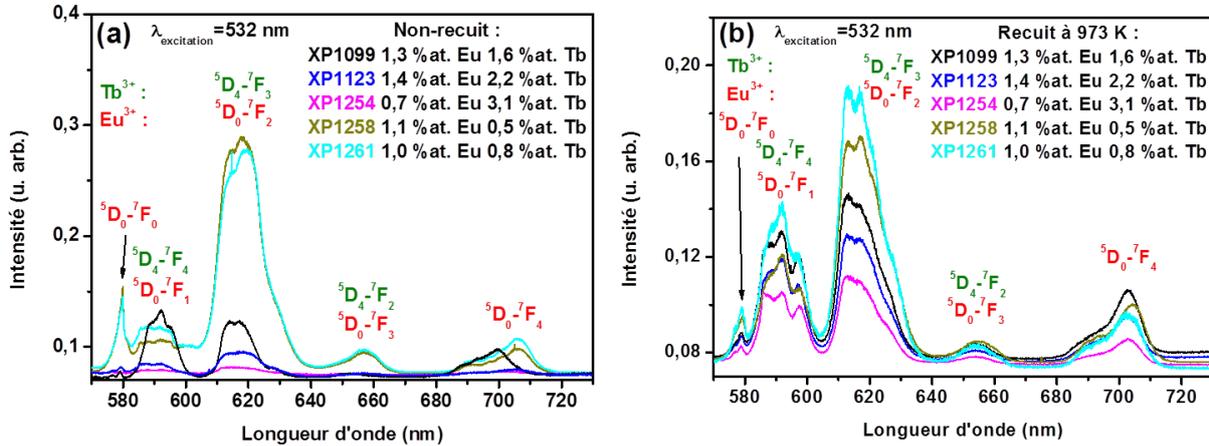


Figure V.17. Spectres de PL ($\lambda_{excitation} = 532 \text{ nm}$) des films de ZnO:Tb, Eu pour différents taux de Tb et d'Eu et pour les films non recuits (a) et recuits à 973 K (b).

En figure V.18(a), est représentée la variation de l'intensité de PL du pic en lien avec la transition $5D_0-7F_0$ vers 578 nm de l' Eu^{3+} , en fonction du taux d'Eu pour les films non recuits et recuits à 973 K. Là encore, une augmentation du taux d'Eu dans le film devrait se traduire par une augmentation du signal de l' Eu^{3+} . Or, les courbes obtenues prennent, toutes les deux, la forme d'une cloche. Le Tb^{3+} semble donc encore jouer un rôle, mais c'est dans les films où le taux de Tb^{3+} est le plus fort que l'intensité de PL est la plus faible. Cet effet est d'autant plus marqué pour les films non recuits. Le phénomène de transfert d'énergie entre le Tb^{3+} et l' Eu^{3+} ne semble donc pas efficace pour ces basses T°_R .

La représentation de la figure V.18(b) montre une diminution de l'intensité de PL avec l'augmentation de concentration totale en TR dans le film. Cette augmentation de la concentration en TR implique très probablement une diminution de la qualité structurale de la matrice mais aussi l'émergence d'un phénomène de « quenching » tous deux à l'origine d'une hausse des phénomènes de recombinaisons non-radiatives qui engendre cette diminution de l'intensité de PL.

Il faut noter par ailleurs que les deux courbes, pour les films non recuits et recuits, se croisent à environ 2,7 %at. de TR. En effet, l'intensité de PL pour un film recuit à 973 K, est plus faible sous cette limite et est supérieure au-dessus de ce seuil de concentration. Il est possible qu'en dessous de cette limite, le recuit du film à 973 K provoque une diffusion des terres rares optiquement actives, à l'extérieur des grains de ZnO, c'est-à-dire aux joints de grains et vers l'interface film/substrat. Les TR diffusées aux joints de grains ne contribuent alors plus à la luminescence, engendrant une diminution de l'intensité PL. Cependant, pour

Chapitre V : Études sur le codopage en Tb et en Eu des films de ZnO

des taux supérieurs à cette limite de 2,7 %at., le recuit permet une hausse de l'intensité de PL, par la diffusion hors des grains de ZnO vers l'interface film/substrat, d'une trop grande quantité de TR responsable d'une extinction de la PL « quenching » dans les films non recuits, ce qui favoriserait alors les émissions radiatives au sein des grains recuits à 973 K.

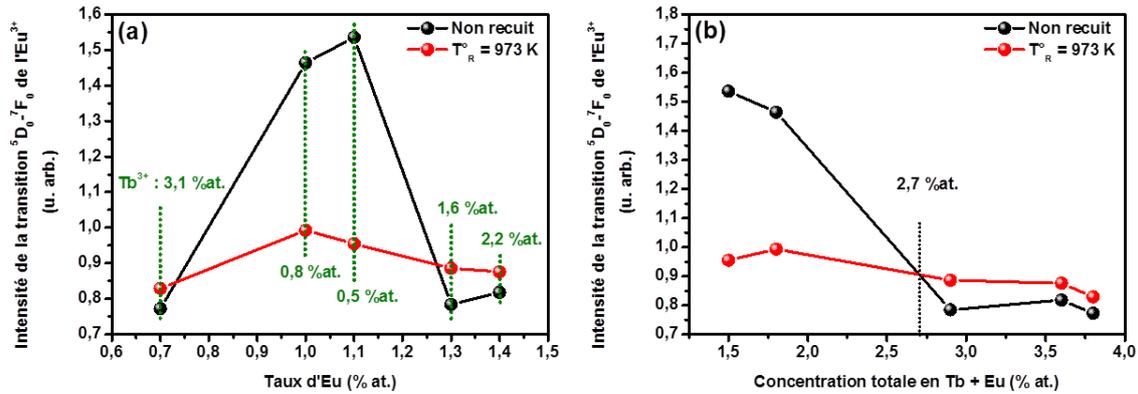


Figure V.18. Graphiques de l'intensité de PL de la transition ${}^5D_0-{}^7F_0$ située vers 578 nm de l' Eu^{3+} , en fonction du taux d'Eu (a) et du taux d'Eu et de Tb cumulé (b).

V. Conclusion

Des films de 150 nm d'épaisseur de ZnO avec différents taux de codopage en Tb et en Eu, ont été élaborés par pulvérisation magnétron radiofréquence sur des substrats de Si orientés [100].

Aucune modification sensible de la matrice de ZnO n'a été observée pour les films non recuits et recuits pour des valeurs de $T_R < 1173\text{ K}$. En revanche, pour les plus fortes valeurs de T_R jusqu'à 1373 K, des phases de silicate de zinc (Zn_2SiO_4) et de silicate mêlant du Tb et de l'Eu ($\text{Tb}_x\text{Eu}_y\text{Si}_2\text{O}_7$) ont été identifiées par DRX et MET. Le silicate de zinc tend à diminuer en termes de volume avec la hausse de la température à la suite de l'évaporation du zinc, ne laissant dans le film que du silicate de terres rares et de la silice.

Concernant les propriétés de photoluminescence, pour les valeurs de T_R les plus basses, une émission faible des TR dans le ZnO est enregistrée. Elle s'explique par une insertion difficile du Tb et de l'Eu dans la matrice de ZnO, du fait de leurs diamètres supérieurs au Zn^{2+} . Elles diffusent par conséquent plus facilement aux joints de grains et aux interfaces du film avec les traitements thermiques. Pour ces basses valeurs de T_R , le Tb^{3+} émet seul (pour une excitation à 266 nm) mais un phénomène de « quenching » apparaît rapidement quand il diffuse et ségrège à la base du film. L'oxydation du Tb^{3+} en Tb^{4+} conduisant à une recombinaison non-radiative peut en être la cause. L' Eu^{3+} est optiquement actif par excitation directe à 532 nm.

À plus fortes valeurs de T_R , le spectre de photoluminescence est dominé par le signal de l' Eu^{3+} . La présence de l' Eu^{2+} est, quant à elle, observée en PL (excitation à 266 nm) pour $T_R = 1373\text{ K}$, ainsi que faiblement le Tb^{3+} (excitation à 266 nm). Le silicate de TR est considéré comme la principale phase émettrice de nos films. Il est possible que du silicate de

Chapitre V : Études sur le codopage en Tb et en Eu des films de ZnO

zinc dopé au Tb et/ou à l'Eu participe à cette émission mais cette phase disparaît en grande partie à 1373 K, avec l'évaporation du zinc. Dans les silicates de terres rares, les transferts d'énergie du Tb^{3+} vers l' Eu^{3+} sont apparemment très efficaces et permettent d'expliquer la PL. En effet, une excitation directe du Tb^{3+} , à 488 nm, atteste d'un transfert d'énergie total sur l' Eu^{3+} , pour un rapport $[Tb]/[Eu] = 4,43$. Cela a aussi été montré pour une excitation à 266 nm, à 488 nm mais également de façon plus surprenante à 532 nm, longueur d'onde résonante uniquement avec l' Eu^{3+} , la phase d'oxyapatite semble favoriser l'excitation du Tb^{3+} à 532 nm.

La phase de $Tb_xEu_ySi_2O_7$ obtenue pour les valeurs de T°_R les plus élevées, paraît très intéressante en termes d'intensité d'émission du Tb^{3+} et de l' Eu^{3+} et du transfert d'énergie efficace du Tb^{3+} vers l' Eu^{3+} . Une utilisation de cette phase dans un dispositif électroluminescent présenterait donc un intérêt non négligeable. Malheureusement, dans notre cas, la qualité du film est altérée après les traitements thermiques à haute température, à tel point que ces films semblent compromis pour de bonnes aptitudes à faire circuler un courant électrique. Sur la base de ces résultats, il faudrait parvenir à déposer un film homogène de cette phase en s'affranchissant de la formation de cavités et de la silice, isolante électriquement. Enfin, les films recuits à 973 K présentent un bon compromis pour des applications en électroluminescence. En effet, pour cette température, nous avons une bonne qualité structurale de la matrice et une diffusion modérée des terres rares à l'interface film/substrat. La présence d'une concentration relativement importante à la base du film c'est-à-dire au niveau de la jonction entre le ZnO:TR de type n et le Si dopé peut donner lieu à des phénomènes d'excitation intéressants par injections de porteurs.

CHAPITRE VI : Électroluminescence de structures à base de ZnO:TR/Si(p ; n)

I. Introduction

Ce chapitre se consacre dans un premier temps à une étude sur des diodes électroluminescentes (DEL) composées d'une couche de ZnO de 65 nm d'épaisseur dopé au Ce ou au Tb, ou codopé au Tb et à l'Eu et déposée sur un substrat de Si dopé soit p, soit n. Une étude préliminaire se focalise sur la caractérisation de ces structures en PL, I(V), EL après un recuit à 973 K pendant 1 h. L'objectif est d'obtenir un signal d'EL des trois TR, d'abord séparément à partir de jonctions de type ZnO:Tb/Si(p ; n), ZnO:Tb, Eu/Si(p ; n) et ZnO:Ce/Si(p ; n), aussi appelées « structures monocouches » de ZnO:TR. Puis, une seconde étude porte sur la réalisation de DEL ayant pour objectif l'émission dans le blanc en combinant le bleu du Ce³⁺, le vert du Tb³⁺ et le rouge de l'Eu³⁺, à partir d'une jonction à base d'empilements de sous-couches de ZnO dopé : ZnO:Ce/ZnO:Tb/ZnO:Tb, Eu /Si(p ; n). Cette structure est aussi appelée « structure multicouches » de ZnO:TR, l'épaisseur totale des trois sous-couches de ZnO:TR est de 65 nm.

Le Ce³⁺ n'a pas été étudié dans ce travail de thèse jusqu'à présent, mais il est malgré tout employé ponctuellement dans ce chapitre dans le but d'obtenir une contribution de luminescence dans le bleu, complémentaire de l'émission lumineuse dans le vert du Tb³⁺ et dans le rouge de l'Eu³⁺. Le codopage en Tb et Eu du ZnO a pour but de faciliter et d'améliorer l'émission lumineuse de l'Eu³⁺ (cf chapitre V) par transfert d'énergie, ainsi que de comparer l'émission en photoluminescence et en électroluminescence du codopage Tb, Eu dans le ZnO.

Toutes ces structures ont été élaborées au laboratoire CIMAP. Les dispositifs ainsi que leurs caractérisations en I(V) et en électroluminescence ont, quant à eux, été réalisés au Département d'électronique de l'Université de Barcelone (équipe MIND-IN2UB dirigée par B. GARRIDO) (cf chapitre II). Avant toute chose, la partie suivante est un rappel sur les propriétés électriques de films de ZnO:Tb, Eu et de ZnO:Eu en fonction de T_s et de T_R, étudiées dans un travail doctoral précédent [60].

II. Propriétés électriques et choix sur l'élaboration des films pour les diodes électroluminescentes

Un travail doctoral préalable sur l'optimisation de la conductivité électrique des films de ZnO:Eu a été mené par C. Davesne [60]. Cette étude (figure VI.1) portait sur la mesure de la variation de la conductivité électrique par la méthode des « quatre pointes » sur des films de ZnO:Eu en fonction de T_s et de T_R. Il a été observé une augmentation de la

conductivité électrique des films avec les hausses respectives de T°_S et T°_R jusqu'à 573 K et 973 K.

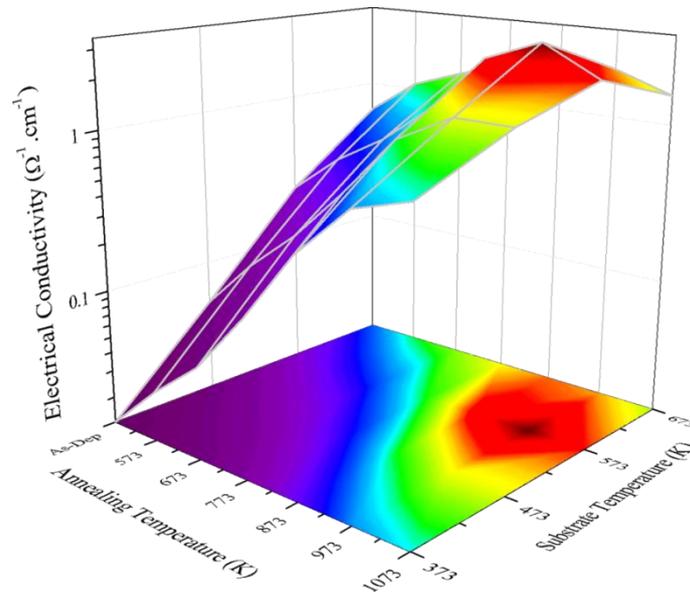


Figure VI.1. Cartographie des valeurs de la conductivité électrique des films de ZnO:Eu en fonction de T°_S et T°_R . Le taux de dopage en Eu est de 1,5 %at. pour $T^{\circ}_S = 373$ K et 3 %at. pour $T^{\circ}_S = 673$ K [60].

La hausse de la conductivité est expliquée par l'auteur comme peu dépendante de la concentration en Eu. Il met plutôt en avant l'amélioration de la structure de la matrice de ZnO, avec une texturation (0002) plus prononcée, des grains plus gros et l'élimination d'une partie des défauts ponctuels ou étendus qui pourraient influencer la diffusion des porteurs de charge.

Compte tenu de ces résultats, nous avons suivi la même logique dans le but de favoriser la conductivité électrique des films pour les expériences d'EL. Dans la suite de ce chapitre, tous les films ont donc été déposés en configuration « HC ». Nous avons également opté pour des recuits à $T^{\circ}_R = 973$ K, qui maximisent la valeur de la conductivité électrique tout en améliorant la qualité de la matrice de ZnO (cf chapitre III). De plus, pour cette valeur de T°_R , le phénomène de diffusion du Si au sein du film n'est pas présent, ce qui prévient d'une éventuelle détérioration du film par le Si. Mais une ségrégation des dopants à la base du film peut s'avérer intéressante pour l'électroluminescence.

III. Propriétés de PL des films monocouches de ZnO, ZnO:Tb, ZnO:Tb,Eu et ZnO:Ce

Sur la figure VI.2, sont rassemblés les spectres de PL (excitation à 266 nm) pour un film de ZnO (a) (qui ne sera pas analysé en EL), un film de ZnO:Tb (0,9 %at.) (b) et un film de ZnO:Tb,Eu (1,3 % at. ; 0,9 %at.) (c). Aucune émission de PL provenant du film de ZnO:Ce (1,7

%at.) n'a été détectée, que ce soit de la matrice ou du Ce³⁺. À noter que les intensités sont comparables entre les trois spectres.

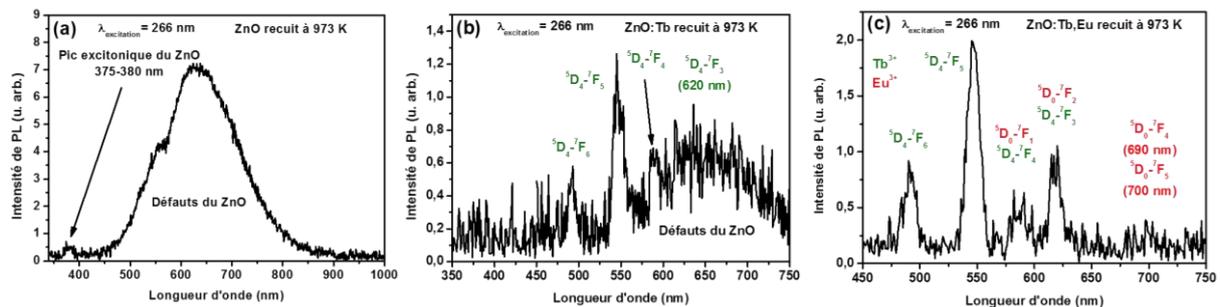


Figure VI.2. Spectres de PL pour une excitation à 266 nm pour les films de ZnO (a), ZnO:Tb (0,9 %at.) (b) et ZnO:Tb,Eu (1,3 %at. ; 0,9 %at.) (c), recuits à 973 K. Les intensités des spectres sont comparables.

On retrouve dans la figure VI.2(a), le signal du ZnO (pic excitonique et défauts) similaire à ce que l'on a pu observer dans le chapitre III pour un film de 200 nm, mais cette fois avec une épaisseur de 65 nm. Concernant le spectre de PL du film de ZnO:Tb, en figure VI.2(b), il est bien dominé par l'émission du Tb³⁺ autour de 550 nm ainsi que par la présence de l'émission de défauts de la matrice entre 550 et 750 nm. L'émission globale reste relativement faible, ce qui explique le mauvais rapport signal/bruit. Enfin, pour le film de ZnO:Tb,Eu, la figure VI.2(c) montre le signal du Tb³⁺ et celui plus faible de l'Eu³⁺. L'interaction entre ces deux terres rares est détaillée dans le chapitre V. L'émission plus nette et intense du Tb³⁺ pour le film de ZnO:Tb,Eu, peut s'expliquer simplement par un taux de Tb plus élevé de + 44,4 % (de 0,9 à 1,3 %at.) ou bien comme observé au chapitre V, par une mauvaise excitation de l'Eu³⁺ via la matrice de ZnO et un transfert d'énergie relativement faible du Tb³⁺ vers l'Eu³⁺ pour de faibles valeurs de T°_R . Le pic excitonique du ZnO n'est pas visible sur les spectres de PL des films de ZnO:Tb et ZnO:Tb,Eu.

Le Tb³⁺ et l'Eu³⁺ sont donc actifs optiquement dans les films de ZnO. Le Ce³⁺ qui émet généralement un signal entre 400 et 500 nm, ne semble pas l'être (ou tout du moins n'est pas détectable). Il est possible que le Ce se présente majoritairement, sous la valence +IV responsable d'une absorption vers 345 nm et d'une émission vers 630 nm qui s'effondre rapidement avec la température de mesure et notamment à la température ambiante pour laquelle nous réalisons nos mesures [99], [225]. Il ne faut pas exclure la possibilité que le Ce³⁺ ne soit tout simplement pas actif optiquement, en raison d'un environnement peu propice à son excitation ou émission lumineuse. La question se pose maintenant de savoir s'il sera activé par une excitation électrique.

IV. Caractérisation des diodes ZnO:(Ce ou Tb ou Tb,Eu)/Si(p ou n) pour l'émission dans le bleu, le vert ou le rouge

Les aspects structuraux des hétérojonctions ZnO:TR/Si(p ; n), recuites à 973 K n'ont pas été mis en avant dans ce chapitre, car ils ont déjà été traités dans les chapitres précédents. Nous rappelons que le recuit à 973 K engendre une diffusion des TR vers l'interface film/substrat et améliore la qualité cristalline du ZnO par rapport à l'échantillon non recuit. De plus, pour cette valeur de T°_R choisie, il n'y a pas de diffusion d'atomes de Si provenant du substrat, au sein du film. En revanche, on retrouve classiquement une couche de silice SiO_x native sur le substrat de quelques nanomètres d'épaisseur au-dessus de laquelle s'est formée une fine couche amorphe, riche en TR de quelques nanomètres d'épaisseur.

Des observations en MET et des analyses chimiques par EDX ont par contre été réalisées sur le dispositif à base de multicouches de ZnO:TR pour l'émission de lumière blanche. Ces résultats sont présentés dans la partie V.1 de ce chapitre.

IV.1 Description du dispositif et modèle de bandes énergétiques

Une diode monocouche (ZnO:TR/Si) est composée d'une couche de 65 nm d'épaisseur dopée TR sur un substrat de Si (p ou n) (figure VI.3). Les contacts en face supérieure sont des plots de ZnO de 100 nm de hauteur et 0,5 mm de diamètre, sur lesquels on applique l'électrode positive. La face arrière de Si est recouverte d'une couche de 200 nm d'Al afin de créer le contact arrière sur lequel est appliquée l'électrode négative. De plus amples détails sur l'élaboration des contacts et de la jonction sont donnés dans le chapitre II, en partie IV.4. Les tensions positives et négatives sont définies par le schéma du dispositif DEL sur la figure VI.3 ci-dessous.

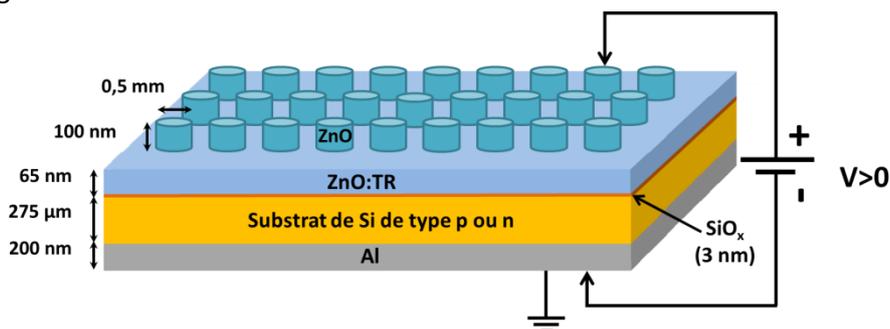


Figure VI.3. Schéma général de la diode ZnO:TR/Si pour une tension appliquée positive.

Le ZnO peut être considéré comme de type n. La concentration de donneurs (N_D) n'est pas connue pour nos films, des mesures de courant par effet Hall seraient nécessaires pour obtenir ce paramètre (ce type d'expérience n'est pas disponible au laboratoire CIMAP). La concentration d'accepteurs, N_A dans le Si(p) est estimée entre $8,8 \cdot 10^{14}$ et $2,8 \cdot 10^{15}$ at.cm^{-3} et la concentration N_D du Si(n) entre $9,0 \cdot 10^{14}$ et $4,9 \cdot 10^{15}$ at.cm^{-3} . Une représentation des

bandes d'énergie est illustrée en figure VI.4 pour les jonctions ZnO/Si(n) (a) et ZnO/Si(p) (b) à l'équilibre thermodynamique. L'énergie du vide est notée χ .

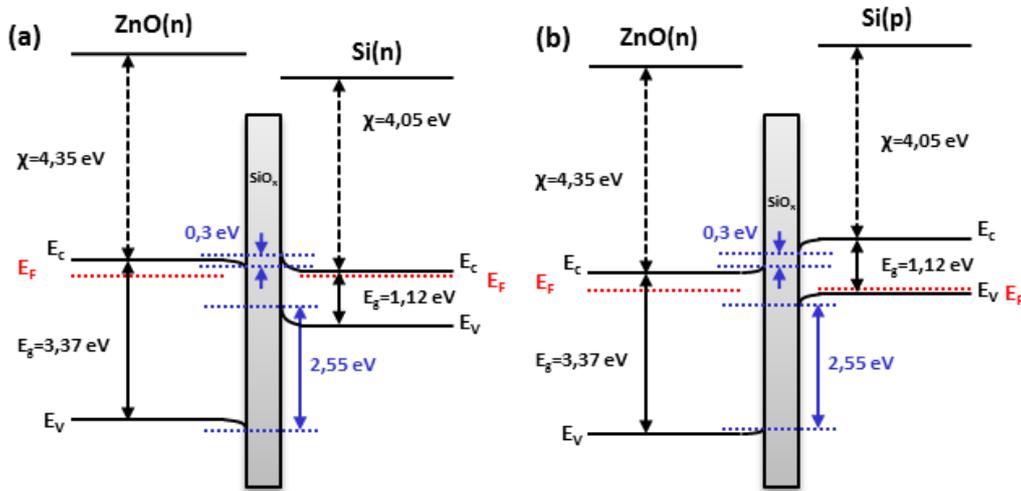


Figure VI.4. Schémas de bandes des diodes (a) ZnO(n)/Si(p) et (b) ZnO(n)/Si(n) à l'équilibre thermodynamique, inspirés de travaux dans le littérature [5], [226], [227].

Ces schémas s'appuient sur la représentation très généralement affichée dans la littérature pour ce genre de dispositifs [5], [226], [227]. Il est évident que les niveaux de Fermi du ZnO et du Si(p ; n) varient d'une étude à une autre à cause du nombre de porteurs de charge, de la qualité des films et de l'état d'interface notamment. Mais il est intéressant de constater qu'un écart entre la bande de conduction du ZnO et du Si(p ; n) est proche de 0,3 eV avant la mise en contact entre les deux matériaux. De plus, une proximité en énergie existe entre la bande de conduction du ZnO et celle du Si(n) (figure IV.4(a)) à l'équilibre thermodynamique. Au contraire, la bande de conduction du Si(p) est plus haute en énergie que celle du ZnO (figure IV.4(b)). Dans l'étude suivante, nous allons estimer la valeur de la barrière de potentiel entre le ZnO et le Si(p ; n).

IV.2 Mesures I(V) des jonctions à base de ZnO:TR/Si(p ou n)

Une courbe I(V) typique d'une diode est présentée sur la figure VI.5 pour la jonction ZnO/Si(p). La diode ZnO/Si(p) laisse passer le courant quand les électrons sont injectés dans le ZnO, en polarisation directe, en abaissant la barrière de potentiel des électrons à l'interface entre le ZnO et le Si(p) (figure VI.5(a)) favorisant la conduction des électrons, plus que celle des trous [228]. Pour une polarisation inverse, la barrière de potentiel entre les deux semi-conducteurs augmente, seul le courant de fuite/saturation est mesuré (cf tableau VI.1). La tension de claquage de la diode a été estimée à une valeur au-dessus de |65|V par des mesures complémentaires (non montrées).

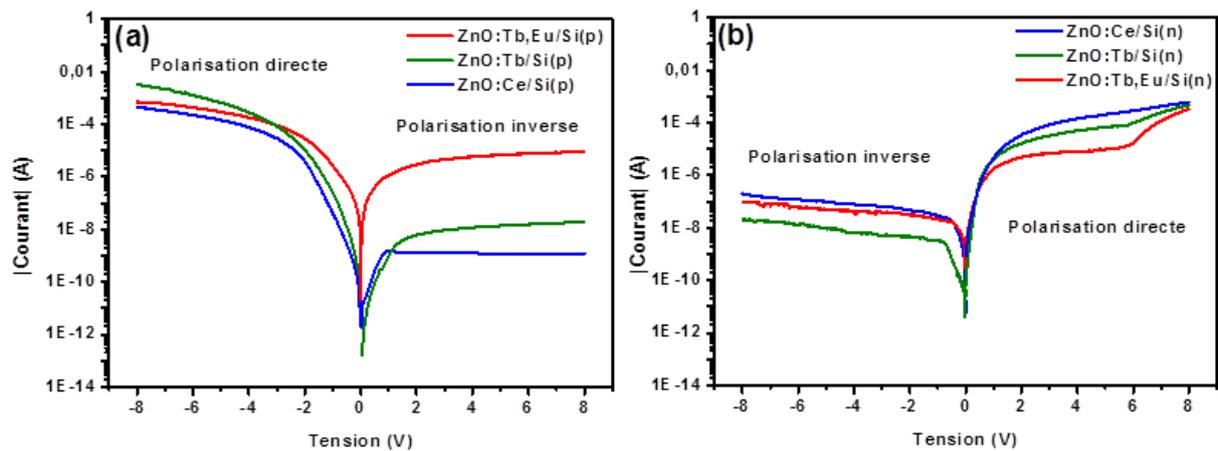


Figure VI.5. Courbes I(V) des jonctions de type ZnO/Si(p) (a) et ZnO/Si(n) (b) dopées Ce, Tb et codopées Tb et Eu.

La jonction ZnO/Si(n) montre également un courant redresseur typique d'une diode p-n. Le courant est passant pour une tension positive et bloqué pour une tension négative. Le Si(n) semble se comporter comme le matériau avec le plus fort caractère n par rapport au ZnO, ce qui expliquerait de façon simpliste, l'inversion de comportement des courbes I(V) par comparaison avec la jonction ZnO/Si(p).

	I_S (nA)	ϕ_B (V)
		Barrière de potentiel vue par les électrons provenant du Si(n)
ZnO:Tb,Eu/Si(n)	19,3	0,84
ZnO:Tb/Si(n)	2,4	0,89
ZnO:Ce/Si(n)	27,4	0,83
		Barrière de potentiel vue par les électrons provenant du ZnO
ZnO:Tb,Eu/Si(p)	5,7	0,83
ZnO:Tb/Si(p)	5,9	0,83
ZnO:Ce/Si(p)	1,4	0,87

Tableau VI.1. Valeurs de I_S et ϕ_B pour les jonctions ZnO:TR/Si(p ; n).

La hauteur de barrière et le facteur idéal de la jonction peuvent être calculés en utilisant la théorie de l'émission thermo-ionique, pour laquelle I_D est décrit par la relation suivante :

$$I_D = I_S \left[e^{\frac{qV_{appl}}{\eta kT}} - 1 \right] \quad (1)$$

avec V_{appl} la tension appliquée et I_S étant le courant de saturation dont l'expression est donnée par la relation suivante :

$$I_S = AA^*T^2 e^{\left(\frac{-q\phi_B}{kT}\right)} \quad (2)$$

Chapitre VI : Électroluminescence de structures à base de ZnO:TR/Si(p ; n)

avec A la surface du contact électrique du dispositif, A^* la constante de Richardson (112 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-2}$ pour le ZnO sur Si(n) [229] et 32 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-2}$ pour le ZnO sur Si(p) [230]) et ϕ_B la hauteur de barrière pour $V_{\text{appl}} = 0$ V.

La valeur de I_S est déterminée à partir des courbes $I(V)$ et on en déduit les valeurs de hauteurs de barrière ϕ_B correspondantes. Ces valeurs sont répertoriées dans le tableau VI.1. Étrangement, il n'apparaît pas de différence entre la barrière de potentiel entre ZnO/Si(p) et ZnO/Si(n) qui possèdent une valeur proche de 0,83 eV. Dans la littérature, une valeur de barrière entre 0,56 et 0,76 eV est généralement trouvée pour les jonctions ZnO/Si(p ; n) [231]–[234]. La présence d'une couche de silice, de défauts et de dopants en grande quantité au niveau de l'interface ZnO/Si, rend complexe le comportement de la jonction comparé au modèle classique de la jonction p-n.

Concernant η , le facteur de qualité de la diode, il est déterminé à partir de la pente de la partie linéaire de $\ln(I)$ -V pour la polarisation directe de la jonction :

$$\eta = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d\ln(I)} \quad (3)$$

Le facteur d'idéalité augmente avec la tension appliquée sur la jonction dépassant rapidement la valeur comprise entre 1 et 2 pour une diode idéale, avec $\eta = 1$ dans le cas où il n'y a pas de recombinaison dans la zone de déplétion et 2 quand il y a une recombinaison totale [235]. La diode n'est pas idéale puisque son comportement n'est pas principalement décrit par le courant thermo-ionique d'émission. Encore une fois, la structure fine de l'interface ZnO/Si peut être la cause d'un mécanisme de conduction différent, des électrons dans les jonctions. En effet, nous savons qu'une couche isolante de silice de quelques nanomètres est présente à cette interface mais il faut ajouter à cela l'effet de la couche riche en TR d'épaisseur équivalente. Des mécanismes de conduction par effet tunnel permettent très probablement aux porteurs de charge de franchir la barrière de potentiel de la couche isolante à l'interface de la jonction.

IV.3 Résultats des mesures en électroluminescence

IV.3.1 Les diodes ZnO:TR/Si(p)

La figure VI.6 présente les différents spectres d'électroluminescence pour les hétérojonctions ZnO:TR/Si(p) en polarisations inverse (a, c, e) et directe (b, d, f). La gamme spectrale de détection du banc de mesure utilisé est limitée entre 400 et 1100 nm, ce qui ne nous permet pas d'observer le pic excitonique du ZnO situé vers 380 nm. En polarisation inverse, aucun signal d'EL n'est enregistré sauf pour la jonction ZnO:Tb/Si(p) où l'émission des défauts de ZnO est détectée vers 650 nm ainsi que le signal du Tb^{3+} à 545 nm. En polarisation directe, une bande de défauts associée au ZnO est parfois présente, centrée également vers 650 nm, le pic du Si vers 1050 nm est aussi identifié, mais aucun signal des TR n'est observé. L'augmentation du courant injecté dans la jonction, de $|100|\mu\text{A}$ à $|1|\text{mA}$, en polarisations directe et inverse contribue globalement à une hausse de l'intensité d'EL.

Chapitre VI : Électroluminescence de structures à base de ZnO:TR/Si(p ; n)

Des résultats proches en EL en polarisations directe et inverse ont été publiés pour des jonctions de ZnO/Si(p), caractérisés par l'émission de défauts du ZnO et du Si [228], [236]. Sarkar *et al.* observent une émission en EL uniquement en polarisation directe [237].

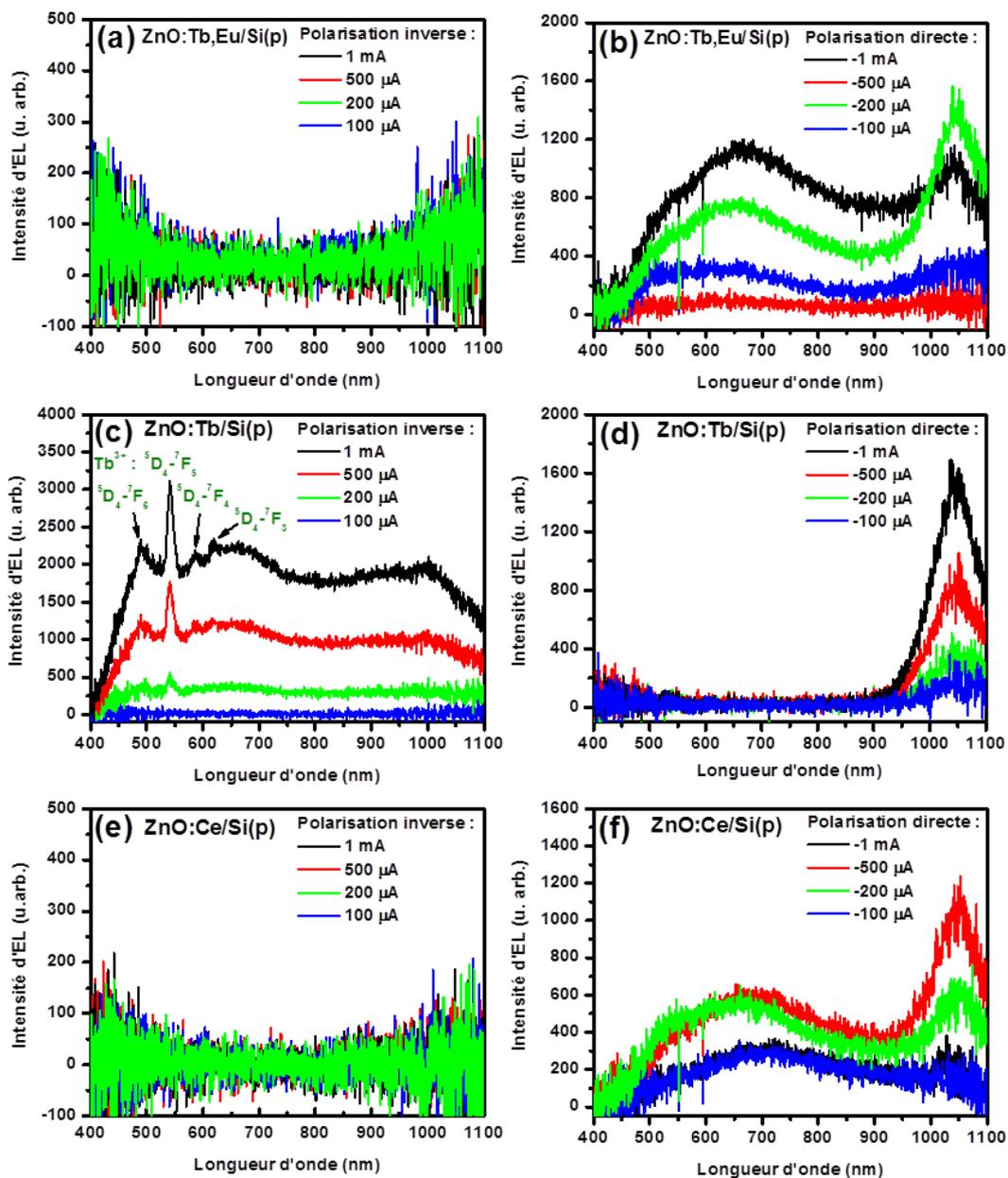


Figure VI.6. Spectres d'électroluminescence des jonctions ZnO:TR/Si(p), recuites à 973 K, en polarisation inverse (a, c, e) et polarisation directe (b, d, f).

Plusieurs mécanismes d'excitation du ZnO et des terres rares sont possibles. Nous allons tenter dans ce qui suit, de discuter ces différents mécanismes en nous appuyant sur les résultats ainsi que sur des propositions faites dans la littérature. Suivant le signe de la tension appliquée, il est souvent question d'un mécanisme d'excitation par impact avec des électrons chauds, ces derniers transférant une partie de leur énergie aux TR lors des

collisions ou d'un processus impliquant une excitation de la matrice qui s'accompagne d'un transfert d'énergie vers les terres rares [110], [120], [238], [239].

V.4.1.A Mécanismes d'excitation en polarisation inverse ($V > 0$)

À partir de la modification des bandes d'énergies avec la tension positive appliquée, différentes hypothèses sont faites, en s'appuyant sur les travaux de certains auteurs, sur la conduction des porteurs de charge dans la jonction ainsi que sur l'excitation du ZnO, du Si et des TR.

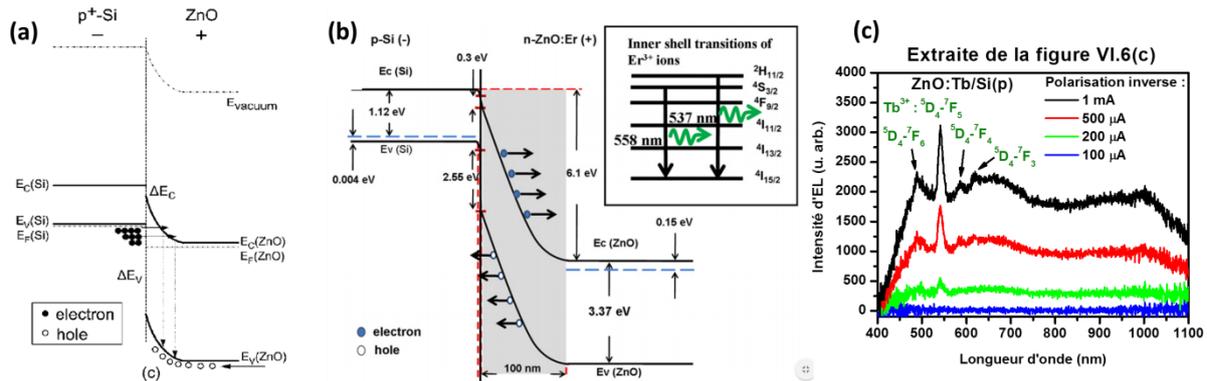


Figure VI.7. Schémas du diagramme de bandes en énergie de la jonction ZnO/Si(p) pour une polarisation inverse (a) impliquant un effet tunnel [228] et (b) impliquant des porteurs de charge « chauds » dans le cas d'une jonction ZnO:Er/Si(p) [118]. La figure (c) est composée de spectres d'EL, extraits de la figure VI.6(c) pour un courant inverse, présentée à titre d'exemple.

Pour une tension de polarisation inverse suffisamment importante, Chen *et al.* émettent la possibilité que la bande de conduction du ZnO soit positionnée plus bas que le niveau de Fermi du Si(p) [228]. Dans ce cas de figure, les électrons de la bande de valence de Si(p) pourraient traverser, par effet tunnel, une partie de la zone de déplétion pour rejoindre la bande de conduction du ZnO, contribuant au courant inverse. Ces électrons seraient alors en mesure de se recombiner avec les trous injectés dans le ZnO. La figure VI.7(a), illustre cette hypothèse.

Une tension de claquage supérieure à $|65|V$ est observée pour nos jonctions. En général, il faut considérer un courant d'une dizaine de milliampères pour dire qu'il y a claquage dans un matériau diélectrique. Pour $|65|V$, le courant n'est que de quelques centaines de microampères. Une seconde hypothèse tient compte de l'effet avalanche qui entraîne un claquage de la diode pour un champ électrique intense qui peut permettre la création de paires électron-trou à travers la zone de charge d'espace (ZCE) par un effet tunnel. Les électrons et les trous qui sont alors accélérés dans des directions opposées, gagnent une énergie suffisante (électrons « chauds ») pour exciter les ions de TR et le ZnO par échange direct d'énergie avec les niveaux 4f ou par ionisation du semi-conducteur provoquant la recombinaison d'une paire électron-trou sur les niveaux de défauts du ZnO.

Ce phénomène est notamment observé dans la littérature notamment pour la jonction ZnO:Er(n)/Si(p) et illustré en figure VI.7(b) [6]. L'excitation des terres rares est principalement réalisée par l'impact d'électrons chauds avec la zone de déplétion [240]. Il faut noter que, si le nombre de porteurs de charge est plus faible pour le ZnO par rapport à Si(p), la largeur de la ZCE dans le ZnO va croître de façon plus importante. La couche de silice à l'interface de la jonction tend à augmenter la tension appliquée aux bornes de la diode et par la même occasion augmente aussi l'énergie des électrons, favorisant l'apparition d'électrons « chauds ».

V.4.1.B Mécanismes d'excitation en polarisation directe ($V < 0$)

En polarisation directe, les terres rares sont excitées principalement par l'intermédiaire de la matrice de ZnO [240]. Dans notre cas, sous l'effet de la tension, une émission des défauts de ZnO est observée mais aucune émission provenant des TR n'est enregistrée. Un mécanisme d'excitation en EL du ZnO est proposé par certains auteurs [227], [237], et illustré en figure VI.8. La barrière de potentiel élevée entre le Si(p) et le ZnO pour les trous, pourrait engendrer pour une tension de polarisation directe adaptée, une accumulation de trous. Ainsi, cette accumulation provoquerait une injection de ces porteurs en grand nombre dans le ZnO, au niveau de la bande de valence ou au niveau des défauts de type O_i au sein de la bande interdite de ZnO. La recombinaison des trous avec les électrons directement injectés dans le ZnO conduirait ainsi à l'émission de transition contenant le défaut, O_i , dans le ZnO. Par ailleurs, avec l'abaissement de la barrière de potentiel perceptible par les électrons, une grande quantité d'électrons de la bande de conduction du ZnO sont injectés dans le Si(p) participant au courant direct.

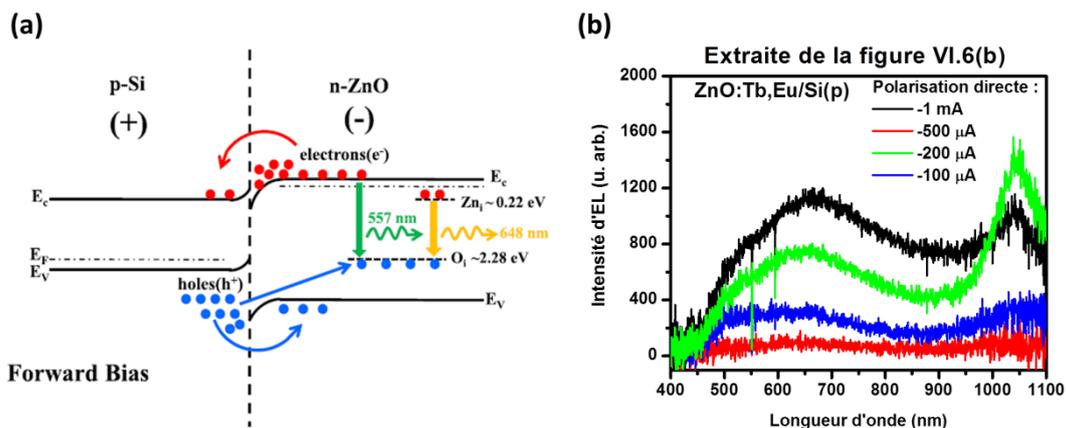


Figure VI.8. (a) Schéma du diagramme de bandes en énergie de ZnO/Si(p) pour une forte polarisation directe [237]. La figure (b) est composée de spectres d'EL, extraits de la figure VI.6(b) pour un courant direct, présentée à titre d'exemple.

En plus de l'émission de défauts du ZnO sur les spectres d'EL, une émission du Si vers 1050 nm est observée. Cette émission pourrait provenir de la recombinaison des électrons injectés dans le Si(p) avec les trous en accumulation dans la bande de valence du Si(p). Les

tensions et courants seuils pour l'émission en EL des jonctions ZnO:TR/Si(p) sont mesurés à des valeurs voisines de $|6|V$ et $|100|\mu A$, respectivement. Ce seuil en tension est relativement élevé mais peut s'expliquer par la présence de la couche de SiO_x à l'interface de la jonction qui augmente la barrière de potentiel. Des électrons chauds peuvent ainsi être générés du ZnO, induisant également un phénomène d'impact dans le Si. Cet autre mécanisme d'excitation du Si pourrait également expliquer l'émission du Si. Aucune émission de TR n'est observée car celle-ci n'est vraisemblablement pas excitée. Le même mécanisme est mis en avant par certains auteurs pour une jonction possédant une couche d'oxyde isolante à l'interface comme pour nos jonctions [241].

IV.3.2 Les diodes ZnO:TR/Si(n)

Les spectres d'EL des jonctions ZnO:TR/Si(n) pour une tension positive ou négative, sont présentés en figure VI.9. Les figures VI.9(a, d, g) sont les spectres en EL respectivement associés aux diodes ZnO:Tb,Eu/Si(n), ZnO:Tb/Si(n) et ZnO:Ce/Si(n) pour des courants en polarisation inverse. Sur ces spectres, une large bande d'émission entre 500 et 1100 nm est détectée, pouvant être reliée aux défauts du ZnO et possiblement au Si vers 1050 nm.

Les figures VI.9(b, c, e, f, h) quant à elles présentent les spectres d'EL en polarisation directe. Le signal du Tb^{3+} et de l' Eu^{3+} est clairement visible sur la figure VI.9(b) pour la diode ZnO:Tb,Eu/Si(n) et dont l'intensité augmente avec le courant de 100 μA jusqu'à 1 mA. La figure VI.9(c) est un grossissement des spectres de la figure VI.9(b), où on peut discerner plus distinctement le signal du Tb^{3+} vers 488 nm ($^5D_4-^7F_6$) ainsi que des pics d'émissions associés aux transitions $^5D_0-^7F_5$ et $^5D_0-^7F_4$ de l' Eu^{3+} et également du Si près de 1000 nm. Les spectres d'EL de la diode ZnO:Tb/Si(n) sont affichés en figure VI.9(e). Le signal du Tb^{3+} est à nouveau clairement identifié ainsi que celui du substrat de Si, augmentant avec le courant injecté. Enfin, pour la diode à base de Ce, une large bande d'émission de faible intensité centrée vers 525 nm, est détectée sur la figure VI.9(h). Cette émission peut être attribuée aux défauts du ZnO et/ou à l'émission de Ce^{3+} . L'émission de Ce^{3+} est généralement centrée vers 450 nm [242], mais peut se trouver décalée vers l'IR vers 500 - 525 nm avec l'effet néphélauxétique [243].

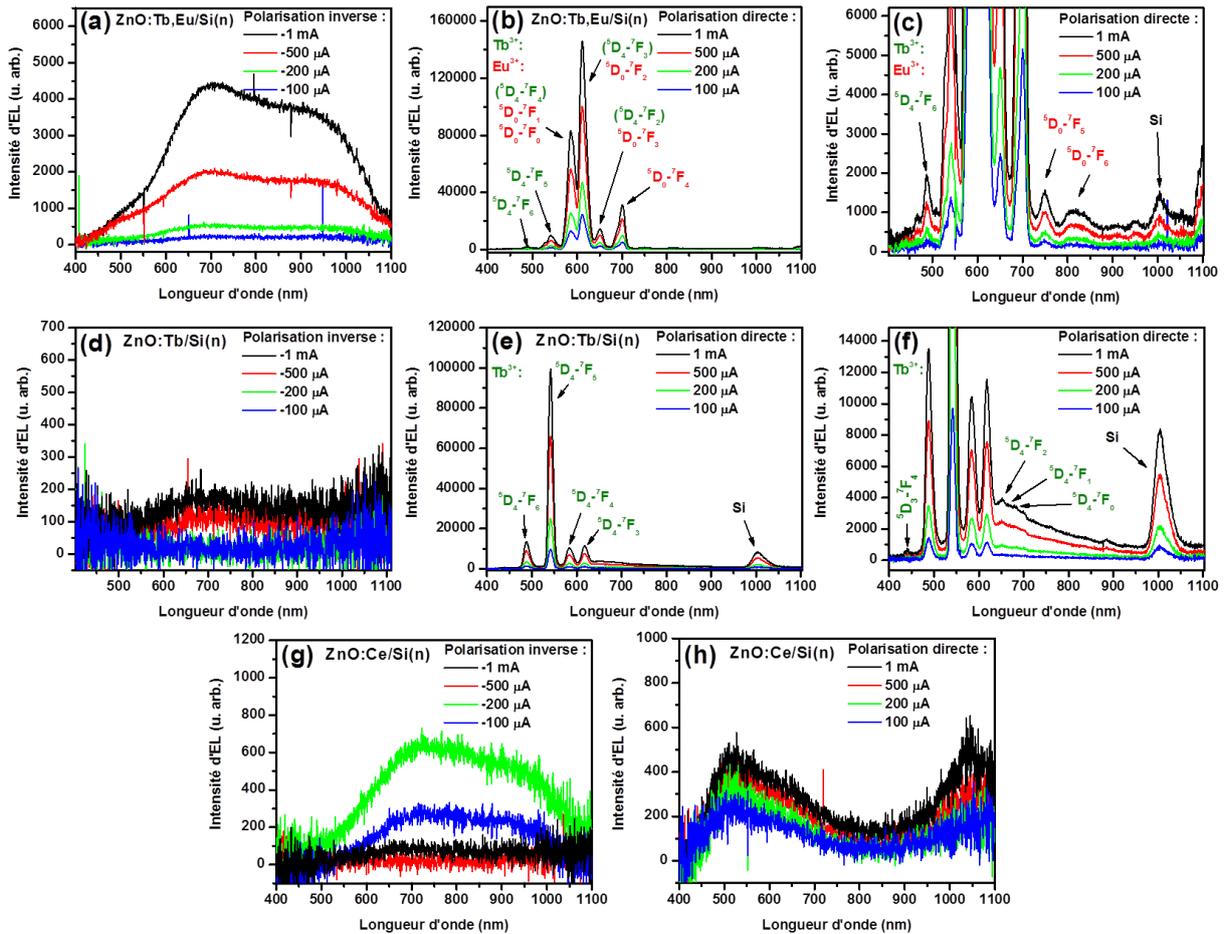


Figure VI.9. Spectres d'électroluminescence de la jonction ZnO:Tb/Si(n), recuite à 973 K, pour une tension négative (a, d, g) et une tension positive (b, e, h). Un grossissement des spectres en tension positive (b, e) est présenté sur les figures (c, f), respectivement.

Comme pour le cas du substrat de Si(p), le Ce^{3+} ne semble cependant pas ou peu excité. Il est possible que le Ce se présente majoritairement sous une valence +IV qui conduit à un phénomène de recombinaison non-radiative. Des mesures en XPS seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

V.4.2.A Mécanismes d'excitation en polarisation inverse ($V > 0$)

Les études sur les jonctions de type ZnO:TR/Si(n) sont assez rares dans la littérature, et ce d'autant plus concernant le cas de la couche de ZnO:TR sur du Si de type n. En effet, certaines études sur ces jonctions utilisent plutôt du ZnO de type p ou sous forme de nanofils [244], qui présentent des propriétés électriques bien différentes de celles d'un film mince.

Le seuil en tension est de 6 V pour l'émission d'un signal en EL, correspondant à un épaulement sur la courbe I(V) de la figure VI.5(b) marque l'apparition d'un mécanisme de conduction dans la jonction. À partir de 6 V, il apparaît un champ électrique, suffisant pour la création d'électrons « chauds » responsables d'un phénomène d'impact avec les TR dans la

couche de ZnO. Ce phénomène est illustré par la figure VI.10 et semble responsable de l'émission des TR. Des travaux complémentaires seraient néanmoins nécessaires pour confirmer ces hypothèses.

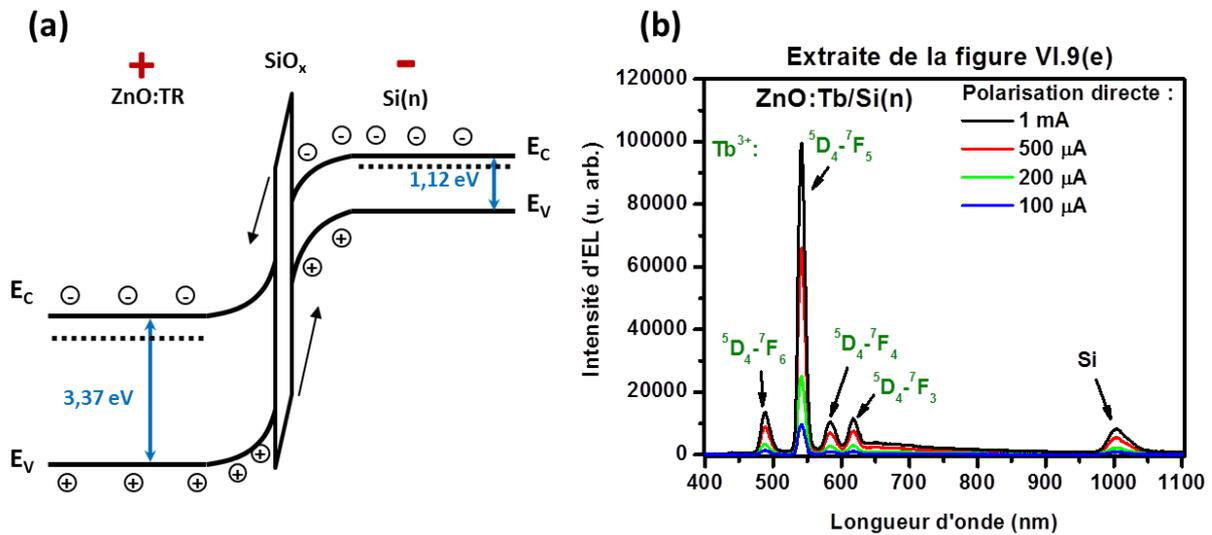


Figure VI.10. (a) Schéma du diagramme en énergie de la jonction ZnO/Si(n) pour une forte tension positive (les électrons sont injectés dans le Si(n)). La figure (b) est composée de spectres d'EL, extraits de la figure VI.9(e) pour un courant direct, présentée à titre d'exemple.

Concernant l'émission du Si détectée vers 1000 nm sur les spectres d'EL des figures VI.9(c, f, h) et VI.10(b), nous faisons l'hypothèse que les trous dans la bande de valence du ZnO pourraient traverser la couche de SiO_x plus simplement que les électrons sous une tension de polarisation directe élevée, facilitant ainsi la recombinaison des électrons injectés dans le Si avec les trous provenant du ZnO ayant traversé la couche SiO_x. En effet, dans la littérature, Imamura *et al.* mesurent un décalage important de 2,13 - 3,00 eV entre le bas de la bande de conduction du Si(n) et SiO₂. You *et al.* rapportent aussi un décalage sensiblement plus faible de $0,93 \pm 0,15$ eV, entre le haut de la bande de valence du ZnO et une couche mince de 5 nm de SiO₂ [245]. Il est également possible que cette émission du Si soit liée à une excitation par impact de la zone de déplétion du Si.

Globalement, ces fortes tensions seuil d'émission engendrent des phénomènes d'ionisations qui détériorent rapidement les diodes. Par exemple, pour la jonction ZnO:Tb/Si(n), la durée de vie des diodes est globalement très courte. Après une utilisation, le signal de la TR chute de 72 %, après la seconde utilisation, le signal ne représente plus que 3 % du signal d'origine. Concernant le dispositif ZnO:Tb,Eu/Si(n), la baisse du signal est plus lente avec 22 % au deuxième cycle et 33 % au troisième cycle.

V.4.2.B Mécanismes d'excitation en polarisation directe ($V < 0$)

La figure VI.11(a) est un schéma de la jonction ZnO/Si(n) à l'équilibre thermodynamique et la figure VI.11(b) le schéma équivalent pour une tension négative appliquée aux bornes du dispositif ZnO/Si(n) d'après les travaux de Tan *et al* [227]. Sous l'influence du champ électrique, les bandes de valence et de conduction de Si se courbent pour créer une zone d'inversion où les trous viennent s'accumuler à l'interface Si(n)/SiO_x qui est responsable d'une injection de trous dans la bande interdite et au niveau de la bande de valence du ZnO, par effet tunnel, pour une tension adéquate. Les électrons qui s'accumulent à l'interface ZnO/SiO_x peuvent alors se recombiner avec ces trous. Ce mécanisme semble « similaire » à celui évoqué en figure VI.8(a) pour la jonction ZnO:TR/Si(p) en polarisation directe. La figure VI.11(c) est un spectre d'EL de la jonction ZnO:TR/Si(n) sous une tension négative montrant une large bande de 400 à 1100 nm. Les défauts du ZnO et plus faiblement le Si pourraient être à l'origine de cette bande d'émission. Les TR ne semblent pas excitées lors de la recombinaison des électrons de la bande de conduction du ZnO avec les trous provenant du Si. Les trous sont très probablement injectés au niveau de la bande de valence ou au niveau des défauts de type O_i au sein de la bande interdite de ZnO. Il est possible que la recombinaison des paires électrons/trous pour une transition contenant le niveau d'énergie de l'O_i, ne favorise pas la luminescence des TR et qu'elle soit même concurrente (cf les diagrammes en énergie du Tb³⁺ et de l'Eu³⁺ dans le ZnO dans le chapitre I en partie III.2.3).

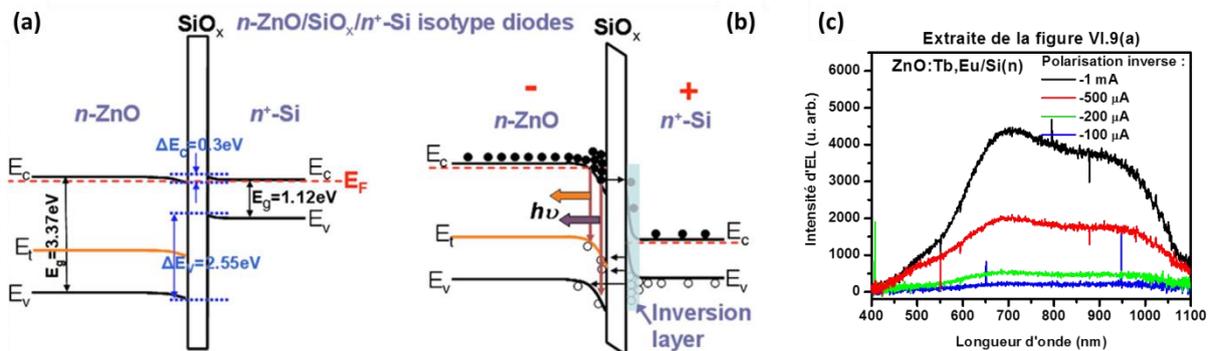


Figure VI.11. Schéma du diagramme de bandes de la jonction ZnO/Si(n) (a) à l'équilibre thermodynamique et (b) pour une tension négative (les électrons sont injectés dans le ZnO) tiré du travail de Tan *et al.* [227]. La figure (c) est composée de spectres d'EL, extraits de la figure VI.9(a) pour un courant inverse, présentée à titre d'exemple.

IV.3.3 Conclusion sur les mécanismes d'excitation en EL des TR dans les diodes ZnO:TR/Si(p ; n)

Quand les électrons sont injectés dans le ZnO, les TR peuvent être activées seulement via la bande de conduction et les défauts de ZnO par transfert d'énergie. Le Si est susceptible

Chapitre VI : Électroluminescence de structures à base de ZnO:TR/Si(p ; n)

d'être activé par ionisation (impact) dans la zone de déplétion du Si avec une tension suffisamment importante.

Les électrons injectés dans le Si(p ; n) conduisent à une émission du Si par recombinaison de charges de la bande de conduction avec la bande de valence. Tandis que l'excitation des TR et du ZnO est obtenue par impact dans la ZCE du ZnO.

Il faut noter qu'étrangement, l'émission des TR dans les jonctions Si(p) a uniquement été obtenue en polarisation inverse pour la diode ZnO:Tb/Si(p). Aucune émission du Ce³⁺ et de l'Eu³⁺ n'a malheureusement pu être observée.

Nous allons maintenant nous intéresser à des structures multicouches mettant en jeu les trois dopants (Eu, Tb et Ce). Nous précisons que les résultats précédents nous indiquent une absence de luminescence du Ce³⁺ et cela aurait pu nous inciter à changer la nature de la terre rare afin d'obtenir la luminescence bleue. Malheureusement, nous avons misé sur le fait qu'une émission dans le bleu allait forcément être provoquée et toutes les structures monocouches et multicouches ont été élaborées en série avant d'être caractérisées au Département d'électronique de l'Université de Barcelone. Nous allons donc retrouver le dopage au Ce dans les structures suivantes.

V. Caractérisations des diodes multicouches

ZnO:Ce/ZnO:Tb/ZnO:Tb, Eu/Si(p ou n) pour l'émission de lumière blanche

V.1 Aspects structuraux des jonctions à base de multicouches de ZnO:TR, recuites à 973 K

Nous avons élaboré trois structures multicouches composées chacune de couches de ZnO:Ce/ZnO:Tb/ZnO:Tb, Eu qui se différencient par une variation de l'épaisseur des sous-couches, en gardant une épaisseur totale de 65 nm.

Nous avons opté pour les structures multicouches ci-dessous, afin de mettre en avant un possible effet de la localisation/répartition des TR dans la structure qui serait alors identifiée en EL, par le rapport d'intensité des émissions des TR.

Structure 1, (2/3/1/Si) : 20/30/10 nm (Figures VI.13(a-b)).

Structure 2, (2/2/2/Si) : 16/24/25 nm (Figures VI.13(c-d)).

Structure 3, (1/3/2/Si) : 10/32/23 nm (Figures VI.13(e-f)).

Ces structures possèdent des taux de dopages de 1,6 %at. de Tb et 0,8 %at. d'Eu pour la sous-couche de ZnO:Tb, Eu située au-dessus du substrat et 2,0 %at. de Tb pour la sous-couche de ZnO:Tb, intermédiaire. La troisième sous-couche de ZnO:Ce proche de la surface du film, contient 1,7 %at. de Ce. Nous précisons ici que ces taux de dopage ont dû être

systématiquement contrôlés du fait d'une érosion de la surface des pastilles au fil des dépôts entraînant un taux de dopage croissant avec le nombre de films réalisés.

Une image MET de la structure 1 en champ clair et en haute résolution, est présentée en figure VI.12. L'image VI.12(a) montre une structure multicouche de 63 nm d'épaisseur avec une faible rugosité de surface, inférieure à 3 nm. L'image MEHR de la figure VI.12(b) révèle une forte texturation (0002) du ZnO ainsi qu'une couche de diffusion des terres rares sur 2 nm d'épaisseur située au-dessus de la couche de SiO_x native de 4 nm. Cette sous couche présente un contraste différent de la silice et de la couche de ZnO supérieure.

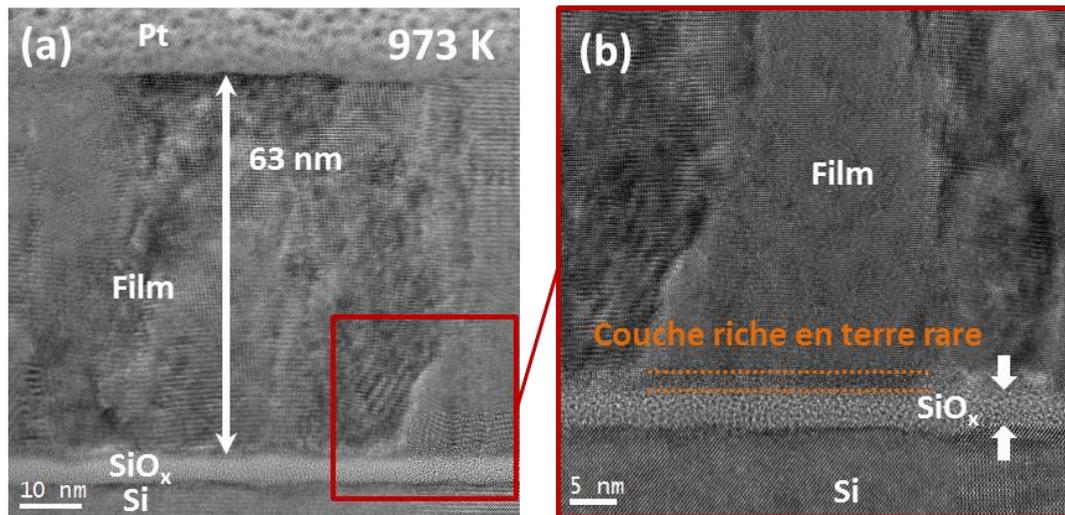


Figure VI.12. (a) Image en champ clair de la structure 1. (b) Image haute résolution focalisée près de l'interface film/substrat pour cette même structure.

Cette observation révèle une bonne qualité des interfaces entre les sous-couches dopées, puisque ces dernières ne sont pas discernables les unes des autres. La croissance colonnaire ne semble pas avoir été perturbée par l'arrêt et la reprise de la croissance quand on passe d'une sous couche à l'autre. Des observations similaires ont été confirmées pour les autres structures (2 et 3). En outre, pour distinguer les sous-couches et avoir une idée de la distribution des terres rares, des profils chimiques ont été réalisés. Les figures VI.13(a, c, e) présentent des images MET des trois structures avec l'indication des lignes de scan pour les profils EDX représentés sur les figures VI.13(b, d, f). Ces profils montrent que les terres rares diffusent à l'interface film/substrat pour le Tb et l'Eu, par contraste avec le Ce, qui diffuse vers l'interface air/film, qui est plus proche que l'interface film/substrat. Comme suggéré par l'absence de contraste aux interfaces et contre toute attente, aucune ségrégation des terres rares n'est visible entre les sous-couches. De plus, les concentrations des terres rares sont faibles dans les sous-couches mais suffisantes pour distinguer (difficilement) les différentes interfaces. Nous retrouvons ainsi les valeurs d'épaisseurs des sous-couches souhaitées lors des dépôts. Les valeurs absolues des concentrations en terres rares peuvent aussi être extraites à partir de ces données.

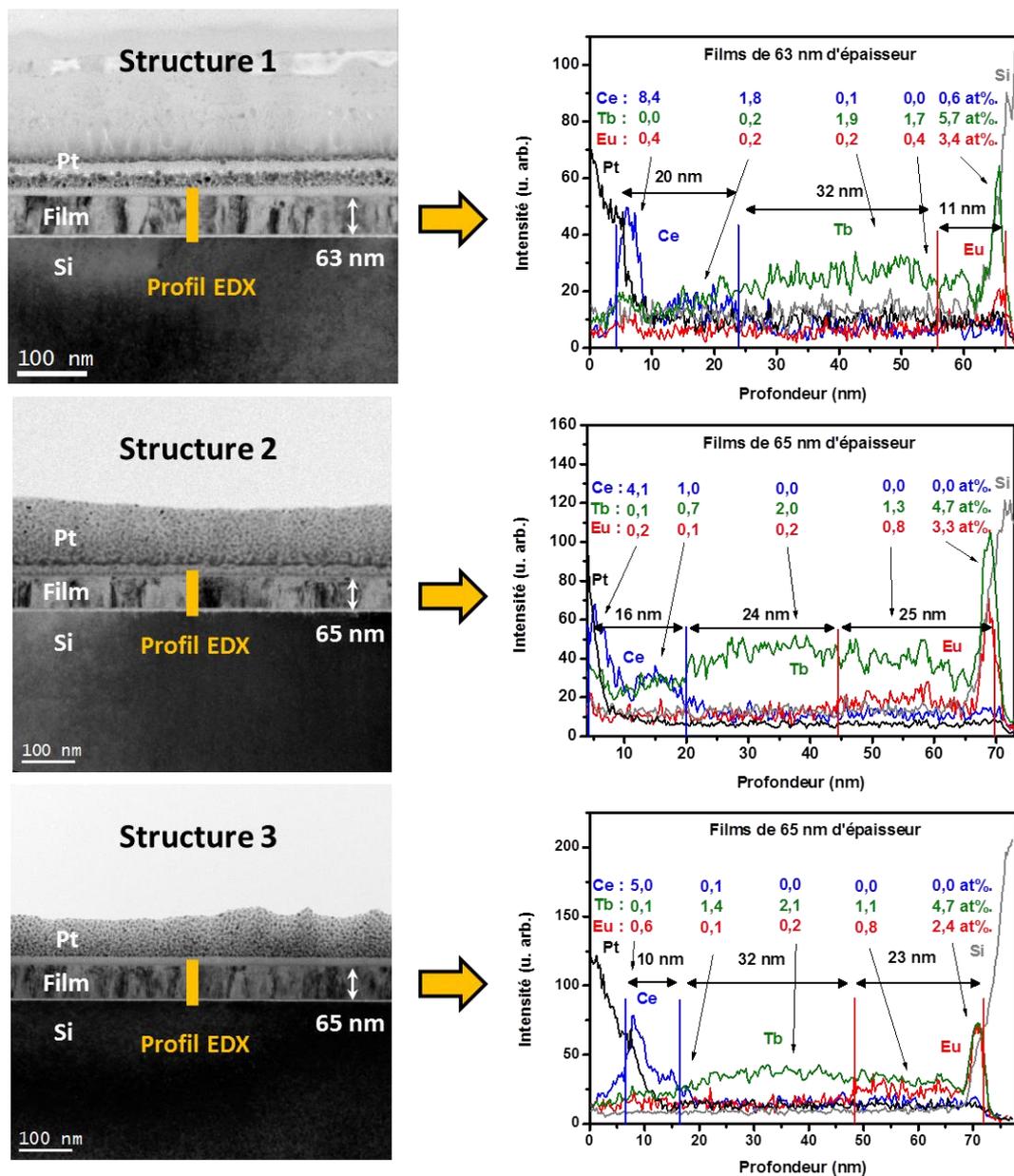


Figure VI.13. Images MET (a, c, e) des structures tricouches, ZnO:Ce/ZnO:Tb/ZnO:Tb,Eu/Si, de 65 nm d'épaisseur totale, recuites à 973 K. Profils EDX (b, d, f) associés aux structures 1, 2 et 3.

V.2 Description du dispositif DEL

Une structure composée d'un empilement de plusieurs couches de ZnO dopé Ce, Tb et codopé Tb et Eu, est déposée sur des substrats de Si de types p et n. Les substrats n et p sont les mêmes que ceux utilisés précédemment dans le cadre des études sur les systèmes monocouches. Les contacts en face supérieure (plots de ZnO) et en face inférieure (couche d'Al) sont les mêmes que pour les structures précédentes, élaborées de la même façon. Une couche de silice est également présente à l'interface ZnO/Si et la convention pour le signe positif de la tension, pour une injection des électrons dans le Si(p ; n), est resté inchangée.

Chapitre VI : Électroluminescence de structures à base de ZnO:TR/Si(p ; n)

Le schéma du dispositif DEL des trois différentes structures étudiées en MET (figure VI.13), qui diffèrent par une variation de l'épaisseur des sous-couches de ZnO:Ce, ZnO:Tb et ZnO:Tb,Eu, est illustré par la figure VI.14, pour des sous-couches d'égales épaisseurs.

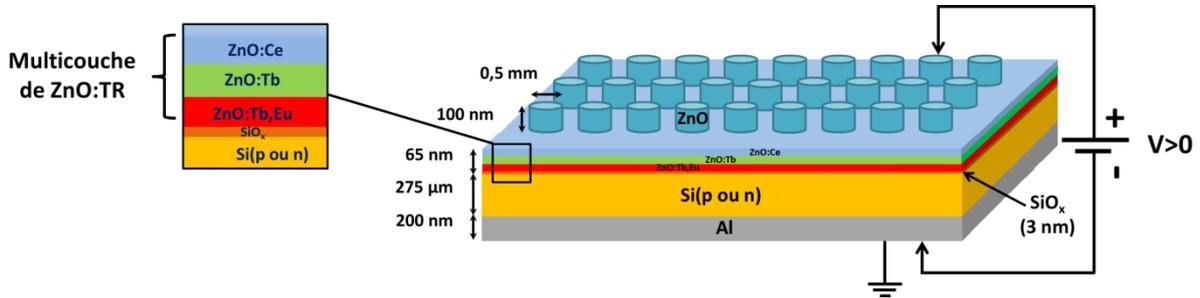


Figure VI.14. Schéma du dispositif DEL à base de multicouches de ZnO:TR.

L'objectif de ce dispositif est l'obtention en électroluminescence de lumière mêlant le rouge de l' Eu^{3+} , le vert du Tb^{3+} et le bleu du Ce^{3+} . Nous rappelons que les études précédentes ont malheureusement mis en évidence que pour un dispositif ZnO:Ce/Si(p ; n), aucune émission du Ce^{3+} par excitation optique n'avait été détectée. Pour l'électroluminescence, un doute subsiste quant à savoir si le Ce^{3+} émet ou s'il s'agit des défauts du ZnO.

V.3 Mesures I(V) et électroluminescence des dispositifs

Les comportements I(V) des dispositifs à base de multicouches de ZnO:TR/Si(p ou n) sont présentés en figures VI.15(a) pour le substrat Si(p) et VI.15(b) pour le substrat Si(n). Elles montrent un comportement redresseur associé aux diodes. Ces courbes sont similaires à celles mesurées pour les dispositifs à base de monocouches de ZnO:TR/Si(p ; n) (Partie IV.3). La courbe noire de la figure VI.15(b) présente des valeurs de courant plus faibles que pour les courbes en bleu et rouge. Cette différence peut être imputée à un mauvais contact ou une mesure particulière ne reflétant pas la moyenne statistique de mesure. Un épaulement prononcé vers $|6|V$ est également visible, révélateur d'un changement du mécanisme de conduction dominant dans la jonction.

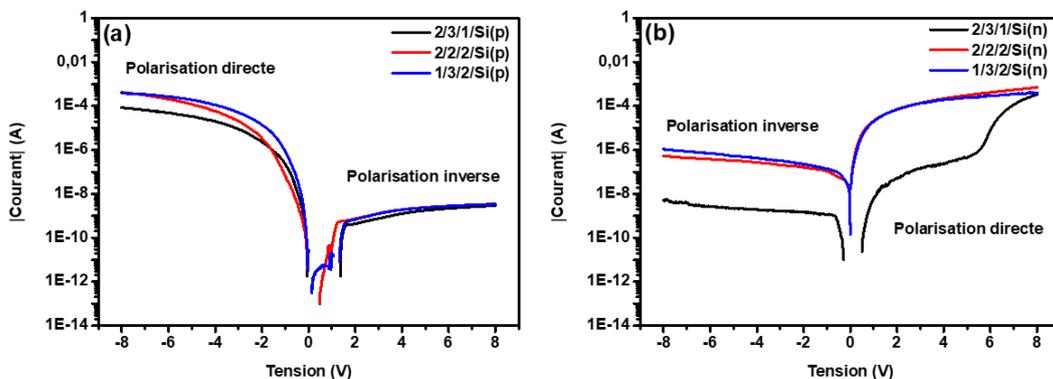


Figure VI.15. Courbes I(V) des jonctions à base de structures multicouches de ZnO:TR déposées (a) sur un Si(p) et (b) sur un Si(n).

Chapitre VI : Électroluminescence de structures à base de ZnO:TR/Si(p ; n)

Il a été observé sur les spectres de PL pour le ZnO (chapitre III), ZnO:Yb (chapitre IV) et ZnO:Tb,Eu (chapitre V), que l'incorporation de TR ne change pas sensiblement la valeur de la bande interdite du ZnO. De plus, la taille des couches est suffisamment épaisse (10 à 20 nm) pour exclure une modification du gap par nano-structuration.

Les spectres d'EL des structures multicouches déposées sur Si(p) sont présentés dans la figure VI.16 tandis que ceux correspondant au Si(n) sont reportés dans la figure VI.17. Les principales observations sur ces spectres sont les suivantes :

- Pour les dispositifs contenant du Si(p), les émissions du Tb³⁺ (intensité faible) et de l'Eu³⁺ (intensité forte) sont mesurées en polarisation inverse et en polarisation directe pour les dispositifs contenant du Si(n).
- L'émission des dispositifs contenant du Si(p) est dominée, en polarisation directe, par le signal du Si, tandis que les dispositifs contenant du Si(n) montrent une émission des défauts du ZnO, en polarisation inverse.

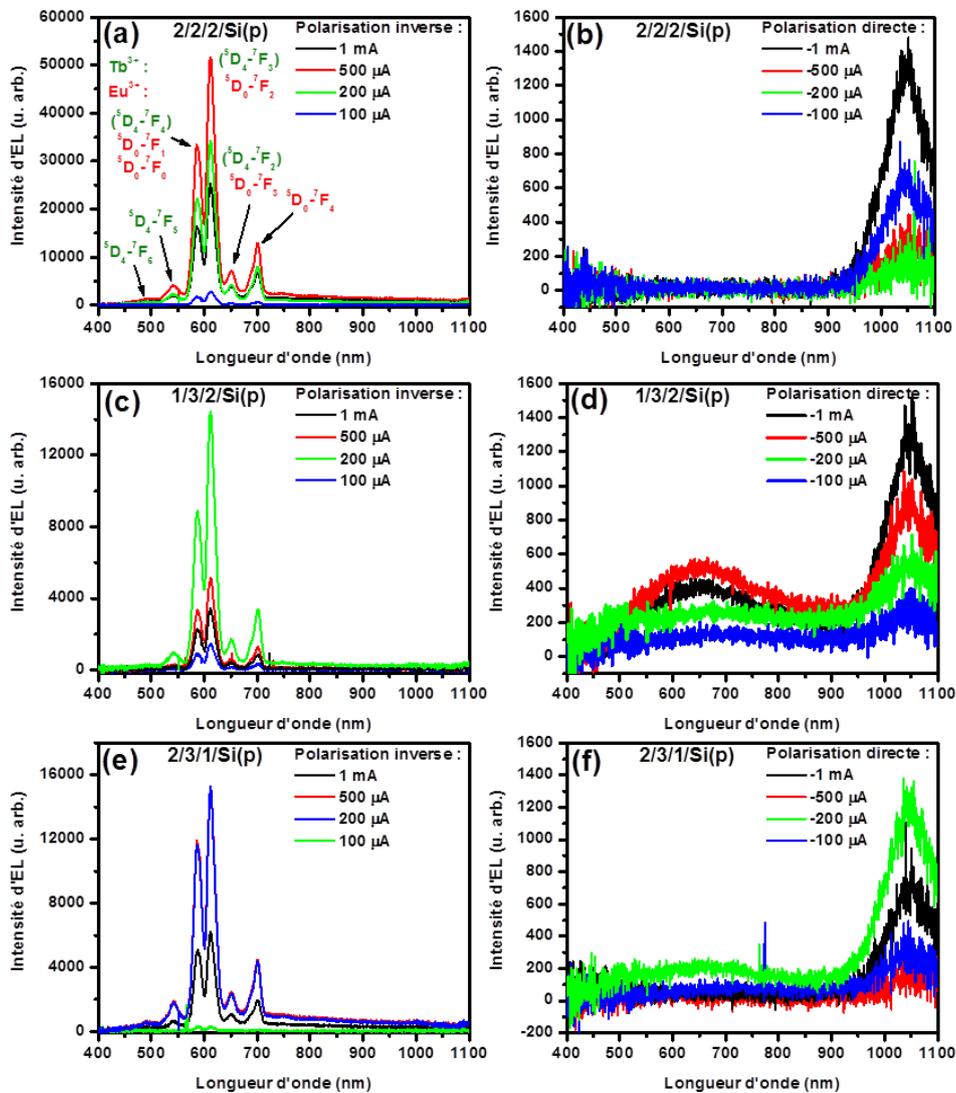


Figure VI.16. Spectres d'EL des structures multicouches : 2/2/2/Si(p) ; 1/3/2/Si(p) ; 2/3/1/Si(p) (a, c, e) en polarisation inverse et (b, d, f) en polarisation directe.

Chapitre VI : Électroluminescence de structures à base de ZnO:TR/Si(p ; n)

Il est étonnant de constater que pour les dispositifs contenant du Si(p), une émission des TR est observée en polarisation inverse alors qu'il n'en est pas de même pour les DEL monocouches de type ZnO:Tb/Si(p) où le signal de la TR est détectable mais relativement faible et ZnO:Tb,Eu/Si(p) et où aucune émission du Tb³⁺ et de l'Eu³⁺ n'est enregistrée. Une explication peut provenir du fait que les jonctions et les contacts n'aient pas été réalisées dans le même laps de temps et que la qualité des dispositifs DEL monocouche soit d'une meilleure qualité dans un cas plus que dans un autre.

Les spectres d'EL des trois différents dispositifs de la figure VI.16, sont proches en termes d'allure des spectres pour les deux polarisations de la diode. L'intensité varie beaucoup d'une mesure à l'autre, due probablement à la qualité des contacts et de façon incohérente avec la concentration en TR à l'interface de la jonction ZnO/Si, qui a été mesurée par EDX dans la partie V.1. De même, et contre toute attente, la variation des épaisseurs des sous-couches qui affecte la concentration totale en Ce³⁺, Tb³⁺ et Eu³⁺ dans la structure de ZnO ne semble pas influencer l'intensité d'EL des TR. Il est de plus difficile d'expliquer l'intensité d'EL des TR seulement à partir de la valeur du courant, notamment pour les jonctions à base de Si(n).

Comme on aurait pu s'y attendre, aucune émission du Ce³⁺ ne peut être identifiée pour ces structures multicouches car difficilement dissociable de l'émission des défauts du ZnO comme discuté dans la partie IV. De plus, l'émission potentielle du Ce³⁺ est confondue dans l'émission du pic à 488 nm du Tb³⁺, beaucoup plus intense.

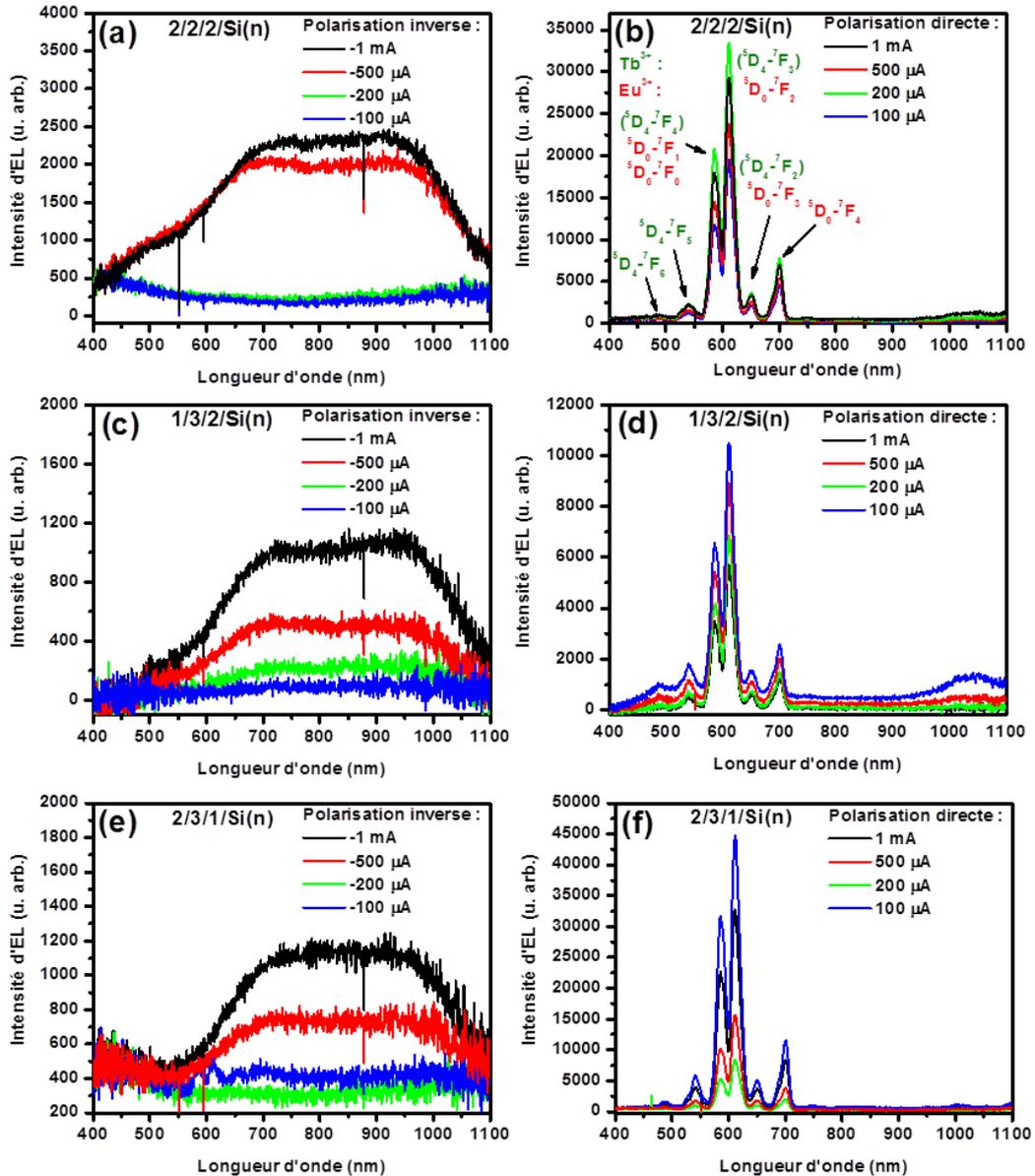


Figure VI.17. Spectres d'EL des structures multicouches : 2/2/2/Si(n) ; 1/3/2/Si(n) ; 2/3/1/Si(n) (a, c, e) en polarisation inverse et (b, d, f) en polarisation directe.

La forme des spectres d'émission en EL des TR de la figure VI.16(a, c, e) pour les dispositifs contenant Si(p) est comparable à celle des dispositifs contenant Si(n) (figure VI.17(b, d, f)), indiquant un mécanisme d'excitation du Tb^{3+} et de Eu^{3+} similaire, c'est-à-dire par impact. Les intensités d'émission maximales entre les structures sur Si(p) et Si(n) sont différentes. De plus, aucune tendance sur l'évolution des intensités d'EL n'est identifiable avec la variation des épaisseurs des sous-couches. On note que la variation du courant appliqué n'affecte pas ou peu la forme des spectres d'EL, ne favorisant pas plus l'émission du Tb^{3+} que celle de Eu^{3+} .

VI. Conclusion

La luminescence du Tb^{3+} dans le vert et de Eu^{3+} dans le rouge a pu être observée avec succès dans l'ensemble des dispositifs en polarisation directe pour les dispositifs sur Si(n) et inverse pour les dispositifs sur Si(p). Un transfert d'énergie très efficace du Tb^{3+} vers Eu^{3+} semble présent en électroluminescence contrairement à la photoluminescence qui affiche principalement le signal du Tb^{3+} à la température de 973 K. Ce résultat peut laisser sous-entendre une localisation différente des TR à l'origine de la luminescence. En effet, les TR dans les grains de ZnO seraient actives en PL tandis que les TR concentrées à la base du film plutôt actives en EL. La proximité du Tb^{3+} et de Eu^{3+} à l'interface de la jonction faciliterait le transfert d'énergie entre les deux ions.

La luminescence « bleue » du Ce^{3+} n'a malheureusement pas été obtenue à partir des jonctions ZnO:Ce/Si(p ; n) ainsi qu'au sein de la structure multicouche. La cause précise reste à déterminer, notamment par des mesures XPS afin de révéler ou non la présence de Ce^{4+} à l'origine d'éventuels phénomènes non-radiatifs à température ambiante. Le manque de contribution bleue impacte la qualité du signal électroluminescent et une autre terre rare telle que le thulium avec des raies d'émissions mieux définies dans cette gamme spectrale est donc à envisager.

Contrairement à ce que nous pensions, les structures multicouches ne se sont pas comportées comme nous l'escomptions. En effet, la diffusion des terres rares à 973 K ne s'est pas arrêtée aux interfaces entre les sous-couches et par ailleurs, le Ce a diffusé vers la surface supérieure du film. Le résultat final ne diffère donc pas beaucoup d'une structure monocouche dopée au Tb et à l'Eu.

En termes de mécanismes d'excitation des terres rares en électroluminescence, une excitation par impact avec des électrons de forte énergie est considérée comme étant le mécanisme dominant dans les diodes de type Si(n) et Si(p). La qualité de l'interface film/substrat est modifiée par une diffusion importante des TR et la présence d'une couche de silice, facilitant la création d'électrons « chauds », par une élévation de la tension appliquée, principaux responsables de l'EL des TR.

Enfin, nous avons tenté une modélisation des courbes I(V) des jonctions, par des mécanismes de conduction mais sans succès [246]. Une combinaison de mécanismes de conduction par effet tunnel comme TAT (trap assisted tunneling) + PF (Poole-Frenkel emission) ou TAT + FNT (Fowler-Nordheim tunneling) ont pu reproduire la forme de l'ensemble des courbes I(V). Un mécanisme de conduction TAT dominant a été supposé opérant pour les plus basses tensions, inférieures à $|6|V$, tandis que pour des valeurs de tensions supérieures, un mécanisme de type PF ou FNT, semble prépondérant. Les valeurs des paramètres obtenues par ces simulations, nous ont semblé trop étranges et nécessitent des études complémentaires. C'est pourquoi nous avons fait le choix de ne pas présenter ces résultats car ils n'apportent pas de clarification sur le fonctionnement des jonctions. À noter que certains auteurs rapportent, notamment dans la jonction ZnO/Si(p), la formation de filaments conducteurs dans le ZnO à la suite de la diffusion d' O_i vers l'électrode supérieure

Chapitre VI : Électroluminescence de structures à base de ZnO:TR/Si(p ; n)

pour une tension supérieure à 1 V [247]. Il n'est pas exclu que ces filaments soient aussi présents dans nos structures mais encore une fois, des études complémentaires sont nécessaires pour étayer cette hypothèse.

Conclusion générale et perspectives

Nous avons réalisé par pulvérisation magnétron radiofréquence des films de ZnO non dopé et dopé aux terres rares, de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres, déposés sur des substrats de Si orientés [100]. Ces structures ont ensuite été caractérisées chimiquement et physiquement, en suivant deux axes de recherche.

Une étude préliminaire traitant de la caractérisation structurale et de photoluminescence de films de ZnO non dopé a été réalisée afin de pouvoir décorrélérer les propriétés de la matrice seule et avec des dopants. Cette étude a fait l'objet du chapitre III. Le ZnO de structure wurtzite croît suivant l'axe préférentiel [0002] quasi-parallèle à la direction [100] du substrat. Les films de ZnO présentent des empilements de grains dans des colonnes perpendiculaires au substrat. Une observation du film en MET avec une direction d'orientation perpendiculaire au substrat a montré qu'aucune cohérence épitaxiale n'existe entre les colonnes dans le plan basal du ZnO. D'après les résultats de DRX et les observations en MET, l'augmentation de la température de recuit conduit, à une amélioration de la qualité cristalline ainsi qu'à une augmentation de la taille des grains de ZnO, renforçant la texturation [0002] du ZnO. À partir de $T^{\circ}_R = 1173$ K, les analyses par FTIR et les observations en MET montrent une diffusion du silicium au sein du film et qui réagit avec le ZnO pour former du silicate de zinc, de formule chimique Zn_2SiO_4 . Une évaporation importante du Zn dans le ZnO est détectée par RBS, à partir de cette même valeur de T°_R . Pour des valeurs de T°_R supérieures, le film est entièrement converti en Zn_2SiO_4 . Des analyses chimiques par EDX et RBS tendent à prouver une déficience en oxygène des films non recuits et recuits jusqu'à 1073 K, qui conduit principalement à une émission en PL de défauts de type V_O et Zn_i . Pour les fortes valeurs de T°_R , l'évaporation importante du zinc engendre une augmentation de l'intensité de PL de défauts associés au Zn_i et V_{Zn} . La signature en PL du Zn_2SiO_4 n'a pu être détectée.

Le premier axe de recherche a été centré sur l'étude de divers dopages aux terres rares dans ZnO, pour lequel nous avons suivi l'évolution des propriétés structurale et de photoluminescence avec la variation de la température de traitement thermique ex situ. Dans le chapitre IV, un taux de dopage faible du ZnO de 0,3 %at. d'Yb a été réalisé. Un changement de la microstructure du film de ZnO a été observé, avec la détection en DRX d'orientations multiples des grains de ZnO:Yb suivant la direction perpendiculaire aux plans (10-10), (0002) et (10-11) pour les films non recuit et recuits. À partir de $T^{\circ}_R = 973$ K, la diffusion d'Yb vers l'interface film/substrat est observée. Pour de plus fortes températures de recuits, le Si diffusant dans le film conduit à une phase composite amorphe de SiO_x et de nanoparticules de ZnO, la localisation de l'Yb est supposée au sein de la silice, plus propice à la formation de composés de type oxyde d'Yb et silicate d'Yb mais leur présence n'a pas été avérée. L'Yb semble nuire à la formation du Zn_2SiO_4 . Pour des valeurs de T°_R supérieures ou égale à 1273 K, du Zn_2SiO_4 est clairement identifiée par DRX, sous le faisceau d'électrons du MET cette phase s'avère métastable. La présence d' Yb_2SiO_5 est également observée, en faible proportion du fait du faible dopage à l'interface film/substrat. L'émission de PL (pour $\lambda_{excitation} = 266$ et 325 nm) de l' Yb^{3+} a été identifiée vers 980 nm pour les films recuits. La hausse de la valeur de T°_R conduit à une augmentation du signal de la terre rare mais étonnamment, celui-ci s'effondre pour les plus fortes températures. Ceci nous incite à penser que le silicate d'ytterbium n'est pas à l'origine de cette luminescence. Les défauts du ZnO sont identifiés comme une explication possible de l'excitation de

Conclusion générale et perspectives

l' Yb^{3+} principalement via un transfert d'énergie. Le niveau d'énergie de l' O_i créé par la présence d' Yb^{3+} dans la matrice de ZnO pourrait être responsable de ce transfert.

Dans le chapitre V, afin d'anticiper les travaux du dernier chapitre sur l'électroluminescence de structures analogues, le ZnO a été codopé avec différents taux de Tb et d'Eu, correspondant à un dopage total compris entre 1,6 %at. et 3,8 % atomique. Aucune modification sensible de la matrice de ZnO n'est observée en DRX. Les fortes valeurs de T°_R jusqu'à 1373 K, conduisent à la formation de phase de silicate de zinc (Zn_2SiO_4) et d'une toute nouvelle phase d'oxyapatite mêlant du Tb et de l'Eu ($\text{Tb}_x\text{Eu}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_7$) dont les paramètres structuraux ont pu être extraits via des clichés de diffraction en MET. Des études sont actuellement en cours sur la structure atomique de ce composé car elle semble présenter des propriétés de symétrie évolutives en fonction des teneurs respectives en Tb et en Eu faisant passer d'un système hexagonal (comme attendu pour les structures apatites) à un système orthorhombique. Le volume de silicate de zinc tend à diminuer avec la hausse de la température (1373 K) à la suite de l'évaporation du zinc, ne laissant dans le film que de l'oxyapatite et de la silice. La photoluminescence des TR dans le ZnO est très faible pour les faibles valeurs de T°_R . Elle s'explique par une insertion difficile du Tb et de l'Eu dans la matrice de ZnO, du fait de leurs diamètres supérieurs au Zn^{2+} . Toutefois, les spectres de PL sont caractérisés par une émission du Tb^{3+} . À noter que l' Eu^{3+} est actif optiquement pour une excitation directe à 532 nm. Avec la hausse de la valeur de T°_R , un phénomène de ségrégation des TR apparaît conduisant à un « quenching » de l'émission de Tb^{3+} . Au contraire, le spectre de PL à 266 nm de la phase d'oxyapatite, à partir de $T^\circ_R = 1173$ K, est dominé par le signal intense de l' Eu^{3+} expliqué par le phénomène de transfert entre les deux terres rares du fait de leur proximité (distances de quelques angströms) due à une concentration importante dans cette structure. Ce transfert d'énergie très efficace du Tb^{3+} vers l' Eu^{3+} est mis en évidence pour une excitation directe du Tb^{3+} à 488 nm.

D'après les résultats obtenus, les films recuits à 973 K présentent un bon compromis entre une bonne qualité structurale de la matrice et une diffusion modérée des terres rares à l'interface film/substrat sans apparition de nouvelle phase. Il a donc été choisi de réaliser des mesures en électroluminescence sur la structure ZnO:Tb, Eu/Si avec cette valeur de T°_R . La phase de $\text{Tb}_x\text{Eu}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_7$ obtenue pour les valeurs de T°_R les plus élevées, semble très intéressante en termes d'intensité d'émission du Tb^{3+} et de l' Eu^{3+} et du transfert d'énergie efficace du Tb^{3+} vers l' Eu^{3+} , dans le but de réaliser un système électroluminescent. Malheureusement, la qualité du film en présence de cette phase oxyapatite est altérée après les traitements thermiques à hautes températures, à tel point que ces films semblent compromis pour de bonnes aptitudes à faire circuler un courant électrique, notamment par la présence de Zn_2SiO_4 (diélectrique) et de silice.

Un second axe de recherche s'est basé sur des travaux doctoraux précédents [60] qui ont cherché à optimiser les paramètres d'élaboration des films afin de favoriser la conductivité électrique des films de ZnO:Eu et ZnO:Tb, Eu dans le but de réaliser des diodes électroluminescentes. Notre travail présenté dans le chapitre VI, se focalise sur la réalisation d'une diode électroluminescente, dont la partie active est l'hétérojonction ZnO:TR/Si, qui veut exploiter les émissions associées aux transitions du Ce^{3+} dans le bleu, du Tb^{3+} dans le vert et de l' Eu^{3+} dans le rouge afin de les combiner, pour l'obtention d'une lumière blanche. Tout d'abord, des hétérojonctions de ZnO:TR (Ce ; Tb ; Tb, Eu)/Si(p ; n) avec les terres rares prises séparément ont été élaborées, pour discrétiser les contributions en électroluminescence de ces différentes couches dopées, de l'hétérojonction plus complexe constituée de l'empilement des sous couches ZnO:Ce/ZnO:Tb/ZnO:Tb, Eu/Si(p ; n). Les diodes à base de Si(p) sont passantes quand les électrons sont injectés dans le ZnO et bloquées dans l'autre sens, tandis les diodes à base de Si(n) sont passantes quand les électrons sont injectés dans le

Conclusion générale et perspectives

Si(n). Concernant les spectres d'électroluminescence, aucune émission provenant du Ce^{3+} n'a été enregistrée. La jonction ZnO:Tb/Si(n) a révélé une émission intense du Tb^{3+} pour une injection des électrons dans le Si. Pour la diode à base de Si(p), une faible émission du Tb^{3+} est observable alors que pour la jonction ZnO:Tb,Eu/Si(n ; p), l'émission du Tb^{3+} et de façon beaucoup plus intense celle de Eu^{3+} est enregistrée pour une injection des électrons dans le Si(n), uniquement. Concernant la structure multicouche, seule l'émission du Tb^{3+} et de façon plus intense l'émission de Eu^{3+} sont enregistrées, pour une injection des électrons dans le Si(p ; n). Le rapport entre les deux concentrations de TR reste à être optimisé pour jouer sur la qualité de la lumière émise.

L'émission des TR dans les diodes à base de Si(p) a lieu pour une tension seuil proche de $|65|V$, et $|6|V$ pour les diodes à base de Si(n). Dans les deux types de diodes, le courant seuil est le même avec environ $|100|\mu A$ et pouvant aller jusqu'à quelques mA. L'excitation des TR semble être provoquée par impact avec des électrons « chauds » pour les diodes à base de Si(p et n). La qualité de l'interface film/substrat avec la couche de silice et celle de quelques nanomètres enrichis en TR engendre une barrière de potentiel responsable de l'élévation de la tension appliquée aux bornes de la jonction, favorisant le mécanisme d'excitation des TR par impact.

Perspectives :

Concernant les propriétés de photoluminescence des films de ZnO:TR, hormis le cas des silicates d'ytterbium dans notre étude, il semblerait que les silicates de terres rares soient des composés favorisant de manière très efficace les intensités de PL. Une étude structurale plus détaillée (à l'échelle atomique) de ces composés permettrait de mieux comprendre cette faculté et faire un lien entre les distances entre les terres rares dans ces structures et les transferts d'énergie engendrés. Cela serait d'autant plus intéressant dans le cas du codopage en Tb et Eu pour lequel le transfert dans le silicate est frappant. Une thèse est actuellement en cours sur ces approches microstructurales afin de tenter d'estimer la distance entre ces deux terres rares dans la structure de l'oxyapatite.

Pour ce qui est de l'électroluminescence, l'émission du « bleu » n'étant pas observée avec le Ce, d'autres TR peuvent être envisagées telles que le Tm^{3+} avec notamment la transition ${}^1G_4-{}^3H_6$ émettant en EL à 480 nm [248] ou encore le Pr^{3+} avec la transition ${}^1S_0-{}^1I_6$ émettant en EL vers 405 nm [249]. Contrairement au Ce^{3+} , ces ions présentent l'avantage d'une émission de raie fine intra 4f, plus facilement identifiable et moins sensible au champ cristallin.

La colorimétrie doit être la plus proche possible du blanc. Une mesure en colorimétrie pourrait être envisagée afin de mieux cibler l'émission bleue à choisir.

La qualité de l'interface est un point clef pour l'élaboration d'une diode. De nombreuses choses peuvent être améliorées à ce niveau. La suppression de la couche de silice (par « etching » sous H_2 avant le dépôt) ainsi que la limitation de la diffusion des TR (températures de recuits plus basses avec des durées de recuit plus longues) pourraient permettre de favoriser des mécanismes d'excitation des TR via la matrice de ZnO à des tensions plus faibles, afin d'empêcher la destruction prématurée de la diode. La diffusion des TR de la matrice de ZnO pourrait être limitée par un codopage avec le Li^+ ce qui permettrait d'augmenter la solubilité de la matrice de ZnO en TR, en compensant la différence de charge entre le Zn^{2+} et les ions trivalents de TR, comme le montre certains auteurs [68], [210], [250], [251].

Une autre option serait la réalisation d'une seule couche de ZnO déposée sur Si(p ; n), contenant les 3 TR pour une application en EL, mais des problèmes au niveau de transfert d'énergie non souhaités entre les terres rares pourraient avoir lieu. Dans l'exemple du Ce^{3+} , du Tb^{3+} et de Eu^{3+} ,

Conclusion générale et perspectives

un transfert d'énergie est possible du Ce^{3+} vers le Tb^{3+} et du Tb^{3+} vers l' Eu^{3+} , ce transfert est très efficace en PL et EL. De plus, le dépassement de la limite de solubilité du film en TR serait susceptible de conduire à la formation de phases telles que des oxydes de TR, peu conducteurs électriquement. Enfin, dans ce cas, le taux de dopage global relativement important en terres rares risquerait d'être compromettant pour la structure de la matrice de ZnO et le recuit à 973 K pour activer la diffusion des terres rares à la base du film pourrait ne pas être suffisant pour aboutir à un matériau conducteur.

Enfin, une caractérisation électrique plus approfondie des films de ZnO par effet Hall et une mesure de la conductivité électrique suivant son épaisseur faciliterait la compréhension des propriétés électriques de ces couches.

Bibliographie

- [1] « Principaux pays producteurs miniers de terres rares 2019 », *Statista*.
- [2] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, et H. Morkoç, « A comprehensive review of ZnO materials and devices », *J. Appl. Phys.*, vol. 98, n° 4, p. 041301, août 2005.
- [3] T. K. Gupta, « Application of Zinc Oxide Varistors », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, n° 7, p. 1817-1840, juill. 1990.
- [4] Z.-J. Liu, J.-Y. Gan, et T.-R. Yew, « ZnO-based one diode-one resistor device structure for crossbar memory applications », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n° 15, p. 153503, avr. 2012.
- [5] J. B. You, X. W. Zhang, S. G. Zhang, H. R. Tan, J. Ying, Z. G. Yin, Q. S. Zhu, et P. K. Chu, « Electroluminescence behavior of ZnO/Si heterojunctions: Energy band alignment and interfacial microstructure », *J. Appl. Phys.*, vol. 107, n° 8, p. 083701, avr. 2010.
- [6] J. Xu, Q. Pan, Y. Shun, et Z. Tian, « Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 66, n° 1-3, p. 277-279, juill. 2000.
- [7] J. H. Li, R. Y. Hong, M. Y. Li, H. Z. Li, Y. Zheng, et J. Ding, « Effects of ZnO nanoparticles on the mechanical and antibacterial properties of polyurethane coatings », *Prog. Org. Coat.*, vol. 64, n° 4, p. 504-509, mars 2009.
- [8] S. E. Cross, B. Innes, M. S. Roberts, T. Tsuzuki, T. A. Robertson, et P. McCormick, « Human Skin Penetration of Sunscreen Nanoparticles: In-vitro Assessment of a Novel Micronized Zinc Oxide Formulation », *Skin Pharmacol. Physiol.*, vol. 20, n° 3, p. 148-154, 2007.
- [9] D. Sharma, J. Rajput, B. S. Kaith, M. Kaur, et S. Sharma, « Synthesis of ZnO nanoparticles and study of their antibacterial and antifungal properties », *Thin Solid Films*, vol. 519, n° 3, p. 1224-1229, nov. 2010.
- [10] G. E. Servais et L. Cartz, « Structure of Zinc Phosphate Dental Cement », *J. Dent. Res.*, vol. 50, n° 3, p. 613-620, mai 1971.
- [11] D. Craig, W. L. Davidson, et A. E. Juve, « Tetramethylthiuram disulfide vulcanization of extracted rubber. V. Low molecular products and the mechanism of zinc oxide activation », *J. Polym. Sci.*, vol. 6, n° 2, p. 177-187, févr. 1951.
- [12] C. Corinaldesi, F. Marcellini, E. Nepote, E. Damiani, et R. Danovaro, « Impact of inorganic UV filters contained in sunscreen products on tropical stony corals (*Acropora* spp.) », *Sci. Total Environ.*, vol. 637-638, p. 1279-1285, oct. 2018.
- [13] W. Lin, Y. Xu, C.-C. Huang, Y. Ma, K. B. Shannon, D.-R. Chen, et Y.-W. Huang, « Toxicity of nano- and micro-sized ZnO particles in human lung epithelial cells », *J. Nanoparticle Res.*, vol. 11, n° 1, p. 25-39, janv. 2009.
- [14] V. Sharma, D. Anderson, et A. Dhawan, « Zinc oxide nanoparticles induce oxidative DNA damage and ROS-triggered mitochondria mediated apoptosis in human liver cells (HepG2) », *Apoptosis*, vol. 17, n° 8, p. 852-870, août 2012.
- [15] « Zincite R050492 - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry ».
- [16] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, et M. Jacquet, « Structural and optical properties of sputtered ZnO films », *Thin Solid Films*, vol. 348, n° 1-2, p. 165-172, juill. 1999.

Bibliographie

- [17] O. Agyeman, C.-N. Xu, W. Shi, X.-G. Zheng, et M. Suzuki, « Strong Ultraviolet and Green Emissions at Room Temperature from Annealed ZnO Thin Films », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 41, n° Part 1, No. 2A, p. 666-669, févr. 2002.
- [18] H.-S. Chin et L.-S. Chao, « The Effect of Thermal Annealing Processes on Structural and Photoluminescence of Zinc Oxide Thin Film », *J. Nanomater.*, vol. 2013, p. 1-8, 2013.
- [19] T. Minami, H. Nanto, S. Shooji, et S. Takata, « The stability of zinc oxide transparent electrodes fabricated by R.F. magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 111, n° 2, p. 167-174, janv. 1984.
- [20] P. Nunes, E. Fortunato, et R. Martins, « Influence of the post-treatment on the properties of ZnO thin films », *Thin Solid Films*, vol. 383, n° 1-2, p. 277-280, févr. 2001.
- [21] A. Janotti et C. G. Van de Walle, « Native point defects in ZnO », *Phys. Rev. B*, vol. 76, n° 16, oct. 2007.
- [22] H. Iwanaga, A. Kunishige, et S. Takeuchi, « Anisotropic thermal expansion in wurtzite-type crystals », p. 4.
- [23] W. M. Yim et R. J. Paff, « Thermal expansion of AlN, sapphire, and silicon », *J. Appl. Phys.*, vol. 45, n° 3, p. 1456-1457, mars 1974.
- [24] D. Kohl et M. Henzler, « SUBLIMATION PROCESSES FROM CLEAN CLEAVED POLAR SURFACES OF ZINC OXIDE CRYSTALS DURING FIRST HEATING », p. 9.
- [25] E. P. Donovan, F. Spaepen, D. Turnbull, J. M. Poate, et D. C. Jacobson, « Heat of crystallization and melting point of amorphous silicon », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 42, n° 8, p. 698-700, avr. 1983.
- [26] D. Hapiuk, « ZnO nanostructuré : étude expérimentale de l'auto-organisation de nanoparticules et simulations numériques du dopage dans des phases expansées », p. 265.
- [27] D. Vogel, P. Krüger, et J. Pollmann, « *Ab initio* electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials », *Phys. Rev. B*, vol. 52, n° 20, p. R14316-R14319, nov. 1995.
- [28] C. Klingshirn, « ZnO: From basics towards applications », *Phys. Status Solidi B*, vol. 244, n° 9, p. 3027-3073, sept. 2007.
- [29] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, G. Cantwell, et W. C. Harsch, « Valence-band ordering in ZnO », *Phys. Rev. B*, vol. 60, n° 4, p. 2340-2344, juill. 1999.
- [30] A. Schleife, C. Rödl, F. Fuchs, J. Furthmüller, et F. Bechstedt, « Strain influence on valence-band ordering and excitons in ZnO: An *ab initio* study », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, n° 24, p. 241915, déc. 2007.
- [31] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, *et al.*, « Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO », *Phys. Status Solidi B*, vol. 241, n° 2, p. 231-260, févr. 2004.
- [32] A. Teke, Ü. Özgür, S. Doğan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, et H. O. Everitt, « Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO », *Phys. Rev. B*, vol. 70, n° 19, p. 195207, nov. 2004.
- [33] J. F. Muth, R. M. Kolbas, A. K. Sharma, S. Oktyabrsky, et J. Narayan, « Excitonic structure and absorption coefficient measurements of ZnO single crystal epitaxial films deposited by pulsed laser deposition », *J. Appl. Phys.*, vol. 85, n° 11, p. 7884-7887, juin 1999.

Bibliographie

- [34] J. Wilkinson, K. B. Ucer, et R. T. Williams, « Picosecond excitonic luminescence in ZnO and other wide-gap semiconductors », *Radiat. Meas.*, vol. 38, n° 4-6, p. 501-505, août 2004.
- [35] M. R. Wagner, G. Callsen, J. S. Reparaz, J.-H. Schulze, R. Kirste, M. Cobet, I. A. Ostapenko, S. Rodt, C. Nenstiel, M. Kaiser, *et al.*, « Bound excitons in ZnO: Structural defect complexes versus shallow impurity centers », *Phys. Rev. B*, vol. 84, n° 3, p. 035313, juill. 2011.
- [36] S. A. Chevtchenko, J. C. Moore, Ü. Özgür, X. Gu, A. A. Baski, H. Morkoç, B. Nemeth, et J. E. Nause, « Comparative study of the (0001) and (0001⁻) surfaces of ZnO », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, n° 18, p. 182111, oct. 2006.
- [37] H. C. Ong et G. T. Du, « The evolution of defect emissions in oxygen-deficient and -surplus ZnO thin films: the implication of different growth modes », *J. Cryst. Growth*, vol. 265, n° 3-4, p. 471-475, mai 2004.
- [38] S. Vempati, J. Mitra, et P. Dawson, « One-step synthesis of ZnO nanosheets: a blue-white fluorophore », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, n° 1, déc. 2012.
- [39] F. Kayaci, S. Vempati, I. Donmez, N. Biyikli, et T. Uyar, « Role of zinc interstitials and oxygen vacancies of ZnO in photocatalysis: a bottom-up approach to control defect density », *Nanoscale*, vol. 6, n° 17, p. 10224-10234, 2014.
- [40] Y. W. Heo, D. P. Norton, et S. J. Pearton, « Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy », *J. Appl. Phys.*, vol. 98, n° 7, p. 073502, oct. 2005.
- [41] K. Bandopadhyay et J. Mitra, « Zn interstitials and O vacancies responsible for n-type ZnO: what do the emission spectra reveal? », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 30, p. 23540-23547, mars 2015.
- [42] M. Willander, O. Nur, J. R. Sadaf, M. I. Qadir, S. Zaman, A. Zainelabdin, N. Bano, et I. Hussain, « Luminescence from Zinc Oxide Nanostructures and Polymers and their Hybrid Devices », *Materials*, vol. 3, n° 4, p. 2643-2667, avr. 2010.
- [43] R. Vidya, P. Ravindran, H. Fjellvåg, B. G. Svensson, E. Monakhov, M. Ganchenkova, et R. M. Nieminen, « Energetics of intrinsic defects and their complexes in ZnO investigated by density functional calculations », *Phys. Rev. B*, vol. 83, n° 4, janv. 2011.
- [44] J. C. Fan, K. M. Sreekanth, Z. Xie, S. L. Chang, et K. V. Rao, « p-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, n° 6, p. 874-985, juill. 2013.
- [45] M. D. McCluskey et S. J. Jokela, « APPLIED PHYSICS REVIEWS—FOCUSED REVIEW », *J Appl Phys*, p. 14.
- [46] M. G. Wardle, J. P. Goss, et P. R. Briddon, « First-Principles Study of the Diffusion of Hydrogen in ZnO », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, n° 20, p. 205504, mai 2006.
- [47] S. B. Zhang, S.-H. Wei, et A. Zunger, « Intrinsic n -type versus p -type doping asymmetry and the defect physics of ZnO », *Phys. Rev. B*, vol. 63, n° 7, p. 075205, janv. 2001.
- [48] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, et G. Cantwell, « Characterization of homoepitaxial p -type ZnO grown by molecular beam epitaxy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, n° 10, p. 1830-1832, sept. 2002.
- [49] J. G. Lu, Z. Z. Ye, F. Zhuge, Y. J. Zeng, B. H. Zhao, et L. P. Zhu, « p-type conduction in N–Al co-doped ZnO thin films », p. 3.

Bibliographie

- [50] M. Joseph, H. Tabata, et T. Kawai, « p-Type Electrical Conduction in ZnO Thin Films by Ga and N Codoping », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38, n° Part 2, No. 11A, p. L1205-L1207, nov. 1999.
- [51] L. Chen, Z. Xiong, Q. Wan, et D. Li, « Realization of p-type ZnO by (nN, Mg) codoping from first-principles », *Opt. Mater.*, vol. 32, n° 9, p. 1216-1222, juill. 2010.
- [52] M. Sanmyo, Y. Tomita, et K. Kobayashi, « Preparation of p-Type ZnO Films by Doping of Be-N Bonds », *Chem. Mater.*, vol. 15, n° 4, p. 819-821, févr. 2003.
- [53] E.-C. Lee, Y.-S. Kim, Y.-G. Jin, et K. J. Chang, « Compensation mechanism for N acceptors in ZnO », *Phys. Rev. B*, vol. 64, n° 8, p. 085120, août 2001.
- [54] H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, et M. Okuda, « Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition », *Thin Solid Films*, vol. 445, n° 2, p. 263-267, déc. 2003.
- [55] K. Ueda, H. Tabata, et T. Kawai, « Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, n° 7, p. 988-990, août 2001.
- [56] B. Matteo, « Oxydes transparents conducteurs et convertisseurs de photons pour des applications photovoltaïques », p. 178.
- [57] Q. Luo, X. Qiao, X. Fan, et X. Zhang, « Near-infrared emission of Yb³⁺ through energy transfer from ZnO to Yb³⁺ in glass ceramic containing ZnO nanocrystals », *Opt. Lett.*, vol. 36, n° 15, p. 2767, août 2011.
- [58] C. Davesne, A. Ziani, C. Labbé, P. Marie, C. Frilay, et X. Portier, « Energy transfer mechanism between terbium and europium ions in zinc oxide and zinc silicates thin films », *Thin Solid Films*, vol. 553, p. 33-37, févr. 2014.
- [59] Q. Luo, L. S. Wang, H. Z. Guo, K. Q. Lin, Y. Chen, G. H. Yue, et D. L. Peng, « Blue luminescence from Ce-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering », *Appl. Phys. A*, vol. 108, n° 1, p. 239-245, juill. 2012.
- [60] C. Davesne, « Elaboration et caractérisation de films de ZnO dopé pour des applications optoélectroniques », phdthesis, Université de Caen Basse Normandie, 2014.
- [61] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, et R. S. Rana, « A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃ », *J. Chem. Phys.*, vol. 90, n° 7, p. 3443-3457, avr. 1989.
- [62] B. R. Judd, « Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions », *Phys. Rev.*, vol. 127, n° 3, p. 750-761, août 1962.
- [63] B. Piriou, D. Fahmi, J. Dexpert-Ghys, A. Taitai, et J. L. Lacout, « Unusual fluorescent properties of Eu³⁺ in oxyapatites », *J. Lumin.*, vol. 39, n° 2, p. 97-103, déc. 1987.
- [64] O. L. Malta, W. M. Azevedo, E. A. Gouveia, et G. F. de Sá, « On the 5D₀→7F₀ transition of the Eu³⁺ ion in the {(C₄H₉)₄N}3Y(NCS)₆ host », *J. Lumin.*, vol. 26, n° 3, p. 337-343, janv. 1982.
- [65] G. Nishimura et T. Kushida, « Luminescence Studies in Ca(PO₃)₂:Eu³⁺ Glass by Laser-Induced Fluorescence Line-Narrowing Technique. I. Optical Transition Mechanism of the ⁵D₀-⁷F₀ Line », *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 60, n° 2, p. 683-694, févr. 1991.
- [66] J. Andriessen, E. van der Kolk, et P. Dorenbos, « Lattice relaxation study of the 4f – 5d excitation of Ce³⁺-doped LaCl₃, LaBr₃, and NaLaF₄: Stokes shift by pseudo Jahn-Teller effect », *Phys. Rev. B*, vol. 76, n° 7, p. 075124, août 2007.
- [67] The Atomistic Simulation Group in the Materials Department of Imperial College, « Shannon Radii ». [En ligne]. Disponible sur: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>. [Consulté le: 01-avr-2019].

Bibliographie

- [68] Y. Liu, W. Luo, R. Li, G. Liu, M. R. Antonio, et X. Chen, « Optical Spectroscopy of Eu^{3+} Doped ZnO Nanocrystals », *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, n° 3, p. 686-694, janv. 2008.
- [69] M. Ishii, S. Komuro, T. Morikawa, et Y. Aoyagi, « Local structure analysis of an optically active center in Er-doped ZnO thin film », *J. Appl. Phys.*, vol. 89, n° 7, p. 3679-3684, avr. 2001.
- [70] H. Song et Y. J. Kim, « Characterization of luminescent properties of ZnO:Er thin films prepared by rf magnetron sputtering », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, n° 13-15, p. 3745-3748, janv. 2007.
- [71] Y. Q. Jia, « Crystal radii and effective ionic radii of the rare earth ions », *J. Solid State Chem.*, vol. 95, n° 1, p. 184-187, nov. 1991.
- [72] S. Liu, S. Zheng, C. Tang, X. Li, W. Xu, Q. Sheng, et D. Chen, « Photoluminescence and radioluminescence properties of Yb²⁺-doped silica glass », *Mater. Lett.*, vol. 144, p. 43-45, avr. 2015.
- [73] R. Okada, W. Miao, Y. Terai, T. Tsuji, et Y. Fujiwara, « Sputtering-assisted metal-organic chemical vapor deposition of Yb-doped ZnO for photonic conversion in Si solar cells », *Phys. Status Solidi C*, vol. 11, n° 7-8, p. 1292-1295, juill. 2014.
- [74] I. Soumahoro, G. Schmerber, A. Douayar, S. Colis, M. Abd-Lefdil, N. Hassanain, A. Berrada, D. Muller, A. Slaoui, H. Rinnert, *et al.*, « Structural, optical, and electrical properties of Yb-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis method », *J. Appl. Phys.*, vol. 109, n° 3, p. 033708, févr. 2011.
- [75] M. Balestrieri, G. Ferblantier, S. Colis, G. Schmerber, C. Ulhaq-Bouillet, D. Muller, A. Slaoui, et A. Dinia, « Structural and optical properties of Yb-doped ZnO films deposited by magnetron reactive sputtering for photon conversion », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 117, p. 363-371, oct. 2013.
- [76] M. V. Shestakov, A. N. Baranov, V. K. Tikhomirov, Y. V. Zubavichus, A. S. Kuznetsov, A. A. Veligzhanin, A. Yu. Kharin, R. Rösslhuber, V. Yu. Timoshenko, et V. V. Moshchalkov, « Energy-transfer luminescence of a zinc oxide/ytterbium oxide nanocomposite », *RSC Adv.*, vol. 2, n° 23, p. 8783-8788, 2012.
- [77] G. L. Kabongo, G. H. Mhlongo, B. M. Mothudi, K. T. Hillie, H. C. Swart, et M. S. Dhlamini, « Enhanced exciton emission from ZnO nano-phosphor induced by Yb³⁺ ions », *Mater. Lett.*, vol. 119, p. 71-74, 2014.
- [78] C. L. Heng, T. Wang, W. Y. Su, H. C. Wu, M. C. Yang, L. G. Deng, P. G. Yin, et T. G. Finstad, « Intense ultraviolet photoluminescent emission from Yb doped ZnO thin films on Si after high temperature annealing », *J. Alloys Compd.*, vol. 695, p. 2232-2237, févr. 2017.
- [79] D. Chen, Y. Wang, et M. Hong, « Lanthanide nanomaterials with photon management characteristics for photovoltaic application », *Nano Energy*, vol. 1, n° 1, p. 73-90, janv. 2012.
- [80] G. H. Dieke, *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. New York: Interscience, 1968.
- [81] M. Jiao, N. Guo, W. Lü, Y. Jia, W. Lv, Q. Zhao, B. Shao, et H. You, « Synthesis, structure and photoluminescence properties of europium-, terbium-, and thulium-doped $\text{Ca}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$ phosphors », *Dalton Trans.*, vol. 42, n° 34, p. 12395, 2013.
- [82] R. K. Verma, K. Kumar, et S. B. Rai, « Inter-conversion of Tb³⁺ and Tb⁴⁺ states and its fluorescence properties in $\text{MO}-\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba) phosphor materials », *Solid State Sci.*, vol. 12, n° 7, p. 1146-1151, juill. 2010.

Bibliographie

- [83] A. D. Sontakke et K. Annapurna, « Study on Tb³⁺ containing high silica and low silica calcium aluminate glasses: Impact of optical basicity », *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 94, p. 180-185, août 2012.
- [84] Q. Y. Zhang, K. Pita, W. Ye, et W. X. Que, « Influence of annealing atmosphere and temperature on photoluminescence of Tb³⁺ or Eu³⁺-activated zinc silicate thin film phosphors via sol-gel method », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 351, n° 3, p. 163-170, janv. 2002.
- [85] L. Francis T., P. Prabhakar Rao, M. Thomas, M. S. K., R. V. R., et S. T. S., « Structural influence on the photoluminescence properties of Eu³⁺ doped Gd₃MO₇ (M = Nb, Sb, and Ta) red phosphors », *Phys Chem Chem Phys*, vol. 16, n° 32, p. 17108-17115, 2014.
- [86] G. Blasse, « Energy transfer between inequivalent Eu²⁺ ions », *J. Solid State Chem.*, vol. 62, n° 2, p. 207-211, avr. 1986.
- [87] Z. B. Fang, Y. S. Tan, H. X. Gong, C. M. Zhen, Z. W. He, et Y. Y. Wang, « Transparent conductive Tb-doped ZnO films prepared by rf reactive magnetron sputtering », *Mater. Lett.*, vol. 59, n° 21, p. 2611-2614, sept. 2005.
- [88] R. S. Sreedharan, R. R. Krishnan, R. J. Bose, V. S. Kavitha, S. Suresh, R. Vinodkumar, S. K. Sudheer, et V. P. M. Pillai, « Visible luminescence from highly textured Tb³⁺ doped RF sputtered zinc oxide films », *J. Lumin.*, vol. 184, p. 273-286, avr. 2017.
- [89] A. Ziani, C. Davesne, C. Labbé, J. Cardin, P. Marie, C. Frilay, S. Boudin, et X. Portier, « Annealing effects on the photoluminescence of terbium doped zinc oxide films », *Thin Solid Films*, vol. 553, p. 52-57, févr. 2014.
- [90] S. A. M. Lima, M. R. Davolos, W. G. Quirino, C. Legnani, et M. Cremona, « Low-voltage electroluminescence of europium in zinc oxide thin films », *Appl Phys Lett*, p. 4.
- [91] V. Kumar, S. Som, V. Kumar, V. Kumar, O. M. Ntwaeaborwa, E. Coetsee, et H. C. Swart, « Tunable and white emission from ZnO:Tb³⁺ nanophosphors for solid state lighting applications », *Chem. Eng. J.*, vol. 255, n° Supplement C, p. 541-552, nov. 2014.
- [92] Y. Zhang, Y. Liu, L. Wu, E. Xie, et J. Chen, « Photoluminescence and ZnO → Eu³⁺ energy transfer in Eu³⁺-doped ZnO nanospheres », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, n° 8, p. 085106, avr. 2009.
- [93] L. Luo, F. Y. Huang, G. S. Dong, H. H. Fan, K. F. Li, K. W. Cheah, et J. Chen, « Strong luminescence and efficient energy transfer in Eu³⁺/Tb³⁺-codoped ZnO nanocrystals », *Opt. Mater.*, vol. 37, p. 470-475, nov. 2014.
- [94] S. Das et K. C. Mandal, « Optical downconversion in rare earth (Tb³⁺ and Yb³⁺) doped CdS nanocrystals », *Mater. Lett.*, vol. 66, n° 1, p. 46-49, janv. 2012.
- [95] G. M. Salley, R. Valiente, et H. U. Guedel, « Luminescence upconversion mechanisms in Yb³⁺-Tb³⁺ systems », *J. Lumin.*, p. 5, 2001.
- [96] T. Naganuma et E. Traversa, « The effect of cerium valence states at cerium oxide nanoparticle surfaces on cell proliferation », *Biomaterials*, vol. 35, n° 15, p. 4441-4453, mai 2014.
- [97] R. A. Vazirov, S. Y. Sokovnin, V. G. Ilves, I. N. Bazhukova, N. Pizurova, et M. V. Kuznetsov, « Physicochemical characterization and antioxidant properties of cerium oxide nanoparticles », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1115, p. 032094, nov. 2018.
- [98] E. N. Okrushko, V. V. Seminko, P. O. Maksimuchuk, I. I. Bepalova, N. V. Kononets, O. G. Viagin, et Yu. V. Malyukin, « Low-temperature spectroscopy of optical centers in cerium-yttrium (Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}) and cerium-zirconium (Ce_{1-x}Zr_xO₂) oxides », *Low Temp. Phys.*, vol. 43, n° 5, p. 636-640, mai 2017.

Bibliographie

- [99] A. Masalov, O. Viagin, P. Maksimchuk, V. Seminko, I. Bespalova, A. Aslanov, Y. Malyukin, et Y. Zorenko, « Formation of luminescent centers in CeO₂ nanocrystals », *J. Lumin.*, vol. 145, p. 61-64, janv. 2014.
- [100] J. Wang, T. Han, T. Lang, M. Tu, et L. Peng, « Synthesis and photoluminescence properties of cerium-doped terbium–yttrium aluminum garnet phosphor for white light-emitting diodes applications », *Opt. Eng.*, vol. 54, n° 11, p. 117106, nov. 2015.
- [101] M. Yousefi, M. Amiri, R. Azimirad, et A. Z. Moshfegh, « Enhanced photoelectrochemical activity of Ce doped ZnO nanocomposite thin films under visible light », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 661, n° 1, p. 106-112, oct. 2011.
- [102] F. Du, N. Wang, D. Zhang, et Y. Shen, « Preparation, characterization and infrared emissivity study of Ce-doped ZnO films », *J. Rare Earths*, vol. 28, n° 3, p. 391-395, juin 2010.
- [103] Q. Shi, C. Wang, S. Li, Q. Wang, B. Zhang, W. Wang, J. Zhang, et H. Zhu, « Enhancing blue luminescence from Ce-doped ZnO nanophosphor by Li doping », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, n° 1, p. 480, déc. 2014.
- [104] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, et A. P. Alivisatos, « Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels », *Science*, vol. 281, n° 5385, p. 2013-2016, sept. 1998.
- [105] R. Bomila, S. Srinivasan, A. Venkatesan, B. Bharath, et K. Perinbam, « Structural, optical and antibacterial activity studies of Ce-doped ZnO nanoparticles prepared by wet-chemical method », *Mater. Res. Innov.*, p. 1-8, mai 2017.
- [106] D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, P. Huang, et F. Weng, « Quantum cutting downconversion by cooperative energy transfer from Ce³⁺ to Yb³⁺ in borate glasses », *J. Appl. Phys.*, vol. 104, n° 11, p. 116105, déc. 2008.
- [107] C. L. Heng, T. Wang, W. Y. Su, H. C. Wu, P. G. Yin, et T. G. Finstad, « Down-conversion luminescence from (Ce, Yb) co-doped oxygen-rich silicon oxides », *J. Appl. Phys.*, vol. 119, n° 12, p. 123105, mars 2016.
- [108] J.-C. Boyer, J. Gagnon, L. A. Cuccia, et J. A. Capobianco, « Synthesis, Characterization, and Spectroscopy of NaGdF₄ : Ce³⁺, Tb³⁺ /NaYF₄ Core/Shell Nanoparticles », *Chem. Mater.*, vol. 19, n° 14, p. 3358-3360, juill. 2007.
- [109] J. X. Meng, K. W. Cheah, Z. P. Shi, et J. Q. Li, « Intense 1540nm emission from Er doped Ce:YAG phosphor », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, n° 15, p. 151107, oct. 2007.
- [110] Y. Yang, Y. Li, C. Wang, C. Zhu, C. Lv, X. Ma, et D. Yang, « Rare-Earth Doped ZnO Films: A Material Platform to Realize Multicolor and Near-Infrared Electroluminescence », *Adv. Opt. Mater.*, vol. 2, n° 3, p. 240-244, mars 2014.
- [111] « Fichier:Diode-IV-Curve.svg — Wikipédia ». [En ligne]. Disponible sur: <https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Fichier:Diode-IV-Curve.svg>. [Consulté le: 20-août-2019].
- [112] H. Mathieu et H. Fanet, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques - 6ème édition: Cours et exercices corrigés*. Dunod, 2009.
- [113] F. Rahman, « Zinc oxide light-emitting diodes: a review », *Opt. Eng.*, vol. 58, n° 01, p. 1, janv. 2019.
- [114] Y. Ryu, T.-S. Lee, J. A. Lubguban, H. W. White, B.-J. Kim, Y.-S. Park, et C.-J. Youn, « Next generation of oxide photonic devices: ZnO-based ultraviolet light emitting diodes », *Appl Phys Lett*, p. 4.

Bibliographie

- [115] M.-C. Jeong, B.-Y. Oh, M.-H. Ham, et J.-M. Myoung, « Electroluminescence from ZnO nanowires in n-ZnO film/ZnO nanowire array/p-GaN film heterojunction light-emitting diodes », *Appl Phys Lett*, p. 4.
- [116] D. I. Son, B. W. Kwon, D. H. Park, W.-S. Seo, Y. Yi, B. Angadi, C.-L. Lee, et W. K. Choi, « Emissive ZnO–graphene quantum dots for white-light-emitting diodes », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, n° 7, p. 465-471, juill. 2012.
- [117] S. Harako, S. Yokoyama, K. Ide, X. Zhao, et S. Komoro, « Visible and infrared electroluminescence from an Er-doped n-ZnO/p-Si light emitting diode », *Phys. Status Solidi A*, vol. 205, n° 1, p. 19-22, janv. 2008.
- [118] S. Iwan, S. Bambang, J. L. Zhao, S. T. Tan, H. M. Fan, L. Sun, S. Zhang, H. H. Ryu, et X. W. Sun, « Green electroluminescence from an n-ZnO: Er/p-Si heterostructured light-emitting diode », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 407, n° 14, p. 2721-2724, juill. 2012.
- [119] Y. Yang, Y. Li, L. Xiang, X. Ma, et D. Yang, « Low-voltage driven $\sim 1.54 \mu\text{m}$ electroluminescence from erbium-doped ZnO/p⁺-Si heterostructured devices: Energy transfer from ZnO host to erbium ions », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, n° 18, p. 181111, mai 2013.
- [120] S. Iwan, J. L. Zhao, S. T. Tan, S. Bambang, M. Hikam, H. M. Fan, et X. W. Sun, « Ion-dependent electroluminescence from trivalent rare-earth doped n-ZnO/p-Si heterostructured light-emitting diodes », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 30, p. 263-266, févr. 2015.
- [121] S. A. M. Lima, M. R. Davolos, C. Legnani, W. G. Quirino, et M. Cremona, « Low voltage electroluminescence of terbium- and thulium-doped zinc oxide films », *J. Alloys Compd.*, vol. 418, n° 1-2, p. 35-38, juill. 2006.
- [122] M. Huang, S. Wang, G. Wan, X. Zhang, Y. Zhang, K. Ou, et L. Yi, « Effect of co-doped Tb³⁺ ions on electroluminescence of ZnO:Eu³⁺ LED », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, n° 9, p. 7213-7219, mai 2018.
- [123] M. Dawber, K. M. Rabe, et J. F. Scott, « Physics of thin-film ferroelectric oxides », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 77, n° 4, p. 1083-1130, oct. 2005.
- [124] E. Fortunato, P. Barquinha, et R. Martins, « Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances », *Adv. Mater.*, vol. 24, n° 22, p. 2945-2986, juin 2012.
- [125] P. Harrison et A. Valavanis, *Quantum Wells, Wires and Dots: Theoretical and Computational Physics of Semiconductor Nanostructures*. 2016.
- [126] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, et C. N. Lau, « Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene », *Nano Lett.*, vol. 8, n° 3, p. 902-907, mars 2008.
- [127] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, et H. L. Stormer, « Ultrahigh electron mobility in suspended graphene », *Solid State Commun.*, vol. 146, n° 9-10, p. 351-355, juin 2008.
- [128] L. Znaidi, G. J. A. A. Soler Illia, S. Benyahia, C. Sanchez, et A. V. Kanaev, « Oriented ZnO thin films synthesis by sol–gel process for laser application », *Thin Solid Films*, vol. 428, p. 257-262, mars 2003.
- [129] N. W. Emanetoglu, C. Gorla, Y. Liu, S. Liang, et Y. Lu, « Epitaxial ZnO piezoelectric thin films for saw filters », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 2, n° 3, p. 247-252, oct. 1999.

Bibliographie

- [130] A. Fouchet, W. Prellier, B. Mercey, L. Méchin, V. N. Kulkarni, et T. Venkatesan, « Investigation of laser-ablated ZnO thin films grown with Zn metal target: A structural study », *J. Appl. Phys.*, vol. 96, n° 6, p. 3228-3233, sept. 2004.
- [131] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, M. Y. Shen, Z. Zhu, T. Goto, et T. Yao, « Room temperature excitonic stimulated emission from zinc oxide epilayers grown by plasma-assisted MBE », *J. Cryst. Growth*, vol. 184-185, p. 605-609, févr. 1998.
- [132] J. Lim et C. Lee, « Effects of substrate temperature on the microstructure and photoluminescence properties of ZnO thin films prepared by atomic layer deposition », *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 7, p. 3335-3338, févr. 2007.
- [133] A. Baptista, F. J. G. Silva, J. Porteiro, J. L. Míguez, G. Pinto, et L. Fernandes, « On the Physical Vapour Deposition (PVD): Evolution of Magnetron Sputtering Processes for Industrial Applications », *Procedia Manuf.*, vol. 17, p. 746-757, 2018.
- [134] C.-H. Liang, « Optical Properties of Nd-Doped Si-based thin films: towards an optical amplifier », p. 153.
- [135] J.-L. Martin et A. George, *Caractérisation expérimentale des matériaux*. PUR presses polytechniques, 1998.
- [136] C. T. Kirk, « Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica », *Phys. Rev. B*, vol. 38, n° 2, p. 1255-1273, juill. 1988.
- [137] P. Lange, U. Schnakenberg, S. Ullerich, et H. -J. Schliwinski, « Disorder in vitreous SiO₂ : The effect of thermal annealing on structural properties », *J. Appl. Phys.*, vol. 68, n° 7, p. 3532-3537, oct. 1990.
- [138] P. Lange, « Evidence for disorder-induced vibrational mode coupling in thin amorphous SiO₂ films », *J. Appl. Phys.*, vol. 66, n° 1, p. 201-204, juill. 1989.
- [139] O. Debieu, R. P. Nalini, J. Cardin, X. Portier, J. Perrière, et F. Gourbilleau, « Structural and optical characterization of pure Si-rich nitride thin films », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, n° 1, janv. 2013.
- [140] T. C. Damen, S. P. S. Porto, et B. Tell, « Raman Effect in Zinc Oxide », *Phys. Rev.*, vol. 142, n° 2, p. 570-574, févr. 1966.
- [141] R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, J. Ibáñez, L. Artús, J. Jiménez, B. Wang, et M. J. Callahan, « Temperature dependence of Raman scattering in ZnO », *Phys. Rev. B*, vol. 75, n° 16, p. 165202, avr. 2007.
- [142] F. J. Manjon, B. Marí Soucase, J. Serrano, et A. H. Romero, *Silent Raman Modes in Zinc Oxide and Related Nitrides*, vol. 97. 2005.
- [143] M. Tzolov, N. Tzenov, D. Dimova-Malinovska, M. Kalitzova, C. Pizzuto, G. Vitali, G. Zollo, et I. Ivanov, « Modification of the structure of ZnO:Al films by control of the plasma parameters », *Thin Solid Films*, vol. 396, n° 1-2, p. 276-281, sept. 2001.
- [144] M.-B. Bouzourâa, Y. Battie, S. Dalmasso, M.-A. Zaïbi, M. Oueslati, et A. E. Naciri, « Comparative study of ZnO optical dispersion laws », *Superlattices Microstruct.*, vol. 104, p. 24-36, avr. 2017.
- [145] C. Tanguy, « Optical Dispersion by Wannier Excitons », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, n° 22, p. 4090-4093, nov. 1995.
- [146] X.-Y. Li, H.-J. Li, Z.-J. Wang, H. Xia, Z.-Y. Xiong, J.-X. Wang, et B.-C. Yang, « Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of ZnO and Al-doped ZnO thin films prepared by dc magnetron sputtering », *Opt. Commun.*, vol. 282, n° 2, p. 247-252, janv. 2009.
- [147] M. R. Alfaro Cruz, O. Ceballos-Sanchez, E. Luévano-Hipólito, et L. M. Torres-Martínez, « ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering: Effects of the annealing and

Bibliographie

- atmosphere conditions on the photocatalytic hydrogen production », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 43, n° 22, p. 10301-10310, mai 2018.
- [148] X. Q. Zhao, C. R. Kim, J. Y. Lee, C. M. Shin, J. H. Heo, J. Y. Leem, H. Ryu, J. H. Chang, H. C. Lee, C. S. Son, *et al.*, « Effects of thermal annealing temperature and duration on hydrothermally grown ZnO nanorod arrays », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, n° 11, p. 5861-5865, mars 2009.
- [149] B. Yao, D. Z. Shen, Z. Z. Zhang, X. H. Wang, Z. P. Wei, B. H. Li, Y. M. Lv, X. W. Fan, L. X. Guan, G. Z. Xing, *et al.*, « Effects of nitrogen doping and illumination on lattice constants and conductivity behavior of zinc oxide grown by magnetron sputtering », *J. Appl. Phys.*, vol. 99, n° 12, p. 123510, juin 2006.
- [150] M. A. Gluba, N. H. Nickel, et N. Karpensky, « Interstitial zinc clusters in zinc oxide », *Phys. Rev. B*, vol. 88, n° 24, p. 245201, déc. 2013.
- [151] F. J. Manjón, B. Marí, J. Serrano, et A. H. Romero, « Silent Raman modes in zinc oxide and related nitrides », *J. Appl. Phys.*, vol. 97, n° 5, p. 053516, mars 2005.
- [152] M. Tzolov, N. Tzenov, D. Dimova-Malinovska, M. Kalitzova, C. Pizzuto, G. Vitali, G. Zollo, et I. Ivanov, « Vibrational properties and structure of undoped and Al-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 379, n° 1-2, p. 28-36, déc. 2000.
- [153] A. Khan, « Raman Spectroscopic Study of the ZnO Nanostructures », p. 5.
- [154] A. Ismail et M. J. Abdullah, « The structural and optical properties of ZnO thin films prepared at different RF sputtering power », *J. King Saud Univ. - Sci.*, vol. 25, n° 3, p. 209-215, juill. 2013.
- [155] Dr. B. Chandra Babu, « Emission spectra of Tb³⁺: Zn₂SiO₄ and Eu³⁺: Zn₂SiO₄ sol-gel powder phosphors », *J. Spectrosc. Dyn.*, vol. 4, p. 1-8, janv. 2014.
- [156] P. Y. Emelie, J. D. Phillips, B. Buller, et U. D. Venkateswaran, « Free carrier absorption and lattice vibrational modes in bulk ZnO », *J. Electron. Mater.*, vol. 35, n° 4, p. 525-529, avr. 2006.
- [157] B. C. Babu, V. Naresh, B. J. Prakash, et S. Buddhudu, « Structural, Thermal and Dielectric Properties of Lithium Zinc Silicate Ceramic Powders by Sol-Gel Method », *Ferroelectr. Lett. Sect.*, vol. 38, n° 4-6, p. 114-127, juill. 2011.
- [158] L. Yi, S. Wang, Y. Wang, C. liang, S. Huang, Y. Du, et Y. Wu, « Structure Study of Amorphous SiO_x Films », in *2007 International Nano-Optoelectronics Workshop, 2007*, p. 134-135.
- [159] J. H. Choi, H. Tabata, et T. Kawai, « Initial preferred growth in zinc oxide thin films on Si and amorphous substrates by a pulsed laser deposition », *J. Cryst. Growth*, vol. 226, n° 4, p. 493-500, août 2001.
- [160] S. V. Prasad, S. D. Walck, et J. S. Zabinski, « Microstructural evolution in lubricious ZnO[®] films grown by pulsed laser deposition », *Thin Solid Films*, p. 11, 2000.
- [161] R. Kumar, O. Al-Dossary, G. Kumar, et A. Umar, « Zinc Oxide Nanostructures for NO₂ Gas-Sensor Applications: A Review », *Nano-Micro Lett.*, p. 97-120, avr. 2015.
- [162] B. Carter et D. B. Williams, Éd., *Transmission Electron Microscopy: Diffraction, Imaging, and Spectrometry*. Springer International Publishing, 2016.
- [163] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu, et T. Ito, « Control of preferred orientation for ZnO_x films: control of self-texture », *J. Cryst. Growth*, vol. 130, n° 1-2, p. 269-279, mai 1993.

Bibliographie

- [164] S. Hayamizu, H. Tabata, H. Tanaka, et T. Kawai, « Preparation of crystallized zinc oxide films on amorphous glass substrates by pulsed laser deposition », *J. Appl. Phys.*, vol. 80, n° 2, p. 787-791, juill. 1996.
- [165] R. G. Singh, F. Singh, R. M. Mehra, D. Kanjilal, et V. Agarwal, « Synthesis of nanocrystalline α - Zn₂SiO₄ at ZnO-porous silicon interface: Phase transition study », *Solid State Commun.*, vol. 151, n° 9, p. 701-703, mai 2011.
- [166] Z. M. Wang, Éd., *Toward Functional Nanomaterials*. New York: Springer-Verlag, 2009.
- [167] R. C. Rai, M. Guminiak, S. Wilser, B. Cai, et M. L. Nakarmi, « Elevated temperature dependence of energy band gap of ZnO thin films grown by e-beam deposition », *J. Appl. Phys.*, vol. 111, n° 7, p. 073511, avr. 2012.
- [168] M. Gilliot, A. Hadjadj, et A. E. Naciri, « Dielectric function of very thin nano-granular ZnO layers with different states of growth », *Appl. Opt.*, vol. 54, n° 10, p. 3043, avr. 2015.
- [169] P. L. Washington, H. C. Ong, J. Y. Dai, et R. P. H. Chang, « Determination of the optical constants of zinc oxide thin films by spectroscopic ellipsometry », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, n° 25, p. 3261-3263, juin 1998.
- [170] M. H. Mamat, M. Z. Sahdan, S. Amizam, H. A. Rafaie, Z. Khusaimi, A. Z. Ahmed, S. Abdullah, et M. Rusop, « The effect of annealing temperatures on zinc oxide thin films properties for electronic devices application », in *2008 IEEE International Conference on Semiconductor Electronics*, Johor Bahru, Malaysia, 2008, p. 566-570.
- [171] B. Lin, Z. Fu, et Y. Jia, « Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, n° 7, p. 943-945, août 2001.
- [172] J. D. Ye, S. L. Gu, F. Qin, S. M. Zhu, S. M. Liu, X. Zhou, W. Liu, L. Q. Hu, R. Zhang, Y. Shi, et al., « Correlation between green luminescence and morphology evolution of ZnO films », *Appl. Phys. A*, vol. 81, n° 4, p. 759-762, sept. 2005.
- [173] M. M. Can, S. Ismat Shah, M. F. Doty, C. R. Haughn, et T. Firat, « Electrical and optical properties of point defects in ZnO thin films », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 45, n° 19, p. 195104, mai 2012.
- [174] M. Gomi, N. Oohira, K. Ozaki, et M. Koyano, « Photoluminescent and Structural Properties of Precipitated ZnO Fine Particles », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, n° Part 1, No. 2A, p. 481-485, févr. 2003.
- [175] K. Ozaki et M. Gomi, « Strong Ultraviolet Photoluminescence in Polycrystalline ZnO Sputtered Films », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 41, n° Part 1, No. 9, p. 5614-5617, sept. 2002.
- [176] M. Gomi, N. Oohira, K. Ozaki, et M. Koyano, « Photoluminescent and Structural Properties of Precipitated ZnO Fine Particles », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, n° Part 1, No. 2A, p. 481-485, févr. 2003.
- [177] A. Janotti et C. G. Van de Walle, « Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 72, n° 12, p. 126501, déc. 2009.
- [178] F. K. Shan, G. X. Liu, W. J. Lee, et B. C. Shin, « The role of oxygen vacancies in epitaxial-deposited ZnO thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 101, n° 5, p. 053106, mars 2007.
- [179] G. W. Tomlins, J. L. Routbort, et T. O. Mason, « Zinc self-diffusion, electrical properties, and defect structure of undoped, single crystal zinc oxide », *J. Appl. Phys.*, vol. 87, n° 1, p. 117-123, janv. 2000.

Bibliographie

- [180] D.-H. Kim, G.-W. Lee, et Y.-C. Kim, « Interaction of zinc interstitial with oxygen vacancy in zinc oxide: An origin of n-type doping », *Solid State Commun.*, vol. 152, n° 18, p. 1711-1714, sept. 2012.
- [181] F. Oba, A. Togo, I. Tanaka, J. Paier, et G. Kresse, « Defect energetics in ZnO: A hybrid Hartree-Fock density functional study », *Phys. Rev. B*, vol. 77, n° 24, p. 245202, juin 2008.
- [182] P. S. Xu, Y. M. Sun, C. S. Shi, F. Q. Xu, et H. B. Pan, « The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 199, p. 286-290, janv. 2003.
- [183] A. K. Das, P. Misra, et L. M. Kukreja, « Effect of Si doping on electrical and optical properties of ZnO thin films grown by sequential pulsed laser deposition », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, n° 16, p. 165405, août 2009.
- [184] H. Hess et E. Krautz, « Photoluminescence and photoconductivity of undoped and doped zinc silicate », *J. Lumin.*, vol. 24-25, p. 321-324, nov. 1981.
- [185] L. El Mir, A. Amlouk, C. Barthou, et S. Alaya, « Synthesis and luminescence properties of ZnO/Zn₂SiO₄/SiO₂ composite based on nanosized zinc oxide-confined silica aerogels », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 388, n° 1-2, p. 412-417, janv. 2007.
- [186] Z. Fu, B. Yang, L. Li, W. Dong, C. Jia, et W. Wu, « An intense ultraviolet photoluminescence in sol gel ZnO SiO₂ nanocomposites », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, n° 17, p. 2867-2873, mai 2003.
- [187] H. Xiang, Z. Feng, et Y. Zhou, « Mechanical and thermal properties of Yb₂SiO₅: First-principles calculations and chemical bond theory investigations », *J Mater Res*, vol. 29, n° 15, p. 12, 2014.
- [188] V. Kumar, O. M. Ntwaeaborwa, et H. C. Swart, « Deep level defect correlated emission and Si diffusion in ZnO:Tb³⁺ thin films prepared by pulsed laser deposition », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 465, p. 295-303, mars 2016.
- [189] R. Paschotta, J. Nilsson, A. C. Tropper, et D. C. Hanna, « Ytterbium-doped fiber amplifiers », *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 33, n° 7, p. 1049-1056, juill. 1997.
- [190] M. Nikl, A. Bensalah, E. Mihokova, J. Hybler, H. Sato, T. Fukuda, et G. Boulon, « Luminescence and decay kinetics of Yb²⁺ in LiCaAlF₆ single crystal host », *Opt. Mater.*, vol. 24, n° 1-2, p. 191-195, oct. 2003.
- [191] S. Lizzo, E. P. Klein, N. Nagelvoort, R. Erens, A. Meijerink, et G. Blasse, « ON THE QUENCHING OF THE Yb²⁺ LUMINESCENCE IN DIFFERENT HOST LATTICES », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 58, n° 6, p. 963-968, juin 1997.
- [192] S. Das, S. Das, A. Roychowdhury, D. Das, et S. Sutradhar, « Effect of Gd doping concentration and sintering temperature on structural, optical, dielectric and magnetic properties of hydrothermally synthesized ZnO nanostructure », *J. Alloys Compd.*, vol. 708, p. 231-246, juin 2017.
- [193] S. Geburt, M. Lorke, A. L. da Rosa, T. Frauenheim, R. Röder, T. Voss, U. Kaiser, W. Heimbrod, et C. Ronning, « Intense Intrashell Luminescence of Eu-Doped Single ZnO Nanowires at Room Temperature by Implantation Created Eu-O_i Complexes », *Nano Lett.*, vol. 14, n° 8, p. 4523-4528, août 2014.
- [194] R. Zamiri, A. F. Lemos, A. Reblo, H. A. Ahangar, et J. M. F. Ferreira, « Effects of rare-earth (Er, La and Yb) doping on morphology and structure properties of ZnO nanostructures prepared by wet chemical method », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 1, p. 523-529, janv. 2014.

Bibliographie

- [195] H. C. Ong et G. T. Du, « The evolution of defect emissions in oxygen-deficient and -surplus ZnO thin films: the implication of different growth modes », *J. Cryst. Growth*, vol. 265, n° 3-4, p. 471-475, mai 2004.
- [196] V. A. Nikitenko, « Luminescence and EPR of zinc oxide (review) », *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 57, n° 5-6, p. 783-798, nov. 1992.
- [197] I. Markevich, T. Stara, L. Khomenkova, V. Kushnirenko, L. Borkovska, et V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, 45 Pr. Nauky, 03028 Kyiv, Ukraine, « Photoluminescence engineering in polycrystalline ZnO and ZnO-based compounds », *AIMS Mater. Sci.*, vol. 3, n° 2, p. 508-524, 2016.
- [198] M. A. Reshchikov, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, J. Xie, B. Hertog, et A. Osinsky, « Luminescence properties of defects in ZnO », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 401-402, p. 358-361, déc. 2007.
- [199] R. B. Lauer, « The I.R. photoluminescence emission band in ZnO », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 34, n° 2, p. 249-253, janv. 1973.
- [200] M. V. Shestakov, A. N. Baranov, V. K. Tikhomirov, Y. V. Zubavichus, A. S. Kuznetsov, A. A. Veligzhanin, A. Yu. Kharin, R. Rösslhuber, V. Yu. Timoshenko, et V. V. Moshchalkov, « Energy-transfer luminescence of a zinc oxide/ytterbium oxide nanocomposite », *RSC Adv.*, vol. 2, n° 23, p. 8783-8788, 2012.
- [201] S. Ye, S. Tanabe, N. Jiang, et D. Wang, « Broadband spectral conversion due to cooperative and phonon-assistant energy transfer from ZnO to Yb³⁺ », *Appl. Phys. B*, vol. 108, n° 3, p. 553-558, sept. 2012.
- [202] F. Xiao, R. Chen, Y. Q. Shen, B. Liu, G. G. Gurzadyan, Z. L. Dong, Q. Y. Zhang, et H. D. Sun, « Infrared emission properties and energy transfer in ZnO-SiO₂:Yb³⁺ composites », *J. Alloys Compd.*, vol. 509, n° 29, p. 7794-7797, juill. 2011.
- [203] C. L. Heng, J. T. Li, W. Y. Su, Z. Han, P. G. Yin, et T. G. Finstad, « The formation of Yb silicates and its luminescence in Yb heavily doped silicon oxides after high temperature annealing », *Opt. Mater.*, vol. 42, p. 17-23, avr. 2015.
- [204] H. P. Barbosa, I. G. N. Silva, M. C. F. C. Felinto, E. E. S. Teotonio, O. L. Malta, et H. F. Brito, « Photoluminescence of single-phased white light emission materials based on simultaneous Tb³⁺, Eu³⁺ and Dy³⁺ doping in CaWO₄ matrix », *J. Alloys Compd.*, vol. 696, p. 820-827, mars 2017.
- [205] X. Chen, J. Zhao, L. Yu, C. Rong, C. Li, et S. Lian, « A white light emitting phosphor Sr_{1.5}Ca_{0.5}SiO₄:Eu³⁺, Tb³⁺, Eu²⁺ for LED-based near-UV chip: Preparation, characterization and luminescent mechanism », *J. Lumin.*, vol. 131, n° 12, p. 2697-2702, déc. 2011.
- [206] J. Felsche, « Polymorphism and crystal data of the rare-earth disilicates of type R.E.₂Si₂O₇ », *J. Common Met.*, vol. 21, n° 1, p. 1-14, mai 1970.
- [207] G. H. Dieke et H. M. Crosswhite, « The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths », *Appl. Opt.*, vol. 2, n° 7, p. 675-686, juill. 1963.
- [208] P. Chen, X. Ma, et D. Yang, « ZnO:Eu thin-films: Sol-gel derivation and strong photoluminescence from 5D₀→7F₀ transition of Eu³⁺ ions », *J. Alloys Compd.*, vol. 431, n° 1-2, p. 317-320, avr. 2007.
- [209] S. Zhao, F. Shu, Y. Li, C. Liu, W. Shan, Y. Cui, et L. Yang, « Synthesis and Luminescence Properties of ZnO:Eu³⁺ Nano Crystalline via a Facile Solution Method », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 12, n° 3, p. 2607-2611, mars 2012.

Bibliographie

- [210] R. S. Ningthoujam, N. S. Gajbhiye, A. Ahmed, S. S. Umre, et S. J. Sharma, « Re-Dispersible Li^+ and Eu^{3+} Co-Doped Nanocrystalline ZnO: Luminescence and EPR Studies », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 8, n° 6, p. 3059-3062, juin 2008.
- [211] A. Hastir, R. L. Opila, N. Kohli, Z. Onuk, B. Yuan, K. Jones, Virpal, et R. C. Singh, « Deposition, characterization and gas sensors application of RF magnetron-sputtered terbium-doped ZnO films », *J. Mater. Sci.*, vol. 52, n° 14, p. 8502-8517, juill. 2017.
- [212] N. S. Singh, S. D. Singh, et S. D. Meetei, « Structural and photoluminescence properties of terbium-doped zinc oxide nanoparticles », *Chin. Phys. B*, vol. 23, n° 5, p. 058104, 2014.
- [213] X. Liu, W. Xie, Y. Lü, J. Feng, X. Tang, J. Lin, Y. Dai, Y. Xie, et L. Yan, « Multichannel Luminescence Properties of Mixed-Valent $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ Coactivated SrAl_3BO_7 Nanocrystalline Phosphors for Near-UV LEDs », *Inorg. Chem.*, vol. 56, n° 22, p. 13829-13841, nov. 2017.
- [214] C. L. Heng, J. T. Li, Z. Han, et P. G. Yin, « An Abnormal Photoluminescence Enhancement in (Eu, Yb) Co-doped SiO_2 Thin Film », *Integr. Ferroelectr.*, vol. 151, n° 1, p. 179-186, févr. 2014.
- [215] Q. Y. Zhang, K. Pita, et C. H. Kam, « Sol-gel derived zinc silicate phosphor films for full-color display applications », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 64, n° 2, p. 333-338, févr. 2003.
- [216] G. H. Mhlongo, M. S. Dhlamini, O. M. Ntwaeaborwa, H. C. Swart, et K. T. Hillie, « Luminescent properties and quenching effects of Pr^{3+} co-doping in $\text{SiO}_2:\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors », *Opt. Mater.*, vol. 36, n° 4, p. 732-739, févr. 2014.
- [217] W. Jia, K. Monge, et F. Fernandez, « Energy transfer from the host to Eu^{3+} in ZnO », *Opt. Mater.*, vol. 23, n° 1-2, p. 27-32, juill. 2003.
- [218] H. Akazawa et H. Shinjima, « Concentration effect of H/OH and Eu^{3+} species on activating photoluminescence from $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 114, n° 15, p. 153502, oct. 2013.
- [219] G. Chen, F. Song, X. Xiong, et X. Peng, « Fluorescent Nanosensors Based on Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET) », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, n° 33, p. 11228-11245, août 2013.
- [220] E. Pavitra, G. S. R. Raju, Y. H. Ko, et J. S. Yu, « A novel strategy for controllable emissions from Eu^{3+} or Sm^{3+} ions co-doped $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ phosphors », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, n° 32, p. 11296, 2012.
- [221] B. Kaleli, M. Kulakci, et R. Turan, « Mechanisms of light emission from terbium ions (Tb^{3+}) embedded in a Si rich silicon oxide matrix », *Opt. Mater.*, vol. 34, n° 11, p. 1935-1939, sept. 2012.
- [222] Y.-C. Li, Y.-H. Chang, Y.-F. Lin, Y.-S. Chang, et Y.-J. Lin, « Synthesis and luminescent properties of Ln^{3+} (Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+})-doped lanthanum aluminum germanate $\text{LaAlGe}_2\text{O}_7$ phosphors », *J. Alloys Compd.*, vol. 439, n° 1-2, p. 367-375, juill. 2007.
- [223] A. K. Bedyal, D. D. Ramteke, V. Kumar, et H. C. Swart, « Excitation wavelength and $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ content ratio dependent tunable photoluminescence from $\text{NaSrBO}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ phosphor », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, n° 12, p. 11714-11726, juin 2019.
- [224] T. Ishizaka, R. Nozaki, et Y. Kurokawa, « Luminescence properties of Tb^{3+} and Eu^{3+} -doped alumina films prepared by sol-gel method under various conditions and sensitized luminescence », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 63, n° 4, p. 613-617, avr. 2002.

Bibliographie

- [225] F. Ehré, C. Labbé, C. Dufour, W. M. Jadwisienczak, J. Weimmerskirch-Aubatin, X. Portier, D. C. Ingram, C. Labrugère, et F. Gourbilleau, « SiOxNy emission: towards optimized Ce³⁺ for LED applications », p. 15, 2018.
- [226] J. D. Ye, S. L. Gu, S. M. Zhu, W. Liu, S. M. Liu, R. Zhang, Y. Shi, et Y. D. Zheng, « Electroluminescent and transport mechanisms of n-ZnO/p-Si heterojunctions », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 18, p. 182112, mai 2006.
- [227] S. T. Tan, X. W. Sun, J. L. Zhao, S. Iwan, Z. H. Cen, T. P. Chen, J. D. Ye, G. Q. Lo, D. L. Kwong, et K. L. Teo, « Ultraviolet and visible electroluminescence from n-ZnO/SiOx/(n,p)-Si heterostructured light-emitting diodes », *Appl Phys Lett*, p. 4.
- [228] P. Chen, X. Ma, et D. Yang, « Ultraviolet electroluminescence from ZnO/p-Si heterojunctions », *J. Appl. Phys.*, vol. 101, n° 5, p. 053103, mars 2007.
- [229] A. Kocyigit, I. Orak, Z. Çaldıran, et A. Turut, « Current–voltage characteristics of Au/ZnO/n-Si device in a wide range temperature », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, n° 22, p. 17177-17184, nov. 2017.
- [230] D. Somvanshi et S. Jit, « Mean Barrier Height and Richardson Constant for Pd/ZnO Thin Film-Based Schottky Diodes Grown on n-Si Substrates by Thermal Evaporation Method », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 34, n° 10, p. 1238-1240, oct. 2013.
- [231] P. Hazra, S. K. Singh, et S. Jit, « Ultraviolet Photodetection Properties of ZnO/Si Heterojunction Diodes Fabricated by ALD Technique Without Using a Buffer Layer », *JSTSJournal Semicond. Technol. Sci.*, vol. 14, n° 1, p. 117-123, févr. 2014.
- [232] F. Z. Bedia, A. Bedia, D. Kherbouche, et B. Benyoucef, « Electrical Properties of ZnO/p-Si Heterojunction for Solar Cell Application », 2013.
- [233] S. Baturay, Y. S. Ocak, et D. Kaya, « The effect of Gd doping on the electrical and photoelectrical properties of Gd:ZnO/p-Si heterojunctions », *J. Alloys Compd.*, vol. 645, p. 29-33, oct. 2015.
- [234] R. Romero, M. C. López, D. Leinen, F. Martín, et J. R. Ramos-Barrado, « Electrical properties of the n-ZnO/c-Si heterojunction prepared by chemical spray pyrolysis », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 110, n° 1, p. 87-93, juin 2004.
- [235] R. Singh, M. A. Green, et K. Rajkanan, « Review of conductor-insulator-semiconductor (CIS) solar cells », *Sol. Cells*, vol. 3, n° 2, p. 95-148, mars 1981.
- [236] P. Klason, M. M. Rahman, Q.-H. Hu, O. Nur, R. Turan, et M. Willander, « Fabrication and characterization of p-Si/n-ZnO heterostructured junctions », *Microelectron. J.*, vol. 40, n° 4-5, p. 706-710, avr. 2009.
- [237] A. Sarkar, A. K. Katiyar, A. K. Das, et S. K. Ray, « Si membrane–ZnO heterojunction-based broad band visible light emitting diode for flexible optoelectronic devices », *Flex. Print. Electron.*, vol. 3, n° 2, p. 025004, juin 2018.
- [238] M. Godlewski et M. Leskelä, « Excitation and recombination processes during electroluminescence of rare earth-activated materials », *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 19, n° 4, p. 199-239, janv. 1994.
- [239] S. Bachir, C. Sandouly, J. Kossanyi, et J. C. Ronfard-Haret, « Rare earth-doped polycrystalline zinc oxide electroluminescent ceramics », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 57, n° 12, p. 1869-1879, déc. 1996.
- [240] G. Franzò, S. Coffa, F. Priolo, et C. Spinella, « Mechanism and performance of forward and reverse bias electroluminescence at 1.54 μm from Er-doped Si diodes », *J. Appl. Phys.*, vol. 81, n° 6, p. 2784-2793, mars 1997.
- [241] B. O. Jung, J. H. Lee, J. Y. Lee, J. H. Kim, et H. K. Cho, « High-Purity Ultraviolet Electroluminescence from n-ZnO Nanowires/ p⁺-Si Heterostructure LEDs with i-MgO

Bibliographie

- Film as Carrier Control Layer », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, n° 2, p. H102-H106, 2011.
- [242] W. Skorupa, J. M. Sun, S. Prucnal, L. Rebohle, T. Gebel, A. Nazarov, I. N. Osiyuk, et M. Helm, « Rare Earth Ion Implantation for Silicon Based Light Emission », *Solid State Phenom.*, vol. 108-109, p. 755-760, déc. 2005.
- [243] F. Ehré, « Elaboration et caractérisation de films d'oxynitride de silicium dopés cérium et ytterbium: applications aux diodes électroluminescentes et au découpage quantique pour les cellules solaires », p. 209.
- [244] H. Huang, G. Fang, X. Mo, L. Yuan, H. Zhou, M. Wang, H. Xiao, et X. Zhao, « Zero-biased near-ultraviolet and visible photodetector based on ZnO nanorods/n-Si heterojunction », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, n° 6, p. 063512, févr. 2009.
- [245] J. B. You, X. W. Zhang, H. P. Song, J. Ying, Y. Guo, A. L. Yang, Z. G. Yin, N. F. Chen, et Q. S. Zhu, « Energy band alignment of SiO₂/ZnO interface determined by x-ray photoelectron spectroscopy », *J. Appl. Phys.*, vol. 106, n° 4, p. 043709, août 2009.
- [246] F.-C. Chiu, « A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films », *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014. .
- [247] O. Blázquez, J. L. Frieiro, J. López-Vidrier, C. Guillaume, X. Portier, C. Labbé, P. Sanchis, S. Hernández, et B. Garrido, « Resistive switching and charge transport mechanisms in ITO/ZnO/ *p*-Si devices », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 113, n° 18, p. 183502, oct. 2018.
- [248] S. Bachir, J. C. Ronfard-Haret, K. Azuma, D. Kouyaté, et J. Kossanyi, « Direct impact excitation of thulium (III) luminescence in polycrystalline ZnO: Tm³⁺ electrodes in contact with an aqueous electrolyte, and attribution of the luminescence spectrum », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 213, n° 1-2, p. 54-58, oct. 1993.
- [249] T. Shalapska, G. Stryganyuk, Y. Romanyshyn, D. Trots, P. Demchenko, A. Gektin, A. Voloshinovskii, et P. Dorenbos, « Photon cascade luminescence from Pr³⁺ ions in LiPrP₄O₁₂ polyphosphate », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, n° 40, p. 405404, oct. 2010.
- [250] L. Chen, J. Zhang, X. Zhang, F. Liu, et X. Wang, « Optical properties of trivalent europium doped ZnO:Zn phosphor under indirect excitation of near-UV light », *Opt. Express*, vol. 16, n° 16, p. 11795, août 2008.
- [251] D. Xue, J. Zhang, C. Yang, et T. Wang, « PL and EL characterizations of ZnO:Eu³⁺, Li⁺ films derived by sol-gel process », *J. Lumin.*, vol. 128, n° 4, p. 685-689, avr. 2008.

Production scientifique

Publications :

Transformations in the photoluminescent, electrical and structural properties of Tb³⁺ and Eu³⁺ co-doped ZnO films under high-temperature annealing

N. Korsunskaya, L. Borkovska, L. Khomenkova, O. Gudymenko, V. Kladko, O. Kolomys, V. Strelchuk, Z. Tsybrii, C. Guillaume, X. Portier, O. Melnichuk, L. Melnichuk (Paru dans Journal of Luminescence, 2019).

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116739>

Photoluminescence, conductivity and structural study of terbium doped ZnO films grown on different substrates

N. Korsunskaya, L. Borkovska, Yu. Polischuk, O. Kolomys, P. Lytvyn, I. Markevich, V. Strelchuk, V. Kladko, O. Melnichuk, L. Melnichuk, L. Khomenkova, C. Guillaume, X. Portier (Paru dans Materials Science in Semiconductor Processing, 2019). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.01.041>

Investigation of undoped and Tb-doped ZnO films on Al₂O₃ substrate by infrared reflection method

O. Melnichuk, L. Melnichuk, B. Tsykaniuk, Z. Tsybrii, P. Lytvyn, C. Guillaume, X. Portier, V. Strelchuk, Y. Venger and N. Korsunskaya (Paru dans Thin Solid Films, 2018).

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.01.028>

Resistive switching and charge transport mechanisms in ITO/ZnO/p-Si devices

O. Blázquez, J. L. Frieiro, J. López-Vidrier, C. Guillaume, X. Portier, C. Labbé, P. Sanchis, S. Hernández, and B. Garrido (Paru dans Applied Physics Letters, 2018).

<https://doi.org/10.1063/1.5046911>

Thermal Treatments and Photoluminescence Properties of ZnO and ZnO:Yb Films Grown by Magnetron Sputtering

C. Guillaume, C. Labbé, C. Frilay, J.L. Doualan, F. Lemarié, L. Khomenkova, L. Borkovska, and Xavier Portier (Paru dans Physica Status Solidi (a), 2018).

<https://doi.org/10.1002/pssa.201800203>

Deux autres articles sont en cours de rédaction dont l'un en tant que premier auteur.

Communications :

Oxyfun, Caen, 1 octobre, 2019: Ce, Tb, Eu doped ZnO annealed films for LEDs application (poster).

C. Guillaume, J.L. Frieiro, O. Blázquez, C. Labbé, B. Garrido, S. Hernández, C. Frilay, F. Lemarié and X. Portier.

EMRS d'automne, Varsovie, 18 septembre, 2019: Influence of light on the resistive switching states of ITO/ZnO/p-Si devices (oral).

O. Blázquez, J. L. Frieiro, J. López-Vidrier, C. Guillaume, X. Portier, C. Labbé, P. Sanchis, S. Hernández, and B. Garrido.

EMRS d'automne, Varsovie, 16 septembre, 2019: Ce, Tb, Eu doped ZnO annealed films for LEDs application (poster).

C. Guillaume, J.L. Frieiro, O. Blázquez, C. Labbé, B. Garrido, S. Hernández, C. Frilay, F. Lemarié and X. Portier.

Séminaire, Journée des doctorants, Caen, 5 juillet, 2019: Rare earth doped ZnO films for optoelectronic applications (oral).

C. Guillaume, C. Labbé and X. Portier.

EMRS d'automne, Varsovie, 18 septembre, 2018: Photoluminescence and electroluminescence of Tb and Eu codoped ZnO (poster).

C. Guillaume, J.L. Frieiro, O. Blázquez, C. Labbé, B. Garrido, S. Hernández, C. Frilay, F. Lemarié and X. Portier.

Séminaire, Journée des doctorants, Caen, June 25, 2018: Rare earth doped ZnO thin films for optoelectronic applications (oral).

C. Guillaume, C. Labbé and X. Portier.

EMRS du printemps, Strasbourg, 26 mai, 2017: Thermal treatments and their consequences on ZnO:Yb thin films grown by magnetron sputtering (oral).

C. Guillaume, C. Frilay, M. Boisserie, F. Lemarié, J.L. Doualan, C. Grygiel, J. Perriere, L. Khomenkova, C. Labbé and X. Portier.

Séminaire, Journée des doctorants, Caen, 28 juin, 2017: Study of rare earth doped ZnO(n)/Si(p) junctions for electroluminescence applications (oral).

C. Guillaume, C. Frilay, M. Boisserie, F. Lemarié, J.L. Doualan, C. Grygiel, J. Perriere, L. Khomenkova, C. Labbé and X. Portier.

Références :

Xavier PORTIER (Directeur de thèse)

Email : xavier.portier@ensicaen.fr

Tél : 02 31 45 25 84

Christophe LABBE (Co-directeur de thèse)

Email : christophe.labbe@ensicaen.fr

Tél : 02 31 45 26 52

Croissance, photoluminescence et électroluminescence de films de ZnO dopé terres rares

Résumé :

Cette étude porte sur l'élaboration et la caractérisation d'hétérojonctions de type ZnO/Si avec plusieurs dopages en terres rares de 0,3 à 3,0 % atomique (Yb, Tb, Eu) du ZnO. Une ingénierie des matériaux basée sur le savoir-faire d'une équipe du CIMAP a permis de mettre en évidence des propriétés remarquables d'émission lumineuse de telles structures liées aux transitions optiques des terres rares et notamment à la suite de traitements thermiques extrêmes (jusqu'à 1373 K). Ces derniers ont en effet généré de nouvelles phases présentant des propriétés intéressantes. Par ailleurs, L'électroluminescence de ces structures a été explorée et elle a révélé des intensités importantes suite à des traitements thermiques à 973 K. Ces derniers ont donné lieu à une configuration favorable à l'émission des ions terres rares localisées plus particulièrement dans la zone de charge d'espace de l'hétérojonction suite à une diffusion des terres rares à l'interface ZnO:TR/Si. Enfin, des structures multicouches de 65 nm d'épaisseur constituées de sous couches ZnO:Ce, ZnO:Tb et ZnO:Tb,Eu avec des épaisseurs variables ont été testées en électroluminescence afin d'obtenir des diodes blanches. Les mécanismes d'excitation des terres rares sont discutés.

Mots clés : Oxyde de zinc ; Pulvérisation magnétron radiofréquence ; Films ; Hétérojonction ; Terres rares ; Ytterbium ; Terbium ; Europium ; Croissance ; Photoluminescence ; Électroluminescence.

Growth, photoluminescence and electroluminescence of rare earth doped ZnO films

Abstract :

This study deals with the elaboration and characterization of ZnO/Si type heterojunctions with various rare earths doping between 0,3 to 3,0 at% (Yb, Tb, Eu) of ZnO. Materials engineering based on the know-how of a CIMAP team has demonstrated remarkable light emission properties of such structures related to optical transitions of rare earths and especially following extreme heat treatments (up to 1373 K). These latter have indeed generated new phases with interesting properties. Moreover, the electroluminescence of these structures was explored and it revealed very high intensities upon thermal treatments at 973 K. These annealings gave rise to a configuration favorable to the emission of rare earth ions located more particularly in the space charge area of the heterojunction owing to rare earth diffusion at the ZnO:TR/Si interface. Finally, 65 nm thick multilayer structures consisting of ZnO:Ce, ZnO:Tb and ZnO:Tb,Eu sub-layers with varying thicknesses were tested in electroluminescence to obtain white light emitting diodes. Rare earth excitation mechanisms are discussed.

Key words : Zinc oxide ; Radiofrequency magnetron sputtering ; Films ; Heterojunction ; Rare earth ; Ytterbium ; Terbium ; Europium ; Growth ; Photoluminescence ; Electroluminescence.