



HAL
open science

Photonique UV : structuration top-down du ZnO pour une émission amplifiée et un transfert d'énergie efficace

Komla Dunyo Nomenyo

► To cite this version:

Komla Dunyo Nomenyo. Photonique UV : structuration top-down du ZnO pour une émission amplifiée et un transfert d'énergie efficace. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Technologie de Troyes, 2014. Français. NNT : 2014TROY0023 . tel-03357131

HAL Id: tel-03357131

<https://theses.hal.science/tel-03357131>

Submitted on 28 Sep 2021

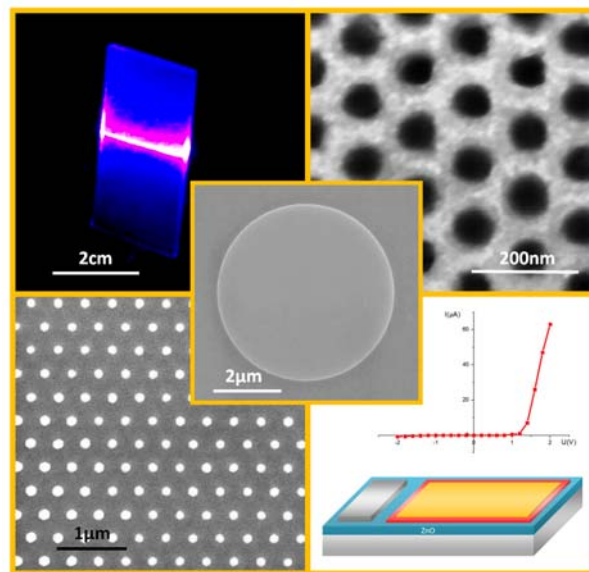
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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

Thèse
de doctorat
de l'UTT

Komla Dunyo NOMENYO

Photonique UV : structuration top-down du ZnO pour une émission amplifiée et un transfert d'énergie efficace



Spécialité :
Optique et Nanotechnologies

2014TROY0023

Année 2014

THESE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE
DE TECHNOLOGIE DE TROYES
Spécialité : OPTIQUE ET NANOTECHNOLOGIES

présentée et soutenue par

Komla Dunyo NOMENYO

le 18 juin 2014

**Photonique UV : structuration top-down du ZnO
pour une émission amplifiée et un transfert d'énergie efficace**

JURY

M. G. GUILLOT	PROFESSEUR EMERITE	Président
M. S. BLAIZE	MAITRE DE CONFERENCES	Examineur
M. S. COLLIN	CHARGE DE RECHERCHE CNRS	Examineur
M. J.-J. DELAUNAY	ASSOCIATE PROFESSOR	Rapporteur
M. G. LÉRONDEL	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Directeur de thèse
M. J. LEYMARIE	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Rapporteur
M. M. MOLINARI	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Examineur
M. D. ROGERS	DIRECTEUR DOCTEUR	Examineur

A la Sagesse infinie !

A Eloïc, Philomène et Enyonam

A toute ma famille et à mes proches

Ce travail a été réalisé au sein de l'unité mixte de recherche ICD-CNRS, basée à l'Université de Technologie de Troyes (UTT), pôle Physique, Mécanique, Matériaux et Nanotechnologies (P2MN), au Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique (LNIO). Il ne serait rien sans la contribution de nombreuses personnes que je tiens à remercier ici.

J'aimerais vivement remercier l'Union Européenne par l'entremise du fond FEDER et de la région Champagne-Ardenne pour le financement de ma thèse et du projet MATISSE.

J'exprime ici toute ma gratitude aux membres du jury : primo pour avoir accepté mon invitation à venir juger mon travail de thèse auquel ils ont consenti un temps conséquent pour la lecture du rapport ; secundo pour les retours positifs, et les remarques et suggestions constructives.

Toute ma reconnaissance à mes parents et toute ma famille. Nombreux êtes-vous à avoir un impact direct ou indirect sur le cours de ce travail de thèse et sur ma vie en général. Pour ma croissance, pour mon progrès, dans la joie et dans les peines vous étiez là. Je vous serai éternellement reconnaissant.

Je suis particulièrement reconnaissant à mon directeur de thèse Gilles LERONDEL, responsable de l'axe de recherche nanophotonique. Merci pour la confiance accordée à ma personne avant, pendant et après la thèse et merci pour la disponibilité malgré un emploi du temps toujours bien chargé. Je vous souhaite bien d'autres réussites dans vos activités.

Aux partenaires du LRN de l'Université de Reims en Champagne-Ardenne et à l'entreprise Nanovation, j'ai nommé Bogdan BERCU, Michael MOLINARI et Dave ROGERS ; je vous dis merci. Merci pour la joie et le plaisir du travail collaboratif.

A Christophe COUTEAU, Roy AAD, Wei GENG, Mathieu TOBORI, Abd-EISattar GADALLAH, Serguei KOSTCHEEV et Régis DETURCHE, je vous dis un grand merci car vous avez apporté votre pierre à un moment ou un autre dans l'exécution de ce beau travail.

J'aimerais exprimer toute ma reconnaissance aux autres membres de la team UV Photonics : Anisha GOKARNA, Hind KADIRI, Agnieszka GWIAZDA, Anna RUMYANTSEVA pour l'esprit d'équipe et les moments de convivialité. Merci pour tout.

Merci au personnel de l'école doctorale, le directeur Régis LENGELLE, les gestionnaires Pascale DENIS et Isabelle LECLERCQ, et la secrétaire Thérèse KAZARIAN pour la disponibilité et la patience.

Enfin, j'aimerais dire merci à la plateforme NANOMAT pour les équipements de pointe mis à la disposition de l'apprenant que je suis et merci à son personnel toujours dévoué.

Table des matières

Table des matières.....	i
Introduction générale	1
Chapitre I.....	5
Photonique UV	5
I - 1. Matériau : ZnO	6
I - 1.1. Structures cristallographiques du ZnO.....	6
I - 1.2. Structure de bande électronique du ZnO	9
I - 1.3. Propriétés optiques du ZnO	12
I - 1.4. Propriétés électriques du ZnO.....	16
I - 1.5. Propriétés mécaniques du ZnO	17
I - 1.6. Les morphologies du ZnO.....	17
I - 1.7. Positionnement du ZnO et implication pour l'éclairage	18
I - 2. Dispositifs à base de ZnO.....	26
I - 2.1. L'asymétrie du dopage du ZnO.....	26
I - 2.2. Croissance physique du ZnO	27
I - 2.3. Croissance chimique du ZnO	30
I - 2.4. Traitement post croissance : recuit du ZnO	31
I - 3. Optimisation de l'extraction de la lumière	33
I - 3.1. Extraction de la lumière dans les couches minces	34
I - 3.2. Contrôle de l'émission spontanée	35
I - 4. Projet Matisse : éclairage optimisé.....	37

I - 4.1.	Extraction de la lumière UV dans le ZnO	37
I - 4.2.	Usage des QDots comme des phosphores.....	38
I - 5.	Conclusion.....	39
Bibliographie		40
Chapitre II		45
Structures photoniques et calculs		45
II - 1.	Contrôle de l'émission spontanée.....	46
II - 1.1.	Emission spontanée.....	46
II - 1.2.	Modification de la densité d'états locale	48
II - 2.	Les cristaux photoniques	53
II - 2.1.	Les cristaux photoniques bidimensionnels	53
II - 2.2.	Outils de calcul et extraction de la lumière par bande d'ingénierie.....	59
II - 2.3.	Résultats : amélioration de l'extraction de la lumière.....	61
II - 3.	Structures multicouches	66
II - 3.1.	Matrice de transfert.....	66
II - 3.2.	Résultats sur quelques structures	69
II - 4.	Conclusions	73
Bibliographie		74
Chapitre III		77
Nanostructuration du ZnO : approche top-down.....		77
III - 1.	Gravure par faisceau d'ions focalisé.....	79
III - 1.1.	Faisceau d'ions focalisé et applications	79
III - 1.2.	Résultats obtenus par nanostructuration FIB	81
III - 2.	Fabrication des structures par lithographie électronique et gravure physique	87
III - 2.1.	Les étapes de la fabrication.....	87
III - 2.2.	La lithographie électronique	89
III - 2.3.	Le lift-off	96
III - 2.4.	La gravure sèche	99
III - 2.5.	Réalisation des PhCs avec défaut de trous par EBL	104
III - 3.	Holographie.....	107
III - 3.1.	Principe et étapes de structuration LI.....	107
III - 3.2.	Résultats obtenus	109
III - 3.3.	Optimisation de l'épaisseur de la résine.....	112
III - 4.	Conclusions	115

Bibliographie	116
Chapitre IV.....	117
Extraction et transfert d'énergie en régime linéaire	117
IV - 1. Techniques de mesure de photoluminescence et des efficacités quantiques	118
IV - 1.1. Photoluminescence et transitions optiques dans le ZnO.....	119
IV - 1.2. Principe de mesure des efficacités quantiques.....	123
IV - 2. Extraction de lumière par ingénierie de bande interdite	127
IV - 2.1. Cristaux photoniques obtenus par FIB.....	128
IV - 2.2. Cristaux photoniques obtenus par EBL	133
IV - 2.3. Plots de ZnO sur couche résiduelle.....	136
IV - 2.4. Résumé.....	140
IV - 3. Production de la lumière blanche à base des boites quantiques.....	142
IV - 3.1. Simulation et détermination du mélange des QDots	142
IV - 3.2. Lumière blanche : simulation avec un mélange d'émetteurs	147
IV - 4. Amplification de la photoluminescence des QDots par transfert d'énergie	151
IV - 4.1. Conditions expérimentales.....	151
IV - 4.2. Mesure de l'amplification de la photoluminescence des QDots.....	152
IV - 4.3. Estimation du coefficient de transfert	156
IV - 5. Conclusions	158
Bibliographie	159
Chapitre V.....	161
Emission et extraction en régime non linéaire.....	161
V - 1. Techniques de mesure du gain et des pertes optiques.....	162
V - 1.1. Mesure du gain optique avec la méthode VSL.....	162
V - 1.2. Mesure des pertes optiques avec la méthode SES.....	163
V - 2. Mesure du gain et des pertes optiques de la couche de ZnO.....	165
V - 2.1. Echantillon et conditions expérimentales.....	165
V - 2.2. Emissions stimulées.....	167
V - 2.3. Mesure du gain optique.....	171
V - 2.4. Mesure des pertes optiques	173
V - 3. Amélioration de l'extraction de la lumière laser dans le ZnO.....	175
V - 3.1. Echantillon et extraction de la lumière laser	175
V - 3.2. Microdisques et extraction de l'émission laser	178
V - 3.3. Extraction de l'émission laser par la tranche	183

V - 4. Conclusions	185
Bibliographie	186
Chapitre VI	189
Vers les dispositifs optoélectroniques à base du ZnO	189
VI - 1. Principe de fonctionnement des composants	190
VI - 1.1. Laser MIS : structure et fonctionnement	190
VI - 1.2. Photodétecteur MSM	192
VI - 2. Fabrication des dispositifs.....	197
VI - 2.1. Procédé de fabrication du laser MIS.....	197
VI - 2.2. Procédé de fabrication du photodétecteur MSM	198
VI - 3. Caractérisation des dispositifs	201
VI - 3.1. Les techniques de mesures électriques utilisées.....	201
VI - 3.2. Résultats obtenus	205
VI - 4. Conclusions	209
Bibliographie	210
Conclusions générales.....	211
Perspectives	215
Annexe	217
A : Matériaux ZnO obtenus dans le cadre du projet MATISSE	218
B : Procédé nanofab : Structuration du ZnO par e-beam et RIE/ICP	219
C : Règles de design du masque de photolithographie sur AutoCad.....	221
Liste des communications.....	222

Introduction générale

Ce rapport de thèse présente les premiers résultats d'une étude qui a pour objectif le contrôle et l'optimisation de l'extraction de la lumière dans les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO). Le ZnO est un matériau semiconducteur II-IV à grande bande interdite de valeur 3.37eV. L'émission de bord de bande associée est centrée autour de 375nm ; elle est qualifiée d'excitonique¹. C'est l'une des émissions intrinsèques du ZnO. A forte excitation optique, le matériau peut être utilisé comme un milieu à gain capable d'émettre un rayonnement avec un léger décalage spectral vers le rouge. Eco-compatible et émettant des photons à température ambiante à cause de son énergie de liaison excitonique de l'ordre de 60meV, le ZnO peut répondre à la demande croissante des sources compactes UV et visibles en plus d'une meilleure exigence écologique. L'optimisation de l'extraction de la lumière UV est envisagée dans ce travail sur des couches minces (monomodes) épitaxiées de ZnO à faible désaccord de maille avec le substrat.

Les gaz métalliques ont été les premières sources UV fabriquées par l'homme. Ses atomes ont la faculté de pouvoir s'ioniser lorsqu'ils sont soumis à une différence de potentiel créée entre deux électrodes opposées. Lors du passage des électrons libérés dans le gaz et attirés par la cathode, il se produit de nombreuses collisions entre les électrons du flux circulant et les atomes du gaz. S'ensuit une excitation des atomes et passage de ses électrons vers des états énergétiques élevés. La relaxation des orbites excitées conduit à l'émission des photons dans le visible et/ou l'UV selon le spectre d'émission de l'atome du gaz. Destinées principalement à l'éclairage, les sources de photons à gaz métalliques ont une capacité d'extraction très élevée (de l'ordre de 96% dans le visible). Les pertes liées à l'extraction sont principalement dues à la transmission du verre de l'ampoule qui

¹ Emission excitonique spontanée

absorbe fortement l'UV. En ingénierie de l'éclairage, la nécessité d'obtenir des couleurs blanches spécifiques a conduit les professionnels du métier à recourir à des couches phosphoriques déposées sur les parois internes des ampoules. Ces revêtements absorbent l'UV pour ensuite émettre dans le visible par transfert d'énergie radiative. Cette technique non seulement enrichit le spectre visible des lampes mais aussi améliore considérablement le rendement énergétique de celles-ci. Malgré la grande avancée de la technologie des lampes basées sur le principe décrit ci-dessus, les lampes à décharge électrique, comme on les nomme, sont énergivores. Idem pour les autres types de lampes qui sont, elles aussi, énergivores avec des rendements énergétiques relativement meilleurs. La volonté d'augmenter le rendement des lampes a conduit à la recherche de nouvelles sources de lumière dont les diodes électroluminescentes (LED).

L'apparition des LED et leur utilisation en éclairage sont en train de révolutionner la manière dont nous utilisons la lumière. En plus de réduire considérablement la consommation électrique, elles permettent l'obtention des sources d'éclairage contrôlables, accordables, intelligentes, et communicatives. Les chiffres comparatifs suivants sont éloquentes. Les lampes LED permettent des économies de 60 à 90% par rapport aux lampes à incandescence conventionnelles, au sodium ou au mercure, et de 10 à 20% par rapport aux lampes à économie d'énergie (à basse consommation) [1]. Cette bonne performance des LED par rapport aux lampes classiques est avant tout due à la rupture technologique et l'usage des matériaux semiconducteurs en l'occurrence le Nitrure de Gallium (GaN). Reste cependant un effort considérable à réaliser sur l'extraction de la lumière confinée dans la couche active semiconductrice par réflexion totale interne (TIR²). Typiquement, moins de 10% des photons sont en fait extraits naturellement des couches semiconductrices. Cette problématique d'extraction s'impose également pour les dispositifs lasers qui, comme les LED, sont réalisés sur des substrats ; d'où, par ricochet, tout l'intérêt accordé aux LED et aux lasers à base de nanofils semiconducteurs. Le potentiel d'application des sources compactes UV efficaces est considérable. Au-delà de l'éclairage on y trouve : la lithographie, le stockage de données, la décontamination, la photodissociation des molécules...

Si le GaN demeure de loin le matériau semiconducteur le mieux indiqué pour la fabrication des sources compactes de lumière UV-visible grâce aux avancées considérables réalisées ces dernières années dans la maîtrise de sa croissance, il existe des raisons évidentes et objectives qui motivent les chercheurs à s'intéresser à d'autres matériaux ainsi qu'aux technologies appropriées associées. En effet, le Gallium (Ga), métal rare et sous-produit de la bauxite et du zinc, est un élément dont la production primaire est complexe, globalement inefficace et dont les impacts sur l'environnement sont non négligeables. Théoriquement, l'irradiation au Ga comporte

² TIR : Total Internal Reflexion

un risque d'induction de cancer. Aussi, le Ga se trouve le plus souvent allié à d'autres composants et y est dispersé. Ceci explique le fait qu'actuellement, la production secondaire (post-consommation) du Ga soit inexistante industriellement [2]. Heureusement, la production secondaire à partir de déchets de production est quant à elle très répandue, et efficace pour certains composés du Ga tel que l'arséniure de gallium (GaAs). Elle contribue d'ailleurs pour une partie importante au Ga consommé aujourd'hui.

Une autre raison non moins importante est tout le bénéfice que l'on peut tirer de nos connaissances en photonique. En effet, en contrôlant la densité d'état photonique dans un matériau, on peut modifier les propriétés d'émission de celui-ci. Dans la pratique, cela suppose l'usage de structures photoniques comme les microcavités et les cristaux photoniques (PhC) qui se concrétisent par la création des défauts d'air débouchant dans le matériau ou dans le dispositif. Ce qui n'est pas tout à fait évident à obtenir dans une couche de GaN de bonne qualité si le composant photonique est le PhC. L'explication vient de l'épaisseur très grande des couches épitaxiées de GaN (quelques microns). En effet, les dislocations dues aux désaccords de mailles cristallines et la propagation des dislocations dans le matériau exigent une épaisseur élevée afin d'avoir des couches supérieures avec moins de défauts. Or, la longueur d'onde d'émission du GaN étant centré sur 350nm, il est très difficile d'obtenir avec les procédés top-down des structures photoniques résonnantes. Cela nécessiterait des facteurs de forme assez élevés. Le présent travail est le fruit du projet régional MATISSE également soutenu par le fond européen de développement régional (FEDER). MATISSE a pour objectif de valoriser le ZnO - matériau abondant et écologique - par le développement technologique. Ce développement est structuré autour de deux problématiques scientifiques :

- l'extraction de la lumière dans les couches minces de ZnO de grande qualité structurale ;
- puis le transfert d'énergies du ZnO vers les boites quantiques (QDots) afin de convertir la lumière UV en visible.

Afin de rendre compte des travaux réalisés, le présent rapport a été structuré en 6 chapitres.

Le premier chapitre est une introduction et un état de l'art sur la photonique UV. Nous aborderons dans ce chapitre le matériau ZnO : propriétés cristallographiques, électroniques et optiques, l'état de l'art du dopage p et son impact sur les composants optoélectroniques à base de ZnO. Nous traiterons de la problématique d'extraction de la lumière à l'état actuel dans le ZnO et décrirons les approches retenues par le projet MATISSE ainsi que le transfert d'énergie.

Le chapitre 2 est consacré à l'étude de l'extraction de la lumière dans le ZnO. Pour se faire nous introduirons l'approche proposée basée sur les PhCs. Nous décrirons le principe de fonctionnement basé sur ce composant photonique tout en l'appuyant avec des modélisations.

Le chapitre 3 est un compte rendu de la fabrication des structures photoniques sur couches minces de ZnO. Trois approches top-down ont été utilisées :

- la gravure par ions focalisés (focusing ion beam : FIB) ;
- la combinaison des procédés lithographie électronique (EBL), le lift-off et la gravure réactives par ions couplée à la densification du plasma par induction (RIE/ICP) ;
- et la lithographie interférentielle (IL) ou l'holographie.

Nous insisterons dans ce chapitre sur la dureté mécanique du ZnO et son impact sur la structuration.

Le chapitre 4 est dédié aux propriétés optiques des couches minces et des structures photoniques de ZnO puis des QDots en émission spontanée. Nous reporterons les résultats d'extraction de lumière, l'ingénierie de la lumière blanche par usage des QDots puis le transfert d'énergie ZnO-QDots.

Le chapitre 5 est dédié aux résultats optiques dans les couches minces et les microdisques (MDs) mais en régime stimulé : mesure du gain et des pertes optiques puis l'amélioration de l'extraction de lumière.

Enfin, le chapitre 6 est consacré aux premiers composants optoélectroniques réalisés. La dimension valorisation du projet nous a contraint à nous intéresser au pompage électrique des dispositifs obtenus en privilégiant les structures lasers MIS (metal-insulator-semiconductor) et les photodiodes MSM (metal-semiconductor-metal). Il a délibérément été décidé dans le projet MATISSE de ne pas aborder le dopage p mais de se concentrer sur le renforcement d'émission de lumière.

[1] <http://www.solaled.fr/led.html>

[2] B. Fameree ; Le Gallium, un métal rare, inépuisable grâce à sa production secondaire – Impacts et enjeux environnementaux et économiques de sa production jusqu'à sa récupération, Université Libre de Bruxelles, Master en Sciences et Gestion de l'Environnement (2012)

Chapitre I

Photonique UV

Les sources compactes de photons constituent l'essentiel des thématiques abordées par la photonique UV. Le GaN est de loin le matériau semiconducteur le plus utilisé dans la fabrication des LEDs et des lasers UV à cause des avancées réalisées dans la maîtrise de sa technologie. Toutefois, la fraction de la production des plaquettes de GaN destinée à la réalisation des applications UV est faible. Si la raison principale est la forte demande des LEDs blanches, il n'en demeure pas moins que le GaN est à ce jour inefficace pour répondre aux applications ultimes de la photonique UV. En effet, la croissance des couches minces monomodes et efficaces de GaN (de l'ordre de la longueur d'onde d'émission) est difficile à obtenir par les techniques de croissance les plus avancées. Or ce type de couche fine est nécessaire pour à la fois optimiser la quantité de matériau actif mais surtout permettre un contrôle complet de l'émission par structuration de l'indice de réfraction i.e. photonique. C'est l'une des raisons qui expliquent l'intérêt accordé à l'étude du ZnO dans le cadre du projet MATISSE. Par ailleurs le ZnO est un matériau multifonctionnel qui fait l'objet de nombreuses études. Le nombre de publications sur le matériau ZnO n'a cessé d'augmenter.

Ce chapitre se propose de présenter brièvement le matériau ZnO : propriétés, avantages et technologies de croissance. Nous aborderons la problématique de l'extraction de la lumière dans les couches minces semiconductrices et nous finirons par l'éclairage optimisé tel que proposé dans le projet MATISSE.

I - 1. Matériau : ZnO

I - 1.1. Structures cristallographiques du ZnO

L'oxyde de zinc, un semiconducteur à large bande interdite et direct, est un matériau binaire II-VI fortement absorbant dans l'UV et transparent dans le visible et le proche infrarouge. Il cristallise dans trois types de réseaux : rocksalt, zinc blende et wurtzite.

La structure wurtzite (fig. 1.1), du groupe C_{6v}^4 de la notation de Schönflies et $P6_3mc$ de la notation d'Hermann Maugun [1], a une symétrie cristalline hexagonale et est la plus stable thermodynamiquement dans les conditions ambiantes [2] [3]. Elle possède de par sa structure cristallographique deux paramètres de maille $a = 3,25\text{Å}$ et $c = 5,2\text{Å}$ et une direction de croissance préférentiel selon l'axe c [0001]. Sa maille élémentaire contient six atomes de zinc ainsi que 6 atomes d'oxygène. Moins stables, les structures rocksalt (NaCl) de ZnO ne sont obtenues qu'à haute pression alors que les structures zinc blende ne peuvent être stabilisées que par croissance sur les substrats à réseau cubique [4].

En phase wurtzite, le ZnO est composé de deux sous-réseaux hexagonaux compacts interpénétrés (fig. 1.1) dont les biplans atomiques alternés s'empilent suivant la séquence ABAB et ceci selon la direction [0001]. Dans une structure idéale, chaque sous-réseau est constituée d'un type d'atome (Zn ou O) déplacé par rapport à l'autre le long de l'axe c par la grandeur $u = \frac{1}{3}\left(\frac{a}{c}\right)^2 + \frac{1}{3}$ soit $3/8 = 0.375$ en coordonnées fractionnaires.

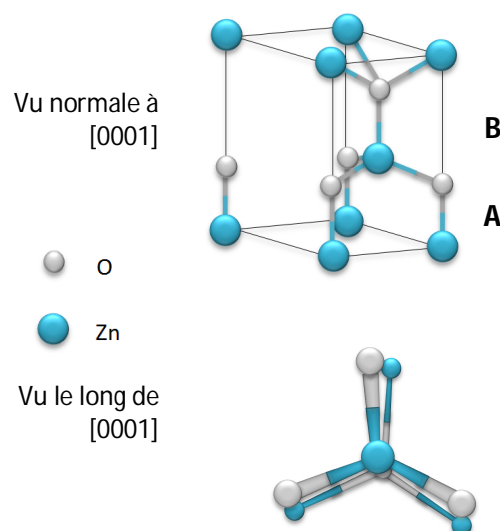


Figure 1.1 : La figure du haut donne une vue trois dimension du cristal wurtzite du ZnO. La figure du bas indique les projections orthogonales des atomes dans le plan (0001).

Hormis les atomes d'interface pourvus de liaisons pendantes et qui réagissent avec l'environnement, chaque atome de zinc (respectivement d'oxygène) est entouré de quatre atomes d'oxygène (respectivement de zinc) situés aux sommets d'un tétraèdre non symétrique (fig 1.2). La distance atomique entre les proches voisins dans la direction c est plus petite que celle des trois autres voisins. Le rapport $\frac{c}{a} = 1,602$ est légèrement inférieur à la valeur attendue $\sqrt{8/3} = 1,633$ dans une structure wurtzite idéale avec pour conséquence la piézoélectricité du ZnO.

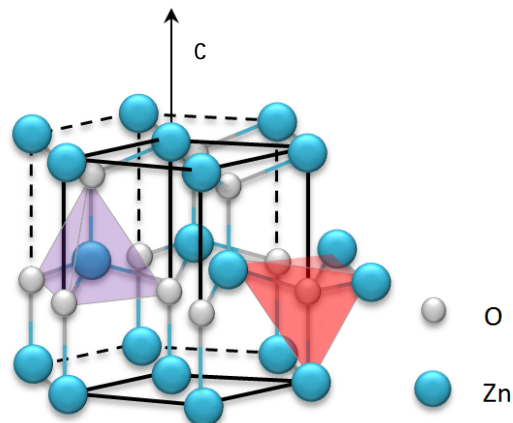


Figure 1.2 : Cristal wurtzite montrant la structure cristalline hexagonale, les tétraèdres et les sommets puis l'atome contenu dans le tétraèdre.

Les termes de groupe des différents plans cristallographiques couramment utilisés pour les semiconducteurs à symétrie hexagonales en deux et trois dimensions sont représentés aux figures 1.3 et 1.4.

Dans la structure wurtzite, les directions $[0001]$ et $[000\bar{1}]$ ne sont pas équivalentes. Il manque un plan d'inversion perpendiculaire à l'axe c . Les surfaces sont soit constituées d'atomes du Zn (ou les autres éléments du groupe II : Cd ou Mg) et les plans nommés (0001) ou $(0001)A$ sont qualifiés de polarité Zn, soit constituées d'atomes d'O et les plans nommés $(000\bar{1})$ ou $(000\bar{1})B$ sont qualifiés de polarité O. La distinction entre ces deux directions est essentielle due à la polarisation en charge positive ou négative.

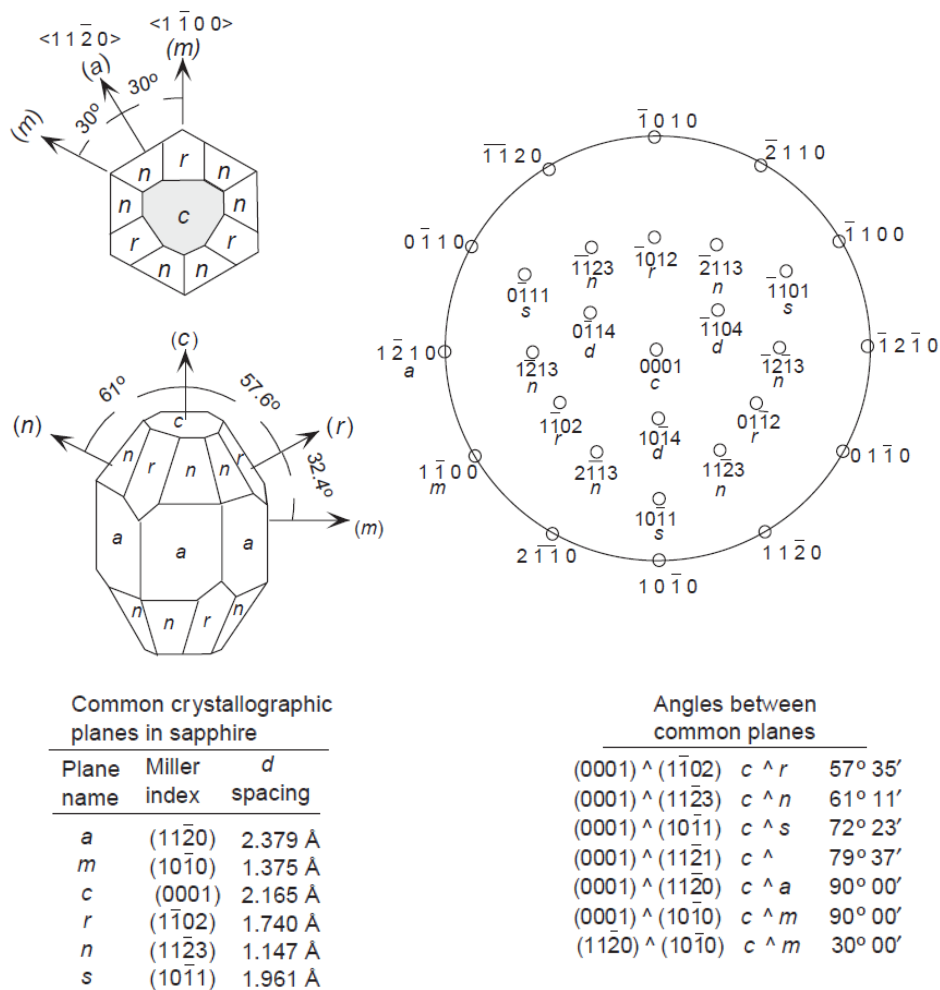


Figure 1.3 : Labélisation des plans cristallographiques dans la symétrie hexagonale [4]

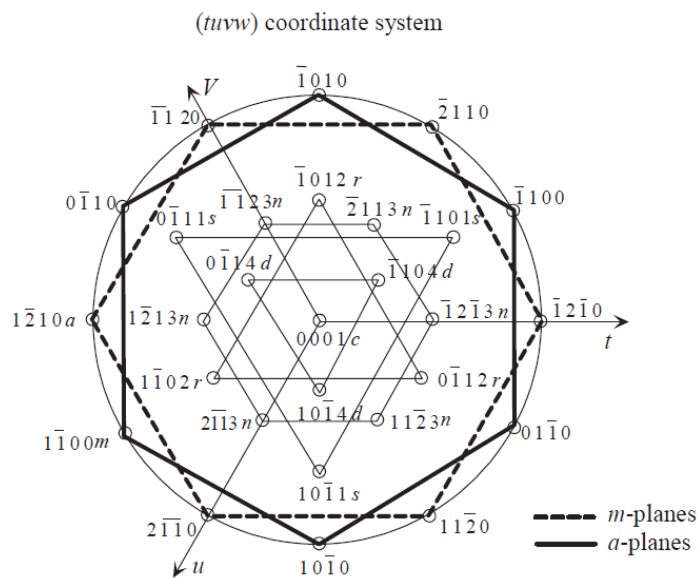


Figure 1.4 : Vue agrandie de labélisation des plans en symétrie hexagonale dans le système de coordonnées (tuvw) [4].

Trois plans et trois orientations sont d'une importance particulière. Il s'agit de (0001), (11 $\bar{2}$ 0) et (1 $\bar{1}$ 00) pour les plans et [0001], [11 $\bar{2}$ 0] et [1 $\bar{1}$ 00] pour les directions (fig. 1.5). Le plan (0001) encore appelé plan basal est le plus utilisé pour faire croître le ZnO.

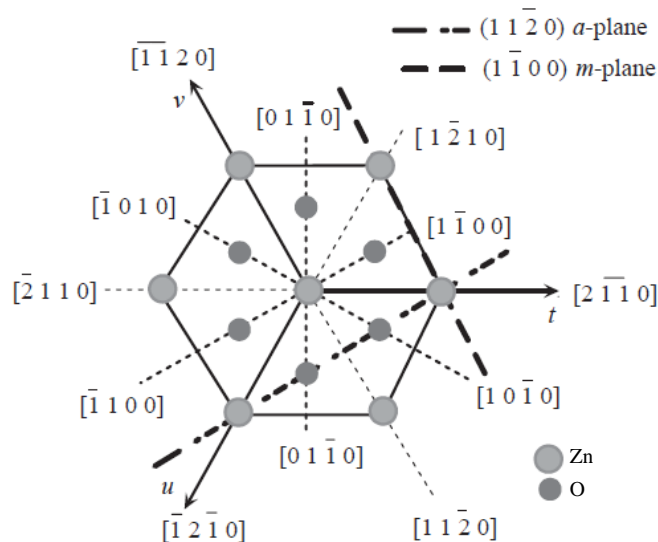


Figure 1.5 : Projection dans le plan basal montrant les orientations les plus utilisées dans la phase wurtzite [4].

I - 1.2. Structure de bande électronique du ZnO

Les propriétés électroniques du ZnO ont fait l'objet de plusieurs études dont celle de sa structure de bande. Les études théoriques réalisées au cours de ces dernières années ont révélé que le ZnO, dans l'espace réciproque au centre de la zone de Brillouin (point Γ où $k = 0$), il existe un minimum absolu d'énergie de la bande de conduction et un maximum absolu d'énergie de la bande de valence. Ainsi, tout électron promu dans la bande de conduction a la possibilité de se désexciter radiativement en émettant un photon dans l'UV à cause de son gap qui vaut 3,37 eV. Il est donc classé parmi les semiconducteurs à large bande interdite directe [5] comme illustré à la figure 1.6. où les symboles de forme ronde et carré représentent respectivement les matériaux semiconducteurs à bande interdite directe et indirecte. La couleur d'un symbole indique la couleur d'émission intrinsèque du semiconducteur en question ; la noire est attribuée aux matériaux qui n'émettent pas dans la gamme visible. La figure 1.7 montre le diagramme de bande calculé en utilisant la théorie DFT (Density Fonctional Theory) [6][7]. Les résultats sont discriminés selon les orbitales considérées : Pxy pour le noir et Pz pour le rouge [8].

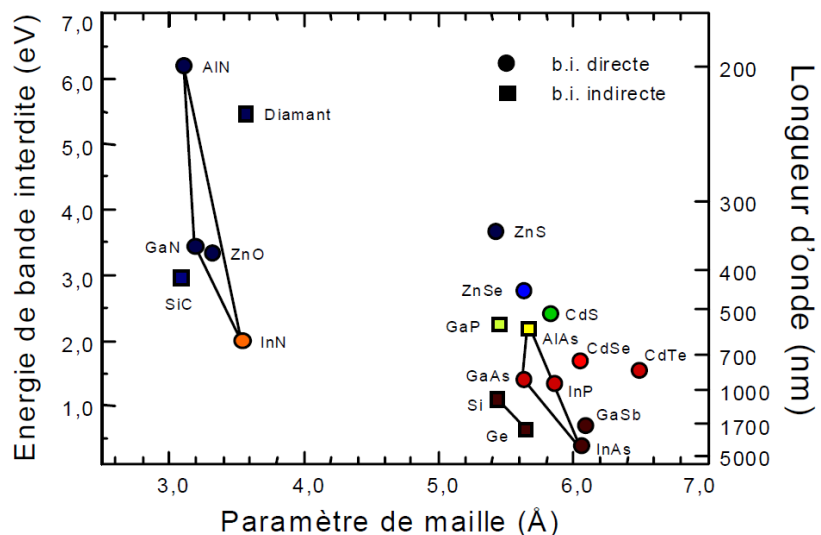


Figure 1.6 : Principaux semi-conducteurs : énergie de gap et longueur d'onde associée en fonction de leur paramètre de maille. Les semiconducteurs à bande interdite directe sont représentés par les points de forme ronde et les semiconducteurs à bande interdite indirecte sont représentés par les points de forme carrée. La couleur des points indique la couleur d'émission des semiconducteurs.

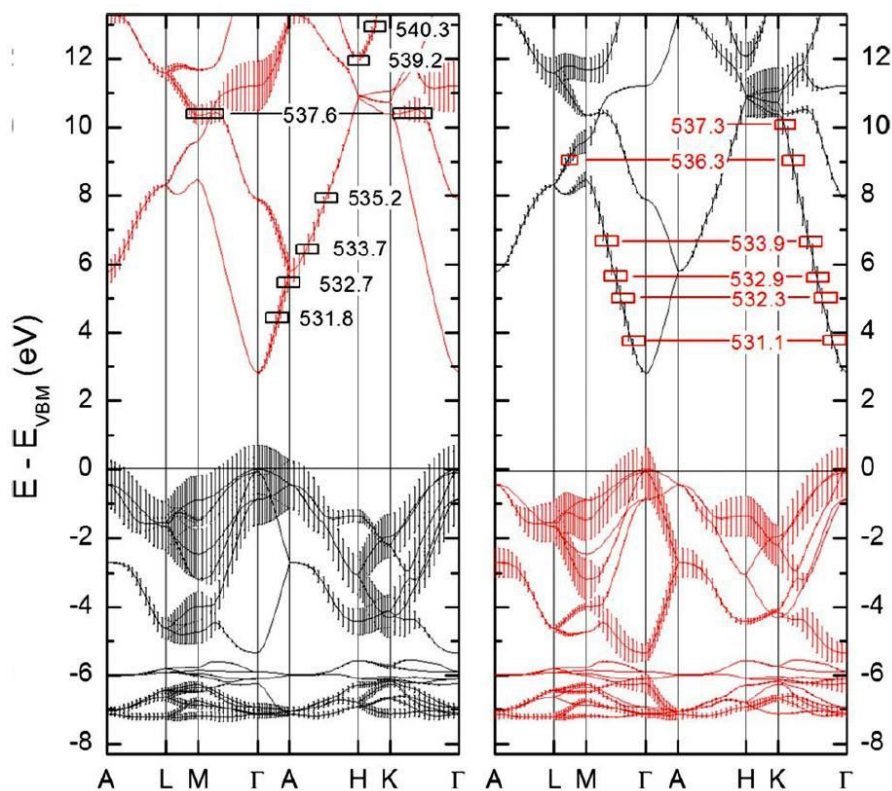


Figure 1.7 : Diagramme de bande électronique du ZnO calculée par "hybridDFT". Les résultats sont discriminés selon les orbitales considérées soit Pxy en noir et Pz en rouge [8].

A cause du champ cristallin et des interactions spin-orbite, il y a une levée de dégénérescence de la bande de valence au point Γ . Ainsi, tout processus d'absorption et d'émission intrinsèque est influencé par une transition électronique liée à un de ces trois états [9]. Ces bandes sont nommées A, B et C avec des états énergétiques décroissants. Les bandes de la figure 1.8 avec les valeurs qui y affèrent sont obtenues en utilisant la méthode LDA (Local Density Approximation) combinée à l'approximation ASA (Atomic Sphere Approximation) et la linéarisation d'orbitale LMTO (Linearized Muffin-Tin Orbital) ; le gap direct obtenu avec cette méthode est $E_g = 3.437$ eV, $E_{AB} = 10$ meV et $E_{BC} = 34$ meV [10].

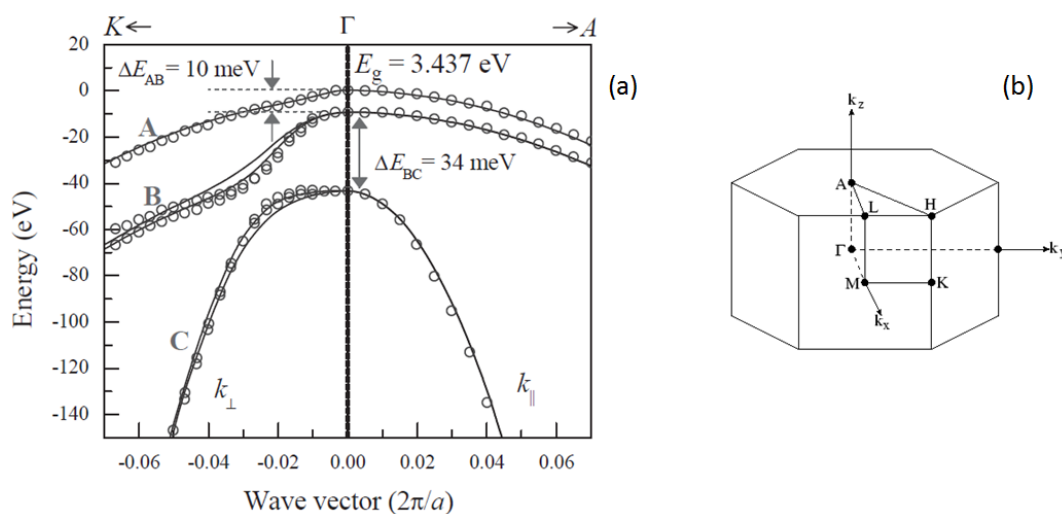


Figure 1.8 : (a) Zoom de la structure de la bande de valence du ZnO aux environs du centre de Brillouin [11], (b) première zone de Brillouin d'un cristal wurtzite.

La variation des paramètres de maille des cristaux semiconducteurs avec la température (ou la pression) engendre une variation de son énergie de gap. Il en est de même pour le ZnO [12]. Ainsi, son gap diminue quand sa température augmente en suivant la loi de Varshni (1.1).

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1.1)$$

Où α et β sont des paramètres ajustables et sont liés à la qualité du matériau [13][14]. L'augmentation des paramètres de maille avec la température à elle seule ne suffit pas pour expliquer la diminution du gap. En effet, la densité des photons et leur interaction avec les électrons contribuent également à la réduction du gap quand la température augmente.

I - 1.3. Propriétés optiques du ZnO

L'oxyde de zinc possède des propriétés optiques très intéressantes qui font de lui un matériau très prometteur pour des applications optoélectroniques. Nous décrivons ici quelques-unes de ces propriétés.

I - 1.3.1. Constante diélectrique

La constante diélectrique ϵ du ZnO a été étudiée par Yoshikawa et Adashi [15]. Elle dépend de la polarisation du champ excitateur (fig. 1.9) car le ZnO est un milieu uniaxe. Il en est de même pour l'indice de réfraction : l'un noté n_o ou n_{\parallel} (polarisation E parallèle à l'axe c du cristal) et l'autre noté n_e ou n_{\perp} (polarisation E perpendiculaire à l'axe c du cristal). L'étude ellipsométrique des couches minces de ZnO a permis de reporter des indices de réfraction dont la partie réelle est comprise entre 2 dans le visible et 2,5 dans l'ultraviolet [15] [16]. L'indice de réfraction du saphir est généralement autour de 1,8. Ainsi, une couche de ZnO crut sur du saphir est un guide d'onde diélectrique plan capable de supporter des modes guidés. La configuration en guide d'onde d'un film mince de ZnO est une caractéristique clé pour l'émission stimulée, car il assure la rétroaction optique nécessaire pour laser.

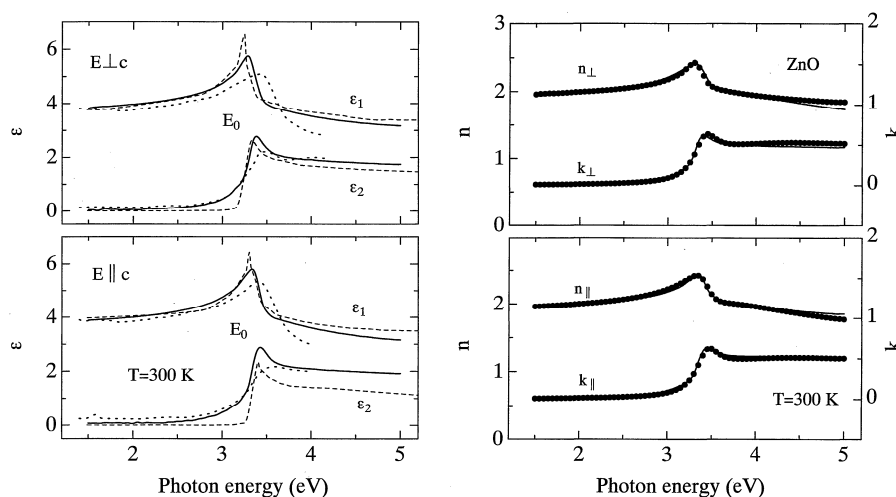


Figure 1.9: Constante diélectrique (gauche) et l'indice de réfraction (droite) en fonction de l'énergie et de la polarisation du champ électrique [16].

I - 1.3.2. Excitons

Les émissions excitoniques encore appelées émissions de bord de bande sont des conséquences majeures de la relaxation atomique du matériau ; elles suscitent beaucoup d'intérêts. Sous excitation optique ou électrique, les électrons et les trous générés sont fort probablement liés par des interactions coulombiennes et forment des quasi-particules appelées excitons. La paire électrostatique électron-trou ainsi formée possède une énergie de liaison E_x . Il existe des excitons qui se déplacent dans le matériau (excitons libres : FX) et des excitons liés soit à un donneur neutre (D^0X) soit à un accepteur neutre (A^0X) [17]. Les excitons libres dépendent de la bande de valence de provenance du trou. Ils sont donc labélisés en FX_A , FX_B et FX_C . Le FX_A est le plus probable.

Il existe des excitons de Frenkel et des excitons de Mott-Wannier. Le modèle de Frenkel décrit les excitons de très petite taille (distance électron-trou) et fortement liés. On les retrouve dans les matériaux à faible constante diélectrique. Les excitons dans les semiconducteurs sont de préférence décrits par le modèle de Mott-Wannier à cause de la distance paire électron-trou importante (quelque dizaine Å) par rapport aux paramètres de maille du réseau cristallin. L'exciton est faiblement lié dans ce modèle et peut être décrit par le modèle de Rydberg car analogue à un atome d'hydrogène. Les expressions de l'énergie de liaison E_{ex}^n et du rayon de Bohr a_0 des excitons sont données respectivement par (1.2) et (1.3)

$$E_{ex}^n = -\frac{13.6}{\epsilon^2} \frac{\mu}{m_e} \frac{1}{n^2} \quad (1.2)$$

$$a_0 = -0.529 \epsilon \frac{m_e}{\mu} \quad (1.3)$$

et

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (1.4)$$

ϵ : constante diélectrique du semiconducteur ; μ : masse effective des porteurs de charge ; m_e : masse de l'électron ; m_e^* : masse effective de l'électron ; m_h^* : masse effective du trou ; n : nombre quantique de l'état excité.

D. G. Thomas en 1960 [18] a expérimentalement déterminé l'énergie de liaison excitonique et reporté qu'elle est de l'ordre de 60meV à 300K en accord avec le modèle de Rydberg. Le rayon de l'exciton du ZnO quant à lui est de l'ordre de 18Å. Nous voyons tout l'intérêt du ZnO par rapport au GaN qui à la température ambiante à une énergie de liaison excitonique de l'ordre de 25meV ce qui inhibe toute émission laser excitonique à cette température dans le GaN contrairement au ZnO. Il en est de même pour les autres semiconducteurs à grand gap utilisés dans l'industrie.

I - 1.3.3. Propriétés d'émission des défauts

La plage spectrale d'émission dans le visible est associée aux défauts dans le ZnO. Ces défauts sont incorporés dans le cristal lors de la croissance du ZnO ou au cours des traitements post-croissances comme le recuit ou l'implantation ionique. On parle des défauts structuraux d'origines intrinsèques ou extrinsèques. Ils influencent considérablement les propriétés optiques et électriques du matériau. D'où les nombreuses investigations scientifiques menées par plusieurs équipes afin de mieux les comprendre et de pouvoir en définitive les contrôler. Les niveaux énergétiques des défauts dans le ZnO peuvent être proches des bandes électroniques de conduction et de valence ; ils sont qualifiés de défauts peu profonds ou dans le cas échéant localisés dans le gap et éloignés des bords de bande : ce sont les défauts profonds (fig. 1.10). L'émission de ces défauts couvre une bande importante de longueur d'onde allant de 450nm à 750nm soit presque tout le spectre visible.

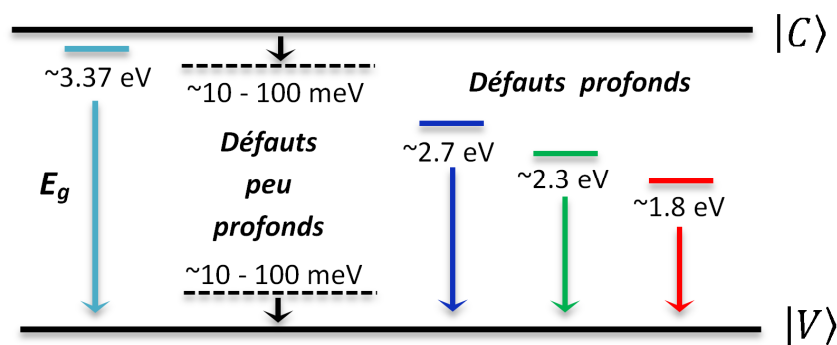


Figure 1.10 : Relaxation électronique dans le ZnO : défauts profonds et défauts peu profonds.

L'origine de ces défauts suscite beaucoup de débats. Et de nombreuses interprétations sont données [19-28]. En générale, il existe trois types de défauts : les défauts ponctuels, les défauts lignes et les défauts complexes. Les défauts ponctuels sont à la fois intrinsèques et extrinsèques et contribuent conséquemment aux propriétés de luminescence du ZnO [29]. Les émissions des niveaux profonds dans la bande interdite précédemment associées aux différents défauts intrinsèques sont : les lacunes d'oxygène (V_o) [30-34], les interstitiels d'oxygène (O_i) [22-26], les lacunes de zinc (V_{zn}) [28,34-36], les interstitiels de zinc [37][38], les anti-sites d'oxygènes (O_{zn}), les anti-sites de zinc (Zn_o) [39]. Les défauts extrinsèques tels que les substitutions Cu et Li [40] participent aussi à l'émission des niveaux profonds.

La figure 1.11 montre les énergies de formation des défauts, calculées en fonction du niveau de Fermi pour les défauts natifs ponctuels dans le ZnO [41][42]. Ces résultats ont été obtenus en utilisant un schéma d'extrapolation basée sur des calculs LDA et LDA+U (+U : prise en compte du

potentiel lié à la dépendance orbitale) [42][43][44]. On constate qu'on peut générer un même défaut dans le matériau à différents équilibres thermodynamiques avec une énergie de formation associée. Ceci donne, pour le même défaut, plusieurs états énergétiques impliquant également des processus de compensation entre les donneurs et les accepteurs. Nous y reviendrons au paragraphe 2.1 afin d'expliquer l'asymétrie du dopage dans le ZnO. Notons en plus, que l'état du défaut dépend de la polarisation cristallographique. On comprend alors mieux la difficulté à attribuer à chaque émission profonde, le défaut associé.

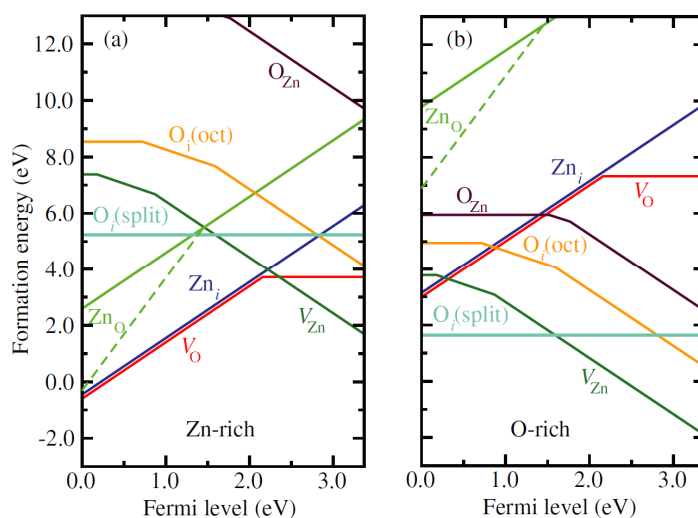


Figure 1.11 : Énergies de formation des défauts natifs ponctuels dans ZnO en fonction de la position du niveau de Fermi pour des conditions de (a) Zn-riches et (b) O-riches. [42]

Pour autant, les lacunes d'oxygène sont souvent responsables de l'émission verte dans le ZnO [41]. L'émission rouge est associée à la double ionisation de l'oxygène vacant. L'émission bleue provient des défauts vacants de Zn [41][42]. Cette émission bleue est également associée à la recombinaison entre les niveaux d'énergies des défauts interstitiels de Zn (Zn_i) et les niveaux d'énergies des défauts vacants du Zn (V_{Zn}) [41].

L'émission jaune du ZnO est en général attribuée aux défauts interstitiels d'oxygène [40]. Cette émission jaune a été observée dans les nanofils de ZnO, après croissance chimique dans une solution aqueuse à basse température. Dans le cas des nanofils de ZnO, elle est aussi attribuée à la présence de l'hydroxyde de zinc [$Zn(OH)_2$] souvent en surface des nanofils [25].

Enfin, on peut incorporer les défauts dans le ZnO par irradiation ou traitement ionique. Ces défauts de nature extrinsèques jouent un rôle conséquent dans la luminescence du ZnO. Par exemple, l'émission UV est aussi associée à des transitions liées aux défauts comme le Li ou Na dans le ZnO [40]. Avec tous ces défauts, le ZnO a un excellent potentiel de luminescence couvrant toute la

gamme visible. Ce qui fait de lui un matériau prometteur pour l'éclairage. Toutefois, l'approche « classique » pour obtenir la lumière blanche consiste plutôt à pomper par l'émission UV des fluorophores externes et non pas à utiliser les défauts.

I - 1.4. Propriétés électriques du ZnO

Le ZnO suscite beaucoup d'intérêt à cause de son potentiel applicatif. Ses applications couvrent un large éventail de champs. Sans la connaissance et la maîtrise des propriétés électroniques, il est moins évident d'aborder sereinement le pompage électrique des dispositifs optoélectroniques (voir électroniques et électromécaniques) réalisés sur substrat de ZnO. Les mesures électriques du ZnO non intentionnellement dopé révèle qu'il est de type n à cause des défauts intrinsèques : vacances d'oxygène et défauts interstitiels de zinc. La mobilité des électrons dans le cristal de ZnO varie en fonction de la méthode de croissance du matériau. A température ambiante, différentes études ont été réalisées sur divers échantillons ; les valeurs des mobilités reportées sont comprises entre $120\text{-}440\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. En dopant la structure du ZnO, la concentration des porteurs peut être portée à 10^{17} cm^{-3} ou d'avantages entre 10^{19} et 10^{20} cm^{-3} . Les éléments de la colonne trois peuvent se substitués au zinc et former des centres donneurs. Le ZnO dopé n est très efficace et stable [45][46]. Les taux de dopage obtenus permettent d'atteindre des résistivités de l'ordre de $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ sur les couches minces [47]. Quant aux nanofils de ZnO, leur résistivité est comprise entre 10^{-3} à $10^5\Omega\cdot\text{cm}$ [48]. L'importante variation de la résistivité trouve ses explications dans la qualité cristalline des nanofils, la densité des défauts ponctuels et la morphologie des surfaces. La résistivité des nanofils de ZnO varie aussi en fonction du milieu environnant (vide, air, oxygène, azote...) d'où l'importance de l'ingénierie des interfaces au cours de la réalisation des dispositifs électroluminescents. Il est tout à fait possible de contrôler le dopage n du ZnO en modifiant la stœchiométrie de V_O et du Zn_i [46].

Contrairement au dopage de type n, le dopage de type p du ZnO est instable, non reproductible et loin d'être maîtrisé. Ceci freine considérablement le développement des LED à base de ZnO contrairement aux LED GaN qui sont en plein essor. Devenu de fait une problématique majeure, les travaux scientifiques ne cessent de se multiplier afin de mettre au point le dopage de type p. Depuis quelques années, les éléments de la colonne V du tableau périodique tels que le N [49], P [50], Sb [51] sont explorés afin de servir de substituant à l'O pour former des accepteurs. Une autre voie est de substituer le Zn par le Li [52]. Théoriquement, la substitution de l'oxygène par l'azote pour former un accepteur est du point de vue scientifique et technologique la voie idéale

malgré les résultats décevants observés jusque-là. En effet ces deux éléments chimiques ont un rayon atomique proche l'un de l'autre [49].

I - 1.5. Propriétés mécaniques du ZnO

Premier matériau piézoélectrique à être commercialisé en couches minces, le ZnO fit son entrée dans les téléviseurs en 1976 comme lignes à retard [53]. Avec des propriétés piézoélectriques relativement importantes comparées aux autres matériaux piézoélectriques non céramiques, le ZnO est apprécié pour son couplage électromécanique. Il n'a cependant pas de centre de symétrie. Pour solliciter le matériau comme un composant actif ou passif piézoélectrique, son axe c doit être perpendiculaire au substrat. Ceci est une contrainte supplémentaire pour la croissance du matériau ZnO.

Les fulgurants progrès des nanotechnologies laissent entrevoir que l'on doit compter sur le ZnO comme source d'alimentation des nano-systèmes autonomes [54][55]. Mais se pose la problématique de la gravure du ZnO aux dimensions nanométriques tant pour les applications piézoélectriques, électroniques, photoniques et optoélectroniques. En effet, le ZnO se grave difficilement avec des procédés physiques. C'est tout le contraire de sa gravure chimique qui est aisée mais anisotrope de faible degré, d'où l'intérêt pour la gravure réactive par ions (RIE). Des investigations ont été réalisées sur la stabilité élastique des nanofils de ZnO verticaux et des nanotubes par des techniques de nano-indentation [4].

I - 1.6. Les morphologies du ZnO

Le ZnO peut être élaboré dans une large variété de morphologies. En plus de la structure planaire d'épaisseur nanométrique, on rencontre des nanofils [56], des oursins faits de nanofils (fig. 1.12 a et b), des nano-ceintures [57], des nanotubes et nano-bagues [58][59], des structures jumelles [60][61] (figure 1.12 c et d)³, des structures hiérarchiques [62], et des hétérostructures avec d'autres matériaux [63][64], montrant la richesse morphologique du ZnO et la polyvalence des méthodes humides de croissance. La variété morphologique du ZnO fait de lui un matériau intéressant pour améliorer le rendement des cellules photovoltaïques en améliorant la récolte des photons provenant du soleil quel que soit l'angle d'incidence [65][66].

³ Les micros et nanostructures de la figure 1.12 ont été obtenues par croissance chimique à l'UTT.

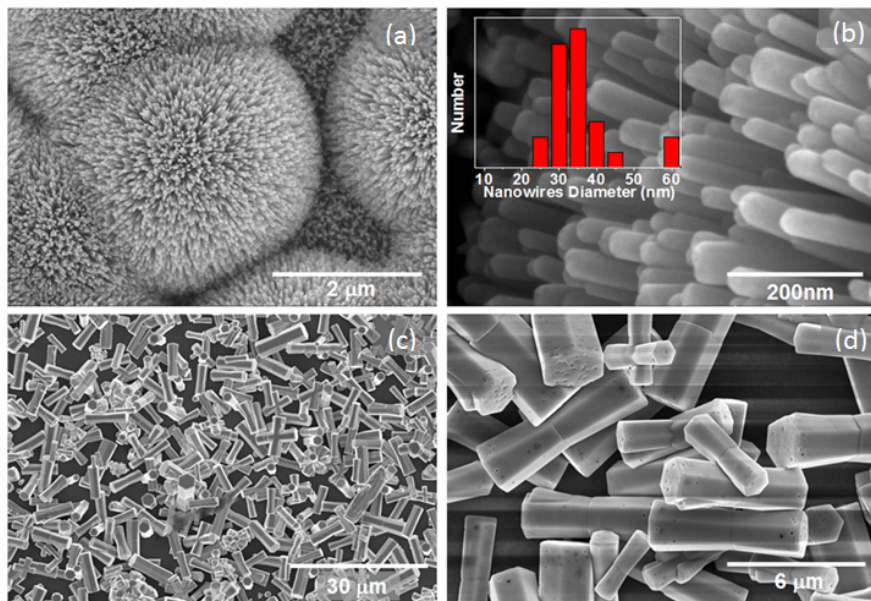


Figure 1.12 : Quelques structures du ZnO : (a) Vue générale des oursins de ZnO ; (b) vue agrandie des oursins montrant les nanofils de ZnO de diamètre compris entre 25 et 60nm; (c) vue générale des microstructures jumelles du ZnO ; (d) vue agrandie montrant les structures jumelles symétriques. [UTT]

I - 1.7. Positionnement du ZnO et implication pour l'éclairage

I - 1.7.1. ZnO : émetteur UV

Le GaN, le 6H-SiC, le ZnSe, le ZnS et le ZnO sont les cinq matériaux semiconducteurs que la largeur de bande interdite prédestine à la production des photons UV issus des sources compacts. Les avancées remarquables et l'omniprésence des produits dérivés du GaN et du ZnS n'ont en rien entamé l'optimisme des scientifiques pour le ZnO. Hormis le dopage p du ZnO qui de nos jours demeure une problématique ouverte à cause de son instabilité et de sa non reproductibilité, le ZnO, grâce à ses nombreuses propriétés physiques et morphologiques, reste un matériau potentiellement prometteur pour la réalisation des LEDs et lasers UV à bas coût et respectueux de l'environnement. Le ZnO et le ZnS sont les deux matériaux de la liste capables de laser à température ambiante. Bien que le ZnS ait un gap supérieur $E_g^{ZnS} = 3.8eV$, le ZnO, avec $E_{ex}^{ZnO} = 3.37eV$, possède une énergie de liaison excitonique bien supérieure aux autres matériaux soit $E_{ex}^{ZnO} = 60meV$ contre $E_{ex}^{ZnS} = 39meV$ pour le ZnS et $E_{ex}^{GaN} = 25meV$ pour le GaN (tableau 1.1) [4]. Un autre avantage majeur du ZnO est sa cristallisation en diverses morphologies sur des technologies bas coût.

Matériaux	Structure du cristal	Paramètre de maille		Bande interdite à 300K	Energie de liaison excitonique
		a (Å)	c (Å)	E_g (eV)	E_b^{ex} (meV)
ZnO	Wurtzite	3.249	5.207	3.37	60
ZnS	Wurtzite	3.824	6.261	3.80	39
ZnSe	Zincblende	5.668	-	2.70	20
GaN	Wurtzite	3.189	5.185	3.39	21
6H-SiC	Wurtzite	3.081	15.117	2.86 (ind)	-

Tableau 1.1 : Semi-conducteurs à grande bande interdite : propriétés cristallographiques et optoélectroniques [4].

Les prédictions de Nanomarkets⁴ révèlent que le ZnO ne fait plus uniquement l'objet des études scientifiques. Le marché du ZnO passera de presque 400 millions d'USD en 2013 à 2000 millions d'USD en 2017. Les applications électroniques émergentes à base de ZnO sont estimées au ¾ du marché en 2017 (fig. 1.13), faisant du ZnO pas forcément un matériau alternatif et concurrent du GaN, malgré l'indisponibilité actuelle de sa jonction p, mais un complément pourvu que l'innovation soit au rendez-vous.

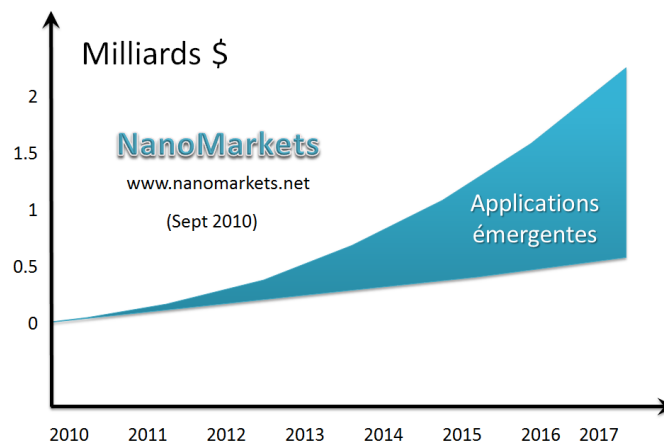


Figure 1.13 : Courbe montrant l'évolution du marché des produits électroniques à base du ZnO.

⁴ www.nanomarkets.net

I - 1.7.2. Dispositifs à base de nanofils de ZnO

Les nanofils de ZnO, obtenus par chimie douce ou par voie hydrothermale, ont des avantages considérables par rapport aux couches minces à cause de leurs dimensions, leur morphologie et leur bas coût. Ils ont un impact remarquable sur la qualité des dispositifs, sur l'extraction de la lumière et sont prometteurs pour résoudre le problème « green gap ». Grâce à ses nanostructures plus faciles à obtenir que celles du GaN, le ZnO ouvre la voie à de nouveaux dispositifs optoélectroniques.

Les petites dimensions des nanofils ont une conséquence remarquable sur la qualité du dispositif électroluminescent dérivé. En effet, contrairement aux films minces, les contraintes mécaniques liées au désaccord de mailles entre le cristal et son substrat se relaxent considérablement en surface des nanofils. Dans le cas idéal, le nanofil est un milieu à gain sans défaut ce qui signifie que son rendement quantique interne IQE (Internal Quantum Efficiency) (1.5) est égale à 1. On en déduit un temps de vie non radiative τ_{nr} des porteurs très grand et infini en théorie (en négligeant les recombinaisons de surface et des défauts) - soit un taux d'émission non radiatif $\Gamma_{nr} = \frac{1}{\tau_{nr}} \rightarrow 0$ - devant le temps de vie radiatif τ_r . Les dispositifs ainsi obtenus sont plus performants et de bas coût.

$$IQE = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_{nr} + \Gamma_r} = \frac{\tau_{nr}}{\tau_{nr} + \tau_r} \quad (1.5)$$

A cause de la grande surface développée, la densité des états de surface est plus significative sur les nanofils. De même, il se produit des pertes plus ou moins importantes aux interfaces substrat/nanofils due aux recombinaisons de surface. Il est connu que le saphir est un bon substrat pour la croissance épitaxiale du ZnO. On peut aussi faire une reprise de croissance du ZnO sur un substrat de ZnO.

Quant à l'extraction de lumière, les nanofils sont naturellement des structures qui ne confinent pas la lumière émise pour des diamètres sub-longueur d'onde et avec une faible densité de répartition en surface du substrat (cf. chapitre II). En opposition aux nanofils, un procédé top-down sur couche planaire pour rugosifier sa surface ou encore pour fabriquer un cristal photonique afin d'optimiser l'extraction de la lumière peut apparaître technologiquement lourd et coûteux à cause des différentes étapes de fabrication. Mais il faudrait apprécier les avantages de la structuration naturelle des nanofils à l'incapacité actuelle des technologies bottom-up à les organiser spatialement contrairement aux technologies top-down.

Enfin, l'incorporation de l'indium dans les nanofils a permis de réaliser des émetteurs à différentes longueurs d'onde (fig. 1.14) [67] ; c'est une première réponse au problème du green gap (voir paragraphe 1.7.3). En effet, la relaxation surfacique des contraintes permet d'avoir une plus grande concentration d'indium dans les nanofils avec un rendement quantique interne acceptable.

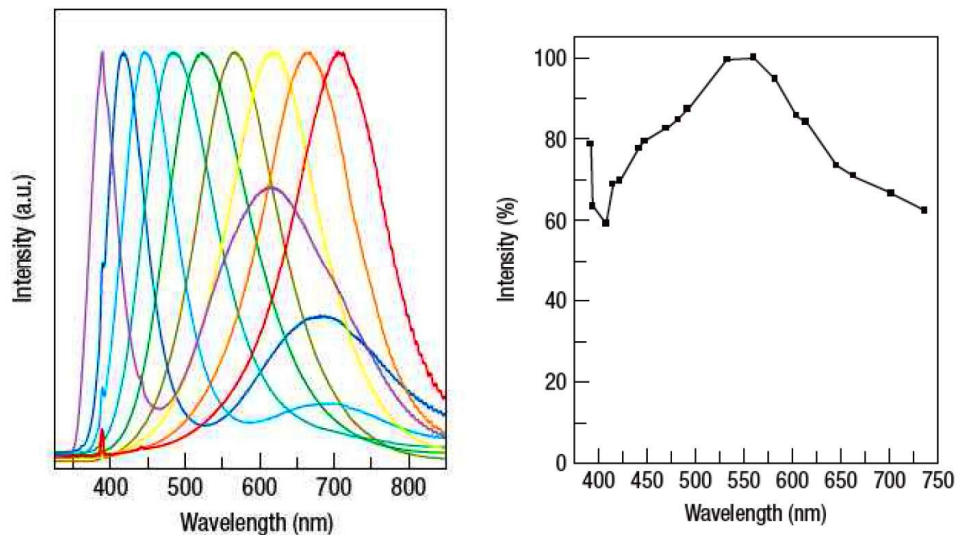


Figure 1.14 : Nanofils d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. A droite, les spectres normalisés de photoluminescence pour x compris entre 0 et 0.6. A gauche l'intensité relative des pics [67].

I - 1.7.3. Spectre blanc idéal : excitation UV et transfert d'énergie

Il n'existe pas à ce jour une LED capable de fournir de la lumière blanche idéale. La première source blanche compacte et populaire dans le commerce est la LED bleue InGaN avec une couche de phosphore jaune (fig. 1.15) en grenat d'yttrium et d'aluminium dopé au cérium (YAG : Ce^{3+}) [68]. Aujourd'hui, les sources blanches sur le marché sont soit des puces de LEDs de différentes couleurs ou des puces sur lesquelles sont déposées des couches de phosphores qui convertissent l'émission UV des LEDs en lumière blanche par transfert d'énergie. La course à la conception des systèmes lumineux performants et compacts n'a cessé dès lors, tant la concurrence industrielle et les normes et réglementations en éclairage ont boosté l'effort de recherche et de développement. Très efficaces dans le bleu (450nm), la performance des LEDs InGaN chute très fortement quand elles sont prévues pour une émission dans le vert. Ce qui crée le soit disant "green gap" en comparant la visibilité de l'œil humain à l'association des LEDs InGaN et des LEDs InGaAlP émettant dans le rouge et dont la technologie est plus ancienne (fig. 1.16) [69][70].

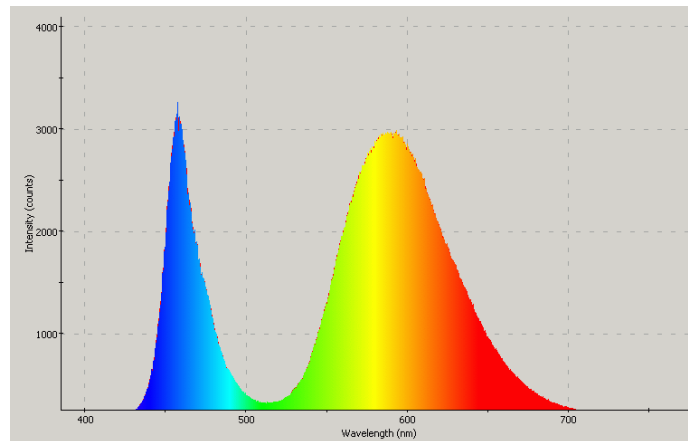


Figure 1.15 : Spectre d'une source blanche faite d'une puce InGaN émettant dans le bleu et sur laquelle est déposée une couche de phosphore : Lumex⁵ # SSL LX5093PC LED à phosphore rose, pilotée à environ 1.9mA.

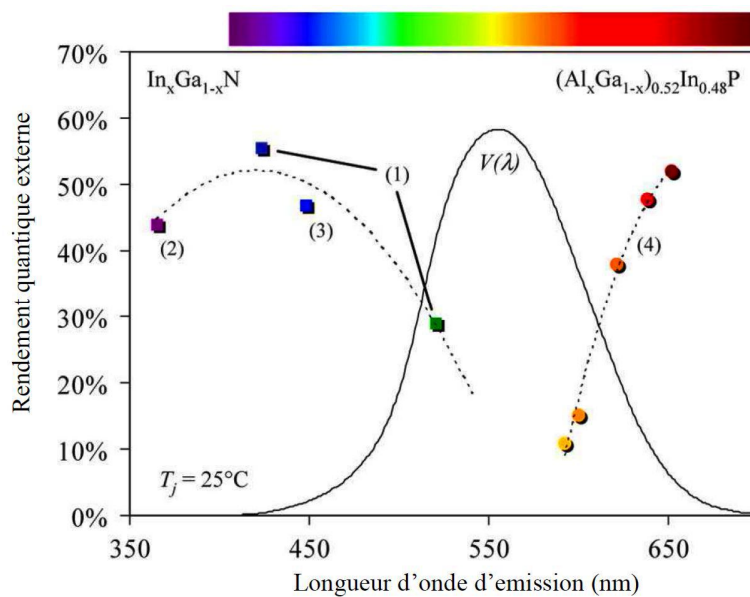


Figure 1.16 : Efficacité quantique externe des LEDs ($T_j = 25^\circ\text{C}$) de hautes brillances dans le visible, (1) correspond à des LEDs InGaN utilisant la technique de structuration de surface et de report de substrat, (2) est le rendement des LEDs InGaN avec la technique de structuration de surface et de miroir métallique en face arrière sans report de substrat, (3) se rapporte à la technique des LEDs classiques d'InGaN et (4) fait référence à des LEDs AlGaInP. $V(\lambda)$ représente la réponse lumineuse de l'oeil. Autour de 550nm, il n'existe pas de LED ayant un bon rendement, c'est le "green gap" [69].

⁵ <http://ledmuseum.candlepower.us/specx31.htm>

On trouve outre la technologie des LEDs blanches InGaN plus phosphore YAG : Ce^{3+} , des LEDs bleues faites de mélange de phosphores et des sources à trois LEDs RGB. Ci-dessous une succincte description de ces technologies.

▪ Les sources blanches à base de phosphore : transfert d'énergie

Les sources blanches compactes à phosphore sont des LEDs sur lesquelles on vient déposer un mélange de luminophores de deux (fig. 1.17) ou trois (fig.1.18) différentes couleurs d'émission (RGB) ou un empilement de trois couches de chacune de ces luminophores. Le pompage des luminophores est réalisé par transfert d'énergie radiative (ou non radiative). La LED de pompe à une longueur d'onde d'émission centrée dans l'UV. Quand le phosphore est un mélange de deux luminophores, la LED joue à la fois le rôle de pompe et de source de couleur bleue.

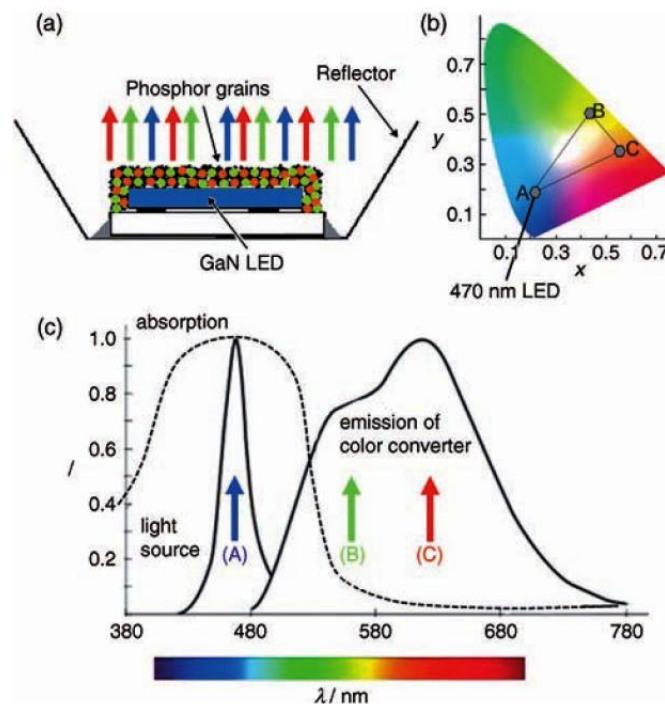


Figure 1.17 : (a) Illumination d'une LED à conversion à base de deux phosphores. (b) Diagramme des couleurs CIE obtenu en mélangeant les trois couleurs A, B et C définies par les coordonnées des couleurs. (c) Spectre d'absorption et d'émission de la LED à conversion à base de deux phosphores. A : GaN, B : $SrSi_2O_2N_2 : Eu^{2+}$, C : $Sr_2Si_5N_8 : Eu^{2+}$ [71].

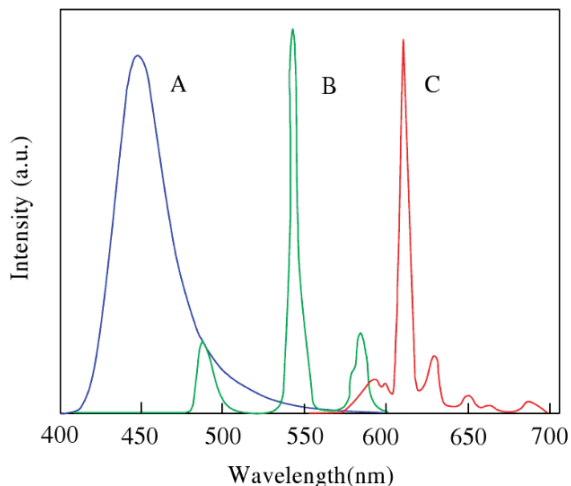


Figure 1.18 : Spectre d'émission des phosphores à base d'un mélange de trois différents luminophores : A est $\text{Eu}^{3+}:(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (bleu) ; B est $(\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}): \text{LaPO}_4$ (vert) ; et C est $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ (rouge) [72].

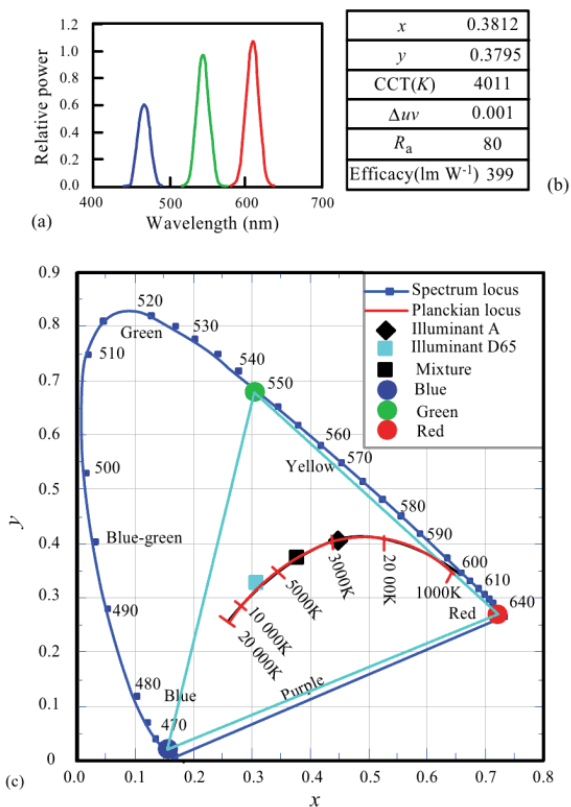


Figure 1.19 : L'effet de l'optimisation du spectre blanc d'une puce à trois LEDs. (a) Les spectres des trois LEDs utilisées pour le mélange. (b) Température de couleur, indice de rendu (R_a), l'efficacité et (c) les coordonnées chromatiques (x, y) de la lumière blanche sont présentées comme le carré solide près de 4000K. En raison de la norme CRI avec R_a d'environ 80, on a un exemple de la lumière blanche avec un bon rendu de couleur [72].

Il n'existe pas actuellement sur le marché, des LEDs à phosphores faits de QDots bien que les QDots sont en général plus efficaces. Toutefois, on trouve des phosphores (LEDs aux phosphores) qui sont des mélanges de céramiques émettrices et de QDots. Un des objectifs de ce travail est de réaliser un phosphore fait de mélange de QDots.

- **Les sources blanches à 3 LEDs RGB**

Les sources blanches multipuces sans luminophores sont constituées des cellules RGB contenant chacune trois LEDs de différente couleur émettant soit dans le rouge (R), soit le vert (G) ou le bleu (B). La longueur d'onde d'émission retenue pour chacune de ces LEDs est respectivement, 605nm, 540nm et 455nm. La figure 1.19 illustre le résultat d'un mélange en tenant compte de la norme CRI avec un indice de rendu $R_a = 80$. On obtient une lumière avec une température de couleur proche de 4000K.

Pour des applications qui exigent un éclairage avec des propriétés stables, il est possible d'associer à la source d'alimentation de l'enceinte lumineuse, une électronique de commande et de régulation. En effet, les propriétés d'émission des LEDs dérivent en fonction de la température et du temps, le vieillissement de chaque type de LEDs étant différent !

I - 2. Dispositifs à base de ZnO

Le développement et la commercialisation des composants optoélectroniques à base de ZnO sont freinés par le manque d'une technologie maîtrisée du dopage p en dépit de la qualité et de l'efficacité optique des couches minces de ZnO. Des équipes ont réussi à doper et à réaliser des LEDs homojonctions mais elles sont peu stables [73][74]. Une alternative est l'usage des hétérostructures inorganiques comme le p-GaN/n-ZnO [75] ou organiques à l'instar des polymères p flexibles [76], ou des LEDs ou lasers à jonction Schottky [77] ainsi que les photodétecteurs MSM (métal semiconducteur métal). Nous présenterons dans cette session la croissance du ZnO. Mais avant, nous ferons un « briefing » sur l'asymétrie du dopage du ZnO ; c'est l'une des raisons qui rendent difficile l'obtention du dopage p du ZnO qui est instable et peu efficace. Ce problème est également rencontré au niveau du GaN dans une moindre mesure ainsi que pour quelques autres semiconducteurs à grand gap.

I - 2.1. L'asymétrie du dopage du ZnO

Le dopage du ZnO est asymétrique et de type n sans incorporation intentionnelle de dopants. En effet, il est difficile de contrôler simultanément les dopages p et n dans les matériaux à grande bande interdite [78]. Ce fait s'explique par la position du minimum de la bande de conduction et celle du maximum de la bande de valence qui sont relativement bas par rapport aux positions minimale et maximale du niveau de Fermi (figure 1.20). Les lacunes d'oxygène (V_O) étant des donneurs profonds et les zincs interstitiels (Zn_i) certes des donneurs superficiels, mais d'énergie de formation élevée, ces défauts intrinsèques ne sont pas les causes du dopage intentionnel n [79][80]. Mais ils compensent les accepteurs et rapprochent le niveau de Fermi de la bande de valence, diminuant ainsi l'énergie de formation des niveaux donneurs. Le niveau de Fermi atteint ses bornes minimale et maximale par ce phénomène de compensation vu également chez les défauts extrinsèques [78]. La bande de valence du GaN étant assez basse, on comprend son dopage p de qualité moyenne et celui du ZnO qui est encore plus difficile à cause de sa bande de valence davantage plus basse.

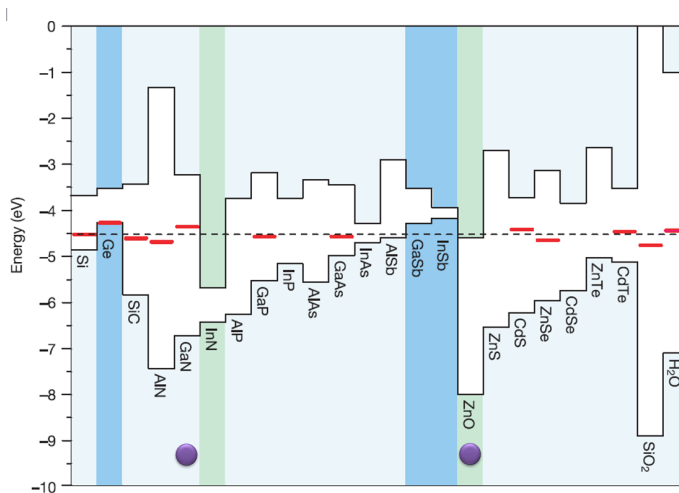


Figure 1.20 : Bandes de valence et de conduction de différents matériaux. Le niveau de l'hydrogène est situé autour d'un niveau marqué en pointillés, et il est dans la bande de conduction du ZnO ce qui montre que H est un atome donneur [79] [80].

I - 2.2. Croissance physique du ZnO

La qualité d'une couche mince épitaxiée de ZnO est liée essentiellement à trois facteurs : la qualité du substrat et son paramètre de maille, la technique et les conditions de croissance du matériau, et enfin, le recuit de l'échantillon. Les technologies de croissance physique du ZnO sont en générales lourdes et pointues. On a : l'épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy : MBE) [81-83], le dépôt d'organométalliques chimiques en phase vapeur (Metallic-Organic Chemical Vapor Deposition : MOCVD) [84] et l'ablation laser (Pulse Laser Deposition : PLD) [81]. Il y a aussi la pulvérisation RF par magnétron (RF magnetron Sputtering) qui donne une couche amorphe de ZnO. Nous présentons ici, uniquement la technologie PLD retenue par le projet MATISSE ; ils existent des ouvrages qui donnent plus ou moins des détails sur toutes les technologies de croissance du ZnO [4].

I - 2.2.1. Substrat : le saphir

Afin de réduire les tensions et la densité de dislocations dans les films épitaxiés de ZnO, des substrats de paramètres de maille proche de celui du ZnO sont utilisés. Pour la croissance hétéroépitaxiale, le saphir (Al_2O_3) est le plus utilisé principalement sur le *c-plan* (plan basal) d'orientation (0001) et aussi sur le *a-plan* ($11\bar{2}0$). Les axes [0001] du saphir et du ZnO sont alignés dans la plupart des études proposées par la littérature, et la maille de ZnO peut être tournée de 0° ou de 30° par rapport à celle du saphir autour de l'axe [0001]. Cette dernière configuration est la plus stable car le désaccord de maille entre le saphir et le ZnO est minimisé : soit 31,5% pour la rotation 0° et 18,3% pour la rotation de 30° (fig. 1.21 a). La relation épitaxiale entre le ZnO et le *R-plan* du saphir est donnée par : ZnO ($11\bar{2}0$) parallèle au Al_2O_3 ($01\bar{1}2$) et ZnO [0001] parallèle au Al_2O_3 [$0\bar{1}11$]. La figure 1.21 (b) montre la relation épitaxiale [4].

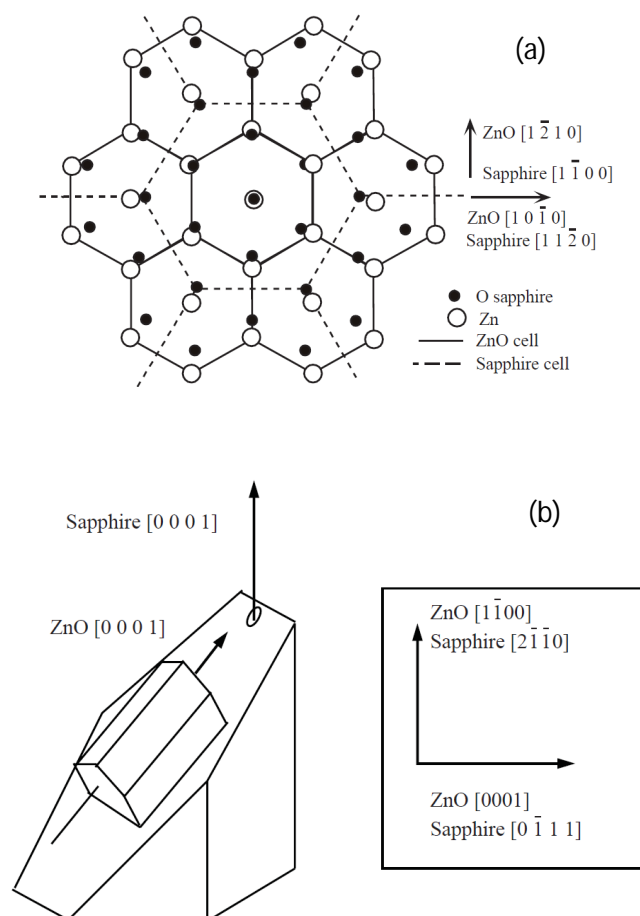


Figure 1.21 : (a) Diagramme schématique montrant les positions atomiques du ZnO *c-plan* sur du Al_2O_3 *C-plan* avec une rotation de 30° . (b) Relation épitaxiale du ZnO *a-plan* sur du Al_2O_3 *R-plan*. L'orientation relative du ZnO sur le saphir est montrée dans le cadre. [4]

I - 2.2.2. Dépôt par ablation laser

Le dépôt par ablation laser est une croissance des couches en phase vapeur [81]. Par interaction laser matière la vapeur est formée, et se condense sur le substrat (fig. 1.22). Par une fenêtre optique de la chambre de croissance, le laser extérieur à la chambre est focalisé sur la cible. Différents lasers sont utilisés pour la croissance du ZnO. Celui de notre plateforme est un Excimer KrF de longueur d'onde $\lambda_{PLD} = 248nm$. L'angle d'incidence du faisceau est 45° par rapport à la normale de la cible entraînant une tâche elliptique de photons à l'intersection de la surface de la cible avec le faisceau laser. Les principaux avantages du PLD sont ses capacités à créer des sources de particules à haute énergie, permettant de faire croître des films de haute qualité sur des substrats à faible température (entre 200 et 800°C). La plateforme PLD est d'une grande simplicité et opère à une pression ambiante comprise entre 10^{-5} et 10^{-1} Torr. Par contre, les mécanismes de croissance sont assez complexes. Nous n'en ferons pas cas dans ce rapport hormis l'établissement des liaisons chimiques identiques à celles de la croissance chimique (paragraphe 2.2.3). La croissance en elle-même peut être décomposée en trois étapes :

- l'interaction laser-cible ;
- la formation de plume (plasma et propagation de matière) ;
- et enfin la condensation de la matière sur le substrat.

Une fois le faisceau laser focalisé, la cible absorbe l'énergie optique du laser en la transformant successivement en énergie thermique suffisante, chimique puis mécanique pour boucler le cycle de conversion. La température locale augmente assez considérablement et instantanément à cause des pulses lasers de haute énergie. Le point de fusion est brusquement atteint, un liquide se forme sur la surface de la cible puis se vaporise quasi-instantanément. Se forme par la suite, un plasma grâce au laser qui interagit avec la matière éjectée. Le plasma se propage perpendiculairement à la surface de la cible en forme caractéristique de "plume". Une fois sur le substrat, les particules transportées par le plasma perdent leur énergie puis s'en suit une phase de condensation de la matière ZnO.

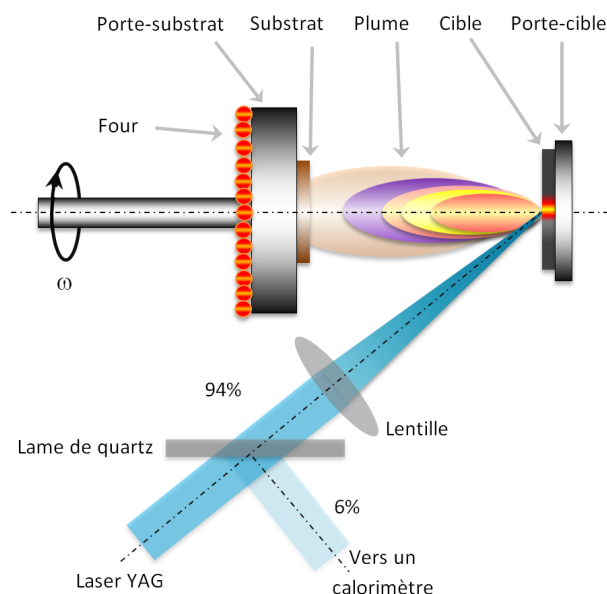


Figure 1.22 : Schéma de principe de dépôt d'un matériau par ablation laser.

I - 2.3. Croissance chimique du ZnO

Nous avons vu au paragraphe 1.6. que le ZnO peut être élaborer en plusieurs morphologies. Hormis les couches minces qui sont de moindre qualité car étant en réalité des coalescences de nanofils, la croissance par voie humide est mieux indiquée pour obtenir les autres morphologies avec une haute qualité. Les nanostructures obtenues sont unidirectionnelles (1D) ou des agrégats de structures 1D.

La molécule de l'oxyde de zinc est un amphotère de potentiel hydrogène isoélectrique (pH) d'environ 9,5 [85]. D'une manière générale, le ZnO cristallise par hydrolyse de sels de Zn dans une solution basique qui peut être formée en utilisant des alcalis. L'ion Zn^{2+} est connu pour former les complexes tétraédriques. En raison de la configuration électronique $3d^{10}$, il est incolore et a un champ cristallin d'énergie de stabilisation égale à zéro. En fonction du pH et de la température [86], l'ion Zn^{2+} existe sous des formes d'intermédiaires, et la molécule de ZnO peut être formée par la déshydratation de ces intermédiaires.

Les réactions chimiques dans des systèmes aqueux (fig. 1.23) sont généralement considérées comme étant dans un équilibre réversible, et la force motrice de la réaction est la minimisation de l'énergie libre de l'ensemble du système de réaction [87]. Comme nous le savons, le ZnO de type wurtzite croît le long de l'axe c qui a des surfaces polaires $\pm (0001)$ de haute énergie et qui sont formées des terminaisons d'ion Zn^{2+} ou d'ion O^{2-} [88]. Ainsi, lors du processus de nucléation du ZnO,

les molécules précurseurs entrants ont tendance à être adsorbées préférentiellement sur les surfaces polaires afin de minimiser l'énergie de surface. Après l'adsorption d'une monocouche précurseur de molécules, la surface polaire initiale se transforme en une autre surface polaire avec une polarité inversée. La terminaison de surface Zn^{2+} se transforme en une terminaison de surface O^{2-} , ou vice versa. Un tel processus est répété au fil du temps, conduisant à une croissance rapide le long des directions $\pm [0001]$. Les surfaces non-polaires ($1\bar{1}00$) et ($2\bar{1}\bar{1}0$) ont une énergie minimale de surface et adsorbent moins de molécules, raison pour laquelle les nanostructures 1D sont essentiellement formées en solution.

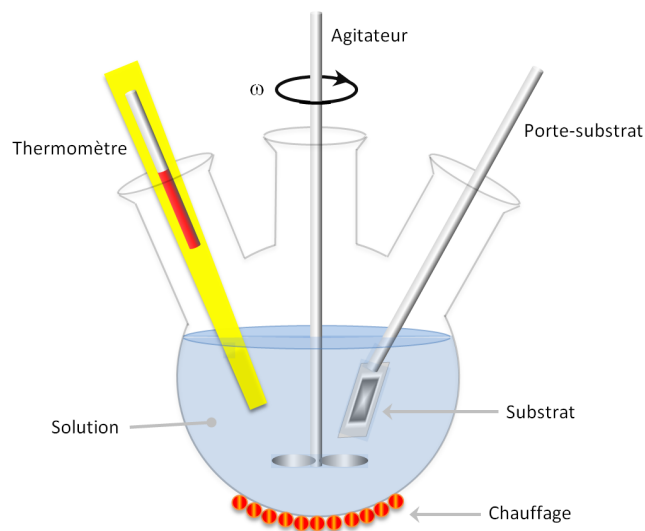


Figure 1.23 : Schéma de principe du réacteur de synthèse par voie humide des nanostructures de ZnO.

I - 2.4. Traitement post croissance : recuit du ZnO

Le traitement thermique a un effet important sur la qualité du ZnO. Comme nous l'avons énoncé au paragraphe I-1.3.2, la couche mince de ZnO comme d'ailleurs les nano et microstructures de ZnO présentent des défauts intrinsèques et extrinsèques en densité plus ou moins importante suivant les techniques de croissance. Dans le cas de l'épitaxie, les causes sont liées au désaccord de maille entre le Al_2O_3 , l'écart entre le rayon atomique du zinc d'une part et de l'oxygène de l'autre, les défauts liés à la croissance elle-même et enfin, les défauts liés à l'implantation ionique des atomes donneurs et accepteurs. Le recuit permet d'améliorer les propriétés optiques et électroniques du ZnO par la réorganisation du réseau cristallin.

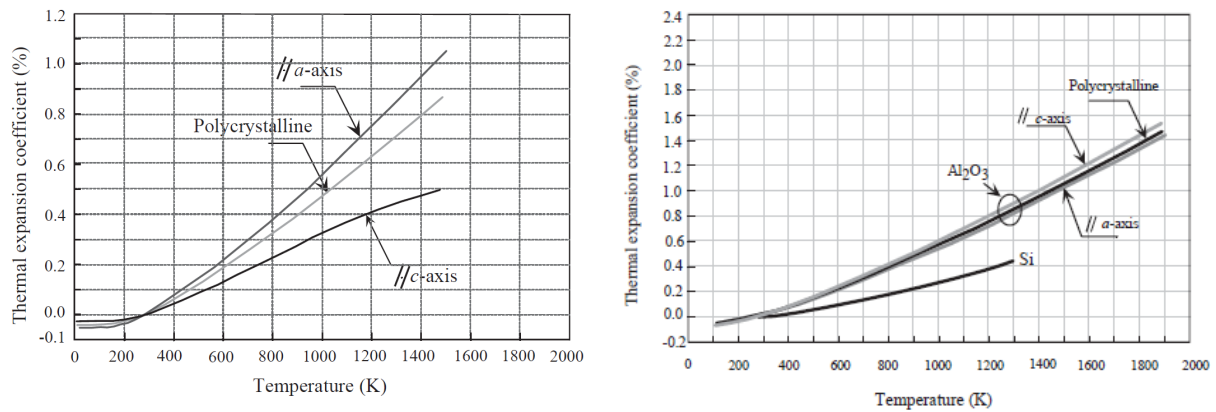


Figure 1.24 : Coefficient d'expansion thermique du ZnO (a) et du saphir Al₂O₃ (b) [4].

Nous n'ambitionnons pas de faire l'étude du recuit ; l'on pourra se référer aux nombreux articles dont celui de J. S. Kang sur les couches minces de ZnO et le contrôle de l'émission UV et verte par recuit [89]. Pour autant, il est utile de rappeler que la qualité du recuit n'est pas linéaire. Il est limité par la dilatation du ZnO et du saphir (fig. 1.24) qui génèrent des microfissures dans le matériau ZnO. A cela, il faut ajouter l'incorporation thermique des atomes de l'environnement du recuit.

I - 3. Optimisation de l'extraction de la lumière

La lumière émise dans une couche mince est partiellement extraite vers le superstrat (air). L'amélioration du rendement quantique extérieur EQE (External Quantum Efficiency) est très importante pour obtenir des LEDs à fort rendement η_{gl} . Ce qui signifie qu'il faut contrôler d'une part l'émission spontanée en améliorant l'IQE qui dépend du temps de vie des porteurs (cf expression 1.5) et d'autre part le rendement d'extraction des photons η_{ext} .

$$EQE = IQE \cdot \eta_{ext} \quad (1.6)$$

Le rendement global η_{gl} d'une LED (fig. 1.25) est défini comme le rapport entre la puissance lumineuse émise sur la puissance électrique injectée. En plus de l'EQE, elle dépend du rendement électrique η_{el} , la qualité du packaging défini par son rendement η_{pack} puis du rendement de conversion η_{conv} des photons s'il y a transfert d'énergie vers les couches de phosphores ; au cas échéant $\eta_{conv} = 1$.

$$\eta_{gl} = \eta_{el} \cdot EQE \cdot \eta_{pack} \cdot \eta_{conv} \quad (1.7)$$

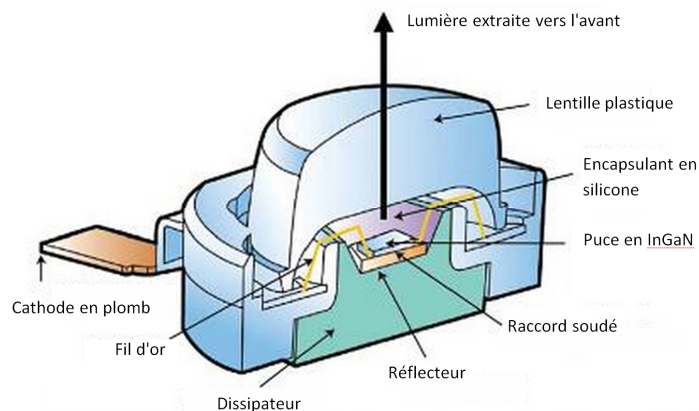


Figure 1.25 : Coupe transversale d'une puce LED à haute luminosité fait d'un packaging avec un réflecteur en Ag [81].

La lumière non transmise ne reste pas piégée infiniment dans la structure car les matériaux ne sont pas parfaits. Les pertes optiques dans le dispositif sont de quatre origines : l'absorption par les porteurs libres, l'absorption par les couches à faible bande interdite, la réabsorption par la couche active elle-même puis l'absorption par les contacts métalliques.

I - 3.1. Extraction de la lumière dans les couches minces

La couche mince de ZnO comme toute autre couche de fort indice optique se heurte à la problématique d'extraction de lumière générée en son sein par pompage optique ou électrique. En effet, les photons générés sont piégés à l'intérieur de la structure du ZnO d'indice optique $n_1 = 2.57$ pour une émission excitonique centrée sur 375nm. Par réflexion totale interne à l'interface ZnO-air, une grande partie de la lumière est confinée dans la structure ou envoyée dans le substrat. En général, la lumière qui atteint le substrat est très faible à cause de l'absorption dans le matériau. Selon les lois d'optique géométrique de Snell-Descartes, l'angle critique $\theta_c \approx 23^\circ$ pour le dioptre ZnO-air. Au-delà de l'angle critique, il y a réflexion totale (fig. 1.26). Le cône d'extraction comprend tous les rayons d'angle $\theta \leq \theta_c$. On déduit empiriquement $\eta_{ext} \approx 4\%$. Une détermination rigoureuse doit prendre en compte les coefficients de réflexion et de transmission dans le cône de lumière.

$$\theta_c = \sin^{-1} \left(\frac{n_{air}}{n_{ZnO}} \right) \quad (1.8)$$

$$\eta_{ext} \approx \frac{1}{4n_{ZnO}^2} \quad (1.9)$$

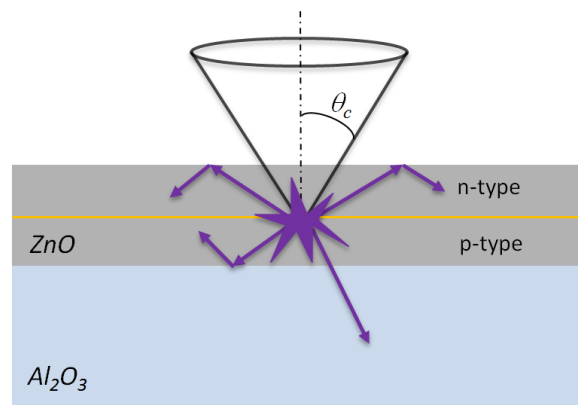


Figure 1.26 : Confinement et extraction des photons dans une couche mince semiconductrice de fort indice optique.

Plusieurs approches sont proposées dans la littérature pour optimiser l'extraction de la lumière. On peut les classer en trois catégories :

- les approches optogéométriques : on peut se référer à Krames qui a décrit l'évolution de l'architecture des LEDs classique [69] ;
- les approches micro et nano-optiques : rugosification [90][91], les réflecteurs distribués de Bragg [92], les indices graduels de réfraction (GRIN) [93]. Les approches micro-optiques sont des structurations de surface ;
- et enfin, les approches photoniques : les microcavités [94] et les cristaux photoniques [95] [96].

Nous nous sommes intéressés à l'approche des cristaux photoniques car elle a pour avantage d'interdire la propagation de la lumière dans le plan à cause du gap photonique tout en favorisant l'extraction vers le superstrat et de plus de pouvoir modifier le taux d'émission spontanée.

I - 3.2. Contrôle de l'émission spontanée

Outre le coefficient d'extraction de la lumière η_{ext} , il est tout à fait possible d'accroître techniquement le rendement quantique extérieur EQE des LEDs ou des couches minces en augmentant leur rendement quantique interne IQE . Il a été démontré que l'émission spontanée des atomes n'est pas nécessairement liée aux propriétés fixes et immuables du couplage entre la matière condensée et l'espace mais qu'elle peut être contrôlée en modifiant les propriétés du champ électrique. En effet, la probabilité de présence des émetteurs dans un état excité et dont le taux d'émission spontanée Γ_r est donné par la règle d'or de Fermi peut être modifié en cavité. Le mode de la cavité optique de pulsation ω_c et de largeur $\Delta\omega_c$ est caractérisé par son facteur de qualité $Q = \omega_c/\Delta\omega_c$ et son volume modal V . La présence de la cavité optique modifie la dynamique de l'émission spontanée et le rapport du taux d'émission en cavité et celui de l'espace libre Γ_c/Γ_r est proportionnel au facteur de Purcell [97] dans lequel λ_e est la longueur d'onde d'émission des atomes.

$$F_p = \frac{3}{4\pi^2} \frac{\lambda_e^3}{V} Q \quad (1.10)$$

Ce facteur peut être amélioré en augmentant Q ou en diminuant V .

Le rendement quantique interne effectif de la cavité se met alors sous la forme (1.11) conformément à l'expression (1.5) :

$$IQE_{eff} = \frac{F_p \Gamma_r}{F_p \Gamma_r + \Gamma_{nr}} \quad (1.11)$$

Plus le facteur de Purcell est grand plus $IQE_{eff} \rightarrow 1$. Ceci signifie que tout matériau, quelque soit son efficacité intrinsèque peut être amélioré par structuration et l'effet sera d'autant plus important en proportion que Γ_{nr} sera élevée (exemple du Silicium).

En 1987, E. Yablonovitch propose pour inhiber l'émission spontanée, l'usage des cristaux photoniques [97]. Son équipe publiera plus tard en 2000 un article qui ouvre la voie à l'usage des PhCs sans cavité optique comme solution efficace pour extraire la lumière des matériaux [98]. Dans les PhCs, la compréhension de l'extraction de la lumière liée à l'amélioration du F_p s'explique par le contrôle de la densité d'états photonique et leur volume.

Dans l'UV, il n'existe pas à ce jour à notre connaissance des travaux expérimentaux qui par structuration au cœur de la matière améliore l'extraction de la lumière. Ceci est principalement lié aux difficultés pratiques de réalisation des PhCs (de périodicité de l'ordre de $a = \lambda/2n$) résonant dans UV qui obligatoirement font appel aux technologies ultimes de nanofabrication top-down comme le FIB ou la lithographie électronique. A cela il faut ajouter la difficulté à réaliser des couches minces de qualité de GaN. L'usage du GaN d'épaisseur relativement élevée entraîne un rapport de forme prohibitif. Le ZnO contrairement au GaN, sur cet aspect spécifique, ouvre des perspectives très prometteuses à cause de ses couches minces sub-longueurs d'onde de très bonne qualité. Toutefois, la gravure du ZnO aux dimensions nanométriques se révèle être un défi majeur.

I - 4. Projet Matisse : éclairage optimisé

Le projet Matisse ambitionne de réaliser des dispositifs d'éclairage optimisé en utilisant les solutions scientifiques performantes existantes : cristaux photoniques et l'utilisation des QDots comme couche de phosphores. Il est porté par l'UTT et ses partenaires le LRN-URCA⁶ et l'entreprise NANOVIATION⁷ chargée de la croissance des couches minces de ZnO par ablation laser.

I - 4.1. Extraction de la lumière UV dans le ZnO

L'utilisation de PhC pour extraire la lumière (fig. 1.27 a) est sans doute la solution la plus efficace car elle concilie l'optimisation de deux propriétés en une solution. En effet les PhCs, d'une part, interdisent la propagation de l'émission dans le cristal quand celle-ci se couple aux modes interdits. En obligeant la lumière à ne pas se propager dans le plan, les photons se voient imposer de se coupler aux modes rayonnés (modes du superstrat) ce qui entraîne un accroissement du coefficient d'extraction η_{ext} . D'autre part, en contrôlant la densité d'état photonique (et donc le volume modal), l'émission spontanée est considérablement éprouvée et augmentée entraînant l'augmentation du rendement quantique interne IQE . Il s'ensuit que c'est le rendement quantique extérieur EQE dans sa quintessence qui est donc contrôlé et augmenté.

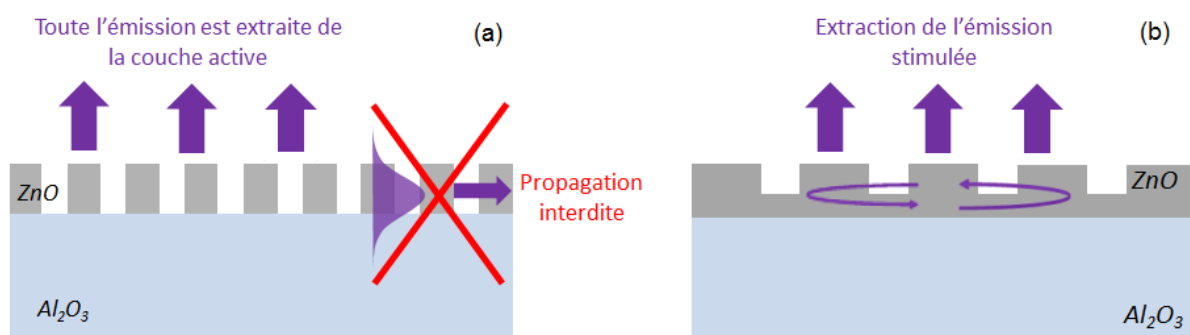


Figure 1.27 : Schéma illustratif de l'extraction de la lumière UV dans une couche mince de ZnO en utilisant : (a) un cristal photonique, (b) une couche microstructurée pour l'émission stimulée.

Les PhCs ont été proposés dans ce projet pour extraire l'émission spontanée dans les couches minces de ZnO. L'accroissement continu de la qualité optique des couches développées,

⁶ <http://www.univ-reims.fr/site/laboratoire-labellise/lrn/accueil,11874,21151.html?/>

⁷ <http://www.nanovation.com/>

comme l'obtention des milieux à fort gain et faibles pertes optiques par exemple, exigeait aussi dans une moindre mesure d'extraire efficacement l'émission stimulée dans le ZnO. Les études entreprises à cet effet ont été concluantes sur une couche mince microstructurée (fig. 1.27 b). La couche est composée d'une couche mince résiduelle de ZnO au-dessus de laquelle sont structurées des microdisques.

I - 4.2. Usage des QDots comme des phosphores

Les quantum dots sont connus pour avoir des EQE les plus élevés. Le projet MATISSE les a retenus comme luminophores qui devront être pompés par le ZnO. On espère avoir de la lumière blanche rayonnée par des couches super efficaces obtenues par mélange de QDots de trois différentes tailles. Le but est de pouvoir transférer efficacement l'énergie du ZnO vers les QDots. Dans un tel système avec une excitation optique, deux types de transfert coexistent : le transfert radiatif et le transfert non-radiatif. Dans le processus de transfert radiatif, les photons UV émis par le ZnO vont exciter les QDots de CdSe ou CdSe/ZnS qui à leur tour émettent des photons moins énergétiques dans la gamme visible. Dans un modèle d'interaction dipôle-dipôle, les QDots situés à moins de 10nm du ZnO ont une forte probabilité de se coupler aux dipôles du ZnO entraînant un transfert non-radiatif plus efficace d'une partie de l'énergie du ZnO vers les QDots.

L'objectif quelque soit le type de transfert est d'obtenir un transfert d'énergie efficace du ZnO vers les QDots (fig. 1.28).

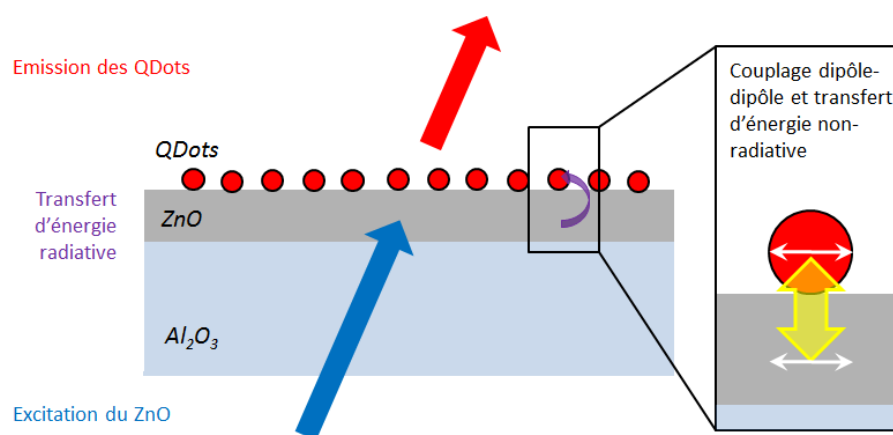


Figure 1.28 : Hétérostructure ZnO/QDots permettant une émission visible après excitation du ZnO. On s'attend à un transfert d'énergie ZnO-QDots radiatif mais aussi non-radiatif afin d'améliorer ainsi le rendement externe du dispositif.

I - 5. Conclusion

Nous avons dans ce chapitre, sans être exhaustif, présenté la photonique UV sur les couches minces semiconductrices obtenues par épitaxies. Nous nous sommes essentiellement focalisés sur le ZnO tout en le rapprochant au GaN afin de ressortir les avantages et les inconvénients de ce matériau quant à son futur et son positionnement sur le marché des composants. Pour se faire, nous avons commencé par présenter un état de l'art du matériau ZnO, allant du cristal à sa croissance en passant par la problématique de l'éclairage avec les matériaux à grand gap. Nous avons par la suite abordé le problème d'extraction de lumière dans le ZnO et les matériaux à fort indice optique. Enfin, nous avons présenté les choix scientifiques et techniques du Projet MATISSE afin d'obtenir une extraction de lumière efficace dans la couche mince de ZnO et un éclairage blanc optimisé.

Nous présenterons dans le chapitre suivant les calculs et résultats théoriques obtenus sur les différentes structures photoniques.

Bibliographie

- [1] Peter Y. Yu et Manuel Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, Fourth Edition, Springer
- [2] R. Turgeman et al, *Chem. Mater.* 17, 5048-5056 (2005)
- [3] Ü. Özgür et al, *Applied Physics Reviews* 98, 041301 (2005)
- [4] Hadis Morkoç and Ümit Özgür, *Zinc Oxide Fundamentals: Materials and Device Technology*, WILEY-VCH
- [5] D. Vogel, P. Kreuger and J. Pollmann, *Physical Review B: Condensed Matter*, 52, R14316 (1995)
- [6] Roger Legros, *Les Semiconducteurs 1 – Physique des semiconducteurs. technologie Diodes*, Eyrolles, 1974.
- [7] S. M. Sze, *Physics of semiconductors devices*, John Willey New York, (1981).
- [8] A. R. H. Preston, B. J. Ruck, L. F. J. Piper, A. DeMasi, K. E. Smith, A. Schleife, F. Fuchs, F. Bechstedt, J. Chai, and S. M. Durbin, *Physical Review B*, 78(15), pp. 155114–4, (2008).
- [9] Optically detected magnetic resonance and optically detected ENDOR of shallow indium donors in ZnO, D. Block and al., *Phys. Rev. B* 25 (1982)
- [10] W.R.L. Lambrecht, A.V. Rodina, S. Limpijumnong, B. Segall, and B.K. Meyer ; *Physical Review B: Condensed Matter*, 65, 075207 (2002).
- [11] X. Li, B. Keyes, S. Asher, S. B. Zhang, S. Wei, T. J. Coutts, S. Limpijumnong, C. G. Van de Walle ; *Appl. Phys. Lett.*, 86, 122107 (2005)
- [12] D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, , C.W. Litton, G. Cantwell and W.C. Harsch, *Physical Review B: Condensed Matter*, 60, 2340. (1999)
- [13] D. M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, B. K. Meyer, S. B. Orlinskii, J. Schmidt and P. G. Baranov, *Phys. Rev. Lett.* 88 045504 (2002)
- [14] H. J. Ko, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, I. Kobayashi and H. Uchiki, *Appl. Phys. Lett.* 76, 1905 (2000)
- [15] H. Yoshikawa and S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 36, 6237 (1997)
- [16] K. Postava, H. Sueki, M. Aoyama, T. Yamaguchi, Ch. Ino, and Y. Igasaki and M. Horie, *J. Appl. Phys.* 87, 7820 (2000).
- [17] N. H. Alvi, Syed M. Usman Ali, S. Hussain, O. Nur, and M. Willander, *Scripta Materiala* 64, 697 (2011)
- [18] C. H. Park, *Phys. Rev. B.* 66, 073202 (2002)
- [19] X. Q. Meng, D. Z. Shen, J. Y. Zhang, D. X. Zhao, Y. M. Lu, L. Dong, Z. Z. Zhang, Y. C. Liu, X.W. Fan, *Solid State Commun.* 135, 179 (2005)
- [20] Y. Q. Chen, J. Jiang, Z. Y. He, Y. Su, D. Cai, L. Chen, *Mater. Lett.* 59, 3280 (2005)
- [21] P. H. Kasai, *Phys. Rev.* 130, 989 (1963)
- [22] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, and B. E. Gnade, *J. Appl. Phys.* 79, 7983 (1996)
- [23] S. Yamauchi, Y. Goto, and T. Hariu, *J. Cryst. Growth* 260, 1 (2004)
- [24] X. Liu, X. Wu, H. Cao, and R. P. H. Chang, *J. Appl. Phys.* 95, 3141 (2004)
- [25] J. Zhong, A. H. Kitati, P. Mascher, and W. Puff, *J. Electro. Chem. Soc.* 140, 3644 (1993)

- [26] D. Li, Y. H. Leung, A. B. Djuricic, Z. T. Liu, M. H. Xie, S. L. Shi, S. J. Xu, and W. K. Chan, *Appl. Phys. Lett.* 85, 1601 (2004)
- [27] L. E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. C. Johnson, Y. Zhang, R. J. Saykally and P. Yang, *Angew. Chem. Int. Edn.* 42, 3031 (2003)
- [28] F. Tuomisto, K. Saarinen, D.C. Look, and G.C. Farlow, *Phys. Rev. B*, 72, 085206 (2005)
- [29] U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Take, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J.Cho, and H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* 98, 041301 (2005)
- [30] T. Kogure, and Y. Bando, *J. Electron Microsc.* 47, 7903 (1993)
- [31] A. B. M. A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y. W. Ok, and T. Y. Seong, *Appl. Phys. Lett.* 76, 550 (2000)
- [32] C. H. Bates, W. B. White, and R. Roy, *Science* 137, 993 (1962)
- [33] A. Ashrafi, and C. Jagadish, *J. Appl. Phys.* 102, 071101 (2007)
- [34] J. E. Jaffe, J. A. Snyder, Z. Lin, and A. C. Hess, *Phys. Rev. B* 62, 1660 (2000)
- [35] M. Liu, A. H. Kitai, and P. Mascher, *J. Lumin.* 54, 35 (1992)
- [36] E. G. Bylander, *J. Appl. Phys.* 49, 188 (1978)
- [37] M. Gomi, N. Oohira, K. Ozaki, and M. Koyano, *Japan. J. Appl. Phys.* 42, 481 (2003)
- [38] K. Johnston, M. O. Henry, D. M. Cabe, T. Agne, and T. Wichert, Second Workshop on "SOXESS European Network on ZnO, 27-30 (2004), Caernarfon, Wales, UK
- [39] A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 76, 165202 (2007)
- [40] S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* 84, 2287 (1998)
- [41] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle, *Rep. Prog. Phys.* 72 126501 (2009)
- [42] A Janotti and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 75 165202 (2007)
- [43] A Janotti and C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* 87 122102 (2005)
- [44] A Janotti and C. G. Van de Walle, *J. Cryst. Growth* 287 58 (2006)
- [45] E. Przeździecka, E. Kamińska, Pasternak, A. Piotrowska, and J. Kossut, *Phys Rev. B*, 193303 (2007)
- [46] Y. Marfaing and al, *Superlattices Microstruct.* 38, 385 (2005)
- [47] Y. R. Ryu, *J. Cryst. Grow*, 2016, 330 (2000)
- [48] E. Schlenker, A. Bakin, T. Weimann, P. Hinze, D. H. Weber, A. Götzhäuser, H. Wehmann, A. Waag, *Nanotechnology* 19.36, p. 365707 (2008)
- [49] S. Limpijumnong, S. B. Zhang, S. Wei and C. H. Park, *Phys. Rev. Lett.* 92, 155504 (2004)
- [50] U. Wahl, E. Rita, I. G. Correia, A. C. Marques, E. Alves, and I. C. Soares, *Phys. Rev. Lett.* 94, 261901 (2009)
- [51] Ali Marzouki, *J. Cryst. Gr* 312 (2010) 3063-3068
- [52] X-L. Guo, *Japan. J. Appl. Phys.* 40 L177 (2001)
- [53] H. FUJISHIMA, *Proceedings 30th Ann. Symp. On Frequency Control.* Washington : Electronic Industries Assoc., (1976), p 119-122.
- [54] S. Xu, Y. Qin, C. Xu, Y. Wei, R. Yang and Z. L. Wang; *Nature Nanotechnology*, Vol 5, May (2010); 366
- [55] A. Yu, H. Li, H. Tang, T. Liu, P. Jiang and Z. L. Wang ; *Phys. Status Solidi RRL* 5, No. 4, 162–164 (2011)
- [56] S. Xu and Z. L. Wang , *Nano Res.*, 4 11 (2011) 1013–1098 ;

- [57] D. F. Zhang, L. D. Sun, J. L. Yin, C. H. Yan, R. M. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 109, 8786–8790 (2005)
- [58] L. Vayssieres, K. Keis, A. Hagfeldt, S. E. Lindquist, *Chem. Mater.*, 13, 4395–4398 (2001)
- [59] G. W. She, X. H. Zhang, W. S. Shi, X. Fan, J. C. Chang, *Electrochem. Commun.*, 9, 2784–2788 (2007)
- [60] D. S. Boyle, K. Govender, P. O'Brien, *Chem. Commun.*, 80–81 (2002)
- [61] H. Jiang, J. Hu, F. Gu, C. Li, *J. Alloys Compd.*, 478, 550–553 (2009)
- [62] Z. R. R. Tian, J. A. Voigt, J. Liu, B. McKenzie, M. J. McDermott, M. A. Rodriguez, H. Konishi, H. F. Xu, *Nat. Mater.*, 2, 821–826 (2003)
- [63] Y. W. Tang, X. Y. Hu, M. J. Chen, L. J. Luo, B. H. Li, L. Z. Zhang, *Electrochim. Acta*, 54, 2742–2747 (2009)
- [64] Y. Z. Hao, J. Pei, Y. Wei, Y. H. Cao, S. H. Jiao, F. Zhu, J. J. Li, D. H. Xu, *J. Phys. Chem. C*, 114, 8622–8625 (2010)
- [65] M. Zhang, F. Jin, M. Zheng, J. Liu, Z. Zhao and X. Duan ; *RSC Adv.* 4, 10462–10466 (2014)
- [66] M. McCune, W. Zhang, and Y. Deng; *Nano Lett.*, vol12, pp 3656–3662 (2012)
- [67] T. Kuykendall, P. Ulrich, S. Aloni, and P. Yang, *Nature Materials*, vol 6 : 951 – 956, (2007)
- [68] X. Wang, X. Yan, W. Li and K. Sun ; *Adv. Mater.*, vol 24, 2742–2747 (2012)
- [69] M. Krames, O. Shchekin, R. Mueller-Mach, G. Mueller, L. Zhou, G. Harbers and M. Craford. *Journal of Display Technology*, vol 3, 160–175, (2007)
- [70] H. Anne-Line, Étude et optimisation de l'émission et de l'extraction de lumière des nanofils semiconducteurs grand gap : application à des dispositifs électroluminescents, thèse (2010)
- [71] Riedel Ralf and Chen I-Wei, *Ceramics science and Technology*, Wiley-VCH (2013)
- [72] Hadis Morkoç, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*, Wiley-VCH (2009)
- [73] D. C. Look, B. Claflin, Y. I. Alivov, S. J. Park, The future of ZnO light emitters. *Phys. Stat. Sol. A*, 201, 2203–2212 (2004)
- [74] Y. F. Hsu, Y. Y. Xi, K. H. Tam, A. B. Djuricic, J. M. Luo, C. C. Ling, C. K. Cheung, A. M. C. Ng, W. K. Chan, X. Deng, C. D. Beling, S. Fung, K. W. Cheah, P. W. K. Fong, C. C. Surya, *Adv. Funct. Mater.*, vol 18, 1020–1030 (2008)
- [75] S. Xu, C. Xu, Y. Liu, Y. Hu, R. Yang, Q. Yang, J. H. Ryou, H. J. Kim, Z. Lochner, S. Choi, R. Dupuis, Z. L. Wang, *Adv. Mater.*, vol 22, 4749–4753 (2010)
- [76] A. Nadarajah, R. C. Word, J. Meiss, R. Konenkamp, *Nano Lett.*, vol 8, 534–537 (2008)
- [77] Y. X. Wang, Q. F. Zhang, H. Sun, Y. L. Chang, J. L. Wu, *Acta. Phys. Sin. Chin.*, vol 57, 1141–1144 (2008)
- [78] S. B. Zhang, S. Wei and A. Zunger, *J. of Appl. Phys.*, vol 83.6, 3192 (1998)
- [79] H. Morkoc, and U. Ozgur. *Zinc Oxide : Fundamentals, Materials and Device Technology*, Wiley-VCH (2009)
- [80] D. Look, J. Hemsky and J. Sizelove, *Phys. Rev. Lett.*, vol 82.12, 2552–2555 (1999).
- [81] R.D. Vispute, V. Talyansky, S. Choopun, R.P. Sharma, T. Venkatesan, M. He, X. Tang, J. B. Halpern, M.G. Spencer, Y.X. Li, L.G. Salamanca-Riba, A.A. Iliadis and K.A. Jones, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 348. (1998)
- [82] M.A.L. Johnson, S. Fujita, W.H. Rowland, W.C. Hughes, J.W. Cook and J. F. Schetzina *Journal of Electronic Materials*, 25, 855 (1996)
- [83] Y. Chen, D. M. Bagnall, Z. Zhu, T. Sekiuchi, K. Park, K. Hiraga, T. Yao, S. Koyama, M.Y. Shen and T. Goto *Journal of Crystal Growth*, 181, 165 (1997)

- [84] K. Kobayashi, T. Matsubara, S. Matsushima, S. Shirakata, S. Isomura and G. Okada, *Thin Solid Films*, 266, 106 (1995)
- [85] J. F. Zang, C. M. Li, X. Q. Cui, J. X. Wang, X. W. Sun, H. Dong, C. Q. Sun, *Electroanal.*, 19, 1008–1014. (2007)
- [86] S. Baruah, J. Dutta, *J. Cryst. Growth*, 311, 2549–2554 (2009)
- [87] S. Xu, Y. Shen, Y. Ding, Z. L. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, vol 20, 1493–1495 (2010)
- [88] R. A. Laudise, A. A. Ballman, *J. Phys. Chem.*, vol 64, 688–691 (1960)
- [89] J. Kang, J. Kim, S. Lee, *J. of Appl. Phys.*, Vol 95,3, 1246 – 1250 (2004)
- [90] T. Fujii, Y. Gao, R. Sharma, E. L. Hu, S. P. DenBaars, and S. Nakamura. *Appl. Phys. Lett.*, vol 84, 855–857, (2004)
- [91] Z. Yu, P. Chen, G. Yang, B. Liu, Z. Xie, X. Xiu, Z. Wu, F. Xu, Z. Xu, X. Hua, P. Han, Y. Shi, R. Zhang, Y. ZHENG, *Chin. Phys. Lett.* Vol. 29, 098502 (2012)
- [92] K. H. Baik and Kuang Zhang, *JAP Vol.108*, (2010) 063105
- [93] K. Kim and E. F. Schubert, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 93, 221111 (2008)
- [94] D. Ochoa, *Diodes électroluminescentes planaires à haut rendement d'extraction lumineuse*, Thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2001)
- [95] David, *High-efficiency GaN-based light-emitting diodes: Light extraction by photonic crystals and microcavities*, Thesis, Ecole polytechnique, (2006)
- [96] G.M. Wu, C.C. Yen, H.W. Chien, H.C. Lu, T.W. Chang and T.E. Nee, *Thin Solid Films* 519, 5074 (2011)
- [97] E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 58, 2059 (1987).
- [98] M. Boroditsky, R. Vrijen, T. F. Krauss, R. Coccioli, R. Bahat and E. Yablonovitch ; 8th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology" St Petersburg, Russia, (2000)

Chapitre II

Structures photoniques et calculs

Nous reportons dans ce chapitre, les études théoriques sur les cristaux photoniques planaires (PhCs) et les couches minces de ZnO. L'objet principal est le dimensionnement et le choix des PhCs : période et rayon des défauts d'air ou des plots de ZnO. La formation de la bande interdite dans le diagramme de dispersion des PhCs fait d'eux des structures photoniques les mieux indiquées pour inhiber la propagation de la lumière dans le plan tout en favorisant le couplage de celle-ci dans les modes du superstrat (et du substrat). Techniquement performant pour l'extraction de la lumière, l'usage d'un PhC fait de trous d'air permet de conserver la « continuité de la matière » et il autorise le pompage électrique du dispositif optoélectronique dans lequel il est intégré. Nous nous servirons du logiciel RSOFT pour calculer le diagramme de bande des PhCs. Nous simulerons en suite la propagation des ondes dans les cristaux afin de mettre en évidence le couplage des modes guidés aux modes de l'espace libre.

Nous présenterons également dans ce chapitre la modélisation et la simulation des multicouches diélectriques. Il s'agit en réalité d'un module de calcul développé et intégré dans un modèle mathématique plus élargi afin de simuler en 3D le processus de fabrication des structures photoniques par holographie (lithographie interférentielle) sur des couches diélectriques planaires. Le modèle mathématique est implémenté sous Matlab. Mais avant de présenter les calculs sur les PhCs, il nous paraît important de rappeler quelques notions sur le contrôle de l'émission spontanée car les structures photoniques modifient l'environnement électromagnétique des émetteurs et influent sur le taux d'émission spontané de ceux-ci.

II - 1. Contrôle de l'émission spontanée

II - 1.1. Emission spontanée

Un système à deux niveaux (fig. 2.1) est le plus simple pour illustrer les transitions optiques. Comme l'indique son nom, il a deux niveaux : un état fondamental $|g\rangle$ et un état excité $|e\rangle$ plus énergétique que l'état fondamental. Un émetteur à deux niveaux peut être excité par absorption d'un photon d'énergie égale ou supérieure à la différence d'énergie entre les états. Le quantum d'énergie absorbée par l'émetteur peut être rayonné par émission spontanée. L'émission est qualifiée de spontanée car il n'existe a priori aucun moyen de déterminer dans le temps, le moment où le photon est émis après excitation. Avant l'introduction de l'optique quantique, l'on pensait que ce processus a eu lieu sans interaction avec un champ électrique. Bien que certaines caractéristiques de l'émission spontanée soient décrites par la théorie classique comme c'est le cas des coefficients d'Einstein [1], une description complète de l'émission spontanée passe par la quantification du champ de lumière puisque ce processus est de nature quantique [2].

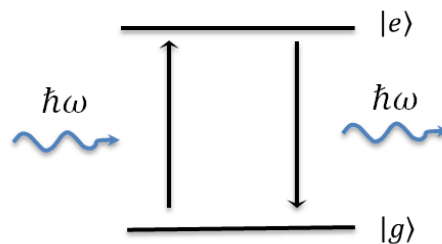


Figure 2.1: Schéma d'un émetteur à deux niveaux. Lumière émise avec un quantum d'énergie.

En optique quantique, le vide a une énergie $\frac{1}{2} \hbar \omega$ par mode. La valeur moyenne de l'intensité du champ électrique est non nulle entraînant la fluctuation du champ électrique dans le temps autour de la valeur moyenne zéro. Les émetteurs à l'état excité peuvent interagir avec ce champ électrique puis se relaxer par transitions électroniques vers le niveau d'énergie plus bas avec possibilité d'émission d'un photon. Théoriquement, on déduit que la désintégration des transitions a une forme exponentielle lorsque l'émetteur interagit avec un continuum de modes [2]. Chaque événement d'émissions individuelles demeure incertain ; et on ne dispose d'aucun moyen pour déterminer a priori combien de temps l'émetteur restera dans l'état excité avant d'émettre un photon. Toutefois, lorsque le processus est répété de nombreuses fois, il résulte que la distribution des temps de désintégration de la transition présente une forme exponentielle avec un taux de

désintégration caractéristique. Ce taux de désintégration encore appelé taux d'émission, est défini par la règle d'Or de Fermi pour les transitions dipolaires [3] [4] :

$$\Gamma(\mathbf{r}) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{|e,0\rangle} |\langle e,0 | \hat{\mathbf{d}}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) | g,1 \rangle|^2 \delta(E_{|e,0\rangle} - E_{|g,1\rangle}) \quad (2.1)$$

$|g,1\rangle$ et $|e,0\rangle$ sont les états initiaux (atome à l'état fondamental, photon dans l'environnement) et finaux (atome à l'état excité, aucun photon dans l'environnement) de l'ensemble émetteur et environnement électromagnétique, d'énergies associées $E_{|g,1\rangle}$ et $E_{|e,0\rangle}$; l'environnement peut être une cavité ou un continuum. $\hat{H} = \hat{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{E}$ est l'opérateur Hamiltonien du système avec $\hat{\mathbf{d}}$ l'opérateur dipolaire et \mathbf{E} le champ électrique environnant (fluctuation du continuum ou des modes de cavité). \hbar est la constante de Planck réduite. La règle d'Or de Fermi peut être réécrite en séparant la contribution de l'atome due à la transition dipolaire $\langle e | \hat{\mathbf{d}} | g \rangle$ et la contribution du champ donnée par la densité photonique locale d'états (LDOS⁸) N_{rad} [5] :

$$\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{e}_d, \omega_{eg}) = \frac{\pi \omega_{eg}}{3 \hbar \epsilon_0} |\langle e | \hat{\mathbf{d}}(\mathbf{r}) | g \rangle|^2 N_{rad}(\mathbf{r}, \mathbf{e}_d, \omega_{eg}) \quad (2.2)$$

La LDOS est une fonction de la position \mathbf{r} , de l'orientation du dipôle \mathbf{e}_d et de la fréquence de couplage ω_{eg} entre le niveau fondamental et le niveau excité. Bien que les fluctuations du vide soient essentiellement d'essence quantique, la LDOS est une entité classique [5].

Pour un émetteur dans un diélectrique homogène d'indice optique n , le taux d'émission spontanée est indépendant de la position et de l'orientation et est égale à Γ_0 :

$$\Gamma_0(\omega) = \frac{\pi d^2 \omega}{\hbar \epsilon_0} N_{rad}(\omega) = \frac{nd^2 \omega^3}{3\pi \hbar \epsilon_0 c^3} \quad (2.3)$$

On assume dans cette condition que l'émetteur a le même indice optique que le diélectrique. Dans les cas plus complexes, l'effet du champ local doit être pris en compte [6].

⁸ Local density of states

II - 1.2. Modification de la densité d'états locale

Puisque le taux d'émission d'un émetteur dépend également de son environnement immédiat par l'entremise de la LDOS, le contrôle de la désintégration des transitions électroniques est possible. Cependant, il nous faut nous placer dans un environnement contrôlé à l'échelle de la longueur d'onde des photons. Ce qui entraîne le recours à un champ de recherche en (nano)photonique [7]. Nos travaux sur le ZnO ayant portés sur les couches minces et les micros et nanostructures, nous allons discuter dans cette section de trois environnements photoniques importants afin d'illustrer davantage l'intérêt de nos travaux. Il s'agit, des interfaces, de la cavité optique et du cristal photonique.

II - 1.2.1. Les interfaces

A proximité d'une interface entre deux milieux d'indices optiques différents, la LDOS est modifiée en raison de l'interférence entre la lumière émise et la lumière réfléchiée [8] [9]. Les expériences pionnières sur la modification de la LDOS ont été réalisées depuis 1960 par Drexhage [10]. Théoriquement, la situation la plus simple est de placer un émetteur avec une certaine orientation de dipôle proche d'un métal parfait. L'évolution de la LDOS en fonction de la distance entre l'émetteur et l'interface est présentée à la figure 2.2. Un dipôle orienté parallèlement à l'interface verra neutraliser son effet à cause de son dipôle image ; en conséquence, la LDOS sera nulle. Pour les dipôles orientés perpendiculairement à l'interface, le dipôle image s'ajoute au dipôle, ce qui double la LDOS. Loin de l'interface se produit des oscillations dues à l'interférence des champs de lumière avec une période régie par la longueur d'onde des photons. A partir d'une distance relativement grande par rapport à la longueur d'onde d'émission, les effets d'interférence deviennent insuffisants pour modifier conséquemment la LDOS, d'où la saturation des courbes indépendamment de l'orientation du dipôle. Le système à interface que nous venons de décrire ne possède aucune condition de résonance. Par conséquent, la LDOS est modifiée pour toutes les longueurs d'onde (sans tenir compte de la dispersion d'indice). En réalité, la LDOS n'est pas nulle à proximité d'une interface. Près d'un métal, l'émission se couple aux modes de surfaces qui sont appelés « polaritons plasmons de surface⁹ » ; ce qui augmente sensiblement la LDOS [8].

⁹ Surface plasmon polariton

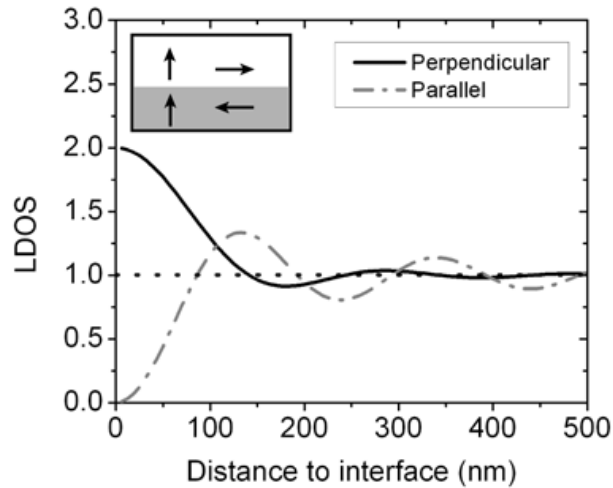


Figure 2.2 : Courbes des LDOS en fonction de la distance entre un parfait réflecteur et un émetteur d'indice $n = 1.5$ ayant un $\lambda = 600$ nm. Les LDOS sont normalisées au LDOS loin de l'interface. Le dipôle est orienté perpendiculairement (courbe noire continue) ou parallèle à l'interface (courbe grise discontinue). L'insertion montre les dipôles et les images miroirs [11].

II - 1.2.2. La cavité optique

Concernant la cavité optique, le confinement de la lumière en trois dimensions pendant un certain temps à l'intérieur du volume de celle-ci est possible pour une lumière en résonance avec la fréquence de résonance de la cavité. Pour une cavité parfaite, la lumière sera piégée indéfiniment. En réalité, la lumière sera toujours en mesure de s'échapper par les interfaces qui n'ont pas une réflectivité idéale (1 à 100% de l'intensité réfléchie). La quantité de lumière confinée dans la cavité est mesurée par le facteur de qualité Q de la cavité qui est proportionnel au temps de confinement des photons. Q est défini comme le rapport de l'énergie contenue dans la cavité et la fuite d'énergie durant un cycle optique. Une cavité résonnante à une fréquence ω_0 a une certaine largeur de bande de fréquence $\Delta\omega$ sur laquelle elle peut piéger la lumière.

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega} \quad (2.4)$$

La LDOS à la fréquence de résonance de la cavité peut croître considérablement. Cet effet est appelé effet Purcell qui est le premier qui réalisa l'accroissement de la probabilité des transitions optiques à la fréquence de résonance [12]. Le taux d'émission Γ_0 est alors multiplié par le facteur de Purcell F_p ($\Gamma = F_p \Gamma_0$).

$$F_p = \frac{3}{4\pi^2} \frac{Q\lambda^3}{V_{eff}} \quad (2.5)$$

avec V_{eff} le volume effectif dans lequel est confinée la lumière.

L'augmentation de la densité des modes a été mesurée pour les boîtes quantiques d'InAs à l'intérieur des micropiliers [13]. L'effet complémentaire d'inhibition des modes optiques de fréquences en dehors de la bande passante de la cavité a été également observé [14]. La lumière en résonance avec la LDOS de la cavité peut être fortement augmentée. Cependant, l'efficacité de la cavité est limitée à la bande passante étroite $\Delta\omega$. La LDOS à une fréquence de désaccord de la cavité s'abaisse mais n'est jamais nulle.

II - 1.2.3. Cristaux photoniques

Les cristaux photoniques (PhCs) sont des matériaux composites spécifiques. Ils ont une fonction diélectrique modulée par l'ordre de la périodicité (dont la période est la longueur d'onde de la lumière). En raison de cette périodicité, les effets d'interférence se produisent dans le cristal donnant lieu à la diffraction de Bragg. La diffraction de Bragg est bien connue en physique de l'état solide [15] et se produit lorsque la longueur d'onde est de l'ordre de la distance entre les plans réticulaires. L'importance de ces types de matériaux dans la gamme optique a été démontrée pour la première fois par Bykov en 1972 [16] et placée sous forte attention du monde scientifique dans son ensemble par les travaux de Yablonovitch [17] et John [18]. La condition de Bragg est donnée par l'expression suivante :

$$m\lambda = 2d\cos(\theta) \quad (2.6)$$

où m est un nombre entier qui indique l'ordre de diffraction de Bragg, λ est la longueur d'onde de la lumière, d est la distance entre les plans réticulaires et θ l'angle d'incidence de l'onde lumineuse par rapport à la normale à la surface du matériau. Lorsque la différence de chemin entre les plans réticulaires consécutifs est égale à un multiple de la longueur d'onde, une interférence constructive se produit, donnant lieu à un pic de réflexion. Si la diffraction de Bragg se produit dans la gamme du visible, elle donne lieu à des cristaux photoniques d'aspect opalescent (fig. 2.3) connus à l'état naturel comme par exemple : les sourires de mer *Aphrodita* (a) les opales (b) et les ailes de papillon (c). Notons qu'un cristal photonique se définit par rapport à sa structure de bande que nous allons maintenant aborder. La dispersion de la lumière à l'intérieur des structures périodiques peut

être comprise par le calcul du diagramme de bande photonique (fig. 2.4). Dans un milieu homogène, la relation de dispersion entre la fréquence et le vecteur d'onde est linéaire. Sa pente est égale à la vitesse de la lumière divisée par l'indice de réfraction c/n . Pour un milieu périodique 1D de période d , à $k = \pi/d$ la condition de Bragg est satisfaite. A cette condition, le diagramme se sépare en deux branches à la fréquence centrale $\omega = 2\pi/\lambda$. C'est une dégénérescence avec l'apparition d'une fréquence inférieure et une fréquence supérieure donnant lieu à une bande interdite unidirectionnelle (BIU) encore appelée bande interdite incomplète dont la cause physique est l'existence des ondes stationnaires à la condition de Bragg.

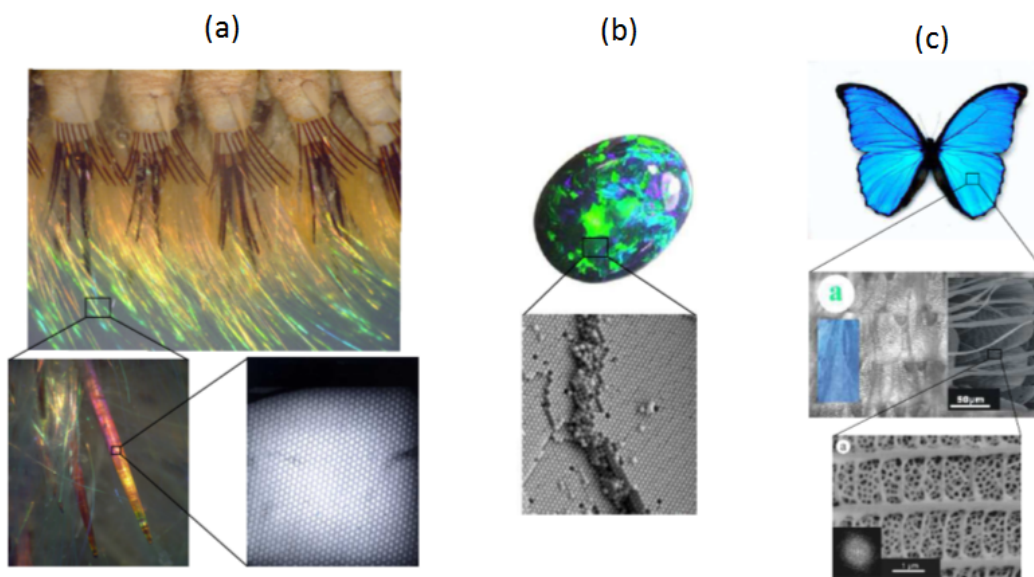


Figure 2.3 : Les cristaux photoniques à l'état naturel donnant la couleur aux non vivants comme aux vivants : (a) les soursies de mer ; (b) les pierres opales ; (c) les ailles d'un papillon [19]. On parle encore de couleurs dites interférentielles par opposition à la couleur données par des pigments.

Les ondes stationnaires de basses fréquences sont principalement localisées dans le matériau de fort indice optique tandis que les ondes stationnaires de hautes fréquences sont la plupart du temps localisées dans le matériau de faible indice optique. Dès lors que la longueur d'onde des deux ondes est identique mais d'indices de réfraction différents, les ondes stationnaires ont différentes fréquences [20]. Dans la BIU, la fréquence de résonance est obtenue à la condition de Bragg. Toutefois, contrairement à une cavité, l'interférence est destructive dans un PhC.

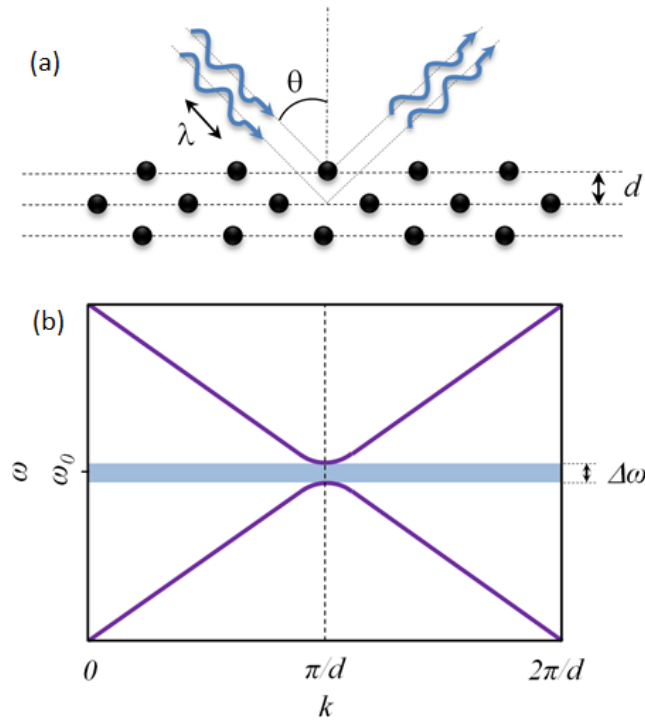


Figure 2.4 : (a) Schéma de principe de la diffraction de Bragg. Un ensemble de plans réticulaires, indiqué par les lignes en pointillés, provoque une interférence constructive. (b) Relation de dispersion le long de la normale aux plans réticulaires. La barre bleue indique le gap.

La largeur de la BIU est déterminée par la force photonique S qui est une jauge de la force d'interaction entre la lumière et le PhC. La force photonique est définie comme la polarisabilité α de la maille élémentaire du cristal par unité de volume v [21] [22]. La force photonique dépend d'un certain nombre de paramètres cristallins tels que le contraste des indices de réfraction et la géométrie du cristal. Elle peut être approximée à une expression qui tient compte des paramètres fréquentiels $\Delta\omega$ et ω_0 .

$$S = \frac{4\pi\alpha}{v} \approx \frac{\Delta\omega}{\omega_0} \quad (2.7)$$

La diffraction de Bragg dépend fortement de l'angle dans un PhC planaire. En augmentant la force d'interaction photonique ou la fréquence, la lumière est davantage diffractée dans le cristal planaire provoquant l'élargissement de la bande [23]. Si la force photonique est suffisamment grande, la BIU varie considérablement selon la direction de la polarisation, conduisant à un bande interdite omnidirectionnel (BIO) souvent appelée bande interdite (BI). A l'intérieur de cette gamme de fréquences de bande (très recherchée) les modes ne sont plus disponibles en raison de la

destruction complète des interférences ; ce qui signifie que la densité d'états photoniques est égale à zéro et les fluctuations du vide supprimées. On peut complètement inhiber l'émission spontanée d'un émetteur par recouvrement de son émission avec la bande interdite d'un PhC. Pour un PhC fait d'un matériau actif (distribution continue des dipôles émetteurs) et en résonance avec le PhC, l'émission se couple au mode de l'espace libre. Cette thèse s'intéresse à ce mode de couplage afin d'améliorer l'extraction de la lumière dans le ZnO.

II - 2. Les cristaux photoniques

Les propriétés originales de propagation de la lumière dans les cristaux photoniques ont ouvert la voie vers de nouveaux concepts et applications. C'est le cas par exemple de l'auto-collimation [24-26], de la réfraction négative [27-31] et de l'effet super-prisme [32-34] qui ont été prédits et démontrés expérimentalement. L'élaboration de nouveaux composants photoniques à partir de ces effets demande une bonne compréhension des propriétés de la lumière dans les milieux périodiques [35-38].

Cette session présente les résultats de dimensionnement des PhCs. Pour se faire, on utilisera un modèle descriptif de la propagation des ondes de Bloch dans les PhCs fondée sur leur décomposition de Fourier en ondes planes électromagnétiques pour calculer la structure de bande des PhCs. La visualisation de la propagation quant à elle sera obtenue par simulation FDTD.

II - 2.1. Les cristaux photoniques bidimensionnels

II - 2.1.1. Analogie photon-électron

Les connaissances en physique du solide ont permis de mettre en évidence l'existence d'une bande interdite d'énergie et des propriétés particulières de conduction des électrons imposées par la périodicité d'un cristal semiconducteur. De ces connaissances émergera plus tard le concept du cristal photonique, analogie entre les matériaux à bandes interdites photoniques et les matériaux à bandes interdites électroniques. La structuration périodique des matériaux optiques à l'échelle de la longueur d'onde permet alors le contrôle de l'énergie et le flux des photons dans les PhCs. L'analogie électron-photon s'explique par le fait que les électrons comme les photons sont gouvernés par des équations d'onde soient respectivement, les équations de Schrödinger et celles de Maxwell utilisées

pour décrire les ondes électromagnétiques aux spins près. Ainsi, on observe de grandes similitudes entre l'équation de la fonction d'onde d'un électron de masse m dans le potentiel $V(\mathbf{r})$ (2.8) et l'équation d'une onde électromagnétique harmonique dans un milieu diélectrique sans perte (2.9) [2]. La différence entre les électrons et les photons vient de la nature scalaire ou vectorielle des équations respectives associées ainsi que le respect de la statistique de Fermi-Dirac par les électrons et celle de Bose-Einstein par les photons.

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) = -\frac{2m}{\hbar^2} [E - V(\mathbf{r})] \Psi(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

$$\nabla \times [\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r})] = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_r(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

En observant de près ces deux équations, on constate que la permittivité relative $\varepsilon_r(\mathbf{r})$ joue dans l'expression (2.8) le même rôle que $[V(\mathbf{r}) - E]$ dans l'équation (2.9). En d'autres termes, la constante diélectrique $\varepsilon_r(\mathbf{r})$ joue le même rôle que $V(\mathbf{r})$. En structurant périodiquement un matériau optique non magnétique ($\mu_r = 1$), autrement dit, avec un matériau d'indice optique $n(\mathbf{r})$ périodique, on pourra faire apparaître des bandes interdites photoniques dans des configurations géométriques appropriées pour les photons dans le domaine fréquentiel.

II - 2.1.2. Propagation des ondes de Bloch

Soit un cristal photonique 3D formé d'un réseau quelconque de constante diélectrique ε_2 dans un milieu de constante diélectrique ε_1 . Les milieux sont supposés non magnétiques et ont une perméabilité magnétique μ_0 égale à celle du vide. Le réseau est généré par les vecteurs élémentaires \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 et \mathbf{a}_3 tel que tout vecteur \mathbf{r} de la maille est donné par :

$$\mathbf{r} = A_1 \mathbf{a}_1 + A_2 \mathbf{a}_2 + A_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.10)$$

Dans un tel cristal le vecteur réciproque unitaire associé \mathbf{G} a pour composantes :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{G}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \\
 \mathbf{G}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \\
 \mathbf{G}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

Considérons maintenant un cristal photonique 2D formé d'un réseau de cylindres de constante diélectrique ϵ_2 dans un milieu de constante diélectrique ϵ_1 (fig. 2.5). Le réseau est généré par les vecteurs élémentaires \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 . La section des cylindres de rayon b est arbitraire mais identique pour tous les cylindres. L'axe (Oz) est choisi parallèle à l'axe des cylindres.

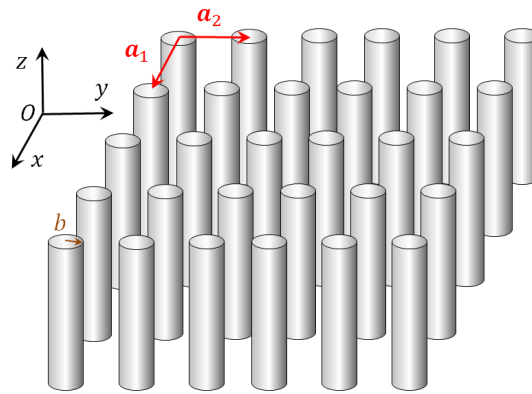


Figure 2.5 : Cristal photonique 2D fait de plots de cylindres diélectriques de permittivité ϵ_2 dans une matrice diélectrique de permittivité ϵ_1 .

a. Equations de Maxwell dans l'espace réel

Les ondes électromagnétiques de Bloch se propageant dans le plan (Oxy) du PhC 2D de la figure 2.5 sont caractérisées par leur vecteur d'onde $\mathbf{k} = (k_x, k_y, 0)$. Le champ magnétique des ondes de Bloch de polarisation TE est parallèle à l'axe (Oz) tandis que le champ et l'induction électriques sont dans le plan perpendiculaire à l'axe (Oz) :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{H}_k &= (0, 0, H_{zk}) \\
 \mathbf{E}_k &= (E_{xk}, E_{yk}, 0) \\
 \mathbf{D}_k &= (D_{xk}, D_{yk}, 0)
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

Quant à la polarisation TM des ondes de Bloch, elle est perpendiculaire à l'axe (Oz) tandis que le champ électrique et l'induction électrique sont parallèles à l'axe (Oz) :

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_k &= (H_{xk}, H_{yk}, 0) \\ \mathbf{E}_k &= (0, 0, E_{zk}) \\ \mathbf{D}_k &= (0, 0, D_{zk})\end{aligned}\quad (2.13)$$

Dans l'espace réel, les composantes des champs sont reliées par les équations de Maxwell (2.14-2.17) et la relation constitutive (2.18) :

$$\nabla \cdot \mathbf{H}_k = 0 \quad (2.14)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D}_k = 0 \quad (2.15)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}_k = -i\omega \mathbf{D}_k \quad (2.16)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}_k = -i\omega \mu_0 \mathbf{D}_k \quad (2.17)$$

$$\mathbf{D}_k = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{D}_k \quad (2.18)$$

b. Décomposition des champs

Le vecteur d'onde k est défini sur le domaine $\left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right] \times \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$. Le théorème de Bloch [39] permet d'écrire chaque champ $\mathbf{A}_k(\mathbf{r})$ ($\mathbf{A} = \mathbf{H}, \mathbf{E}$ ou \mathbf{D}) sous forme d'une onde de Bloch par l'usage de la fonction vectorielle périodique $\mathcal{A}_k(\mathbf{r})$ du réseau 2D.

$$\mathbf{A}_k(\mathbf{r}) = e^{ik \cdot \mathbf{r}} \mathcal{A}_k(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

Le réseau réciproque est décrit par les vecteurs réciproques $\mathbf{G}_{n,m} = n\mathbf{G}_1 + m\mathbf{G}_2$ (cf 2.11). La périodicité de \mathcal{A}_k permet le développement en série de Fourier suivant :

$$\mathbf{A}_k(\mathbf{r}) = \sum_{n,m} \mathcal{A}_{n,m(k)} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{n,m}) \cdot \mathbf{r}} \quad (2.20)$$

où les vecteurs $\mathcal{A}_{n,m(k)}$ sont les composantes de Fourier de la fonction vectorielle \mathcal{A}_k .

La composante de Fourier $\mathcal{H}_{n,m(k)}$ du champ magnétique peut se mettre sous la forme $\mathcal{H}_{n,m(k)} = H_0 \mathbf{h}_{n,m(k)}$, où H_0 est l'amplitude du champ magnétique total et $\mathbf{h}_{n,m(k)}$ des vecteurs sans dimension. Les vecteurs $\mathbf{h}_{n,m(k)}$ vérifient alors la relation de normalisation :

$$\sum_{n,m} |\mathbf{h}_{n,m(k)}|^2 = 1 \quad (2.21)$$

De même, les composantes de Fourier $\boldsymbol{\varepsilon}_{n,m(k)}$ et $\mathbf{D}_{n,m(k)}$ peuvent se mettre sous la forme $\boldsymbol{\varepsilon}_{n,m(k)} = \mu_0 c H_0 \mathbf{e}_{n,m(k)}$ et $\mathbf{D}_{n,m(k)} = (H_0/c) \mathbf{d}_{n,m(k)}$, où c est la célérité de la lumière dans le vide et $\mathbf{e}_{n,m(k)}$ et $\mathbf{d}_{n,m(k)}$ sont des vecteurs sans dimension.

En posant $\mathbf{k}_{n,m} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{n,m}$, les champs magnétique, électrique et d'induction électrique s'écrivent en définitif comme suit :

$$\mathbf{H}_k = \sum_{n,m} \mathcal{H}_{n,m(k)} e^{i\mathbf{k}_{n,m} \cdot \mathbf{r}} = \sum_{n,m} H_0 \mathbf{h}_{n,m(k)} e^{i\mathbf{k}_{n,m} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.22)$$

$$\mathbf{E}_k = \sum_{n,m} \boldsymbol{\varepsilon}_{n,m(k)} e^{i\mathbf{k}_{n,m} \cdot \mathbf{r}} = \sum_{n,m} \mu_0 c H_0 \mathbf{e}_{n,m(k)} e^{i\mathbf{k}_{n,m} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.23)$$

$$\mathbf{D}_k = \sum_{n,m} \mathbf{D}_{n,m(k)} e^{i\mathbf{k}_{n,m} \cdot \mathbf{r}} = \sum_{n,m} \frac{H_0}{c} \mathbf{d}_{n,m(k)} e^{i\mathbf{k}_{n,m} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.24)$$

Les nouvelles expressions de \mathbf{H}_k , \mathbf{E}_k et \mathbf{D}_k (2.22-2.24) sont valables pour les polarisations TE et TM à la seule différence liée à l'orientation des vecteurs $\mathbf{h}_{n,m(k)}$, $\mathbf{e}_{n,m(k)}$ et $\mathbf{d}_{n,m(k)}$.

c. Equations de Maxwell dans l'espace réciproque

La réécriture des équations de Maxwell (2.14-2.17) ainsi que la relation constitutive (2.18), en remplaçant les ondes de Bloch \mathbf{H}_k , \mathbf{E}_k et \mathbf{D}_k par leur nouvelle expression, donne un nouveau système d'équations :

$$\mathbf{k}_{n,m} \cdot \mathbf{h}_{n,m(k)} = 0 \quad (2.25)$$

$$\mathbf{k}_{n,m} \cdot \mathbf{d}_{n,m(k)} = 0 \quad (2.26)$$

$$\mathbf{d}_{n,m(k)} = -\frac{c}{\omega} \mathbf{k}_{n,m} \cdot \mathbf{h}_{n,m(k)} \quad (2.27)$$

$$\mathbf{h}_{n,m(k)} = \frac{c}{\omega} \mathbf{k}_{n,m} \cdot \mathbf{e}_{n,m(k)} \quad (2.28)$$

$$\mathbf{e}_{n,m(k)} = \sum_{n',m'} \kappa_{n-n',m-m'} \mathbf{d}_{n',m'(k)} \quad (2.29)$$

où les $\kappa_{n,m}$ sont les coefficients de Fourier de la fonction périodique $1/\varepsilon_r(\mathbf{r})$:

$$\frac{1}{\varepsilon_r(\mathbf{r})} = \sum_{n,m} \kappa_{n,m(k)} e^{i\mathbf{G}_{n,m}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.30)$$

Cherchons enfin l'équation vérifiée par $\mathbf{e}_{n,m(k)}$ en polarisation TM et TE.

▪ Solution en polarisation TM

En polarisation TM, $\mathbf{e}_{n,m(k)} = e_{n,m(k)z} \mathbf{e}_z$ et $\mathbf{d}_{n,m(k)} = d_{n,m(k)z} \mathbf{e}_z$. En insérant les expressions (2.27) et (2.28) dans l'expression (2.29), on déduit l'équation qui gouverne $e_{n,m(k)z}$:

$$\sum_{n',m'} \kappa_{n-n',m-m'} |\mathbf{k}_{n,m}| |\mathbf{k}_{n',m'}| \frac{e_{n',m'(k)z}}{\mathbf{k}_{n,m}} = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{e_{n',m'(k)z}}{\mathbf{k}_{n,m}} \quad (2.31)$$

Pour un entier naturel N fixé, la forme tronquée de l'équation 2.31 avec $|n|, |m| \leq N$ est l'équation aux valeurs propres utilisée pour calculer les courbes de dispersion en polarisation TM en utilisant la technique de décomposition en ondes planes [40]. Les vecteurs propres sont les coefficients $e_{n',m'(k)z}/\mathbf{k}_{n,m}$ à partir desquels on déduit les vecteurs $\mathbf{e}_{n,m(k)}$. Des expressions (2.27) et (2.28), on remonte aux vecteurs $\mathbf{h}_{n,m(k)}$ et $\mathbf{d}_{n,m(k)}$.

▪ Solution en polarisation TE

De même, par un processus similaire, l'on déduit l'équation qui gouverne $h_{n,m(k)z}$ en polarisation TE en utilisant les expressions (2.27) et (2.29) qui, préalablement, sont introduites dans l'expression (2.28). Puis on remonte aux vecteurs $\mathbf{d}_{n,m(k)}$ et $\mathbf{e}_{n,m(k)}$.

$$\sum_{n',m'} \kappa_{n-n',m-m'} (\mathbf{k}_{n,m} \cdot \mathbf{k}_{n',m'}) h_{n',m'(k)z} = \frac{\omega^2}{c^2} h_{n,m(k)z} \quad (2.32)$$

II - 2.2. Outils de calcul et extraction de la lumière par bande d'ingénierie

II - 2.2.1. Méthodes et outils numériques de modélisation

Il existe plusieurs outils de modélisation des phénomènes de propagation et de diffraction des ondes électromagnétiques. La performance de plus en plus croissante des calculateurs vers la fin des années 60 a boosté le développement des méthodes de modélisation.

Nous pouvons citer en premier lieu la *méthode des ondes planes* [20], la méthode de Ho ou *plane wave extension method* (PWE) [41]. Elle est une variante plus légère et plus utilisée. C'est cette méthode que nous avons nous aussi utilisée pour calculer la structure de bande des PhCs. Elle permet de résoudre les équations de Maxwell dans le domaine fréquentiel grâce à l'équation (2.20) en décomposant les champs \mathbf{H}_k , \mathbf{E}_k et \mathbf{D}_k en ondes de Bloch comme c'est décrit plus haut. Cette méthode est numériquement plus économique.

Une autre méthode très utilisée est la méthode des différences finies temporelles ou *Finite Difference Time Domain* (FDTD) en anglais [30]. Elle ne prend pas en compte la périodicité des structures et a l'avantage de simuler toutes les structures juste en prenant en compte l'équation des ondes. Par contre, elle est coûteuse numériquement. Nous avons également utilisé cette méthode pour simuler la propagation des ondes dans les structures photoniques.

Il existe aussi une méthode dite KKR (*Korringa-Kohn-Rostocker*) [42]. Elle a le mérite de donner directement la fonction de Green, qui permet de déduire la densité d'états qui influence l'émission spontanée. Certaines autres méthodes utilisent les éléments finis pour calculer les modes optiques [43][44]. Quant à la détermination des coefficients optiques des couches minces diélectriques ainsi que l'intensité du champ électrique dans les couches, on utilise la méthode des *matrices de transfert*. Cette méthode sera détaillée à la session (III).

II - 2.2.2. Structure de bande photoniques et bande interdite

La figure 2.6 est le diagramme de bande photonique d'un réseau carré de plots fait d'alumine. Il est calculé autour de la zone irréductible de Brillouin. Les modes TM sont en couleur bleue et les modes TE en couleur rouge. On constate qu'il y a une ouverture de bande interdite pour les modes TM contrairement aux modes TE. On observe le contraire pour un cristal fait de trous d'air dans un diélectrique d'indice optique supérieur à 1.

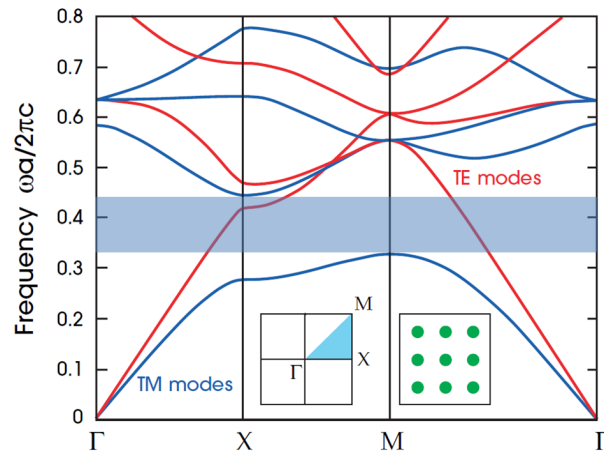


Figure 2.6 : La structure de bande interdite photonique pour un réseau carré de colonnes diélectriques avec $r = 0.2a$. Les bandes bleues représentent les modes TM et les bandes rouges représentent les modes TE. L'insertion de gauche montre la zone de Brillouin, avec la zone irréductible en bleu clair. L'insertion de droite montre une coupe transversale des plots diélectriques. Les plots sont en alumine de permittivité 8.9 dans une matrice d'air [20].

Pour ouvrir une bande interdite dans le plan ou l'espace, toutes les bandes interdites unidirectionnelles doivent se recouvrir au moins partiellement sur la première zone de Brillouin. Le recouvrement sera maximal si les bandes interdites sont centrées à des énergies proches. La situation la plus favorable est celle où la zone de Brillouin est la plus isotrope possible. Les réseaux qui s'en rapprochent le plus sont le réseau triangulaire à deux dimensions et le réseau cubique à faces centrées à trois dimensions. Pour obtenir des bandes interdites larges, le contraste d'indice doit être suffisamment grand.

Des lois d'échelles permettent de simplifier l'étude des cristaux photoniques. Considérons par exemple un PhC CP2 obtenu à partir du PhC CP1 de période a dont les dimensions ont été multipliées par le facteur s . On démontre facilement que les équations de Maxwell dans les PhCs sont indépendantes de l'échelle de longueur [45][46]. Ainsi, les modes optiques du cristal CP2 peuvent être déduits de ceux du cristal CP1 par la simple association de longueurs d'onde $\lambda \Leftrightarrow s\lambda$. Par conséquent, les énergies sont généralement exprimées par l'énergie normalisée u définie par :

$$u = \frac{a}{\lambda} = \frac{\omega a}{2\pi c} \quad (2.33)$$

II - 2.3. Résultats : amélioration de l'extraction de la lumière

Dans le cadre du projet MATISSE, les PhCs planaires de type triangulaire (hexagonal) ont été utilisés pour extraire efficacement la lumière dans les couches minces de ZnO. Il s'agit des PhCs avec des défauts de trous d'air dans le ZnO (CP1) ainsi que des PhCs avec des plots de ZnO dans une matrice d'air (CP2). La couche mince de référence est du ZnO sur saphir d'épaisseur 138nm. Des travaux avaient déjà été réalisés au sein de l'équipe sur les PhCs afin de réaliser des capteurs chimiques [47] ; le ZnO utilisé pour la simulation FDTD des PhCs dans ces travaux antérieurs a 600nm d'épaisseur. Les modèles sont implémentés sur le logiciel RSOFT (les modules BandSolve et FullWave). Le module BandSolve permet de calculer la structure de bandes des cristaux. Il utilise la méthode PWE basée sur les modes de Bloch. Quant aux propagations des ondes électromagnétiques dans les structures, elles ont été simulées en utilisant FullWave (basé sur la méthode FDTD) afin de confirmer la présence des bandes interdites dans les cristaux en mettant en évidence l'effet de la bande interdite sur l'extraction de la lumière.

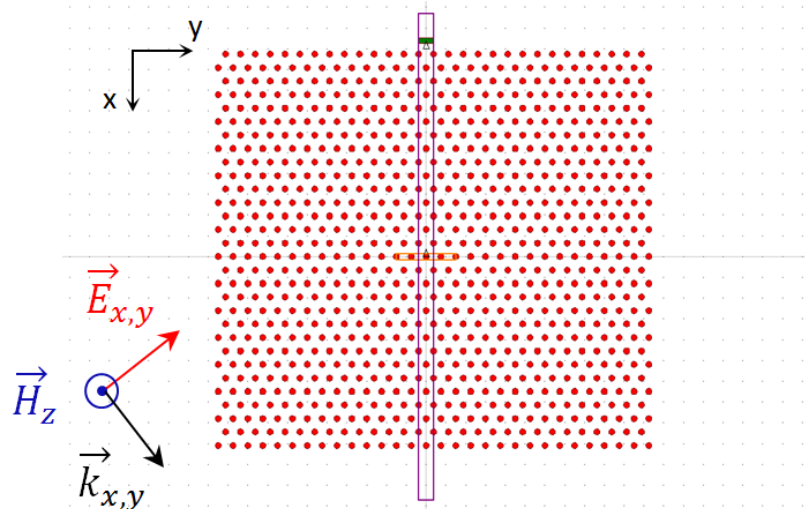


Figure 2.7 : Prise d'écran du design CAD de RSOFT. Illustration du cristal photonique hexagonal avec des plots (CP2).

CP1 a 120nm de période et les défauts d'air ont 40nm de rayon soit un ratio de $r/a = 0.33$. CP2 a 375nm de période avec des plots de ZnO de 75nm de rayon soit un ratio de $r/a = 0.2$. La figure 2.7 est une prise d'écran du design CAD de RSOF montrant CP2. Les plots ont une couleur

rouge. Sur cette image figurent également les PML¹⁰ (contour violet), la source dipolaire (contour jaune) et le gestionnaire de temps (rectangle vert) outil spécifique à RSOFIT.

Les structures de bande des cristaux ont été calculées pour une source d'excitation de 375nm correspondant à l'émission excitonique du ZnO. A cette longueur d'onde, le ZnO a un indice optique $n_{ZnO} = 2.57 + 0.114i$, celui du saphir est $n_{Al_2O_3} = 1.79$. La méthode PWE s'applique à des structures symétriques, ce qui n'est pas le cas de nos échantillons (couches minces de ZnO sur saphir). Seule la partie réelle des indices est prise en compte dans le modèle. En effet, l'amortissement du signal induit par la partie imaginaire de l'indice optique n'influe pas sur le diagramme de bande. Les diagrammes de bande ont donc été calculés pour les plots de ZnO en utilisant l'air comme substrat et superstrat. Les calculs ont été effectués à la fois pour les modes TE et TM.

La figure 2.8 (a) est le calcul des diagrammes de bande du cristal CP1. Comme on s'y attend, le diagramme révèle une bande interdite *BI* de valeur normalisée $\Delta u = 0.09$ en mode TE. En appliquant l'expression (2.33), on trouve une énergie normalisée $u = 0.32$. Cette énergie se situe dans la bande interdite. CP1 est en résonance avec son émission ce qui forcera la lumière émise à se coupler aux modes de l'espace libre.

Des expressions (2.7) et (2.33), on déduit la force photonique $S_1 \approx \frac{\Delta u}{u} = 0.28$ du cristal. Cette valeur est suffisamment élevée faisant de CP1 un PhC efficace. Quant à CP2, le calcul de sa structure de bande révèle une bande d'énergie préférentiellement en modes TM et qui ne recouvre pas l'émission du ZnO. L'émission et le cristal ne sont pas en résonance, ce qui autorise le guidage des modes TM dans le PhC. En jouant avec les paramètres de simulation, on accède à la bande interdite supérieure. Elle s'ouvre pour les modes TE et a une largeur d'environ 0.08 (fig. 2.8 b). La force photonique de cette bande est $S_2 = 0.25$. Elle est élevée mais légèrement inférieure à celle de CP1. CP2 interdit alors les modes guidés TE et les couple aux modes de l'espace libre en renforçant l'extraction de la lumière. Ces résultats confirment que les PhCs avec des défauts d'air sont plus efficaces en modes TE contrairement aux PhCs fait de plots et vice-versa pour les modes TM. En plus, il n'y a pas de recouvrement des 2 bandes interdites au sein d'un même PhC. Ce constat se confirme en dressant la carte des bandes interdites des PhCs de ZnO pour une émission de longueur d'onde égale à celle de l'émission excitonique (fig. 2.9). De cette carte, on déduit que plusieurs choix de PhCs sont possibles. En tenant en compte le ratio $0.2 < r/a < 0.4$ afin d'avoir un cristal avec une quantité de matière active conséquente et en tenant compte des défauts de fabrication qui décalent le ratio de référence, nous avons de préférence retenu les cristaux CP1 et CP2.

¹⁰ PML : Perfectly Matched Layer

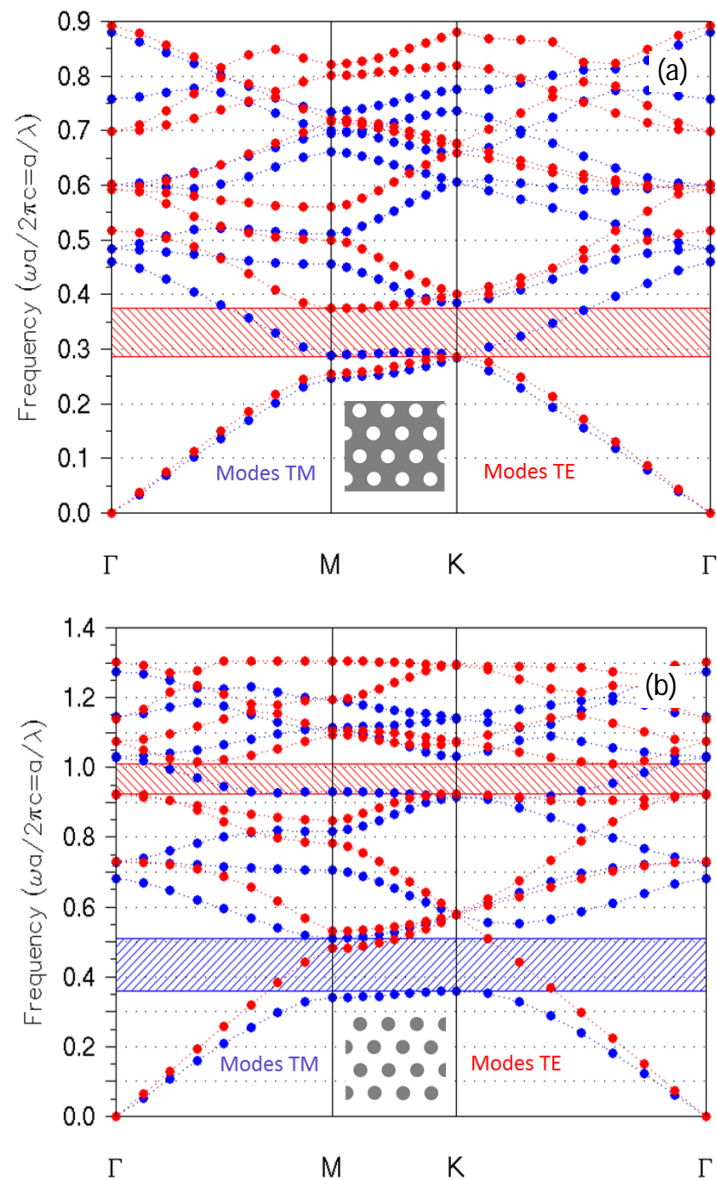


Figure 2.8 : Diagrammes de bande des cristaux photoniques de ZnO : (a) CP1 de période 120nm avec des défauts d'air de rayon 40nm ; (b) CP2 de période 375nm avec des plots de ZnO de rayon 75nm.

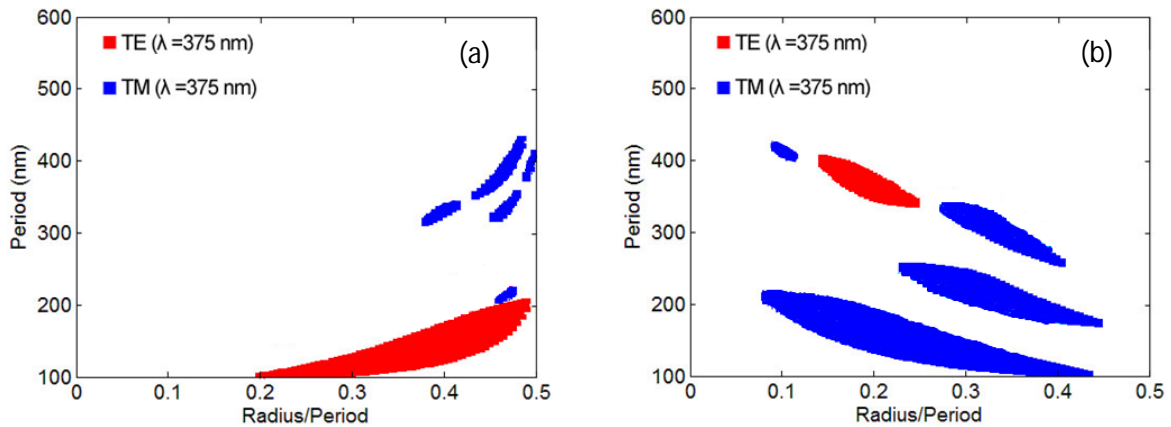


Figure 2.9 : Cartes des diagrammes de bande des cristaux photoniques en modes TE et TM pour une émission excitonique du ZnO. Elles sont en fonction de la période du cristal et du ration r/a : (a) CP1 de période 120nm avec des défauts d'air de rayon 40nm ; (b) CP2 de période 375nm avec des plots de ZnO de rayon 75nm.

Le non recouvrement des bandes interdites TE et TM réduit l'efficacité d'extraction des PhCs car un type de mode est à chaque fois guidé dans le cristal. CP1 et CP2 tels que décrits sont choisis pour extraire les modes TE des PhCs. Ce choix s'explique par le fait que dans un substrat de ZnO, les modes TE sont 2 à 3 fois plus élevés que les modes TM (fig. 2.10) [48] à cause de l'anisotropie du matériau. Rigoureusement, il faudrait considérer les cas $\vec{E} \parallel \vec{c}$ et $\vec{E} \perp \vec{c}$ pour les trois transitions excitoniques A, B et C. \vec{E} et \vec{c} sont respectivement le champ électrique émis et l'axe principal du ZnO.

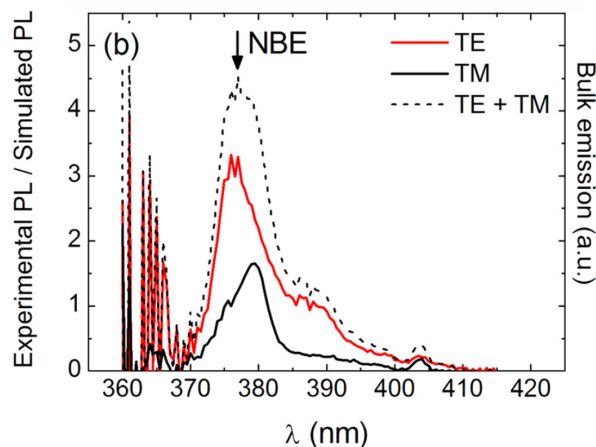


Figure 2.10 : Emission excitonique d'un substrat de ZnO. Ratio de l'émission TE et TM [48].

La figure 2.11 illustre l'extraction de la lumière dans une couche mince de référence de ZnO (a) et dans un cristal photonique (b). Seuls les modes TE sont présentés ici et ceci uniquement sur

CP2 car, théoriquement, il est le moins efficace comparé à CP1 ; la validation du couplage des modes guidés avec les modes de l'espace libre sur CP2 par simulation valide également CP1. En effet, la quantification de la lumière en simulation FDTD est relative. Ce qui n'autorise pas la comparaison des deux cristaux en utilisant les cartes des champs, résultat de la simulation. En plus, en termes d'effet, les résultats de la simulation sont presque identiques dans les deux cas.

Les deux structures de ZnO sont sur du saphir et ont la même épaisseur (138nm). Elles ont une taille de $11\mu\text{m}\times 11\mu\text{m}$ et sont décentrées en x de sorte que la lumière émise par le dipôle au centre du repère cartésien du design CAD atteint l'extrémité gauche avant celle de droite au cas où la lumière serait guidée dans les structures. Après un parcours imaginaire $cT = 12\mu\text{m}$ de l'onde émise (375nm) dans l'espace libre ce qui correspond à $40fs$, la lumière dans la couche mince et préférentiellement guidée, sort de l'extrémité gauche de la structure (a) ; soit un parcours d'environ $5\mu\text{m}$ après le début d'émission. La lumière reste confinée verticalement dans la couche mince avec des fuites légères. On peut également observer la fraction de lumière directement extraite ($1/4n_{\text{ZnO}}^2 \approx 4\%$).

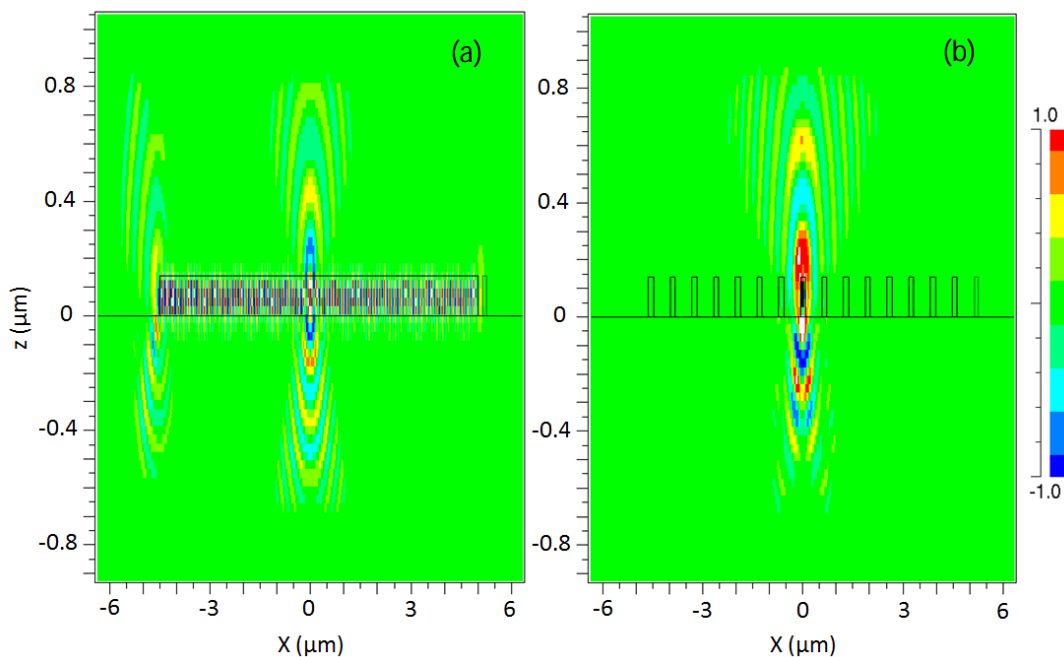


Figure 2.11 : Propagation des ondes TE dans les structures photoniques : (a) confinement et guidage de la lumière dans une couche mince de 138nm d'épaisseur ; (b) couplage de la lumière à l'espace libre après structuration de la couche (CP2).

La cartographie du signal guidé permet d'affirmer que la couche est monomode. Cette condition est nécessaire afin qu'il puisse avoir un recouvrement maximal possible entre la bande

interdite du PhC et les modes. La figure 2.11 (b) montre clairement que le mode guidé TE est supprimé dans le cristal photonique. Les simulations FDTD valident le dimensionnement des cristaux y compris sur le saphir (échantillon asymétrique).

Notons que l'extraction de la lumière par ingénierie de bande, met en compétition l'efficacité du cristal et la quantité de matière active. En effet la structuration top-down réduit la quantité de matière, ce qui réduit le nombre d'oscillateurs. Il s'impose, évidemment, un travail d'optimisation des PhCs pour une meilleure extraction de la lumière.

II - 3. Structures multicouches

Nous nous sommes également intéressés dans cette thèse à la structuration du ZnO par holographie à deux faisceaux lasers. Le pas des structures est défini par l'angle d'incidence et le temps de structuration par l'énergie absorbée par la résine photosensible et la densité de puissance. Il s'est avéré que la structuration par holographie demeure certes simple par principe mais très difficile à mettre en œuvre. Par exemple, la résine se comporte comme un interféromètre avec des modes stationnaires selon l'axe d'exposition z . La présence de ces modes induit une absorption non homogène dans la résine avec l'apparition des plans réticulaires photogénérés. Afin de contrôler davantage la technique (conditions de structuration, recherche de motifs réalisables) nous avons procédé à la modélisation et à la simulation du procédé de fabrication sous Matlab. Les calculs optiques du code informatique sont réalisés grâce à la méthode des matrices de transfert que nous présentons dans cette session. Nous appliquerons le modèle pour calculer les coefficients optiques des couches minces de ZnO ainsi que ceux de la résine sur l'échantillon ZnO. Quant au modèle du procédé de fabrication, il est utilisé au chapitre III pour optimiser l'épaisseur de la résine photosensible.

II - 3.1. Matrice de transfert

La méthode des matrices de transfert est largement utilisée dans la simulation de la propagation des ondes électromagnétiques dans les multicouches planaires. Elle est une méthode performante de calcul des coefficients optiques des couches à condition que la taille des couches soit suffisamment grande pour être assimilé à des plans infinis. Elle permet également de calculer l'intensité du champ électrique dans les couches. Elle est simple à mettre en œuvre et très

économique numériquement. La figure 2.12 est le schéma de principe des multicouches avec mise en évidence des ondes. Soit $E^\uparrow(z)$ l'amplitude de l'onde se propageant dans le sens positif et $E^\downarrow(z)$ l'amplitude de l'onde se propageant dans le sens négatif. Le champ total est représenté par [49] :

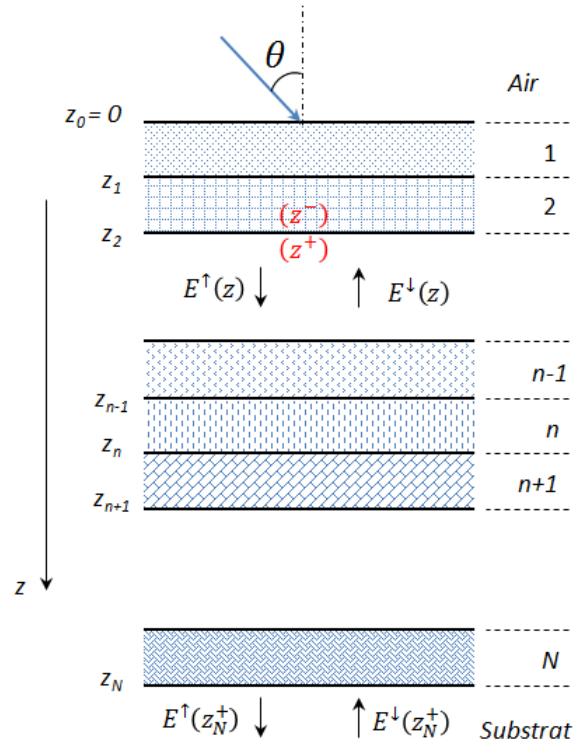


Figure 2.12 : Structures multicouches : représentation du modèle théorique

$$E = \begin{bmatrix} E^\uparrow(z) \\ E^\downarrow(z) \end{bmatrix} \quad (2.34)$$

La continuité des champs à l'interface de deux couches permet d'écrire une matrice représentant la transition de l'onde entre les couches i et $i + 1$:

$$\begin{bmatrix} E^\uparrow(z_i^-) \\ E^\downarrow(z_i^-) \end{bmatrix} = \mathcal{J}_i \begin{bmatrix} E^\uparrow(z_i^+) \\ E^\downarrow(z_i^+) \end{bmatrix} \quad (2.34)$$

avec :

$$\mathcal{J}_i = \frac{1}{t_{i,i+1}} \begin{bmatrix} 1 & r_{i,i+1} \\ r_{i,i+1} & 1 \end{bmatrix} \quad (2.35)$$

La propagation de l'onde à travers une couche sera représentée par la matrice de transfert \mathcal{L}_i à travers la couche i :

$$\mathcal{L}_i = \begin{bmatrix} e^{j\beta_i} & 0 \\ 0 & e^{j\beta_i} \end{bmatrix} \quad (2.36)$$

$$\text{avec :} \quad \beta_i = \frac{2\pi}{\lambda} d_i n_i \cos(\theta_i) \quad (2.37)$$

θ_i est déduit de la relation de Descartes

$$n_i \sin(\theta_i) = n_{i+1} \sin(\theta_{i+1}) \quad (2.38)$$

On a donc :

$$\begin{bmatrix} E^\uparrow(z_{i-1}^+) \\ E^\downarrow(z_{i-1}^+) \end{bmatrix} = \mathcal{L}_i \begin{bmatrix} E^\uparrow(z_i^-) \\ E^\downarrow(z_i^-) \end{bmatrix} \quad (2.39)$$

L'expression des amplitudes à la surface est alors de la forme :

$$\begin{bmatrix} E^\uparrow(z_0^-) \\ E^\downarrow(z_0^-) \end{bmatrix} = \mathcal{J}_0 \mathcal{L}_1 \mathcal{J}_1 \dots \mathcal{J}_{N-1} \mathcal{L}_N \mathcal{J}_N \begin{bmatrix} E^\uparrow(z_N^+) \\ E^\downarrow(z_N^+) \end{bmatrix} \quad (2.40)$$

$\mathcal{M}_T = \mathcal{J}_0 \mathcal{L}_1 \mathcal{J}_1 \dots \mathcal{J}_{N-1} \mathcal{L}_N \mathcal{J}_N$ est la matrice de transfert du système multicouche. La matrice \mathcal{J}_N décrit la continuité entre la couche N et le substrat S . En posant : $E^\uparrow(z_N^+) = E_S$ (champ électrique transmis au substrat) et $E^\downarrow(z_N^+) = 0$ (pas de réflexion dans le substrat), on a :

$$\begin{bmatrix} E^\uparrow(z_0^-) \\ E^\downarrow(z_0^-) \end{bmatrix} = \mathcal{M}_T \begin{bmatrix} E_S \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.41)$$

$E^\uparrow(z_0^-)$ est le champ excitateur et $E^\downarrow(z_0^-)$ le champ réfléchi par l'interface du système multicouche. Les coefficients de transmission T_m , de réflexion R_m et d'absorption A_m du système avec m le type de mode (TE ou TM) sont donnés par :

$$T_m = \frac{E_S}{E^\uparrow(z_0^-)} \quad (2.42)$$

$$R_m = \frac{E^\downarrow(z_0^-)}{E^\uparrow(z_0^-)} \quad (2.43)$$

$$A_m = 1 - T_m - R_m \quad (2.44)$$

Soit $k_{z,i}$ la composante z du vecteur d'onde k_i dans une couche i , les coefficients de transmission $t_{i,i+1}$ et de réflexion $r_{i,i+1}$ d'un dioptre formé par deux couches i et $i + 1$ pour les modes TE et TM sont les suivants :

- **Polarisation TE**

$$t_{i,i+1} = \frac{2k_{z,i}}{k_{z,i} + k_{z,i+1}} \quad (2.45)$$

$$r_{i,i+1} = \frac{k_{z,i} - k_{z,i+1}}{k_{z,i} + k_{z,i+1}} \quad (2.46)$$

- **Polarisation TM**

$$t_{i,i+1} = \frac{2n_i^2 k_{z,i+1}}{n_i^2 k_{z,i+1} + n_{i+1}^2 k_{z,i}} \quad (2.47)$$

$$r_{i,i+1} = \frac{n_i^2 k_{z,i+1} - n_{i+1}^2 k_{z,i}}{n_i^2 k_{z,i+1} + n_{i+1}^2 k_{z,i}} \quad (2.48)$$

II - 3.2. Résultats sur quelques structures

II - 3.2.1. Implémentation du modèle matrice de transfert sous Matlab

Le modèle matrice de transfert a été implémenté sous Matlab afin de simuler les ondes stationnaires en mode TE et TM. Le code a été validé en comparant les résultats du calcul aux résultats existants sur le silicium. Conçu à l'origine pour être intégré dans le modèle mathématique de la lithographie interférentielle [50], il a également été intégré dans un module pour simuler les modes d'émission d'une couche mince de ZnO dopé à l'aluminium ; l'échantillon était fabriqué par pulvérisation magnétron à Saint-Gobain Recherche [51]. Les codes ont évolué et sont dynamiques en l'état actuel. On peut simuler un matériau planaire multicouches constitué d'une infinité de couches. Cette souplesse est intéressante pour la structuration holographique d'une cavité planaire prise en sandwich entre deux réseaux de Bragg afin d'obtenir des micropiliers.

Nous présentons dans la session suivante deux exemples de calcul sur le ZnO : détermination des coefficients optiques et du champ électrique dans une résine photosensible.

II - 3.2.2. Exemple d'application du modèle sur le ZnO

a. Détermination des coefficients optiques d'une couche mince de ZnO

La figure 2.13 est une représentation des coefficients de transmission, de réflexion et d'absorption en fonction de la longueur d'onde de deux échantillons de ZnO sur saphir. L'angle d'incidence est choisi égale à 45° et non 0° afin d'éviter l'égalité entre les modes TE et TM. En plus, en lithographie interférentielle à deux faisceaux, l'angle d'incidence n'est jamais normal à l'échantillon sinon les deux faisceaux n'interfèrent pas. Nous avons pris comme référence les valeurs d'indice de ZnO de [52].

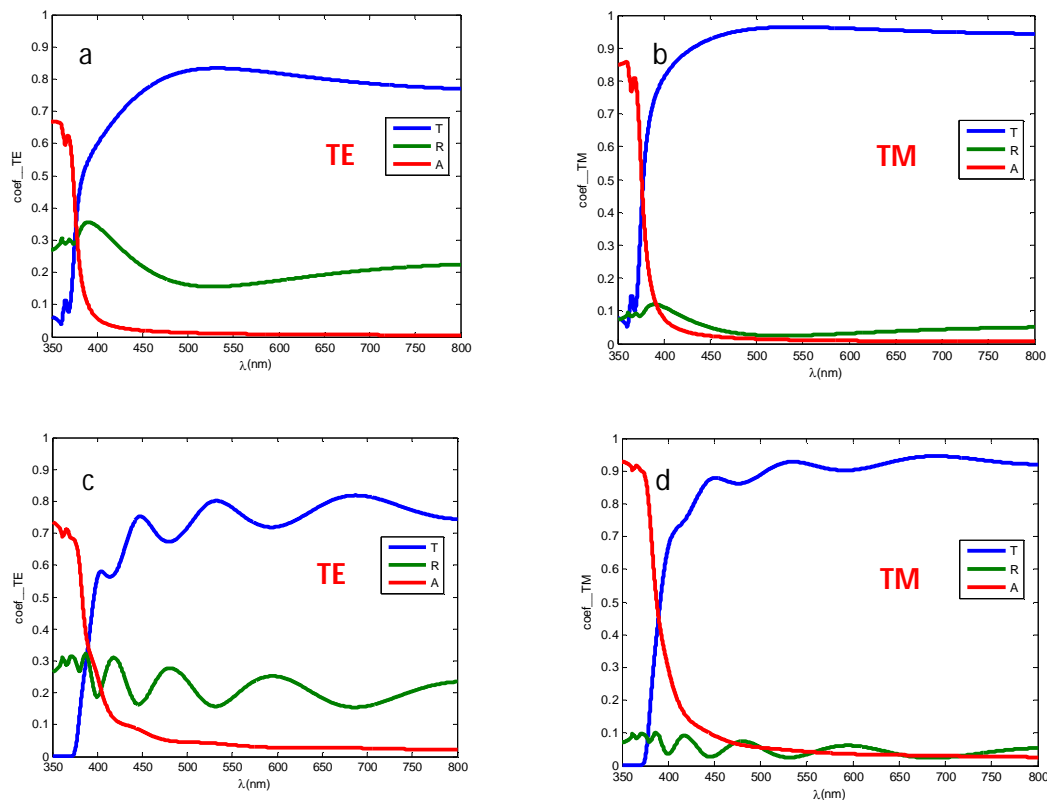


Figure 2.13 : Coefficients optiques obtenu par matrice de transfert sur deux couches minces de ZnO d'épaisseur 138nm (a et b) et 560nm (c et d).

Quelque soit le type de mode, sur les courbes de transmission et de réflexion, on déduit la limite supérieure du gap du matériau autour de 375nm ce qui correspond à $E_g = 3.37\text{eV}$. De ces mêmes courbes, on confirme la transparence du matériau dans le visible. En comparant le spectre d'absorption des couches, on déduit que le matériau est plus absorbant en mode TE qu'en mode TM.

En se limitant aux épaisseurs (138nm et 560nm), les observations sont classiques : plus le matériau est moins épais, plus il est transparent et moins il y a des franges d'interférence.

b. Holographie et champ électrique dans la résine photosensible

En lithographie interférentielle, la densité de puissance absorbée est très importante pour déterminer le temps d'insolation. Or la puissance transmise à la résine est liée aux paramètres optiques et à l'épaisseur des différents milieux optiques y compris la résine. Selon le pas de la structure à obtenir qui est fonction de l'angle d'incidence, les coefficients varient et rendent impossible la détermination du temps exact d'insolation pour un même type de substrat. Ce temps varie également en fonction de l'épaisseur des couches. Le faisceau laser exciteur à une longueur d'onde de 442nm et polarisé TE. La figure 2.14 illustre les coefficients optiques à 442nm et en fonction de l'angle d'incidence d'une couche mince de ZnO sur saphir sur laquelle est déposée une résine photosensible d'épaisseur 326nm (a) et 1150nm (b).

Les figures 2.15 (a et b) sont des cartographies de l'onde stationnaire selon l'axe z dans la résine. Elle confirme le caractère interférométrique de la résine. Ce qui a un impact sur la structuration. On peut pour chaque condition de structuration, optimiser l'épaisseur de la résine à utiliser (voir le chapitre III pour plus de précision). Les épaisseurs des couches de résines correspondent à des valeurs pratiques. Les figures 2.15 (c et d) sont obtenues dans les mêmes conditions hormis la longueur d'onde laser fixée à 405nm. Cette longueur d'onde correspond au laser utilisé dans le projet *TEZO*, projet de maturation de la structuration par holographie suite aux travaux menés au cours de cette thèse. On peut relever dans les deux cas, la différence de la position des franges d'interférence ainsi que leur contraste.

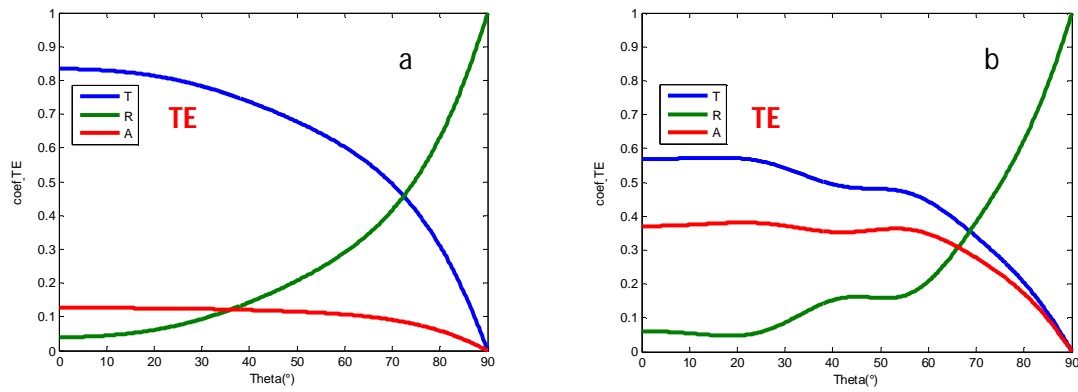


Figure 2.14 : Coefficients optiques en fonction de l'angle d'incidence obtenu par matrice de transfert sur une couche mince de ZnO sur saphir sur laquelle est déposée une résine photosensible : épaisseur de la résine 326nm (a) et 1150nm (b).

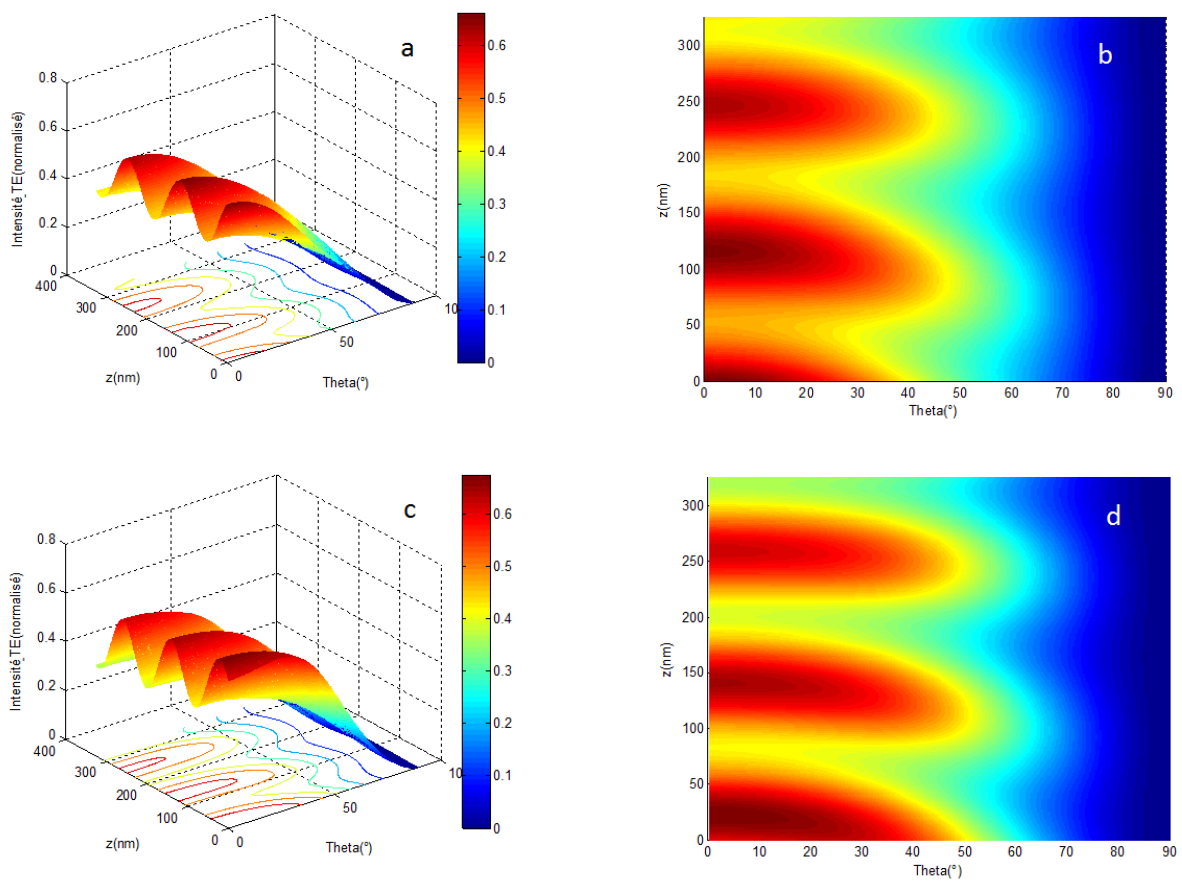


Figure 2.15 : Cartographie de l'intensité électrique à l'intérieur de la résine d'épaisseur 326nm : (a et b) à une excitation de 442nm ; (c et d) à une excitation de 405nm.

II - 4. Conclusions

Nous avons reporté dans ce chapitre le dimensionnement des cristaux photoniques. Des simulations PWE et FDTD ont été utilisées à cet effet. Nous avons montré qu'il est avantageux d'utiliser les cristaux en polarisation TE afin d'optimiser l'extraction de la lumière.

Nous avons également reporté l'implémentation de la méthode des matrices de transfert pour simuler les multicouches. Nous reporterons au chapitre III les résultats de l'optimisation de l'épaisseur des résines photosensibles grâce à l'intégration du modèle dans le modèle mathématique de la lithographie interférentielle.

Bibliographie

- [1] S. Haroche, *Systemes fondamentaux en optique quantique/fundamental systems in quantum optics*, Elsevier Science Publishers, (1992).
- [2] M. O. Scully and M. S. Zubairy, *Quantum optics*, Cambridge university press, Cambridge, (1997).
- [3] E. Fermi, *Quantum theory of radiation*, *Rev. Mod. Phys* 4, 87 (1932).
- [4] R. Loudon, *The quantum theory of light*, Oxford university press, Oxford (1983).
- [5] R. Sprik, B. A. van Tiggelen, and A. Lagendijk, *Europhys. Lett.* 35, 265 (1996).
- [6] F. J. P. Schuurmans, P. de Vries, and A. Lagendijk, *Phys. Lett.* 264, 472 (2000).
- [7] L. Novotny and B. Hecht, *Principles of nano-optics*, Cambridge University Press, Cambridge (2006).
- [8] R. R. Chance, A. Prock, and R. Silbey, *Advances in chemical physics*, volume 37, John Wiley & Sons (1978).
- [9] W. L. Barnes, *J. Mod. Opt.* 45, 661 (1998).
- [10] K. H. Drexhage, *Prog. Optics* 12, 165 (1974).
- [11] M. D. Leistikow, *Controlling spontaneous emission with nanostructures*, thèse (2010)
- [12] E. M. Purcell, *Phys. Rev.* 69, 681 (1946).
- [13] J. M. Gerard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, and E. Costard, *Phys. Rev. Lett.* 81, (1998).
- [14] M. Bayer, T. L. Reinecke, F. Weidner, A. Larionov, A. McDonald, *Phys. Rev. Lett.* 86, 3168 (2001).
- [15] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics Brooks/Cole*, Orlando (1976).
- [16] V. P. Bykov, *Sov. Phys. JETP* 35, 269 (1972).
- [17] E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* 58, 2059 (1987).
- [18] S. John, *Phys. Rev. Lett.* 58, 2486 (1987).
- [19] Y. Benachour, *Optimisation de cristaux photoniques pour l'optique non linéaire*, Thèse 2008
- [20] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, and R. D. Meade, *Photonic crystals: molding the flow of light*, Princeton University Press, Princeton, (2008).
- [21] W. L. Vos, M. Megens, C. M. van Kats, and P. Bösecke, *J. Phys. Condens. Matter* 8, 9503 (1996).
- [22] W. L. Vos, R. Sprik, A. van Blaaderen, A. Imhof, A. Lagendijk, *Phys. Rev. B* 53, 16231 (1996).
- [23] H. M. van Driel and W. L. Vos, *Phys. Rev. B* 62, 9872 (2000).
- [24] H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita, M. Notomi, T. Tamamura, T. Sato, and S. Kawakami, *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 9, pp. 1212-1214, (1999).
- [25] J. Witzens, M. Loncar, and A. Scherer, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 8, no. 6, pp. 1246-1257, (2002).
- [26] J. Witzens and A. Scherer, *Journal of the Optical Society of America a-Optics Image Science and Vision*, vol. 20, no. 5, pp. 935-940, (2003).
- [27] C. Luo, S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos, and J. B. Pendry, *Physical Review B*, vol. 65, no. 20, pp. art. No 201104, (2002).
- [28] S. Foteinopoulou, E. N. Economou, and C. M. Soukoulis, *Physical Review Letters*, vol. 90, no. 10, pp. art. no. 107402, (2003).

- [29] E. Cubukcu, K. Aydin, E. Ozbay, S. Foteinopolou, and C. M. Soukoulis, *Physical Review Letters*, vol. 91, no. 20, pp. art. no. 207401, (2003).
- [30] P. V. Parimi, W. T. T. Lu, P. Vodo, and S. Sridhar, *Nature*, vol. 426, no. 6965, pp. 404{404, (2003).
- [31] A. Berrier, M. Mulot, M. Swillo, M. Qiu, L. Thylen, A. Talneau, and S. Anand, *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 7, pp. art. no. 073902, (2004).
- [32] H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita, M. Notomi, T. Tamamura, T. Sato, and S. Kawakami, *Physical Review B*, vol. 58, no. 16, pp. R10096-R10099, (1998).
- [33] T. Baba and M. Nakamura, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 38, no. 7, pp. 909{914, (2002).
- [34] L. J. Wu, M. Mazilu, T. Karle, and T. F. Krauss, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 38, no. 7, pp. 915-918, (2002).
- [35] P. S. Russell, *Applied Physics B-Photophysics and Laser Chemistry*, vol. 39, no. 4, pp. 231-246, (1986).
- [36] G. Floquet, *Annales Scientifiques de l'E.N.S.*, vol. 12, pp. 47-88, (1883).
- [37] RS Chu and T Tamir, *Proc. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 18, no. 8, pp. 486-504, (1970).
- [38] RS Chu and T Tamir, *Proc. IEE London*, vol. 119, no. 7, pp. 797-806, (1972).
- [39] K. Sakoda, *Optical Properties of Photonic Crystals*, vol. 80 of Springer series in optical sciences, Springer, Berlin Heidelberg New York, (2001).
- [40] M. Plihal and A. A. Maradudin, *Physical Review B*, vol. 44, no. 16, pp. 8565-8571, (1991).
- [41] K.M. Ho, C.T. Chan et C.M. Soukoulis, *Phys. Rev. Lett.*, 65(25), pp. 3152–3154 (décembre 1990).
- [42] A. Moroz, *Journal of Physics: Condensed matter*, 6 (1994).
- [43] J.L. Volakis, A. Chatterjee and L.C. Kempel, *Finite Element Method for Electromagnetics: Antennas, Microwave Circuits, and Scattering Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, (1998)
- [44] S.S. Bhavikatti, *Finite Element Analysis*, New Age International (P) Ltd., Publishers, New Delhi, (2005).
- [45] K. Sakoda, *Optical Properties of Photonic Crystals*, vol. 80 of Springer series in optical sciences, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2001.
- [46] B. Lombardet, *Etude et réalisation de cristaux photoniques pour l'optique intégrée*, thèse EPFL (2005)
- [47] R. Aad, *ZnO photonics for enhanced chemosensing*, thèse UTT (2012)
- [48] R. Aad, L. Divay, A. Bruyant, S. Blaize, C. Couteau, D. J. Rogers, and G. Lerondel, *Journal of Applied Physics* 112, 063112 (2012)
- [49] F. Bernoux, J. PIEL, B. Castellon, C. Defranoux, J. Lecat, P. Boher et J. Stehlé, « Ellipsométrie », *Technique de l'ingénieur R6490* (2003)
- [50] A. A. Letailleur, K. Nomenyo, S. Mc Murtry, E. Barthel, E. Søndergård, and G. Lérondel; *Journal of Applied Physics* 109, 016104 (2011)
- [51] A. A. Letailleur, S. Y. Grachev, E. Barthel, E. Søndergård, K. Nomenyo, C. Couteau, S. Mc Murtry, G. Lérondel, E. Charlet, E. Peter ; *Journal of Luminescence* 131 2646–2651 (2011)
- [52] K. Postava, H. Sueki, M. Aoyama, T. Yamaguchi, Ch. Ino, Y. Igasaki and M. Horie; *J. Appl. Phys.*, Vol. 87, No. 11, 1 June (2000)

Chapitre III

Nanostructuration du ZnO : approche top-down

Ce chapitre concentre, au travers des résultats présentés, l'essentiel du temps et les efforts déployés tout au long de cette thèse. La fabrication des structures photoniques constituait une part importante du projet MATISSE parallèlement au développement des couches semiconductrices de ZnO de haute qualité optique utilisées pour la structuration et fabriquées par la société Nanovation, partenaire du projet. La structuration proprement dite des couches, effectuée dans les locaux de l'UTT au sein de l'équipe LNIO, a bénéficié d'une plateforme de haute technologie associant plusieurs procédés top-down ainsi qu'un savoir-faire reconnu dans la réalisation des structures nanooptiques pour la plasmonique. Toutefois, le défi était entier. Il fallait, tout en s'appuyant sur la technologie existante, mettre au point des procédés performants pour la structuration du ZnO à des dimensions nanométriques. Il s'agissait de réaliser la structure ultime : un cristal photonique (PhC) en créant des défauts d'air dans le ZnO. La périodicité du cristal est 120nm avec des « défauts » de l'ordre de 40nm de rayon ; le ZnO lui-même étant connu pour sa résistance mécanique élevée à la gravure faisant de sa structuration, un challenge technologique.

Deux types de lithographie ont été proposés à l'origine. Il s'agissait de la lithographie électronique (EBL) comme technique de structuration afin de disposer des échantillons types pour la validation des contenus du projet MATISSE puis la lithographie interférentielle (IL), moins lourde et moins couteuse, pour une structuration nanométrique sur grande surface. Les difficultés engendrées par la technologie sur couche mince de ZnO nous ont conduits à nous rapprocher de l'université de

Tokyo pour un troisième type de lithographie : la gravure par faisceau d'ions focalisés (FIB). Dans la présentation des résultats issus de ces trois techniques de structuration, nous présenterons successivement les résultats obtenus par FIB, puis EBL et enfin l'IL.

III - 1. Gravure par faisceau d'ions focalisé

L'usage de la gravure par faisceau d'ions focalisé n'était pas envisagé initialement dans le projet MATISSE. La lithographie par FIB bien que directe reste assez lourde et consommatrice en terme de temps. Le rapport surface structurée / temps est très faible faisant du FIB une technique de nanostructuration de laboratoire ou pour la réalisation de structures tests. Rappelons que MATISSE avait pour objectif la valorisation de couches minces de ZnO développées par la société Nanovation et donc le développement de procédés transférables au niveau industriel. Paradoxalement, comparé à la lithographie électronique, il est plus facile de « fiber » la matière condensée avec une haute précision. Cela s'explique principalement par les multiples étapes du procédé EBL contrairement au FIB dont les structures sont obtenues en une seule étape (gravure directe sans utilisation de couches de résine). Il a été donc souhaité et exécuté, en plus de l'EBL, la réalisation des structures photoniques de dimensions ultimes par FIB : PhCs et cavités en PhC. Les cristaux obtenus sont des arrangements hexagonaux de 120nm de période de trous d'air de 40nm de rayon dans des couches minces de ZnO.

III - 1.1. Faisceau d'ions focalisé et applications

La technologie de fabrication moderne rime avec la miniaturisation. De plus en plus petits, la plupart des composants utilisés dans les produits imposent pour leur fabrication, des outils performants et de très haute résolution ; les FIB en font partie. Les systèmes à FIB ont en commun des sources d'ions de grande luminosité capables de produire en phase spatiale, un faisceau de haute densité [1]. Ils peuvent créer des structures avec une précision de quelques nanomètres, supprimer ou ajouter du matériel par bombardement ionique ou par phase chimique induite par faisceau. L'imagerie est également possible grâce aux particules chargées et générées par interaction matière-ions. La figure 3.1 montre trois exemples d'applications les plus courantes des FIBs : imagerie, gravure et dépôt.

Le microscope à faisceau d'ions focalisé fonctionne suivant le même principe que le microscope électronique à balayage (MEB). Les faisceaux des particules chargées sont scannés en surface de l'échantillon, et les signaux résultants à chaque position de trame sont tracés pour former une image. Le signal vient d'un détecteur plat multicanal (MCP detector : multichannel plate detector), voir figure 3.1 a. Cependant, dans les FIBs le faisceau de particules chargées est non composé d'électrons mais plutôt d'ions généralement chargés positivement. En raison de la courte longueur d'onde de de Broglie des ions, les FIBs ont une résolution spatiale rivalisant les MEBs. L'état

de l'art des FIBs permettent d'affirmer qu'ils sont capables d'imager avec une résolution spatiale de quelques nanomètres, en utilisant des électrons secondaires ou des ions. En réalité, l'imagerie via les ions est une spectroscopie massive des ions secondaires (SIMS : secondary ion mass spectrometry) [2].

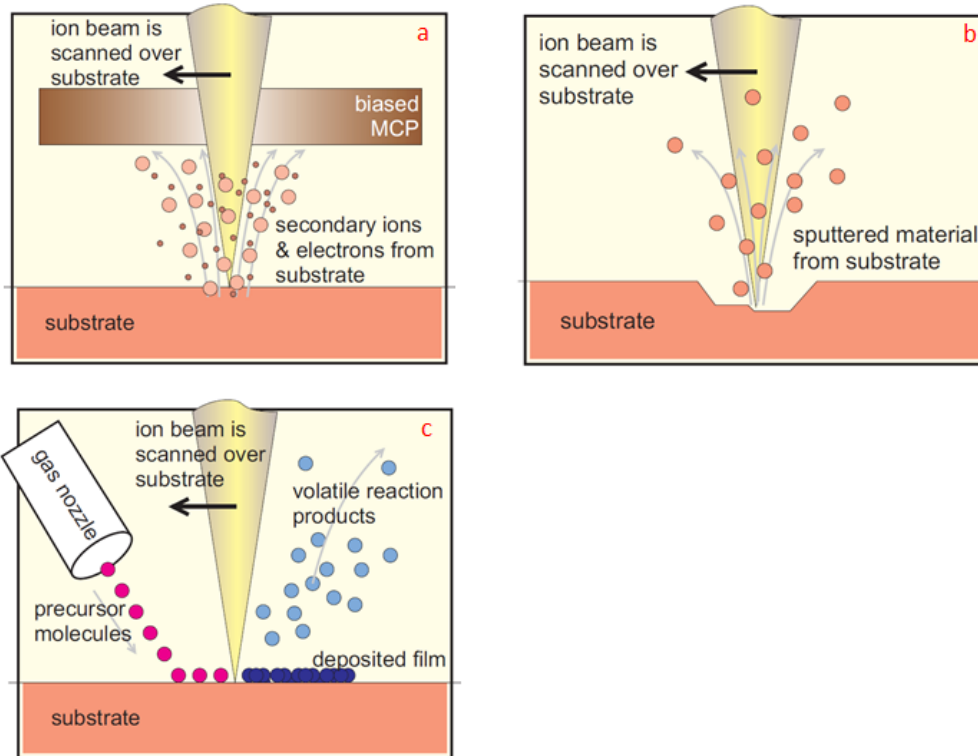


Figure 3.1 : Principe du FIB (a) formation d'image, (b) le nano-usinage et (c) le dépôt [2].

Si les ions incidents possèdent une énergie suffisante, ils conduisent également à la pulvérisation de la matière. La plupart des systèmes sont à double colonnes, une colonne électronique et une colonne ionique, permettant dans le même temps d'observer et de graver le matériau. Ceci est très utilisé pour la réalisation de coupes (cross-sections) et de lamelles MET. La taille limite typique des structures fibées est de l'ordre de 20nm (fig. 3.1 b).

Après le premier raffinement à travers l'ouverture de pulvérisation, le faisceau d'ions est focalisé par la première lentille électrostatique (lentille de condensation) puis l'aberration sphérique est réduite grâce à l'octopôle supérieur. Les diaphragmes variables sont utilisés pour choisir la taille et le courant de faisceau souhaitable. La suppression du faisceau est réalisée via le déflecteur de suppression (blanking) et l'ouverture d'obturation, tandis que l'octopôle inférieur est utilisé pour balayer le faisceau d'ions sur l'échantillon selon un motif défini par l'utilisateur [3]. Au travers de la seconde lentille électrostatique, le faisceau d'ions est focalisé sur l'échantillon avec une taille bien

précise. La plaque multicanal (MCP) est utilisée pour détecter des particules secondaires pour l'imagerie. Afin de réaliser des dépôts de matériaux localement, les stations actuelles sont couramment équipées de modules permettant d'injecter des gaz précurseur sur l'échantillon. Les gaz peuvent aussi servir pour augmenter la vitesse de gravure (fig. 3.1 c).

III - 1.2. Résultats obtenus par nanostructuration FIB

Nous présentons dans cette session les échantillons « fibés » réalisés dans le cadre du projet MATISSE en collaboration avec l'université de Tokyo. A notre connaissance, seule une équipe dans l'Illinois aux USA a réussi à réaliser des PhCs de ZnO avec le FIB [4]. Comme dans l'Illinois, la source disponible au département de mécanique de l'université de Tokyo est du gallium. Le système FIB est le *SMI3050R*. Nous ne spécifierons pas dans ce rapport les conditions de fabrication des structures photoniques obtenues avec le FIB. Deux échantillons avec différentes structures ont été fabriqués. Les structures sont des PhCs et des microcavités dans du PhC.

III - 1.2.1. Cristaux photoniques

Le premier échantillon fibé est une couche mince de ZnO de 70nm d'épaisseur sur un substrat de saphir. La couche a été fournie par Nanovation (DTP32). L'échantillon de grande qualité cristallographique a été réalisé par PLD. Il a une taille de 1cmx1cm. Toutes les structures réalisées sur cet échantillon sont des PhCs (fig. 3.2).

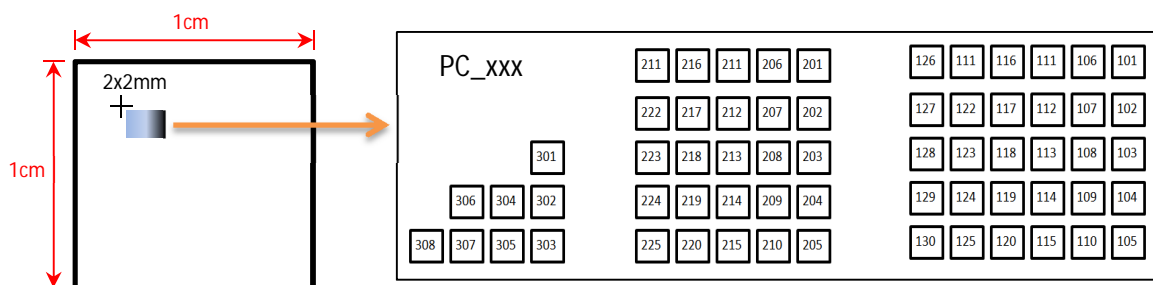


Figure 3.2 : Schéma de l'échantillon illustrant la position des structures. À droite, une illustration agrandie de la zone structurée. Chaque petit carré en trait gras est un PhC.

Au total, 63 PhCs ont été lithographiés. Chaque PhC est identifié par un nom PC_xxx ; xxx est un numéro attribué comme indiqué dans chaque carré sur la figure 3.3. Les PhCs réalisés sont des ensembles de défauts d'air (trous d'air) dans le ZnO. Ils font une taille d'environ $5,7 \times 5,7 \mu\text{m}^2$ (fig. 3.3 a). Ceci est très intéressant puisque ce type de PhC est le mieux indiqué pour efficacement extraire la lumière. En plus, une structuration d'un PhC constitué de nanofils serait très lourde à réaliser. En effet, la surface à graver est plus large. L'imagerie MEB résolue sur le PC_115 (fig. 3.3 b) met en évidence la qualité des nanostructures et du procédé de fabrication. Le cristal hexagonal a une période de 112nm avec des trous d'air de 66nm. On peut observer, sur la même figure, les grains cristallographiques du matériau ZnO. Les images ont été réalisées à l'UTT sur le FEG Raith de la plateforme Nanomat. Une étude systématique de l'échantillon révèle que la période d'un PhC à un autre varie entre 112nm à 162nm. De même, le diamètre des trous varie entre 66 à 92nm.

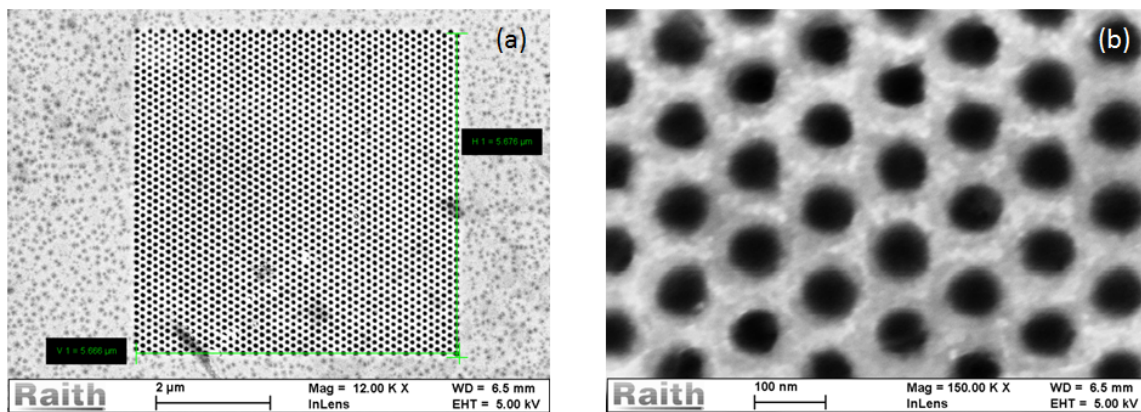


Figure 3.3 : Image MEB du PC_115 (a) ; vue agrandie (b)

Afin de faciliter le repérage des PhCs, une marque micrométrique en croix est lithographiée à 2mm des deux bords immédiats. Les PhCs eux-mêmes sont organisés en trois zones de 36, 25 et 8 PhCs. La distance interzone est de $60 \mu\text{m}$. Les deux images MEB de la figure 3.4 mettent en évidence la zone 2 (PC_2xx). La distance entre 2 PhCs adjacents d'une même zone est d'environ $14 \mu\text{m}$ donnant lieu à $20 \mu\text{m}$ de période de reproduction des PhCs. La structuration se fait dans une zone à priori sans défauts de surface ; voir les défauts de surface avant structuration indiqués par des flèches de couleur rouge à la figure 3.4 a. La possibilité de combiner la gravure et l'imagerie dans un système FIB permet d'éviter ces défauts et de structurer dans une bonne zone. Cependant, on observe sur la même figure des défauts sur certains PhCs. Un agrandissement de l'image permet de réaliser que ces défauts sont dus à des contaminations après la structuration.

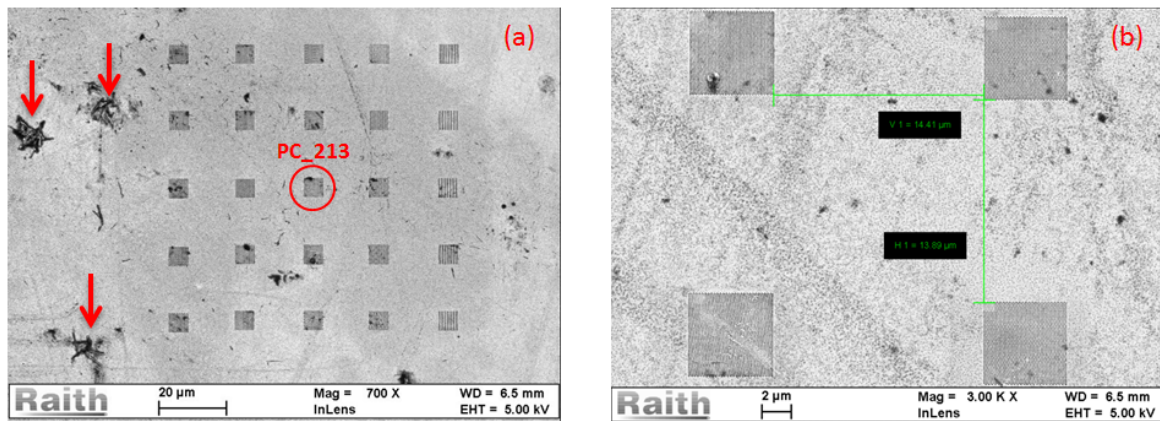


Figure 3.4 : Image MEB des PC_2xx (a) ; vue agrandie avec mesure des distances inter-CP (b)

La figure 3.5. a est illustrative : elle est une vue agrandie du PC_213 (avec une rotation antihoraire de 90° de la figure 3.4. a). On y voit clairement un dépôt non désiré avec sa diffusion atomique en surface.

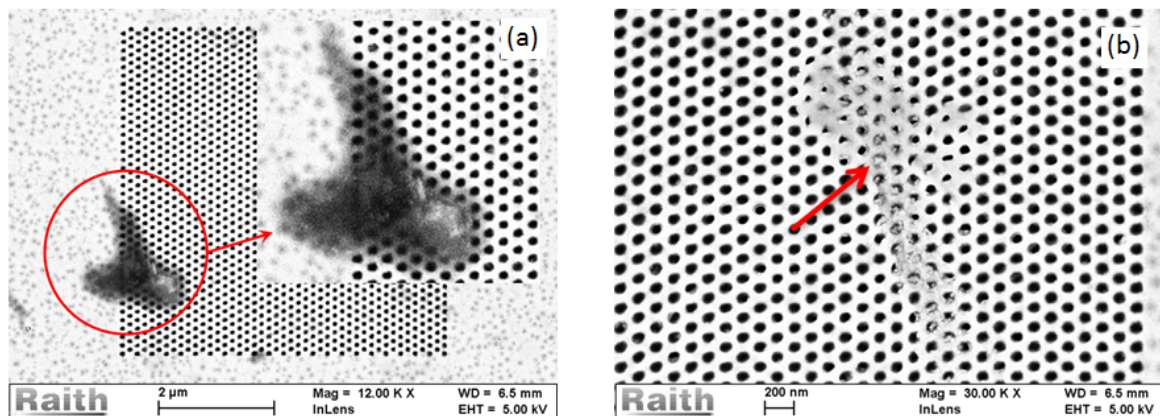


Figure 3.5 : Contamination des PhC : (a) avec diffusion en surface (PC_213) ; (b) avec diffusion dans les défauts d'air (PC_103).

La diffusion des contaminants peut se produire également dans les trous d'air voire les boucher (fig. 3.5. b). L'amélioration de l'état de l'échantillon en cas de contamination peut être obtenue par nettoyage à l'acétone ou aux ultrasons dans un bain d'eau déionisée. Certains défauts des PhCs sont liés à la structuration elle-même (fig. 3.6). Nous les attribuons à la qualité du faisceau qui lors du procédé peut perdre en stabilité et être stigmatisé.

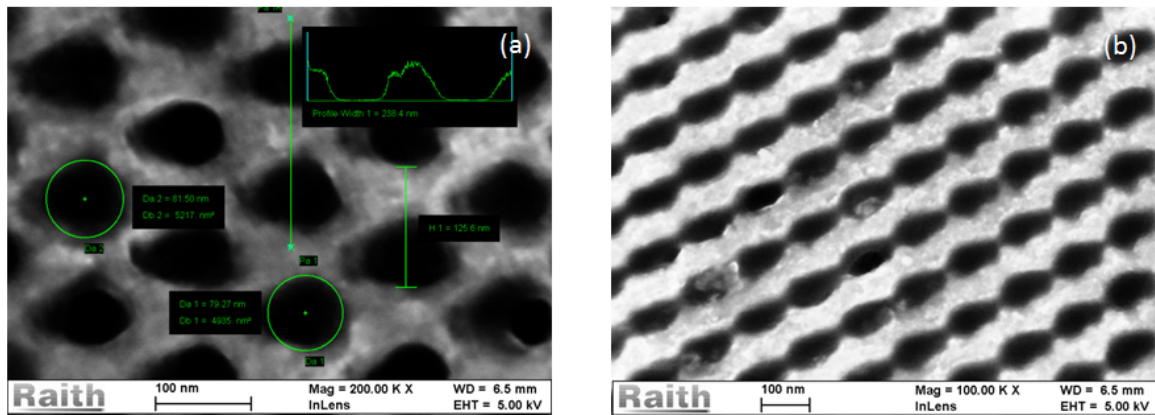


Figure 3.6 : Images MEB montrant les défauts liés au procédé de fabrication.

III - 1.2.2. Microcavités hexagonales dans des cristaux photoniques

Les microcavités sont un autre type de structures photoniques étudié dans ce projet. Le FIB comme technique de fabrication des microcavités dans un cristal photonique de période de l'ordre de 120nm était bien indiqué. Le second échantillon « fibé » est dédié à ces structures photoniques. La couche mince de ZnO utilisée est le UF15, fournie par GeMaC. Elle est obtenue par la technique de croissance MOCVD. C'est un fait isolé d'avoir utilisé un échantillon ne provenant pas de Nanovation. Le manque d'échantillon d'épaisseur inférieure ou égale à 100nm dans nos stocks à l'époque explique ce choix. A défaut, nous avons opté pour un échantillon d'épaisseur plus proche.

La figure 3.7 résume le cahier de charge envoyé à l'université de Tokyo. Sur le même échantillon devrait être structuré des PhCs de 120 nm de période et 40nm de rayon de trous d'air avec des omissions intentionnelles de trous. Les défauts omis sont nommés de 0 à 4 ; 0 signifiant pas d'omission donc un PhC normal. De même avons nous défini des niveaux hexagonaux de défauts nommés de 0 à 3 ; 0 étant l'hexagone de diamètre nul et dont le centre coïncide avec le centre d'un trou d'air (fig. 3.7. a). Une cavité dans le cristal est en définitif une omission des défauts d'un ensemble continu d'hexagone en commençant par l'hexagone 0 (fig. 3.7. b).

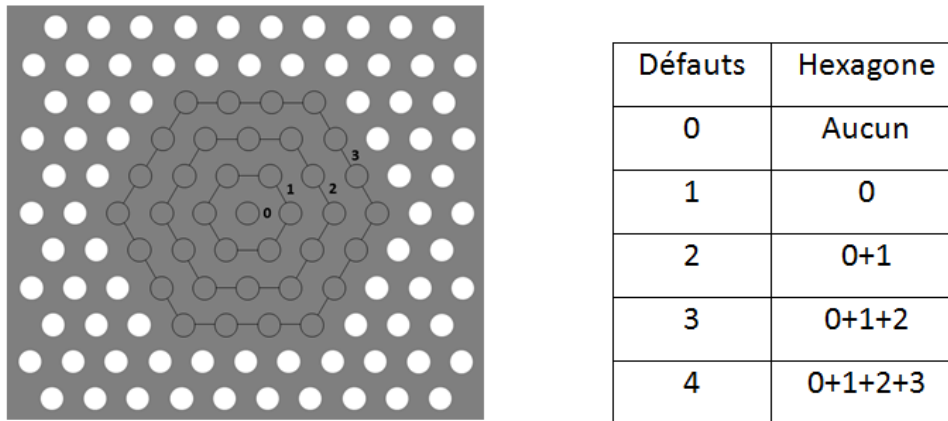


Figure 3.7 : Cavité dans un cristal photonique : définition de la taille de la cavité

La figure 3.8. est un dessin schématique de l'échantillon « fibé ». On y observe plusieurs zones de test soit 8 sur 22 en plus d'une autre plus large nommée « Test patterns ». Si elles sont représentées pour faciliter le repérage des structures utiles, elles cachent bien mal la difficulté à graver par faisceau d'ion le ZnO. En effet la gravure physique du ZnO est très ardue à cause de la résistance élevée du ZnO aux chocs mécaniques. Relativement plus facile à graver par FIB, le premier échantillon, de 70nm d'épaisseur portait une zone de test d'ailleurs isolé. Il est évident qu'une fois les conditions de gravure obtenues, le procédé est reproductible. Ce qui ne semble pas être le cas avec le deuxième échantillon beaucoup plus épais soit 50nm d'épaisseur de plus.

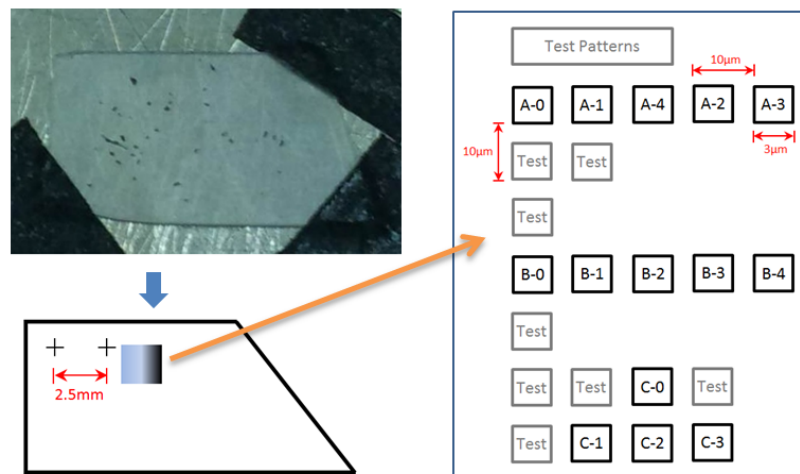


Figure 3.8 : Schéma de l'échantillon illustrant la position des structures. A droite, une illustration agrandie de la zone structurée. L'image optique à gauche en haut est celle de l'échantillon immobilisé sur le porte échantillon du FIB avec des rubans adhésifs noirs [image : Université de Tokyo].

La figure 3.9. est un ensemble des trois images MEB prises à l'université de Tokyo. Elle montre les structures A-1 et A-4 ainsi que le marquage en croix de l'échantillon pour faciliter le repérage des structures.

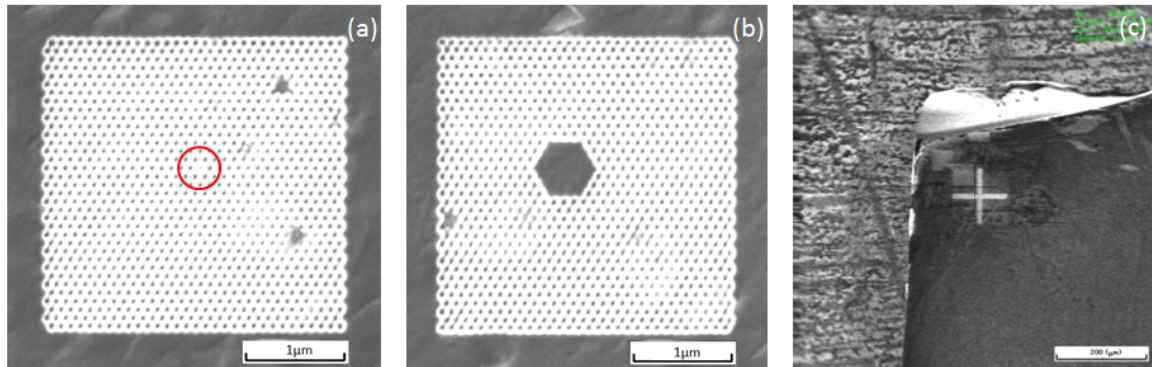


Figure 3.9 : Images MEB des cavités : A-1 (a) ; A-4 (b) ainsi qu'une croix de repérage (c). [images : Université de Tokyo]

En conclusion, la nanostructuration par FIB permet d'obtenir des PhCs de petites périodes faits de défauts de trous d'air mais elle demeure un procédé lourd et consommateur de temps. Nous verrons par la suite que le procédé possède aussi l'inconvénient de tuer l'émission excitonique du ZnO d'où l'usage d'autres procédés dans ce projet.

III - 2. Fabrication des structures par lithographie électronique et gravure physique

La fabrication des PhCs de ZnO par usage de la lithographie électronique (EBL) est une des composantes technologiques essentielles effectuées par les concepteurs du Project MATISSE. Ce choix trouve ses fondements du fait que les structures actives résonnantes du ZnO sont obtenues par nanostructuration du matériau. En effet, comme nous le savons, le ZnO est un matériau dont l'émission intrinsèque s'effectue dans l'UV. Des technologies de nanofabrication top-down disponibles initialement à l'UTT puis plus tard sur la plateforme *Nanomat* de l'UTT, la lithographie électronique est celle qui se positionne en thème de performance et de limite pour relever le défi assigné. La réalisation des structures semiconductrices dans un substrat par lithographie électronique est possible en associant à celle-ci la gravure. Le ZnO étant un matériau très résistant aux chocs mécaniques, la résine sensible aux électrons est très peu sélective pour graver le ZnO. Il convient donc d'insérer dans le processus de fabrication des PhCs deux autres étapes permettant d'obtenir des masques durs (masques métalliques) de plus grande sélectivité : le dépôt du métal sur le ZnO par la résine puis le lift-off.

III - 2.1. Les étapes de la fabrication

De façon générale, la nanostructuration par EBL et gravure physique en utilisant un masque métallique est réalisé en trois grandes étapes en plus de la préparation de l'échantillon (fig. 3.10. a) :

- le nettoyage de l'échantillon ;
- la lithographie électronique ;
- le lift-off ;
- et la gravure physique.

La première étape est le nettoyage de l'échantillon. Il dépend de l'état de surface et de contamination de l'échantillon. En général, l'usage de l'acétone et de l'isopropanol est suffisant pour retrouver la qualité de la surface du ZnO. Alors que le passage à l'acétone peut être apprécié selon l'état de surface, souvent de l'ordre de 1min, le passage à l'isopropanol se fait au plus en 15s car il a pour rôle de stopper la réactivité de l'acétone. Au cas où l'usage de l'acétone n'est pas concluant, nous faisons le nettoyage aux ultrasons dans un bain d'eau avec le neutracon, un savon liquide. Nous avons aussi utilisé, d'ailleurs à plusieurs reprises, un bain d'acétone. En effet, nous n'avons pas constaté de dégradation de la couche comme relevé par certaines équipes ; il n'existe pas d'étude ou

d'article à ce sujet. Le bain aux ultrasons dure 5min y compris une phase de dégazage du bain pendant 1min.

Le procédé EBL est la deuxième étape et se réalise en trois sous étapes. Tout d'abord, le dépôt du PMMA à 4000 tr.s^{-1} et le recuit à 160°C pendant 3H dans un four. Puis s'en suit l'insolation de la résine et enfin, le développement de celle-ci dans du MIBK/IPA pendant 1min puis un passage à l'eau déionisée pour stopper la réaction.

La troisième étape est le lift-off. Elle consiste à évaporer du métal Ni sur le ZnO via les ouvertures créées dans le PMMA. L'épaisseur du métal dépend de l'épaisseur du ZnO à graver. Le dépôt se fait à 3\AA.s^{-1} puis s'en suit le lift-off proprement dit dans un bain d'acétone. Il dure généralement 3H. Enfin la quatrième étape qui est la gravure physique du ZnO par bombardement ionique à haute densité : la gravure ionique réactive (RIE/ICP). Avec les conditions du procédé utilisé, la gravure se fait à la vitesse de 26nm.s^{-1} .

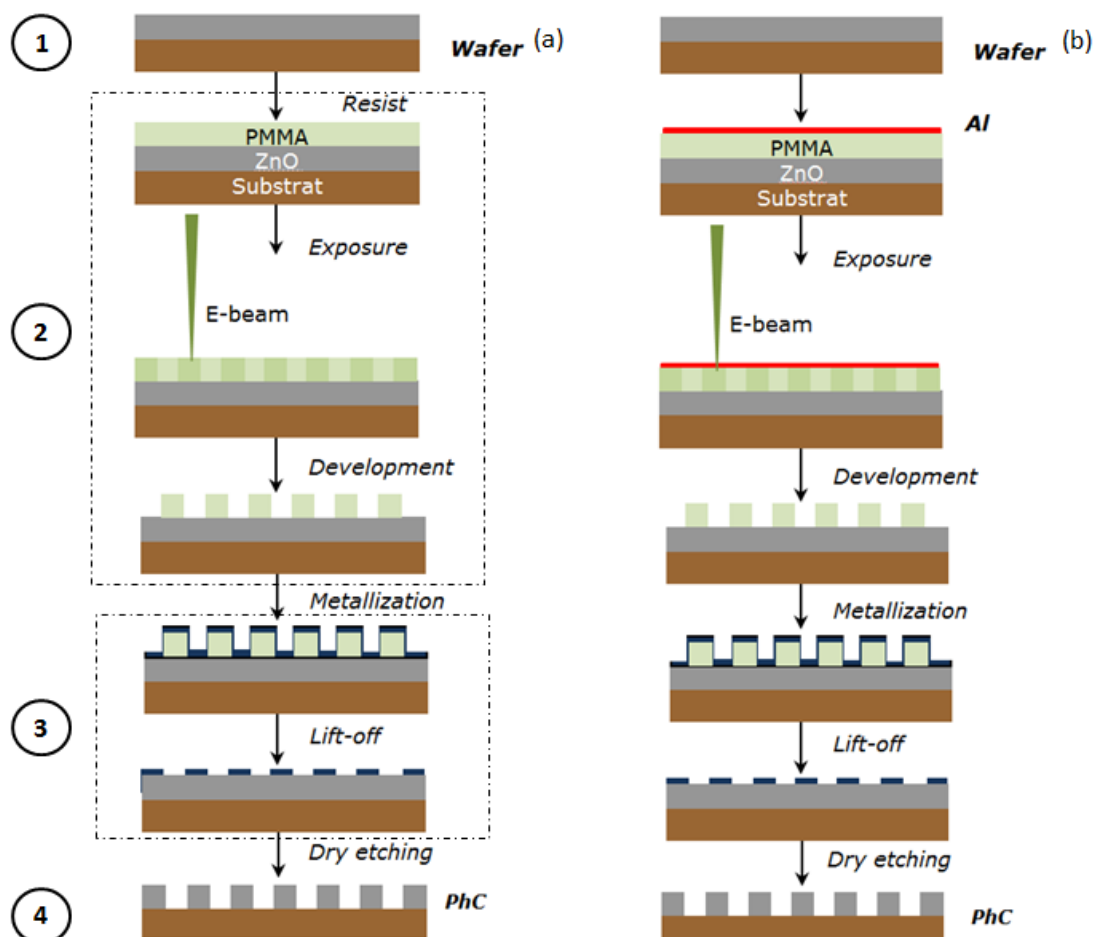


Figure 3.10 : Etapes de structuration du ZnO par EBL et gravure physique : les principales étapes (a) ; principales étapes plus métallisation de la résine afin de réduire l'effet de charge (b).

A cause du substrat des échantillons qui est l' Al_2O_3 (un isolant), afin d'évacuer les charges, nous avons inséré dans le procédé de fabrication une étape de métallisation de la résine (10nm d'aluminium) comme développé au LNIO pour la réalisation des structures plasmoniques sur verre [5] (fig. 3.10. b). Après l'étape d'EBL, l'aluminium est éliminé grâce à un bain de KOH. La suppression totale de l'aluminium est appréciée à l'œil nu et se situe entre 10 à 15s environ.

III - 2.2. La lithographie électronique

Les résultats de la nanostructuration du PMMA par EBL sont présentés dans cette session. Les travaux ont été conduits sur le système Raith e-Line. C'est un système dédié de très haute résolution. Nous commencerons la session par la présentation des atouts du système. Pour se faire, nous présenterons les caractéristiques de la colonne électronique ainsi que celles de la platine interférométrique. Le déplacement de la platine est géré par deux systèmes de coordonnées qui constituent un aspect important de l'e-Line. Ils facilitent l'exploitation de la machine pendant les travaux d'écriture et post écriture.

III - 2.2.1. Colonne électronique et qualité

La colonne électronique du Raith e-Line est fonctionnellement identique aux colonnes classiques électroniques à deux différences près : le type d'émission de la source à électron et la présence d'un détecteur d'électrons secondaires dans la colonne.

La source est un module de type Schottky à émission thermique de champ (TFE)¹¹. Grâce au type d'émission, le faisceau électronique a une grande stabilité. Les sources sont des cathodes recouvertes d'une couche d'oxyde de zirconium sur une pointe monocristalline de tungstène. Elle est très pointue et a l'orientation cristallographique [100]. Elle est montée sur un filament qui est utilisé pour maintenir la pointe à une température de l'ordre de 1800K. C'est le cas du module TFE YPS¹². Le tableau 1^{12,13} résume les caractéristiques de la colonne du Raith e-Line.

¹¹ Thermal Field Emission

¹² http://www.tedpella.com/apertures-and-filaments_html/y-ps-schottky.htm

¹³ https://www.jyu.fi/science/muut_yksikot/nsc/en/research/facilities/instruments/details/e_line

Emission thermique de champ	
Résolution imagerie	< 10nm
Résolution lithographie	< 20nm
Diamètre du spot (sonde)	1.8 - 3.5nm (20keV - 1keV)
Durée de vie du filament	2000 heures et plus
Courant max de la sonde	10 – 50nA
Dérive en courant de l'émission	~ 0.5% / 8 heures
Focalisation	++++

Tableau 3.1 : Caractéristique de la colonne électronique du Raith e-Line doté d'un module d'émission TFE.

Le second atout du système e-Line est la présence dans sa colonne électronique d'un détecteur SE en plus des détecteurs qu'on retrouve dans la chambre à échantillon. De par sa position dans la colonne électronique (fig. 3.11)¹⁴, les électrons secondaires recueillis à la surface du détecteur sont quasi parallèles à l'axe de la colonne contrairement au détecteur SE de la chambre. L'image formée est plus précise car la détection est normale à la surface de l'échantillon au cas où il n'est pas « tilté ». Les électrons détectés sont les plus énergétiques à cause de leur trajectoire.

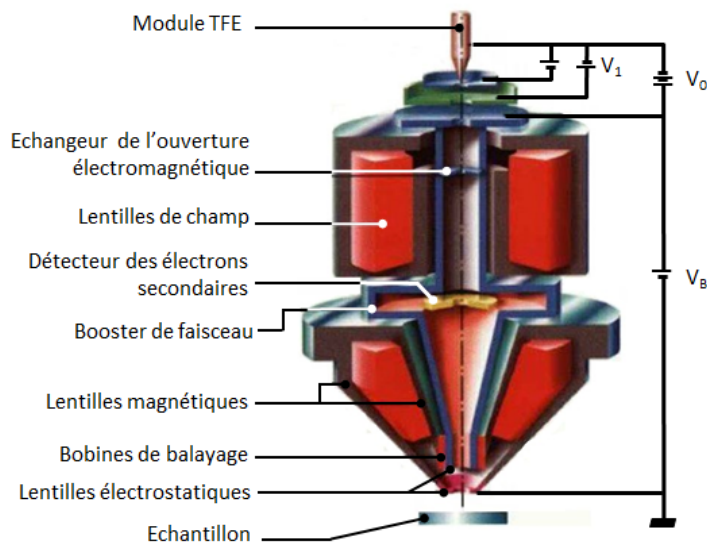


Figure 3.11 : Diagramme schématique de la colonne électronique du Raith e-Line.

¹⁴<http://www.docstoc.com/docs/15932908/e-Line-by-Raith-GmbH-Electron-beam-Lithography>

III - 2.2.2. Platine interférométrique et écriture électronique à grande échelle

Afin de réaliser l'insolation de grandes surfaces sur un substrat, les systèmes EBL sont équipés de la technologie « step and scan » comme le système Raith disponible au LNIO. La mise en marche de la structuration à grande échelle se fait par l'activation du mode writefields ou champ d'écriture en français (fig. 3.12). L'insolation se fait alors par champs d'écriture successifs en déplaçant la platine interférométrique de haute précision (cf. tableau 2). Bien que le système de référence de la platine serve à associer une position au champ d'écriture, il est plus pratique d'utiliser un système de coordonnées dans lequel la position du champ d'écriture à insoler est définie sur l'échantillon lui-même. La taille du champ d'écriture est de $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$.

Le déplacement de la platine porte-échantillon est repéré par rapport à un système de coordonnées (XY), associé aux axes motorisés de la platine. C'est le système de référence mécanique encore appelé système de référence de la platine. La réalisation de différents procédés technologiques ou la répétition d'un procédé technologique sur un même échantillon, dans lesquels plusieurs étapes de lithographie sont nécessaires, l'échantillon ne pourra pas être placé exactement dans la même position par rapport à la platine. Les coordonnées (XY) du champ d'écriture sont alors différentes pour chaque étape de lithographie. Par contre, en utilisant un système de coordonnées (UV) associé à l'échantillon, avec usage des marques, l'alignement entre différents niveaux de lithographie est possible.

Position Lecture	Platine conventionnelle	Contrôleur de platine interférométrique
Résolution du codeur	0.5 μm	2nm
Répétabilité (position)	2 – 10 μm	\ll 50nm
Précision « Overlay »	< 100nm	< 40nm
Précision « Stitching »	Impossible	< 60nm

Tableau 3.2 : Caractéristique de la colonne électronique du Raith e-Line doté d'un module d'émission TFE.

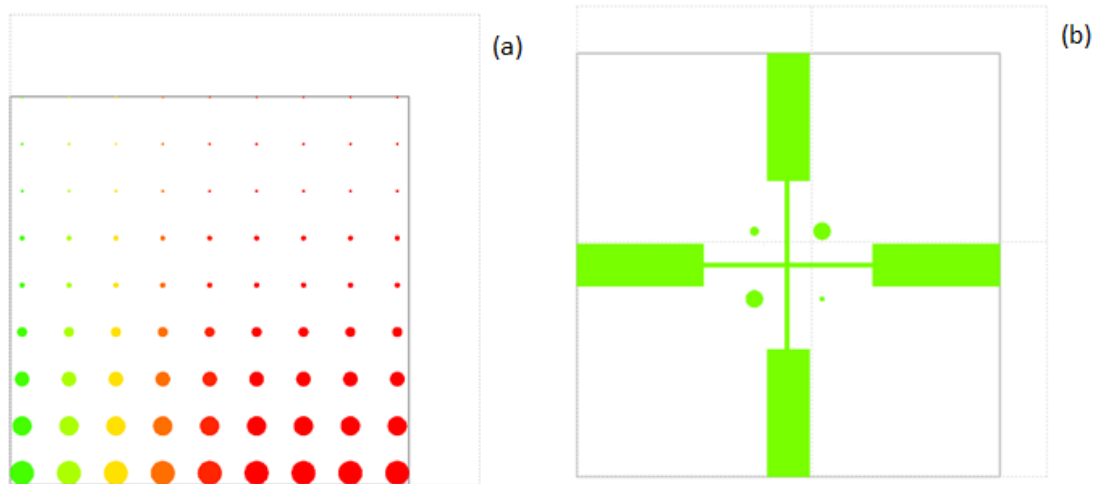


Figure 3.12 : Champ d'écriture (en traits interrompu et moins épais) observable dans le design CAD du logiciel de pilotage du système EBL : (a) procédé contenu en un champ d'écriture ; (b) procédé contenu en quatre champ d'écriture.

Si un système de coordonnées (UV) associé à l'échantillon a été défini, il n'est pas forcément identique au système de coordonnées (XY) lié à la platine. Ces deux systèmes peuvent avoir des origines différentes, ou bien, le système UV peut être tourné par rapport au système XY. De plus, les systèmes peuvent avoir des échelles différentes. Le logiciel d'opération du pilote de lithographie est muni de routines d'ajustement qui servent à aligner le système de coordonnées de l'échantillon, aussi précis que requis pour une application spécifique, par rapport au système de coordonnées fixe de la platine. En particulier, deux routines d'ajustement sont disponibles :

- la correction d'angle, laquelle détermine tant le vecteur d'offset comme l'angle de rotation entre l'axe U et l'axe V ;
- la correction à 3 points qui implique le calcul du vecteur d'offset, l'angle de rotation et le facteur d'échelle entre les systèmes de coordonnées XY et UV.

Enfin, un troisième système de coordonnées (uv) est utilisé pour définir la déflexion du faisceau au sein du writefield, afin de déterminer les zones à insoler. Les coordonnées uv sont donc associées au système électrique responsable du balayage (fig. 3.13.).

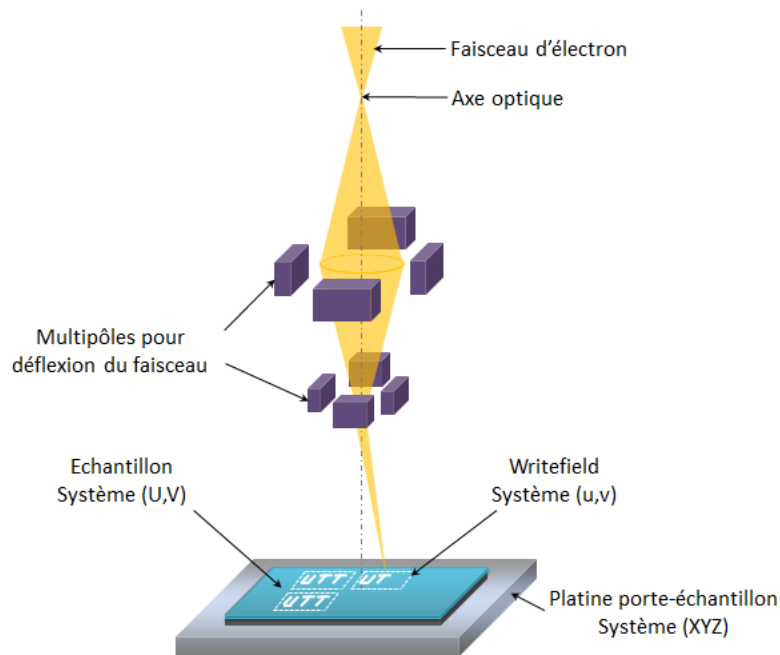


Fig. 3.13. Systèmes de coordonnées utilisés par le pilote de lithographie. Le système XY est associé au déplacement de la platine, Z étant parallèle à l'axe optique. L'échantillon se trouve dans le plan défini par les axes X et Y. Le système UV définit la position du writefield sur l'échantillon. Le système uv est associé à la position du faisceau dans un writefield fixe [6].

III - 2.2.3. Influence de la métallisation sur l'absorption et le profil du PMMA

En général, on sait que les systèmes d'EBL sont capables de former des faisceaux électroniques très fins de l'ordre de 2nm (cf. tableau 1) éliminant ainsi les problèmes liés à la diffraction. Toutefois, les choses deviennent plus complexes lorsque les électrons entrent en contact avec la résine. Le Poly(MéthylMéthacrylate) encore appelé le PMMA est la résine rependue en EBL. La formule chimique du MMA étant représentée à la figure 3.14. Ils sont alors sujets à deux phénomènes qui vont modifier leur trajectoire, la diffusion (angles faibles), et la rétrodiffusion (angles élevés). Ce dernier phénomène est responsable de ce qu'on appelle les effets de proximité. La diffusion et la rétrodiffusion se traduisent d'une part par un élargissement de la zone insolée par rapport à la zone définie sur le schéma de conception, et d'autre part par une augmentation de la dose réellement reçue dans une zone donnée, lorsque celle-ci a dans son environnement proche d'autres zones insolées [7].

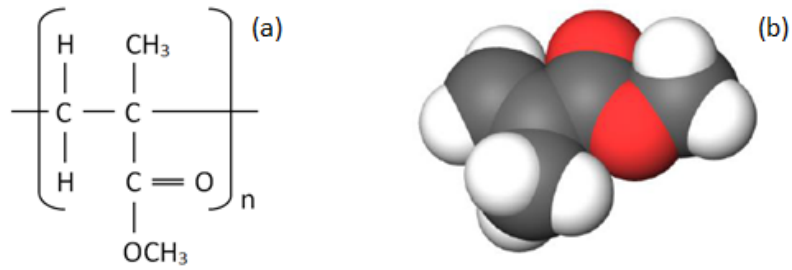


Fig. 3.13. (a) Formule chimique du MethylMethaCrylate (MMA). (b) Structure 3D du monomère [6].

Ce que l'on peut craindre en métallisant le PMMA est que la trajectoire des électrons ainsi que le nombre effectif d'électrons qui le traverse soient considérablement affectés. La figure 3.14 montre deux simulations représentant la diffusion des électrons dans une résine PMMA de 160nm avec et sans métallisation. Le PMMA est déposé sur un échantillon de ZnO de 138nm d'épaisseur sur un substrat d' Al_2O_3 .

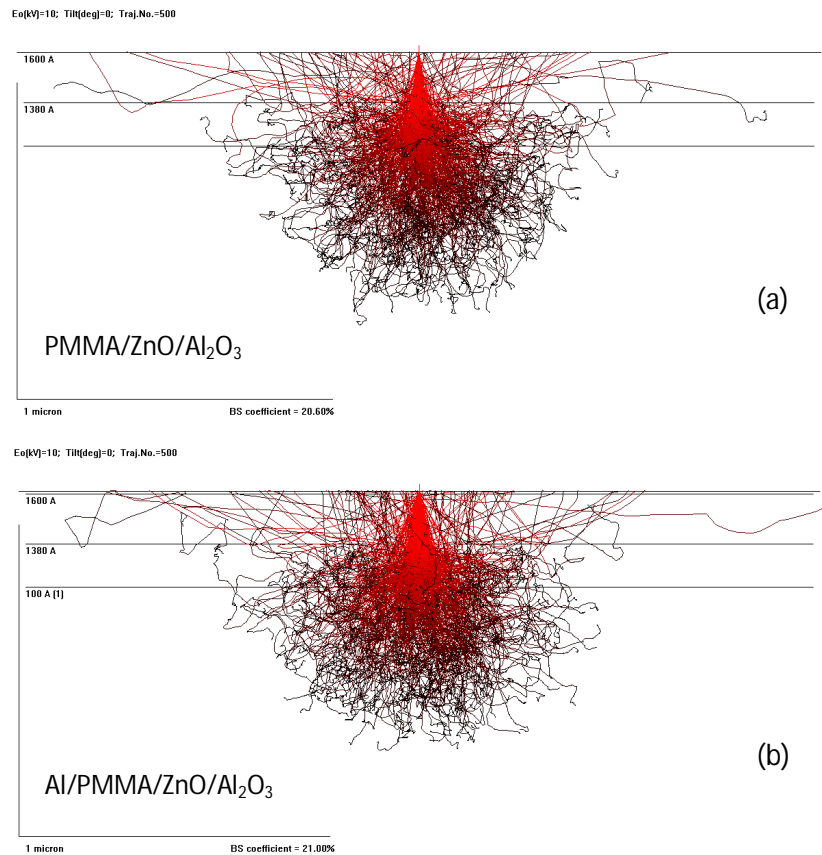


Fig. 3.14. Simulations de la diffusion des électrons dans le PMMA déposé sur une couche mince de ZnO sur Al_2O_3 . (a) sans Al ; (b) avec Al.

L'épaisseur du métal Al est 10nm. La tension d'accélération est 10kV conformément au procédé de fabrication, et le nombre des électrons est 500. Le logiciel de simulation utilisé est « Monte Carlo Simulation ». Les paramètres du PMMA ont été pris dans le logiciel Casino. Il s'agit du nombre atomique 3.6 (en réalité une moyenne atomique), la masse atomique 6.67 et la densité volumique du PMMA estimée à $0.74\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. On remarque que l'effet du métal n'est pas considérable. Aussi, la différence entre les coefficients des électrons rétrodiffusés sans et avec Al est inférieur à 5%. Le profil de la résine peut être modélisé par une double gaussienne dont l'expression est donnée ci-dessous [8] :

$$f(r) = \frac{1}{\pi(1 + \eta)} \left[\frac{1}{\alpha^2} \exp\left(-\frac{r^2}{\alpha^2}\right) + \frac{\eta}{\beta^2} \exp\left(-\frac{r^2}{\beta^2}\right) \right] \quad (3.1)$$

En notant r la distance au point d'impact. La première gaussienne, en α , rend compte de la diffusion et la seconde en β décrit la distribution des électrons rétrodiffusés. η est le rapport entre la diffusion et la rétrodiffusion. α et β sont généralement donnés en μm ($\beta \gg \alpha$), tandis que η est un rapport (sans unité) pouvant être supérieur ou inférieur à 1.

III - 2.2.4. Résultats obtenus

Nous avons réalisé des trous de 40nm, 75nm de rayon dans le PMMA respectivement pour des CPs hexagonaux de 120nm (CP2) et 375nm (CP1) de période. Il a fallu réaliser une étude systématique pour trouver les conditions d'insolation des PCs de 120nm de période (fig. 3.15 a) contrairement aux PhCs de 375nm de période (fig. 3.15 b).

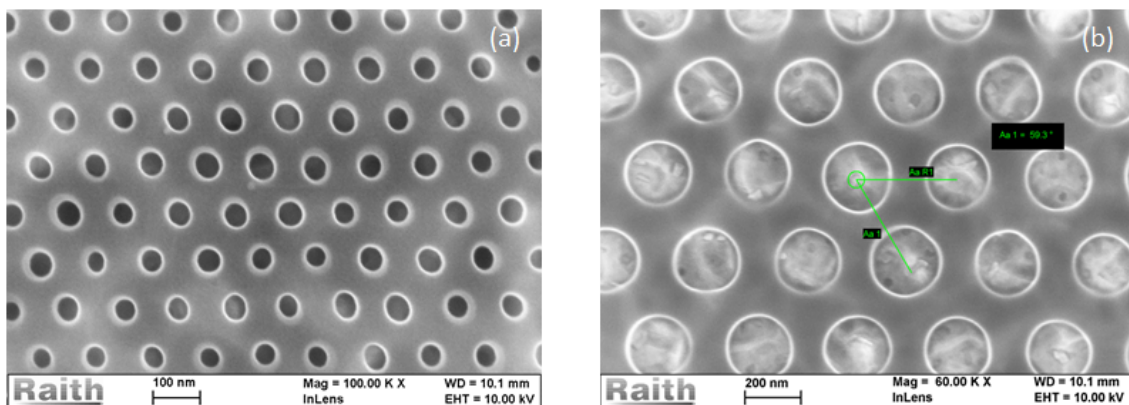


Figure 3.15 : Images MEB montrant des trous d'air dans le PMMA ; (a) CP2; (b) PhC CP1.

Les conditions de structuration sont les suivantes : tension d'accélération : 10 kV, grandissement : x1000, distance de travail (WD) : 10 mm, dose de surface : $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$, dose des éléments de courbe : $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$, dose de ligne : $1000\text{pC}/\text{cm}$, courant du faisceau : 80pA pour le diaphragme de $20\mu\text{m}$. Le diaphragme de $30\mu\text{m}$ (175.5 pA comme courant de faisceau) était utilisé dans les premières structurations. Nous avons dû le changer afin de réduire davantage l'effet de charge et améliorer la résolution du procédé. Plusieurs motifs de taille différente ont été réalisés. Ayant constaté que l'observation MEB contamine l'échantillon et, en plus, a un fort impact négatif sur le lift-off, l'idée d'observer le PMMA structuré a été abandonnée par la suite.

III - 2.3. Le lift-off

La qualité du masque métallique (Ni) obtenu après lift-off est fortement liée à la taille et au profil de la résine lithographiée puis au dépôt du Nickel. Plus les structures sont petites, plus la tension d'adhésions Ni/PMMA et solvant est élevée. L'acétone diffuse très peu dans les pores du PMMA métallisé. A cela, il faut ajouter les défauts structuraux très prononcés qui induisent une irrégularité des structures. Le dépôt métallique est affecté et le PMMA est partiellement dissout dans le bain d'acétone. Si le bain est long, soit 3H, l'ensemble Ni/PMMA s'arrache localement de la surface du ZnO (fig. 3.16. a). Afin d'avoir une bonne adhésion du Ni à la surface du ZnO, nous avons initialement déposé 3nm de Cr.

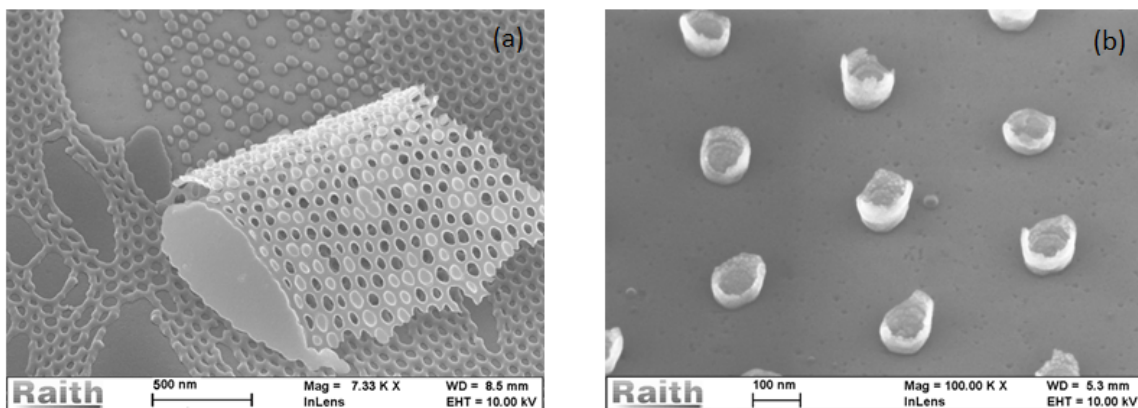


Figure 3.16 : Mauvaise qualité du masque Ni ; (a) décollement de petites structure : PC de 120nm de période ; (b) masque en forme de U : PhC de 375nm de période.

Mais, le décollement du Ni sur les structures de très petite taille a une autre raison plutôt liée à la lithographie. Il s'agit du profil non inversé du PMMA. Si les structures sont relativement grandes, on observe des cuvettes métalliques ou des structures en forme de U (fig. 3.16. b). En effet, comme l'indique la figure 3.17. a, le PMMA après insolation peut être sous-dosé entraînant une formation de pente positive sur la résine : on dit que le profil de la résine est non inversé. Le dépôt métallique est continu. L'acétone diffuse peu vers le PMMA. Soit le Ni/PMMA reste collé ou décollé partiellement ou encore, le métal se déchire et on a des formes en U. Les défauts de bord sont appelés les collerettes. Le cas souhaitable est qu'il y ait des pentes négatives ou inversion de profil. Le dépôt métallique est discontinu et le lift-off est parfait (fig. 3.17. b ; fig.3.18).

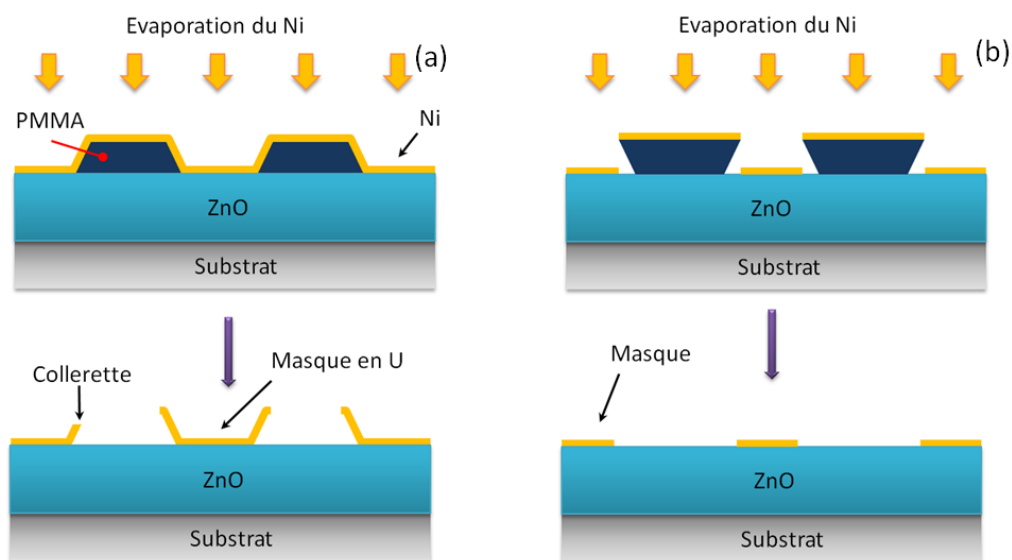


Figure 3.17 : Profil du PMMA et sa conséquence sur le lift-off ; (a) profil non inversé : masque en U ; (b) profil inversé : bonne morphologie du masque.

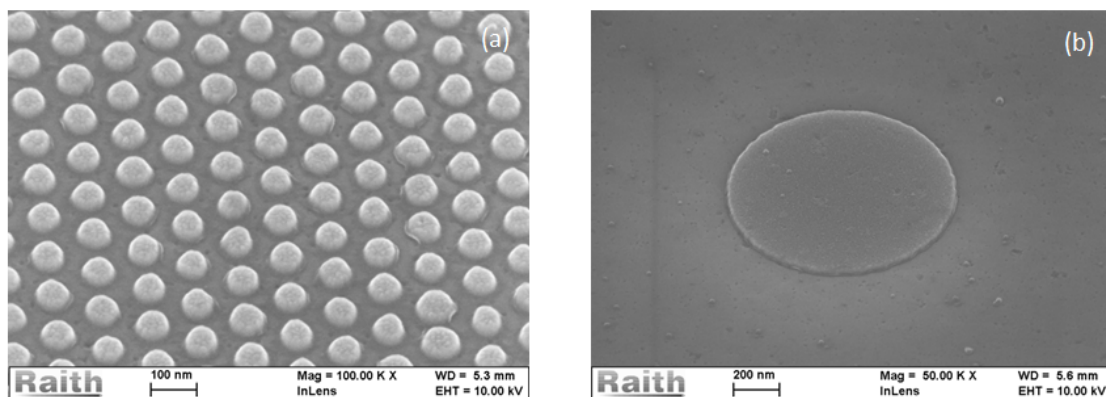


Figure 3.18 : Masque Ni sur du ZnO ; (a) 60nm de diamètre dans un réseau hexagonal de 120nm de période ; (b) microdisque de 1μm de diamètre.

Les images de la figure 3.19 démontrent que le procédé utilisé est très robuste. Malgré le mauvais état de la surface des échantillons du ZnO, les procédés EBL et le lift-off obtenus sur les zones à forte rayures ne sont pas tant affectés. Le Nickel prend la forme de la surface du ZnO.

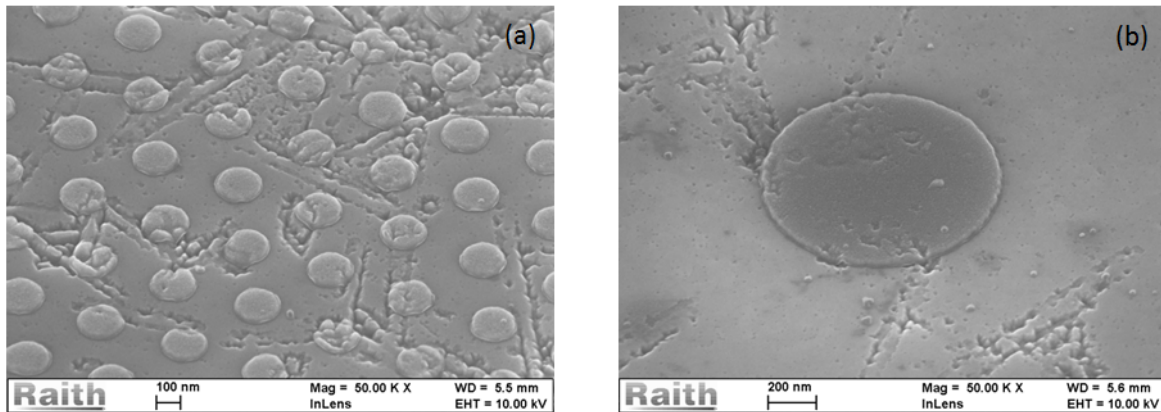


Figure 3.19 : Masque Ni sur les rayures en surface du ZnO. Le masque prend la forme des rayures.

Les masques Ni ont un profil à pente positive de l'ordre de 45° . Ce qui donne une forme conique aux plots de ZnO après gravure. La forme des masques s'explique par la croissance latérale du Ni au-dessus de la résine lors du dépôt. En effet, lors du dépôt, la vapeur métallique constituée de grains de Ni arrivant sur la couche préexistante, perd son énergie cinétique et s'immobilise. En bord du métal sur le PMMA, le processus d'immobilisation est précédé d'un choc mou avec relaxation mécanique. Les grains glissent légèrement sur les grains support davantage vers le bord (et le creux) ; ils se solidifient entraînant une croissance latérale puis le processus se renouvelle. Les trous dans le PMMA se rétrécissent au fur et à mesure donnant au masque sur le ZnO une forme conique (fig. 3.20).

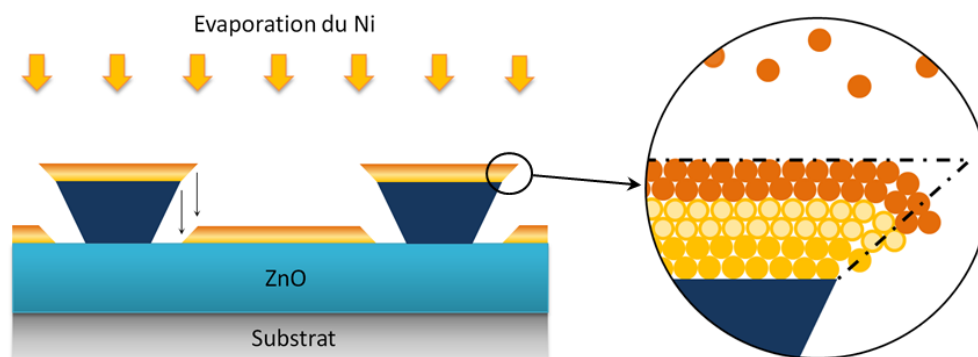


Figure 3.20 : Evaporation du Ni et forme conique du masque en surface du ZnO.

III - 2.4. La gravure sèche

Le ZnO est connu comme étant un matériau très dur à graver avec les techniques classiques utilisées en microélectronique. Le matériau pur déposé par épitaxie (atomic layer deposition : ALD) a une dureté d'environ 5GPa pour un module de Young compris entre 120 et 140GPa [9]. Ce qui justifie l'usage d'un masque métallique afin d'avoir une sélectivité de l'ordre de 5. Il y a très peu de travaux dans la littérature sur la gravure réactive par ions (RIE) du ZnO. La plupart traite de la gravure aux dimensions micrométriques. Différents gaz de plasmas ont été utilisés dont : Cl_2 [10], H_2/CH_4 [11], $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{Ar}$ [11], CF_4/Ar [12], $\text{C}_2\text{F}_6/\text{Ar}$ [13]. Les plasmas ont été densifiés par induction (ICP) afin d'augmenter la vitesse de gravure du ZnO. Gun-Kyo Lee et al. affirment avoir obtenu une vitesse de $410\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ en utilisant dans des conditions optimales, le gaz C_2F_6 [14]. Malheureusement le procédé génère des rugosités dont ils estiment le RMS maximal à 30nm. On peut constater que les microstructures de Gun-Kyo sont très rugueuses avec une grande dispersion en taille. Les tailles les plus grandes peuvent parfois dépasser 300nm comme sur la figure 3.21. (c) dont la structure est obtenue dans les conditions suivantes : 1000 W–400 W–8 mTorr–5 min. Le plasma utilisé au LNIO est également obtenu avec du C_2F_6 . Mais, afin de nanostructurer le cœur du ZnO, les conditions de gravure sont telles que les rugosités sont bien inférieures à la taille des structures.

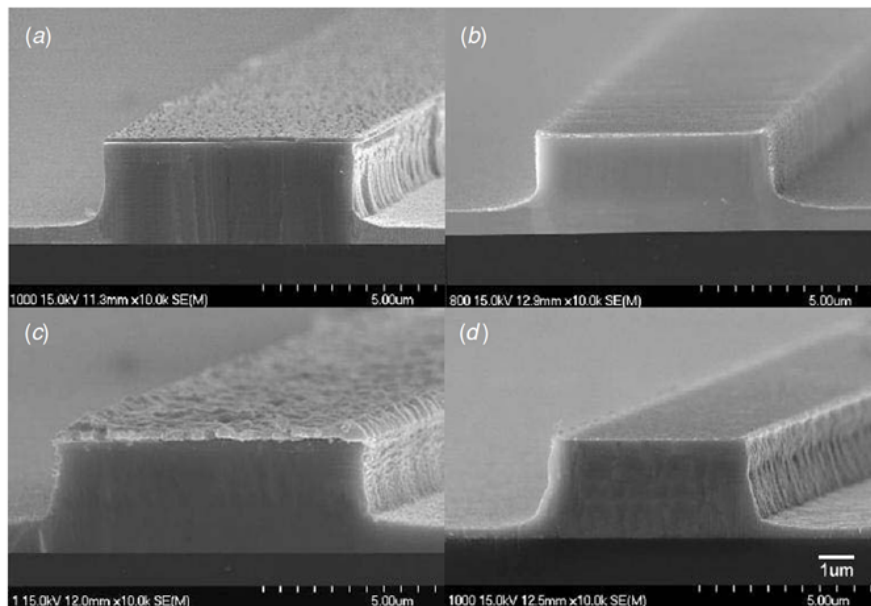


Figure 3.21. : Images MEB montrant la rugosité en surface du ZnO après gravure. (a) 1000 W–200 W–8 mTorr–5min– C_2F_6 , (b) 800 W–200 W–8 mTorr–5 min– NF_3 , (c) 1000 W–400 W–8 mTorr–5 min– C_2F_6 et, (d) 1000 W–20 W–8 mTorr–5min– NF_3 [14].

III - 2.4.1. Conditions expérimentales et paramètres cinétiques

Le réacteur RIE/ICP utilisé dans cette étude a été développé par la société Plassys. La source RIE de fréquence 13.56MHz a une puissance maximale de 300W avec une charge de 50Ω. De fréquence de fonctionnement identique à celle de la source RIE, la source ICP peut atteindre une puissance maximale de 3000W en régime nominal. De construction de type standard (fig. 3.22), le bâti RIE/ICP est très aisé à exploiter. La qualité de la gravure est davantage liée au procédé de gravure utilisé.

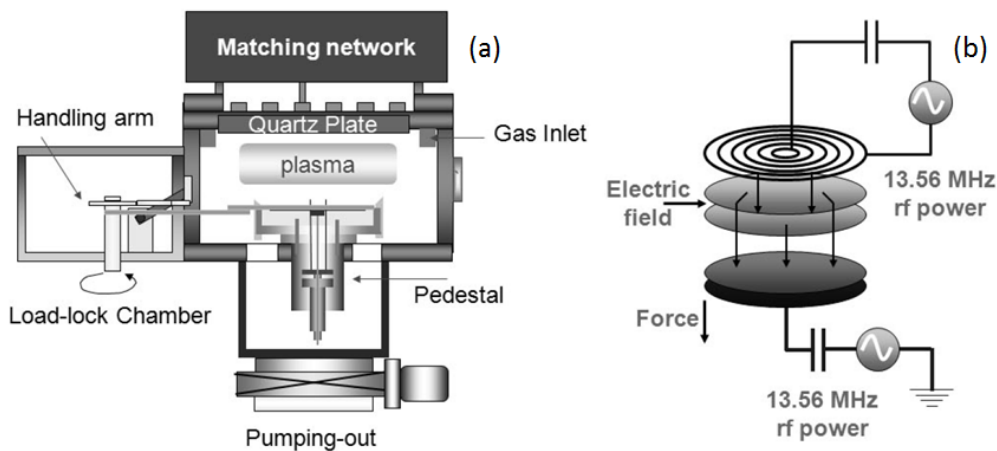


Figure 3.21 : (a) Schéma de principe d'un bâti RIE/ICP ; (b) distribution du champ électrique et direction d'accélération des ions [12].

Le procédé avait été développé quelques années avant le début du projet MATISSE [15] mais il a été légèrement modifié pour améliorer la qualité des structures. Le gaz C_2F_6 est injecté à un débit de 10sccm dans le bâti sous une pression de 8mTorr. La puissance RIE est maintenue à 100W alors que celle de l'ICP à 1000W. La mesure de la cinétique de la gravure peut être réalisée in situ par interférométrie ceci grâce à un laser continu de 650nm de longueur d'onde et de puissance 1mW ou par éllipsométrie ou imagerie MEB. La vitesse de gravure du Ni est $5.4nm.nim^{-1}$ alors que celle du ZnO épitaxié par PLD est de $26.6nm.nim^{-1}$. Ces conditions de gravure permettent de réduire considérablement la rugosité. Par contre, la sélectivité entre le ZnO et le masque Ni reste relativement faible et de l'ordre de 4.9.

Nous avons constaté après 2min de gravure sur l'échantillon Nano01 qu'il se forme à la surface du ZnO des composés (fig. 3.22 a).

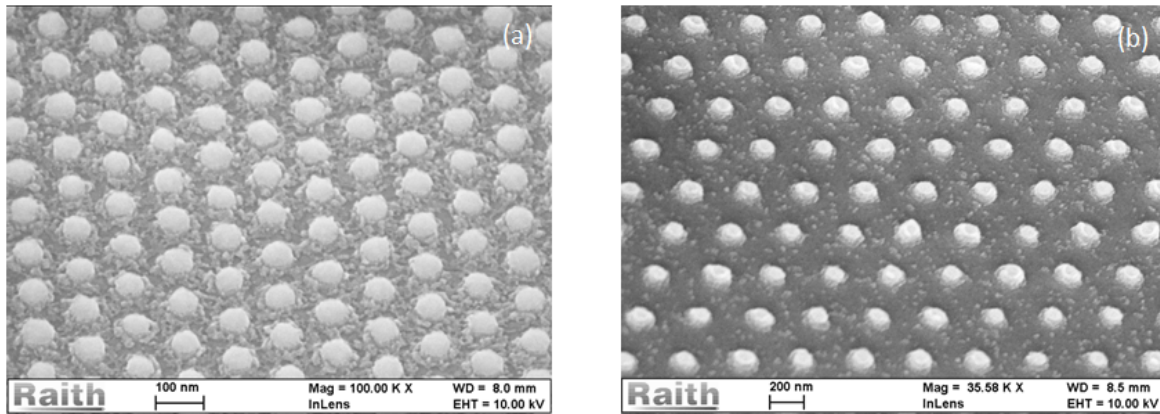


Figure 3.22. : (a) Formation des composés à la surface du ZnO après 2min de gravure ; (b) Amélioration de l'état de surface après 30s de nettoyage au plasma O₂.

Nous avons objectivement postulé que ces composés peuvent être de nature organique comme des polymères (CxFx)_n et inorganique comme le fluorure de zinc (ZnF₂). Afin d'éviter ces composés et leurs impacts sur la cinétique de la gravure et la forme des structures, nous avons inséré dans le procédé un nettoyage plasma O₂ après chaque 30s de gravure. La durée du nettoyage est de 20s. On constate une nette amélioration. La figure 3.22. (b) est le résultat d'un nettoyage de 30s après la gravure de 2min de Nano01.

III - 2.4.2. Résultats de la gravure

Quinze échantillons ont été fabriqués au total et auxquels nous avons attribué le label Nanov01 à Nanov15. Les substrats utilisés ont une taille de 5x5mm² (fig. 3.23. a). Ils suivent une série de 3 lithographies qui ont permis d'arrêter les paramètres de réglage du système e-line de Raith. Nanov07, Nanov10, Nanov12 et Nanov15 sont des écritures particulières que nous présentons au paragraphe 2.5. Nanov01 à Nanov05 ont été réalisés sur le substrat CPU101 fait du c-ZnO de 138nm d'épaisseur sur saphir poli double face. Dédié prioritairement au CP1, PhC de 375nm de période formé de plots, il y est également gravé le CP2 de 120nm de période dans le but d'éprouver la limite du procédé. Les calculs théoriques prédisent un PhC de 120nm de période fait de trous et non de plots pour interdire le confinement planaire de la lumière. En effet, le procédé comme tel utilisé ne permet que la fabrication des plots.

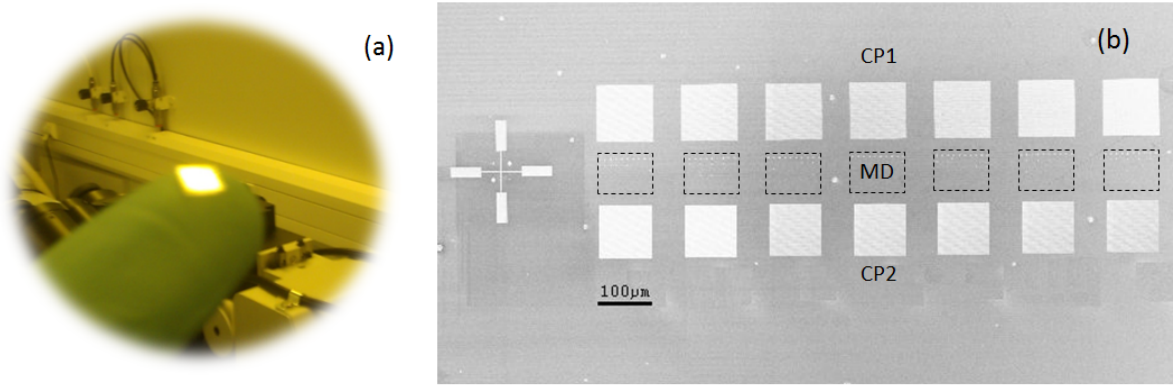


Figure 3.23. : (a) Photo de l'échantillon Nanov05 de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ porté par l'index du bras gauche ; (b) Image MEB donnant une vue d'ensemble des structures gravées. Les rectangles en traits discontinus délimitent les zones avec les MDs.

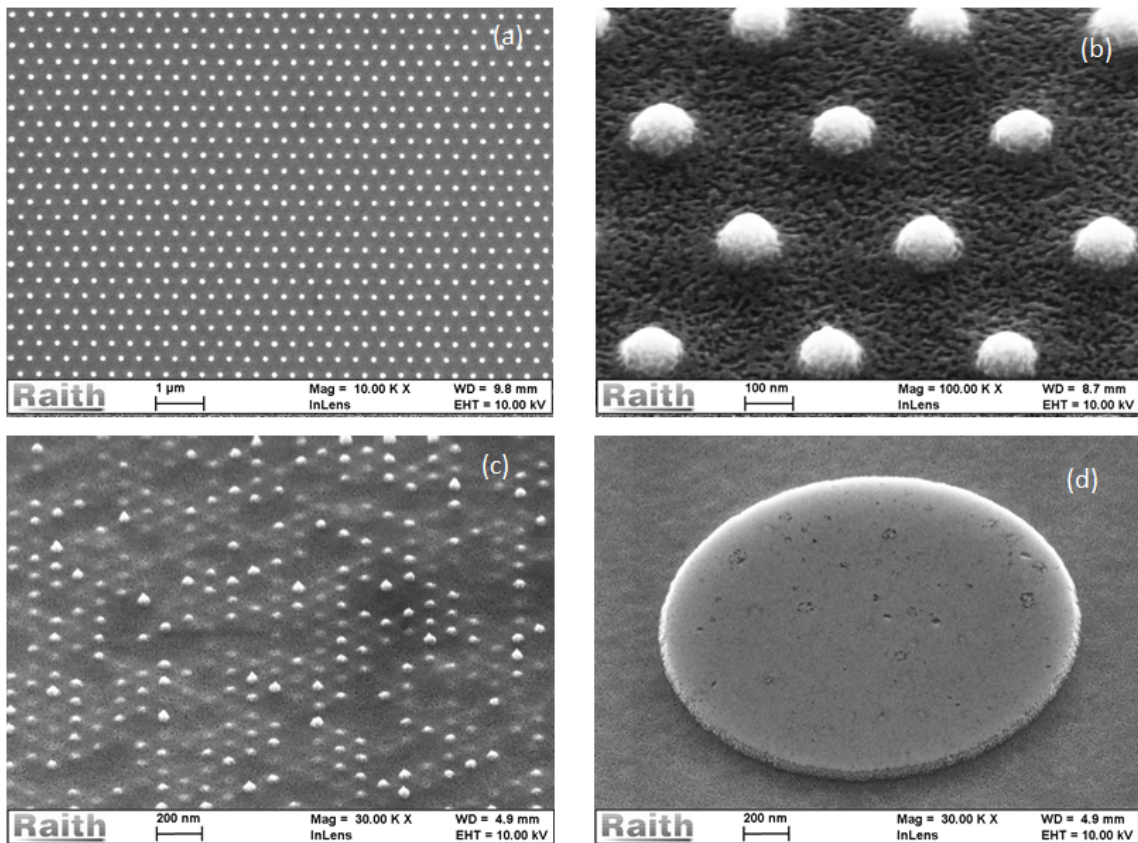


Figure 3.24. : Images MEBs : (a) CP1 : réseau hexagonal de plots de ZnO de 370nm de période ; (b) CP1 : vue en 45° montrant des plots de 140nm de diamètre et 130nm de hauteur ; (c) CP2 : réseau hexagonal de plots de ZnO de 120nm de période avec défauts dans le cristal ; (d) MD de ZnO de $20 \mu\text{m}$ de diamètre et 138nm de hauteur.

Nous y trouvons également des microdisques (MD) de différents diamètres, dimensionnés pour avoir des modes de galerie : 220nm, 450nm, 380nm, 915nm et 2000nm. Toutes ces structures ont été répétées avec 7 différentes facteurs de dose qui varient de 0.6 à 1.8 avec une valeur initiale et un pas qui également varient mais d'un échantillon à un autre. La figure 3.23. (b) est une image MEB d'ensemble des structures après gravure. L'échantillon Nanov05 a été gravé avec une durée effective de 8min (16 cycles de 30s) sous un masque Ni de 40nm de hauteur.

En réalité, à cause de l'étape de nettoyage, les conditions d'injection des gaz, de maintien de la pression à 8mTorr, de la montée en puissance de la source RIE ainsi que de l'ICP, et enfin la relaxation thermique de l'échantillon, un cycle dure environ 1min30. Les images de la figure 3.24 illustrent les résultats sur chacune des structures. Le CP1 avec 375nm de période est gravé avec succès. Avec une taille de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, la qualité du procédé nous permet d'avoir des cristaux hexagonaux bien organisés et sans défaut (a). Toutefois, les plots de 140nm à 160nm de diamètre (selon les zones et les échantillons) sont indument arrondis à leur bord à cause des bords des masques et de la sélectivité du procédé (b). Ceci a une conséquence sur le diamètre limite structurable que nous estimons à 100nm. En plus, il faut prendre en compte les grains du matériau qui sont non négligeables à ces dimensions comme l'on peut le constater sur la figure (b) ainsi que la rugosité en surface du saphir. Le CP2 formés des plots de diamètre de consigne de 80nm est donc quasi-impossible à structurer (c). Les microcavités sont de moins en moins impactées quand leur diamètre croit. La figure (d) montre un MD de $2 \mu\text{m}$ de diamètre et 138nm de hauteur quasi non impacté par le procédé. Les défauts en surface comme au bord sont directement liés au matériau ainsi qu'à l'état de la couche mince du ZnO avant structuration.

Les six échantillons Nanov06, Nanov08, Nanov09, Nanov11, Nanov13 et Nanov14 sont formés d'une couche mince et des réseaux de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ faits de MDs de diamètre compris entre $0.5 \mu\text{m}$ et $6.5 \mu\text{m}$ avec un pas d'accroissement de 250nm. On a au total 25 patterns séparés entre eux par $200 \mu\text{m}$ d'intervalle (fig. 3.25 a). Chaque pattern est un réseau carré de disques de $10 \mu\text{m}$ de période. 4 différents substrats ont été utilisés dont CP13 de 564nm d'épaisseur et TP282 de 128nm. Les structures obtenues sont de très grande régularité comme on peut l'observer sur les images MEBs. La figure 3.25 (b) montre des MDs de $6 \mu\text{m}$ de Nanov09 réalisé avec le CP13. La hauteur des structures gravées est 475nm et la couche résiduelle a une épaisseur de 91nm. Les structures ont une pente d'environ 45° comme l'on peut l'observé sur Nanov11 réalisé sur le même substrat (c) mais de 252nm de hauteur. Nous avons constaté que la cinétique de la gravure est non linéaire et décroît au cours du temps rendant difficile la gravure des couches épaisses. En revanche, les couches moins épaisses comme TP282 permettent d'obtenir un flanc relativement droit (d) ; voir également CPU101 (fig. 3.24 d).

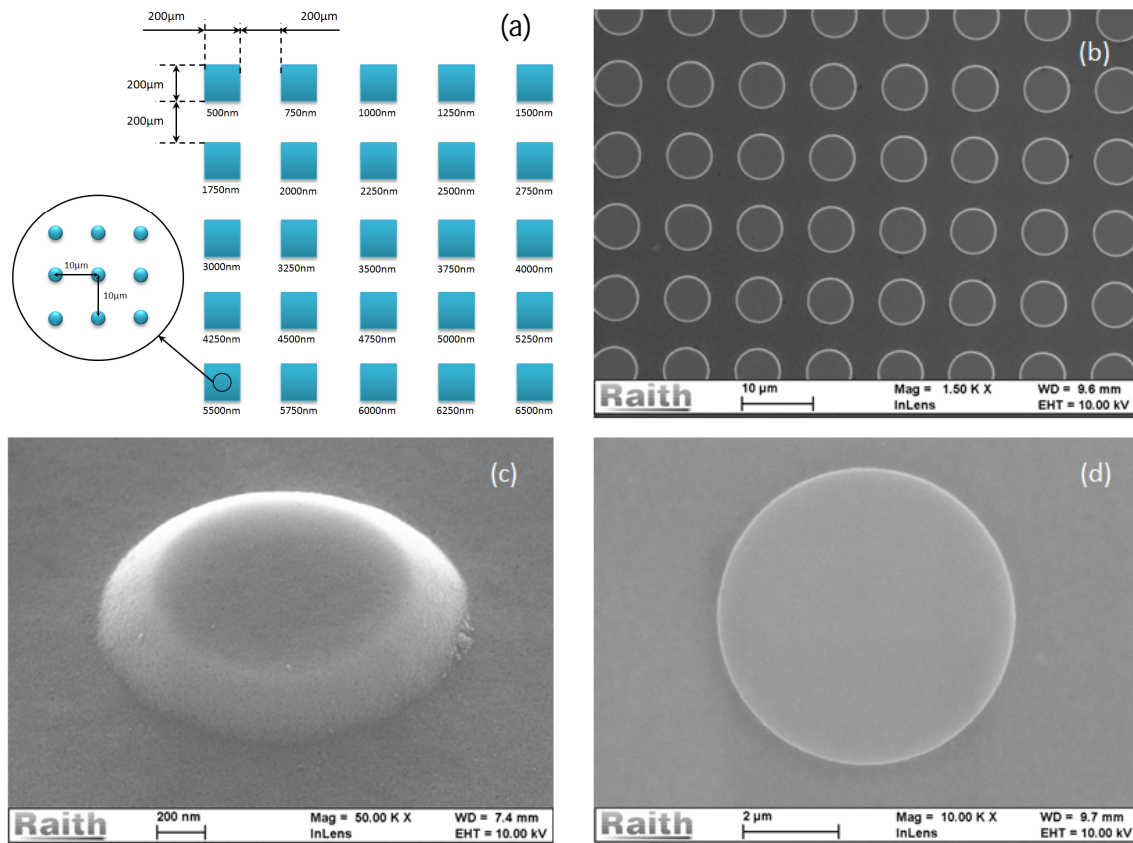


Figure 3.25. : Réseaux de MD sur couche résiduelle de ZnO : (a) diagramme illustrant la position des réseaux les uns par rapport aux autres ; (b) image MEB du réseau de MD de 6µm de diamètre sur Nanov09 ; (c) Nanov11 : MD de 1.25µm de diamètre avec de flanc oblique ; (d) Nanov14 : MD de 5µm avec flanc droit.

III - 2.5. Réalisation des PhCs avec défaut de trous par EBL

Le procédé utilisé ne permet pas de réaliser comme le FIB, des PhCs avec des trous d'air, à moins de remplacer le PMMA par une résine négative comme le HSQ. Nous avons développé une écriture spécifique inspirée des expériences acquises sur la technologie de fabrication par lithographie interférentielle (LI) et plus particulièrement sur la modélisation et la simulation du procédé. La réalisation d'un PhC avec des trous d'air dans du ZnO préconise de structurer des plots de PMMA en surface du matériau. Ceci implique d'insoler le complément (en couleur bleue) de ces plots (fig. 3.26 a). Bien plus large que la surface totale des plots, le procédé est très long et non concluant. La solution est de substituer à l'insolation classique, des lignes parallèles en trois directions (fig. 3.26 b).

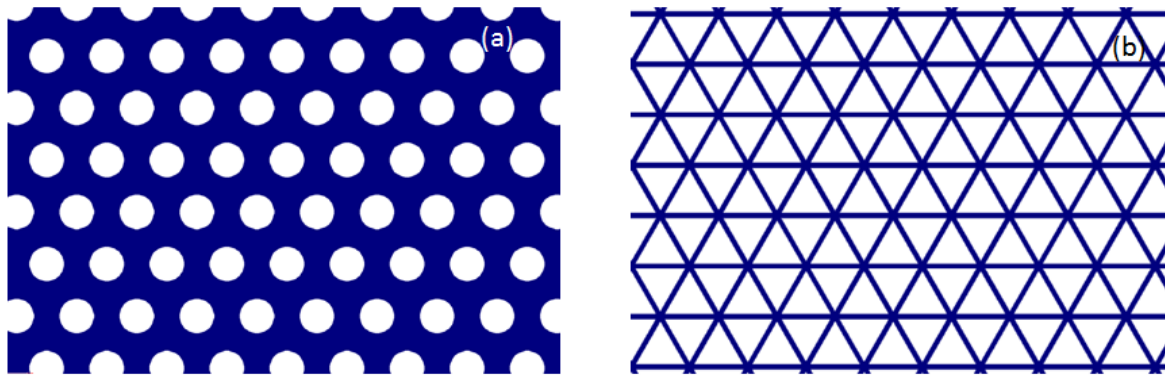


Figure 3.26. : Masque informatique pour réaliser un réseau de 120nm de période de plots dans le PMMA ; la couleur bleu indique les zones à insoler ; (a) méthode classique d'écriture ; (b) écriture avec des lignes.

Nous avons réalisé une étude paramétrique afin de déterminer les conditions de réalisation du CP2 (120nm de période et fait des défauts de trou d'air). Les trois directions peuvent coïncider ou pas et le décalage est estimé en thème de déphasage (0° étant interception des trois directions). La taille des lignes ainsi que le facteur de dose sont les autres paramètres de l'étude. Nous avons défini des matrices de PhCs de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ comme indiqués à la figure 3.27 a. Les résultats obtenus sont très encourageants. Le temps d'écriture est 4 fois (voir plus) moins élevé. Un PhC est lithographié en moyenne en 1mn45 contre environ 7min pour l'écriture classique. La figure 3.27 (b) est un réseau hexagonal de trous dans du Ni. La taille des lignes utilisées est 40nm, le déphasage 0° et une dose de ligne de 1000pC/cm pour un facteur de dose de 0.8.

Trois échantillons (Nanov07, Nanov10 et Nanov15) ont été réalisés afin d'améliorer l'homogénéité des structures. En effet, à cause de la petite taille des structures, le lift-off est partiellement bon et les zones qui se décollent suivent les directions d'écriture (fig. 3.28).

Un test de gravure a été réalisé sur Nanov07. Mais l'échantillon se charge considérablement au MEB limitant l'observation. Nous avons préféré nous concentrer sur l'amélioration du masque car nous étions à la fin de la période expérimentale.

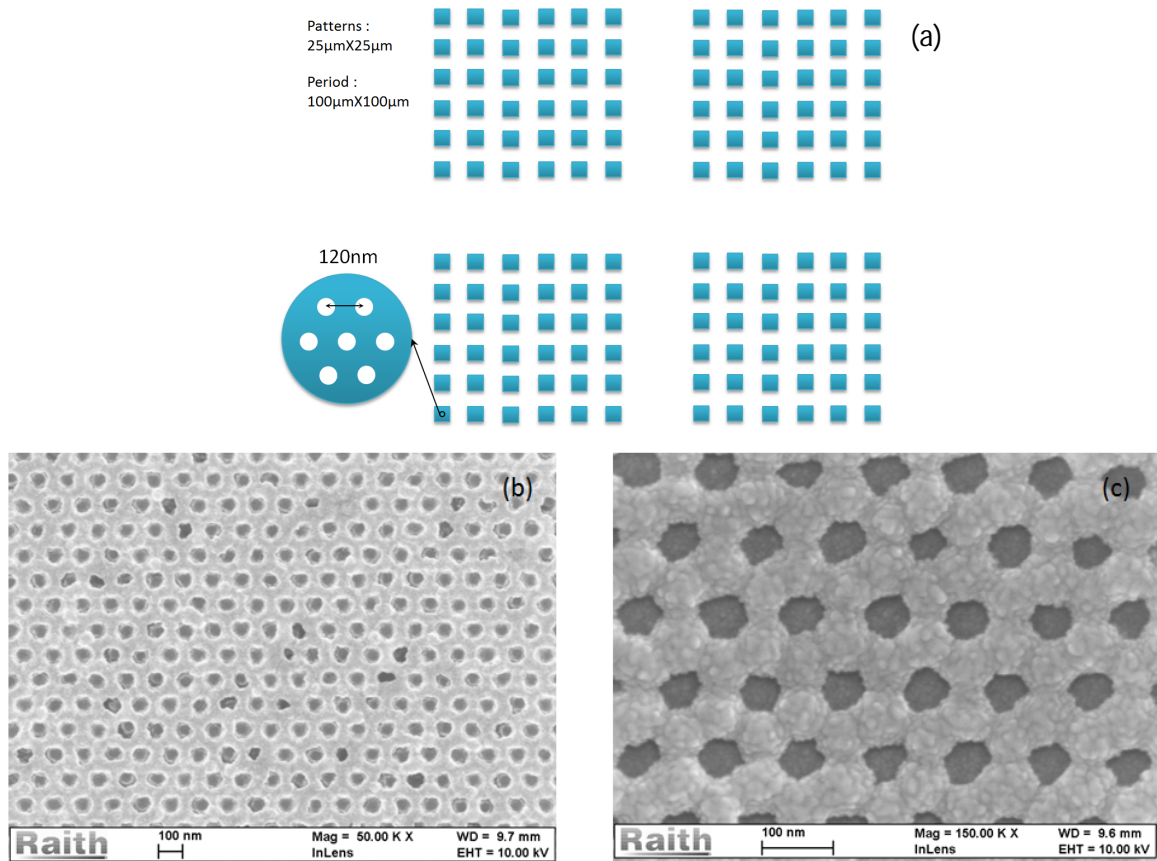


Figure 3.27. : (a) Diagramme illustrant la position des masques Ni les uns par rapport aux autres sur un échantillon ; Masque Ni avec des trous d'air : (b) de 50nm de rayon et 120nm de période sur ZnO ; (c) de 60nm de rayon et 120nm de période sur ZnO.

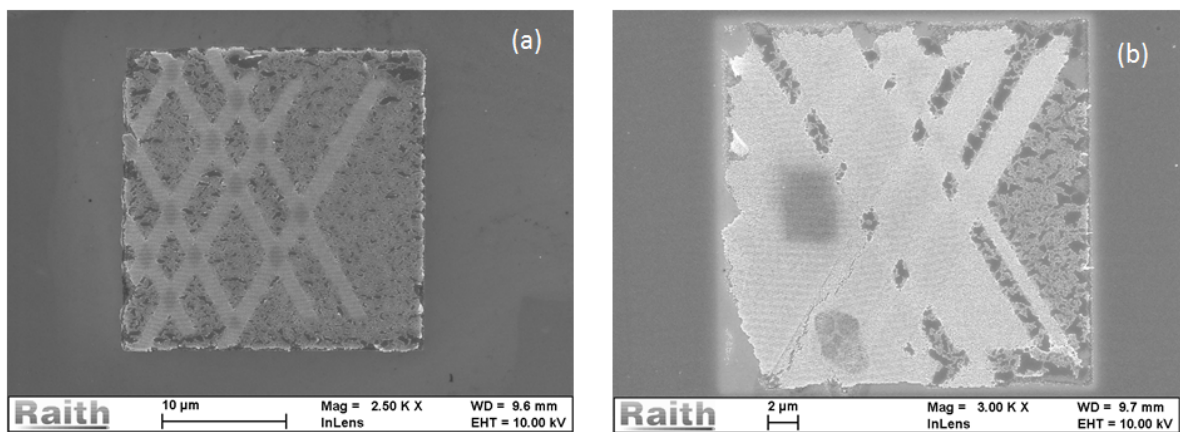


Figure 3.28. : Masque Ni avec des trous d'air d'environ 60nm de rayon et 120nm de période. Les images (a) et (b) montre le progrès réalisé pour améliorer l'homogénéité du lift-off.

III - 3. Holographie

La structuration du ZnO par lithographie interférentielle (LI) est une autre technique top-down retenue dans MATISSE. En effet, bien que les techniques EBL et FIB ont l'avantage de réaliser des nanostructures avec haute précision, elles sont très lourdes et consommatrices de temps, limitant la structuration sur une petite échelle de surface. Les produits issus de ces procédés technologiques sont donc onéreux. La technique LI à l'avantage de permettre des structurations à très grande échelle de surface avec des durées de temps très courtes. Théoriquement, la surface maximale structurable est limitée par la taille et l'homogénéité des faisceaux lasers. Nous avons au cours de nos travaux utilisé une taille d'environ 4cm^2 ; selon les structures à réaliser et la puissance laser disponible, le temps de structuration est compris entre 1 à 12min. Par EBL, nous estimons ce temps à au moins 8 jours sur la même surface, pour la fabrication des MDs de $2.5\mu\text{m}$ de diamètre organisé en réseau carré de période $10\mu\text{m}$. Cette durée de structuration croit considérablement quand la taille des structures diminue (durée en nombre de mois). Si une fois le système LI opérationnel, son exploitation est facile, la mise au point du procédé technologique pour la structuration des PhCs de ZnO à l'exemple de CP1 et CP2 demande une bonne connaissance du procédé et une maîtrise des phénomènes d'interférence et d'absorption dans la résine photosensible. Afin de bien comprendre les causes des difficultés à structurer à l'échelle nanométrique et d'y remédier, nous avons modélisé et implémenté le procédé LI sous Matlab. Les calculs optiques ont été réalisés grâce à la méthode des matrices de transfert.

III - 3.1. Principe et étapes de structuration LI

Le principe de la structuration LI est simple. Il est basé sur l'interférence de deux faisceaux laser issus d'une source cohérente. Le faisceau est tout d'abord filtré avant d'être étalé par un «beam expander» fait de deux lentilles. Puis il est séparé en deux par un cube séparateur ou un réseau de diffraction. Les deux faisceaux sont enfin dirigés sur l'échantillon par l'intermédiaire de deux miroirs (fig. 3.29). La longueur d'onde du signal est 442nm . Afin de faciliter l'exploitation de système et de bien contrôler la forme des structures, il est préférable que les faisceaux incidents soient symétriques. L'angle d'incidence β permet de fixer le pas a du réseau qui est limité par la diffraction soit environ $\lambda/2$. Le ZnO a l'avantage d'être structuré directement et indirectement par l'intermédiaire d'un masque.

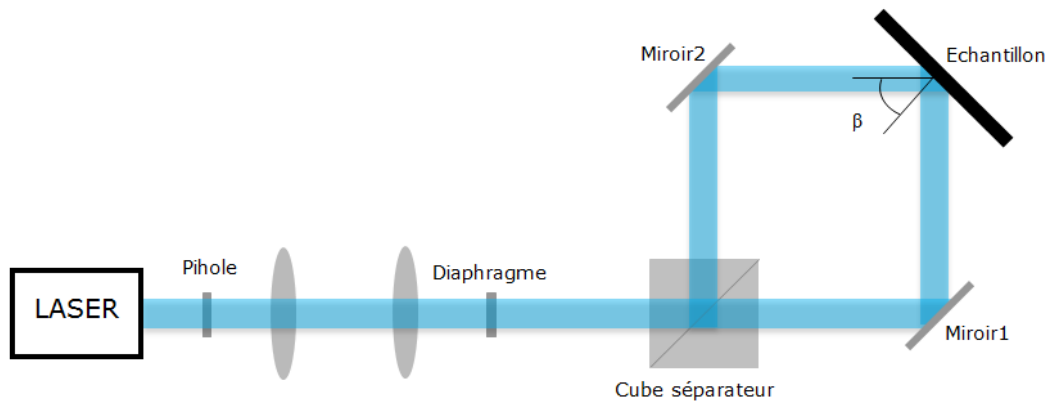


Figure 3.29. : Schéma de principe de la lithographie interférentielle. Les deux faisceaux interférents sont obtenus par un cube séparateur.

$$a = \frac{\lambda}{2n \sin(\beta)} \quad (3.2)$$

La figure 3.29 illustre les différentes étapes de la structuration indirecte, du wafer au cristal photonique, avec omission de l'étape d'affinage de la résine.

La première étape est le nettoyage de l'échantillon comme dans tout autre procédé. Puis en suit l'étape de dépôt de la résine photosensible. L'échantillon est déposée une résine photosensible diluée (50%) ou non par spin coating. La résine utilisée est une résine spécifique à l'holographie, de type Novolak (S1813). Jusqu'à son développement, la résine doit être manipulée et conservée à l'abri de la lumière.

Puis vient l'étape d'insolation. La résine est sélectivement insolée en un nombre de fois en fonction du réseau qu'on souhaite obtenir. En effet pour un réseau carré par exemple, la résine est exposée en deux temps en le pivotant autour de son centre de 90°. Pour ouvrir une couche de 1.5 μm de S1813, il faut environ une dose de 150mJ.cm⁻².

Après l'insolation de la résine, les structures sont révélées grâce au développeur 321 de Microposit. Le temps de révélation est 30 s. Puis l'échantillon est rincé à l'eau déionisée pendant 30 s afin de stopper la réaction du développeur.

La gravure est la dernière étape du procédé. L'échantillon est attaqué chimiquement avec une solution de FeCl₃.6H₂O à température ambiante. La vitesse de gravure est liée à la concentration de la solution. Parfois, une étape additionnelle d'affinage de la résine par plasma O₂ est nécessaire pour déboucher la résine quand la période des structures est faible.

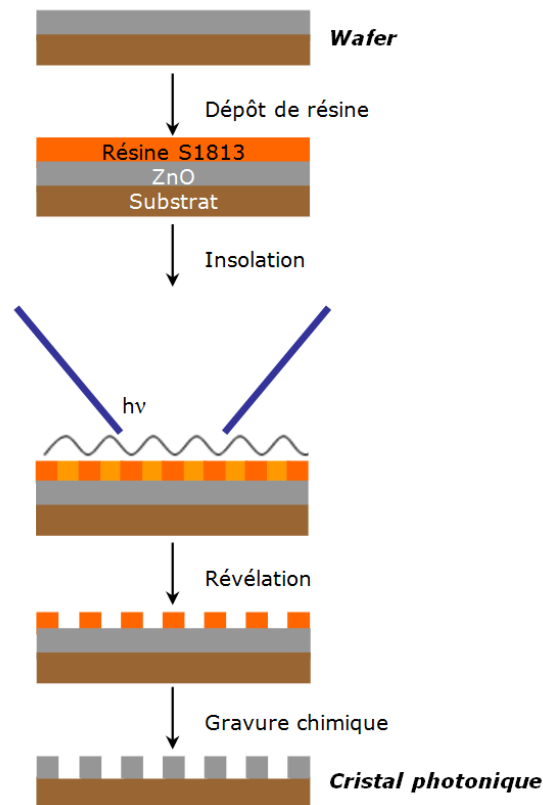


Figure 3.29. : Diagramme montrant les étapes de fabrication des structures photoniques par lithographie interférentielle.

III - 3.2. Résultats obtenus

Les premières structures réalisées et la plupart des structures obtenues sont micrométriques. Il s'est avéré qu'il était plus aisé de structurer une couche mince de ZnO sur un substrat de Si que sur du saphir ainsi que sur du verre. En effet le saphir et le verre se comportent comme des interféromètres quand ils sont polis double face ; entraînant un retour des hologrammes indésirables qui viennent se superposer dans la résine au signal utile. Quand ils sont dépolis sur la face arrière, c'est un signal diffus qui vient se superposer au signal utile. Mais ce fait n'est pas irrémédiable. La figure 3.30 est un PhC hexagonal non résonnant de ZnO sur Si, de période $3\mu\text{m}$, de $2.2\mu\text{m}$ de diamètre de trou d'air et d'épaisseur 800nm . La résine a été diluée de 50%. Les paramètres de dépôt sont : accélération = $1000\text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, vitesse = $6000\text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ et le temps = 30s. Le recuit post dépôt a été réalisé durant 1min30 à 115°C . L'intensité d'un faisceau laser est $I_0 = 0.202\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le temps d'exposition est $3\times 4\text{min}30\text{s} = 13\text{min}30\text{s}$; soit une exposition selon les directions 0° , 60° et -60° pendant 4min30 chacune.

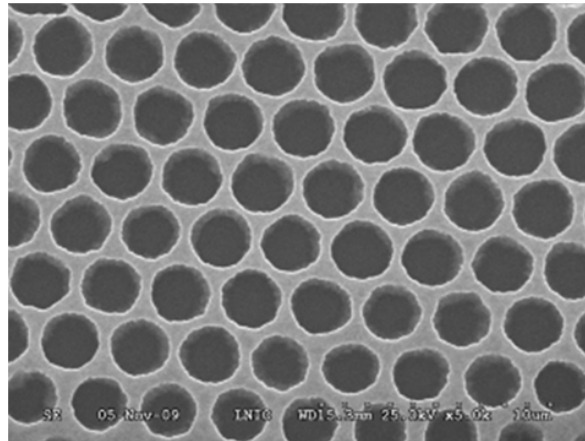


Figure 3.30 : PhC hexagonal de ZnO/Si de période $3\mu\text{m}$ et de $2.2\mu\text{m}$ de diamètre des trous.

Les couches minces de ZnO ont été gravées chimiquement. Le bain chimique est une solution de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentration 8 mM à température ambiante. Cela revenait à dissoudre 216,2 mg de FeCl_3 dans un volume de 100 ml d'eau distillée. Nous avons pour notre cas dissout 210mg de FeCl_3 dans 100 mg de H_2O . L'échantillon est ensuite passé dans de l'eau distillée pour stopper la réaction.

Afin de bien comprendre les difficultés à réaliser les petites structures, en plus de l'usage des simulations, nous avons travaillé sur les structures unidimensionnelles. Ces structures sont moins difficiles à obtenir. L'efficacité de l'absorption de la résine varie avec l'insolation. La résine S1813 à 442nm a une absorbance de l'ordre de 0.3 sans insolation et de moins de 0.1 après insolation (fig. 3.31) [16]. Il apparait après plusieurs essais sur silicium que pour de faibles périodicités, après la première insolation (première direction), toute la résine se comporte comme étant insolée.

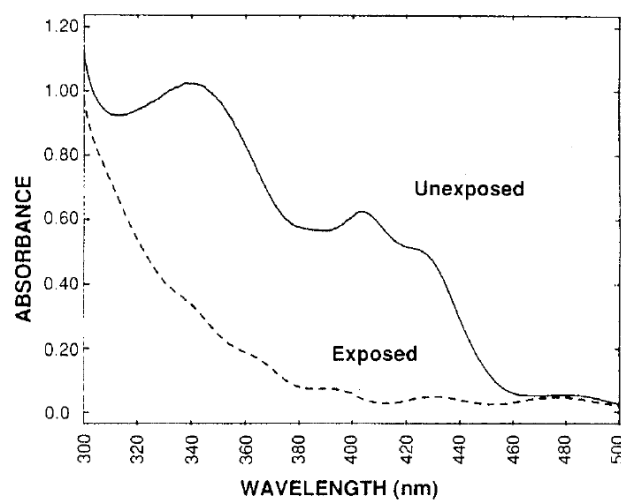


Figure 3.31 : Courbes d'absorbance de la résine S1813 de Microposit [16].

Nous avons réalisé de préférence les essais sur des substrats Si afin de gérer notre stock de ZnO. L'abondance du Si nous a également permis d'explorer les possibilités de la technique LI. Nous avons montré que la LI pouvait servir à réaliser différentes formes de structures comme les quasi-cristaux (fig. 3.32) [17] [18], les structures triangulaires [19]. Cette étude réalisée dans le cadre d'une collaboration avec *Saint-Gobain* (thèse CIFRE) [18] sur la réalisation de moules pour le nanoimprint se relie finalement à MATISSE dans la mesure où le nanoimprint resterait la technique de choix pour le masquage industriel à condition de posséder les moules adéquats.

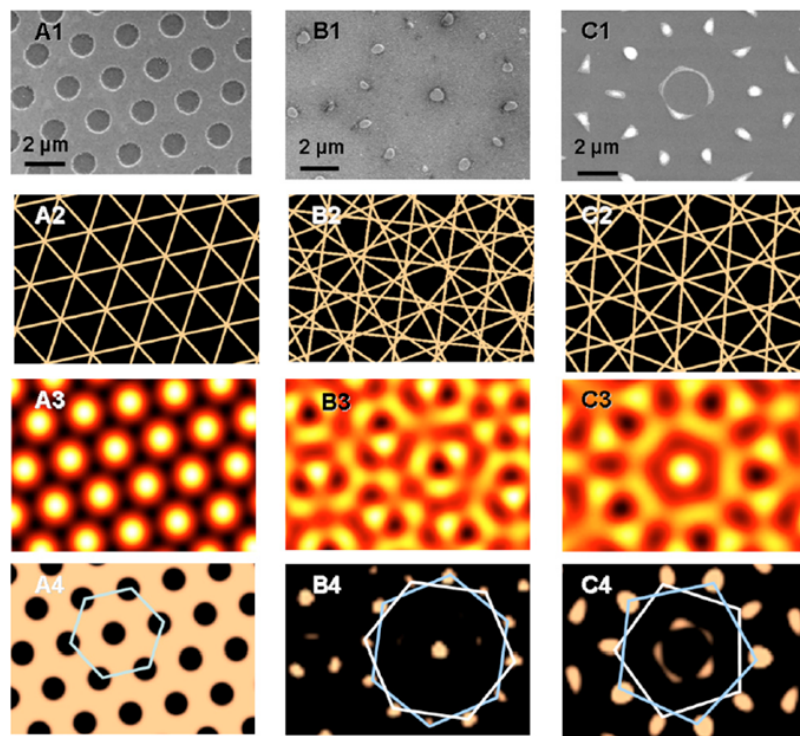


Figure 3.32 : Première rangée: images MEB de différents masques Si pour nanoimprint. Ordre de symétrie: (A) 3, (B) 6 et (C) 5. Les 3 autres rangées sont des simulations sous Matlab. Deuxième rangée: directions des motifs d'interférence correspondants pendant les n expositions. Troisième rangée: dose d'exposition sur chaque point de la surface, obtenue en additionnant l'intensité des interférences des n motifs. Quatrième rangée: structures. Les résultats ont été obtenus en utilisant les doses simulées et les épaisseurs des couches initiales. Les pentagones et les hexagones facilitent le repérage visuel des symétries. [17] [18]

Nous avons également réalisé des études pour déterminer les conditions de réalisation des guides de 320nm de largeur sur 2cm de longueur sur SOI avec une période de l'ordre de 3.25 μ m (fig. 3.33 a). Cette étude est intéressante car, en plus de montrer tout l'intérêt de la simulation, nous avons pu démontrer qu'on peut obtenir des tailles nanométriques voire des nanostructures sur des

périodes micrométriques. Soit un rapport cyclique de 0.1 ; ce qui à priori n'est pas intuitif puisque les hologrammes sont régis par une fonction sinusoïdale entraînant une forte corrélation entre la période et la taille des structures. Afin de tendre vers la limite de notre système soit 221nm, nous avons obtenu un réseau de lignes de 340nm de période (fig. 3.33 b) mais curieusement, la résine a été structurée en surface soit environ 90nm sur 500nm. On peut expliquer cela par le fait que nous sommes à la limite de la résolution de la résine mais il y a en plus, un phénomène physique que nous expliquons dans la session suivante.

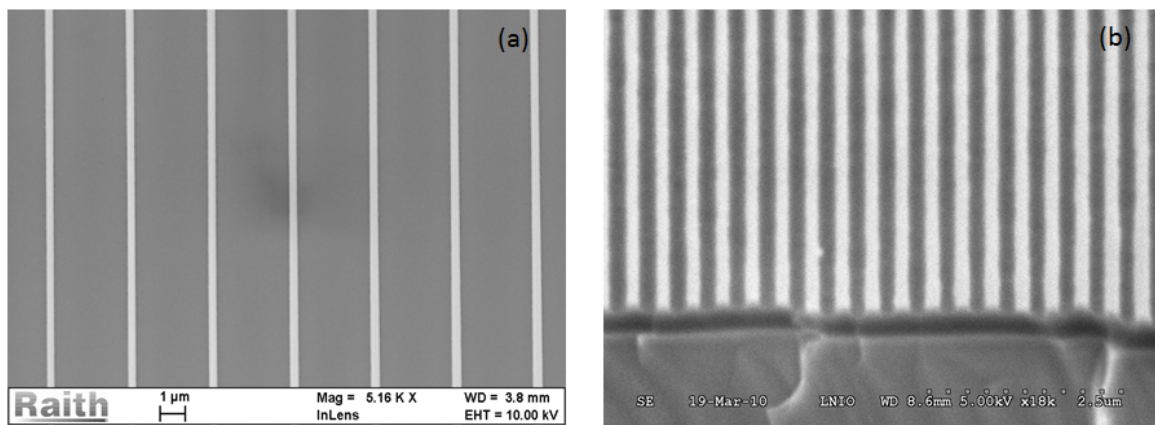


Figure 3.32 : (a) Masque de résine pour réalisation de guides de 320nm de largeur avec une périodicité de 3.25µm. (b) Masque de résine structuré en surface de période 340nm.

III - 3.3. Optimisation de l'épaisseur de la résine

En plus d'avoir constaté que pour de faibles périodicités, la résine de 500nm est structurée en surface (fig. 3.33 b), plusieurs tentatives de lift-off avec des masques à résine holographiée de périodes micrométriques se sont révélées être des échecs. On déduit que la raison principale est la non-inversion de pente des résines contrairement en EBL. En effet, l'amélioration du modèle mathématique du procédé avec intégration du module de calcul optique par matrice de transfert révélera des pentes en escalier de la résine après insolation. La figure 3.34 illustre un exemple de calcul d'un échantillon réalisé. L'épaisseur de la résine est 500nm ce qui correspond en pratique à une résine S1813 diluée de 50% puis déposée à 2000 trs/min. L'observation de l'ondulation en forme d'escaliers au MEB n'était pas évidente car la résine était faite de trous d'air.

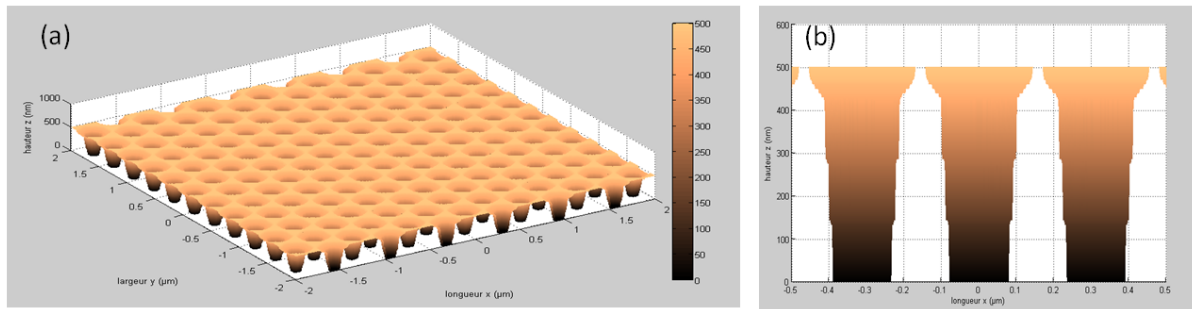


Figure 3.34 : Simulation de la forme de la résine en 3D. A droite : une coupe transversale de la résine montrant les pentes positive et en escalier de la résine.

La forme ondulatoire obtenue est due à la modulation de l'intensité lumineuse en profondeur à cause des interférences (cf. chapitre II). La figure 3.35 illustre cette forme observée sur les réseaux de lignes (a) et de plots (b) de la résine (projet TEZO).

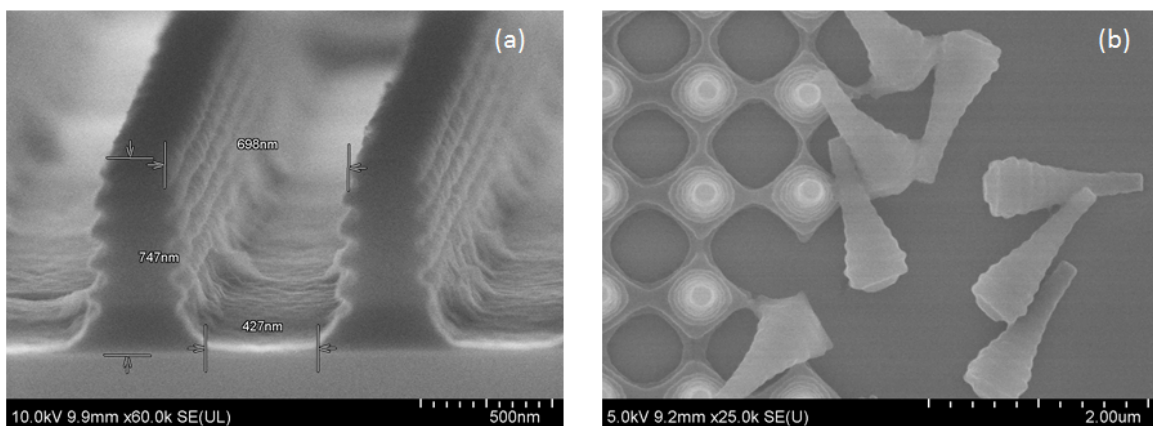


Figure 3.35 : Ondulations sur les bords des structures de la résine S1813 de hauteur $1.1\mu\text{m}$ lithographiées par holographie : (a) réseau de lignes ; (b) réseau de plots.

A cause du seuil de la résine et de la diffusion des réacteurs du développeur (difficulté de régénération des réacteurs), la cinétique de la gravure des structures de petites périodes est non linéaire et peut au cas où les zones sombres des franges d'interférence ont reçu une dose faible à $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ se stopper. On observe une structuration de surface de la résine avec des flancs obliques. Afin d'obtenir un flanc droit, la solution serait d'utiliser une résine avec une épaisseur de l'ordre de la période des franges en z. En se référant au profil de l'intensité dans la résine, une épaisseur de moins de 100nm permettrait d'avoir une seule frange éclairée avec une intensité du champ électrique supérieure à 0.5 fois l'intensité maximale (fig. 3.36 a). Cette valeur peut être relevée conformément au profil de la résine obtenu à la figure 3.34 (b). Après optimisation en faisant une

série de simulation, on obtient 150nm comme épaisseur pour 375nm de périodicité des structures (fig. 3.36 b). L'intérêt d'avoir une épaisseur optimisée, la plus haute possible, est lié à l'aspect pratique. En effet, l'épaisseur déposée par la tournette décroît avec la vitesse de rotation et possède une asymptote horizontale et donc, une limite inférieure. Cette limite est égale à 326nm pour une dilution de 50% de la S1813 et pour une vitesse de rotation de 5000rpm. Au-delà de cette vitesse de dépôt, l'épaisseur diminue très peu. On constate que cette épaisseur limite est supérieure à l'épaisseur optimale calculée. On peut davantage diluer la résine mais elle perd sa résolution.

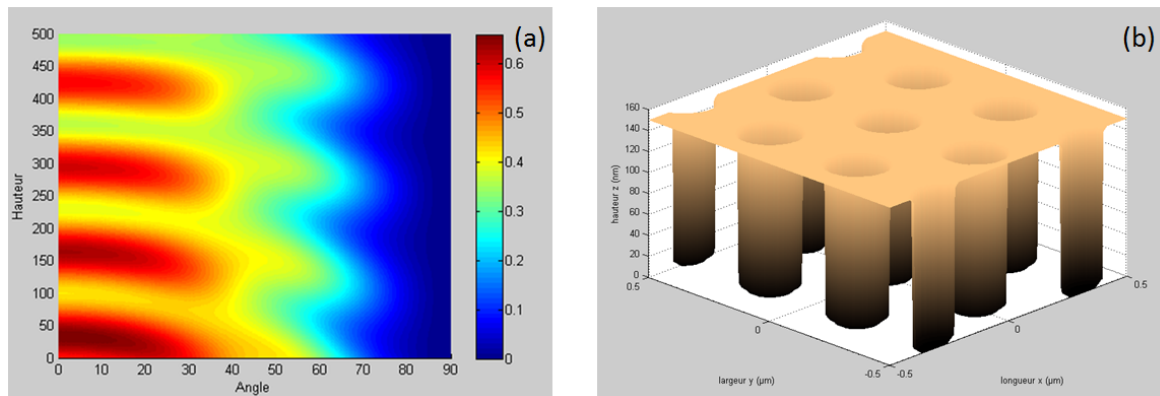


Figure 3.36 : (a) Cartographie de l'intensité électrique à l'intérieur d'une résine S1813 d'épaisseur 500nm en fonction de l'angle d'incidence ; (b) Simulation du profil optimisé de la résine avec une épaisseur de 150nm : obtention de flancs droits.

Notons qu'une épaisseur de la résine donnant lieu à un milieu diélectrique monomode n'est pas une condition suffisante pour éviter les flancs obliques et les ondulations des flancs. L'épaisseur monomodale « limite » est égale à 261nm pour le laser 442nm ; l'indice de réfraction de la résine à cette longueur d'onde est 1.69.

L'épaisseur optimisée varie en fonction de la période des structures. Ce qui induit un travail de simulation pour chaque structure. Mais une étude systématique peut permettre de mettre au point un abaque qui pourrait être un outil liant l'épaisseur optimisée et la période des structures.

L'IL appliquée à la réalisation de structures périodiques est toujours en cours de développement (projet de maturation TEZO). Des structures submicroniques ont été obtenues en améliorant le montage du système d'écritures holographiques.

III - 4. Conclusions

Nous avons présenté dans ce chapitre les résultats significatifs qui résument les micros et les nanostructurations réalisées dans le cadre du projet MATISSE. Trois techniques top-down ont été utilisées : le faisceau d'ion focalisé, la lithographie électronique et la lithographie interférentielle. Des cristaux photoniques ainsi que des microcavités ont été réalisés sur les couches minces épitaxiées de ZnO par ablation laser.

L'actualité des sujets abordés, le recouvrement des techniques de nanostructuration avec d'autres métiers et le haut niveau des travaux ont engendrés des collaborations avec l'Université de Tokyo et Saint-Gobain Recherche. Nous avons fait fabriquer par faisceau d'ions des cristaux photoniques à l'Université de Tokyo. Malgré la qualité de la fabrication, les ions Gallium qui ont servi de source tuent l'émission UV du matériau ZnO tout en augmentant l'émission des défauts : émission verte. Avec Saint-Gobain, nous avons travaillé sur la structuration par lithographie interférentielle afin de réaliser des moules en Silicium pour nanoimprint. Ce travail a été très déterminant dans l'amélioration du montage puis la modélisation et la simulation du procédé qui ont permis de mieux comprendre la technique (conditions de structurations, motifs réalisables, les bruits optiques auto-générés par le système...). Des cristaux photoniques de ZnO ont été obtenus par holographie après transfert des compétences sur substrat ZnO. L'immensité de la tâche a engendré le projet TEZO, un projet de maturation de la structuration du ZnO par lithographie interférentielle (et pour application sur d'autres matériaux). Les résultats obtenus à ce jour dans le cadre de TEZO par les collègues sont remarquables.

Les structures photoniques de ZnO les plus intéressantes ont été obtenues par lithographie électronique et gravure réactive par ions avec densification du plasma par induction. Bien que d'excellents résultats aient été obtenus sur les microcavités et les cristaux photoniques faits de plots de ZnO, des efforts restent à faire pour l'obtention des cristaux photoniques de ZnO faits de trous d'air. Pour cela nous avons mis au point un masquage informatique innovant. Par ce masquage, nous avons pu réaliser le masque physique nécessaire de Nickel sur le substrat de ZnO afin d'obtenir des cristaux faits de trous d'air de 120nm de période.

Bibliographie

- [1] B.W. Ward, J.A. Notte, and N.P. Economou. *J. Vac. Sci. Technol. B* 24/6:2871–2874, (2006).
- [2] S. Reyntjens and R. Puers ; *J. Micromech. Microeng.* 11 (2001) 287–300
- [3] J. L. Hanssen, J. J. McClelland, E. A. Dakin, and M. Jacka, *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.*, 74(6):063416, (2006)
- [4] X. Wu, A. Yamilov, X. Liu, S. Li, V. P. Dravid, R. P. H. Chang, and H. Cao; *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, No. 17, 25 (2004)
- [5] G. Léron del, S. Kostcheev and J. Plain, *Nanofabrication for plasmonics*, 269, *Plasmonics*, Springer Series in Optical Sciences 167 (2012).
- [6] J. B. HERNANDEZ; *Anisotropie magnétique induite par modulation de surface et étude de la propagation de parois de domaines dans des nanostructures magnétiques*, Thèse (2008)
- [7] R. SALUT , *Etude des moyens de lithographie haute résolution pour la fabrication de résonateurs a ondes élastiques de surface : application aux sources embarquées*, (2011)
- [8] T.H. Chang, *Journal of vacuum science and technology*, vol. 12, pp. 1271-1275, 1975.
- [9] C. F. Herrmann, F. W. DelRio, S. M. George, V. M. Bright ; *Proc. of SPIE Vol. 5715*, SPIE, Bellingham, WA, (2005)
- [10] J Woo, Tae-Kyung Ha, Chen Li, Seung-Han Kim, and Jung-Soo Park ; Vol. 12, No. 2, pp. 60-63, (2011)
- [11] K. Hsueh ; *Applied Surface Science* 257 (2010) 969–973
- [12] D. Kim and al. ; *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 58, No. 5, (2011), 1536-1540
- [13] D. Y. Lee, C. W. Chung ; *Thin Solid Films* 518 (2009) 372–377
- [14] G. Lee, J. Moon and B. Lee ; *Semicond. Sci. Technol.* 21 (2006) 971–974
- [15] L. Divay, D. J. Rogers, A. Lusson, S. Kostcheev, S. Mc Murtry, G. Léron del, and F. Hosseini Téhérani
- [16] *Microposit S1800 Series Photo Resists*
- [17] A. A. Letailleur, K. Nomenyo, S. Mc Murtry, E. Barthel, E. Søndergård, and G. Léron del ; *Journal Of Applied Physics* 109, 016104 (2011)
- [18] A. Letailleur, *Structuration de couches de silice hybride par impression : applications à l'extraction de lumière*, thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (2012)
- [19] K. NOMENYO ; *structuration sub-micrométrique du ZnO : technique holographique, travaux personnels encadrés master 2* (2009)

Chapitre IV

Extraction et transfert d'énergie en régime linéaire

Les travaux reportés dans ce chapitre ont pour objectif de contribuer à la réalisation des LEDs UV et blanches à base de matériau ZnO et à haute performance énergétique. Trois sujets scientifiques et techniques sont abordés.

- L'extraction de lumière UV dans les couches minces de ZnO par ingénierie de bande interdite. Il est ici question d'utiliser les cristaux photoniques afin d'extraire plus efficacement les photons émis par la couche mince de ZnO.
- La réalisation de la lumière blanche à base de boîtes quantiques (QDots). On sait que les QDots sont en général plus efficaces que les poudres de phosphores. Le but ici est de réaliser par mélange de QDots de différentes longueurs d'onde d'émission un phosphore à haute efficacité quantique.
- Et enfin, de transférer l'énergie UV produite par le ZnO vers le phosphore fait de QDots afin de produire de la lumière blanche.

Ces trois sujets abordés ont tous en commun la conversion et l'extraction d'énergie. Ils anticipent la technologie des LEDs à base du ZnO qui peine à mettre au point une jonction p efficace malgré les qualités optiques exceptionnelles du semiconducteur ZnO.

IV - 1. Techniques de mesure de photoluminescence et des efficacités quantiques

Plusieurs techniques optiques ont été utilisées au cours de ces travaux pour caractériser les couches minces de ZnO, les micros et nanostructures de ZnO ainsi que les boîtes quantiques (QDots) de CdSe/ZnS. A cause des problématiques abordées dans cette thèse - l'extraction de lumière, la production de la lumière blanche à base de couches phosphorescentes de QDots et le transfert d'énergie du ZnO vers les QDots - les mesures effectuées ont été essentiellement basées sur l'étude spectrale de la luminescence des échantillons. Selon la taille des structures, nous avons soit utilisé la photoluminescence (PL) ou la micro-photoluminescence (μ PL). Une autre version de mesure PL, incluant une sphère intégrante et une méthode d'analyse développée par JC de Mello et al [1], a été utilisée pour déterminer l'efficacité quantique interne (IQE) et l'efficacité quantique externe (EQE) de quelques-uns des échantillons. L'objet de cette session est de présenter la technique de mesure de l'IQE et de l'EQE [1] [2].

$$EQE = \frac{N_{ex}}{N_i} \quad (4.1)$$

$$IQE = \frac{N_{em}}{N_{abs}} \quad (4.2)$$

où N_{ex} est le nombre de photons extraits, N_{em} est le nombre de photons émis, N_{abs} le nombre de photons absorbés et N_i le nombre de photons incidents.

Une autre technique optique utilisée au cours de cette thèse est l'ellipsométrie. Elle nous a permis de déterminer l'épaisseur des couches minces ainsi que les indices optiques des échantillons. Concernant le ZnO, ce fut plus une estimation qu'une détermination des épaisseurs et des indices optiques car la modélisation de la constante diélectrique du ZnO n'est pas évidente. On s'est donc limité à déterminer les épaisseurs en ajustant les franges d'interférences dans la zone de transparence (modèle de Cauchy pour l'indice de réfraction).

IV - 1.1. Photoluminescence et transitions optiques dans le ZnO

Avant d'introduire la méthode de mesure de l'IOE et de l'EOE, il nous paraît opportun de décrire succinctement la mesure PL. La mesure PL a pour objet de caractériser les transitions atomiques ou moléculaires d'une matière après excitation de celle-ci par une source énergétique de photons de valeur supérieure à la bande interdite de la matière. En phase condensée, une molécule excitée peut revenir à son état fondamental par désintégration d'états à travers un certain nombre de transitions. Il s'agit notamment des transitions radiatives comme la fluorescence ou la phosphorescence ainsi que les transitions non radiatives telles que les relaxations structurales et conformationnelles, le quenching ou extinction et enfin, le transfert d'énergie. La mesure PL est dans les faits un puissant outil de caractérisation des transitions radiatives. Elle permet dans le cas des solides de déduire la bande d'énergie du matériau, de mettre en évidence certains processus physiques en jeu, de définir la présence ou non des défauts et les impuretés et d'évaluer l'impact des contraintes thermiques ou mécaniques sur l'émission du matériau. La caractérisation PL voit sa puissance limitée par la contrainte thermique et la concurrence entre les processus de recombinaisons radiatifs et non radiatifs qui limitent et noient certains états émis (diminution de l'intensité PL). On évite l'impact de la température sur la mesure PL en refroidissant le matériau avec un système approprié.

IV - 1.1.1. Transitions radiatives intrinsèques et pic excitonique du ZnO

Nous avons vu au chapitre I dans la session « propriétés optique du ZnO » qu'il existe deux types d'émissions du ZnO : les émissions de bord de bande (émissions intrinsèques) et les émissions profondes (émissions extrinsèques). Nous avons donné l'origine de ses émissions sans insister sur leur influence sur le spectre d'émission du ZnO. Comme on peut l'observer sur la figure 4.1 (a) [3], il existe une bande de luminescence verte allant de $2.1eV$ à $2.9eV$ qui correspond à l'émission des niveaux profonds encore appelée émission des défauts ainsi qu'une bande de luminescence UV allant de $2.9eV$ à $3.45eV$ appelée par convention émission de bord de bande. C'est cette seconde bande qui nous intéresse. On constate qu'elle comprend essentiellement deux parties : la bande des hautes énergies qui illustre les raies des transitions électroniques des excitons libres (FX_A) et des excitons liés ($I_4, I_{6...8}, I_9$) puis la bande des basses énergies dans laquelle on trouve les répliques phonons et les transitions comme les donneurs-accepteurs (DAP) et les raies TES (Two Electrons Satelites). La figure 4.1 (b) illustre les raies des TES et des excitons.

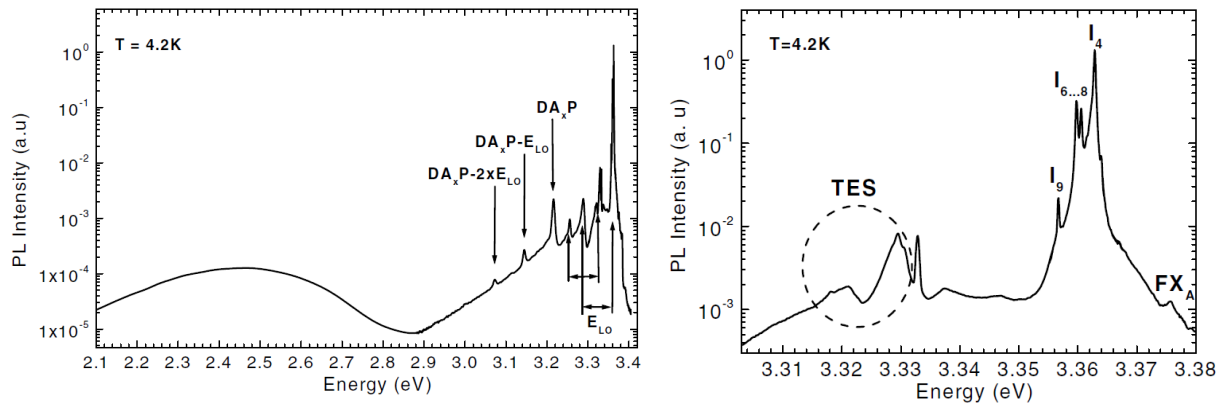


Figure 4.1 : Spectre de photoluminescence du ZnO : (a) émissions de bord de bande et de défauts ; (b) émissions de bord de bande [3].

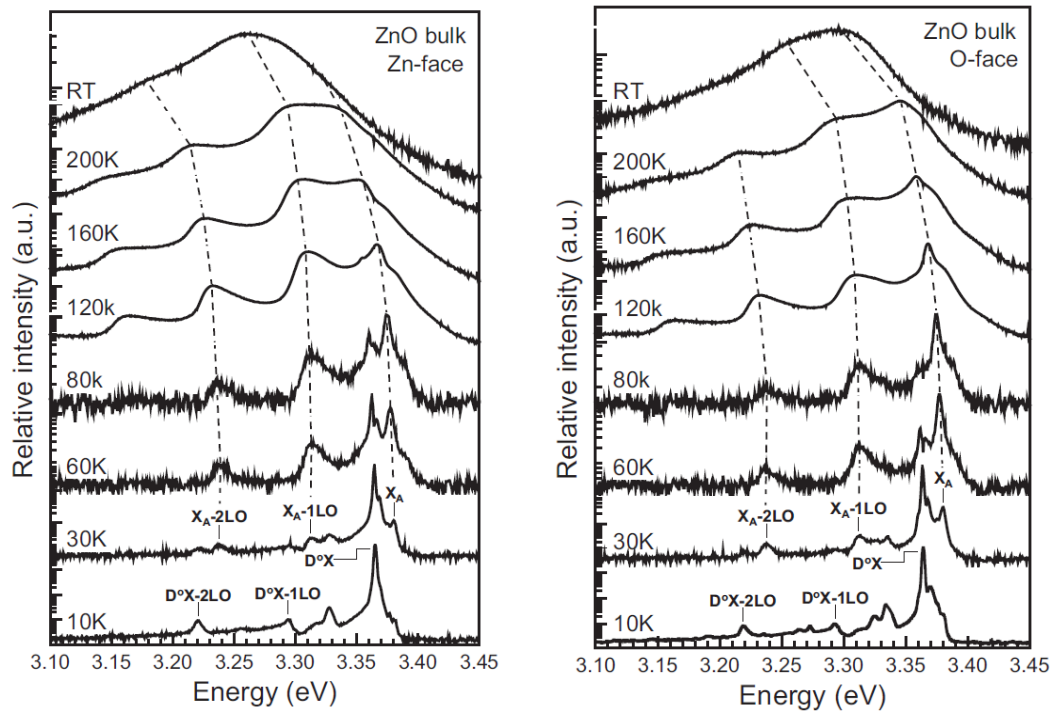


Figure 4.2 : Spectre de photoluminescence du ZnO en fonction de la température: (a) sur la face polaire Zn ; (b) sur la face polaire O [4].

Remarquons que ces raies sont obtenues à une basse température en l'occurrence à $T = 4.2K$. Les raies TES ont une énergie plus basse que celle des excitons. Le processus TES vient de l'émission d'un photon suite à une recombinaison d'un exciton lié à un donneur ; l'exciton cède une partie de son énergie au donneur qui va passer de l'état fondamental à son premier état d'excitation.

L'étude de l'extraction de la lumière dans une couche de ZnO et dans les conditions de basses températures reviendrait à étudier l'extraction de chaque transition optique. Ce qui alourdirait le travail. On observe sur la figure 4.2 que les raies disparaissent au fur et à mesure que l'on augmente la température de l'échantillon jusqu'à l'obtention d'une « bosse excitonique » à la température ambiante [4]. Les études réalisées et reportées dans ce chapitre se limitent à celle du pic excitonique situé autour de 375nm à cause des applications visées à température ambiante.

IV - 1.1.2. Dispositif expérimental de mesure par photoluminescence

Hormis la caractérisation par ellipsométrie, toutes les autres caractérisations optiques utilisées sont obtenues par mesure PL. Il s'agit des systèmes de mesure PL ou de μ PL utilisés pour apprécier ou quantifier les pics des émissions excitoniques et de défauts ainsi que ceux de l'émission stimulée des matériaux, la mesure de l'IOE et de l'EQE par PL dans une sphère intégrante (labsphere) ou encore la détermination des gains et pertes optiques par les méthodes optique VSL (Variable Stripe Length) et SES (Shifting Excitation Spot) basées sur des mesures PL avec source pulsée. Les méthodes VLS et SES sont largement expliquées au chapitre V. La figure 4.3 tout en donnant le schéma de principe des mesures PL, illustre le banc et les systèmes de caractérisation à base de PL utilisés au cours de ces travaux. Sur ce banc, on y trouve trois sources lasers. Un laser continu (HeCd) de puissance maximale 20mW et de longueur d'onde 325nm. Ce laser, par des jeux d'aiguillage, se connecte à tous les systèmes de mesure sur le banc. Les deux autres sources lasers sont pulsées. Un premier laser pulsé azote qui émet à 337nm et a une puissance maximale de 6mW. Les pulses ont une durée de 5ns et un taux de répétition de 10Hz. La seconde source laser pulsée est un Q-switched Nd:YAG de longueur d'onde fondamentale 1064nm et de puissance maximale 780mJ. Cette longueur d'onde est divisible par génération d'harmoniques. Ainsi obtenons-nous des longueurs d'onde plus énergétique de valeurs 532nm pour 470mJ, 355nm pour 260mJ et 266nm pour 130mJ. L'usage du mode « Seed » qui est une construction du laser par l'intermédiaire d'un « laser germe » injecté dans la cavité, réduit la puissance maximale de chaque mode. Elles s'établissent à 730mJ, 400mJ, 200mJ et 130mJ respectivement pour le fondamental et les harmoniques. Ce mode réduit fortement le gain d'amplification de l'émission spontanée et permet de réduire les bruits superposés aux pulses. Les pulses lasers ont une durée de 5ns avec un taux de répétition variable de valeur maximale 10Hz.

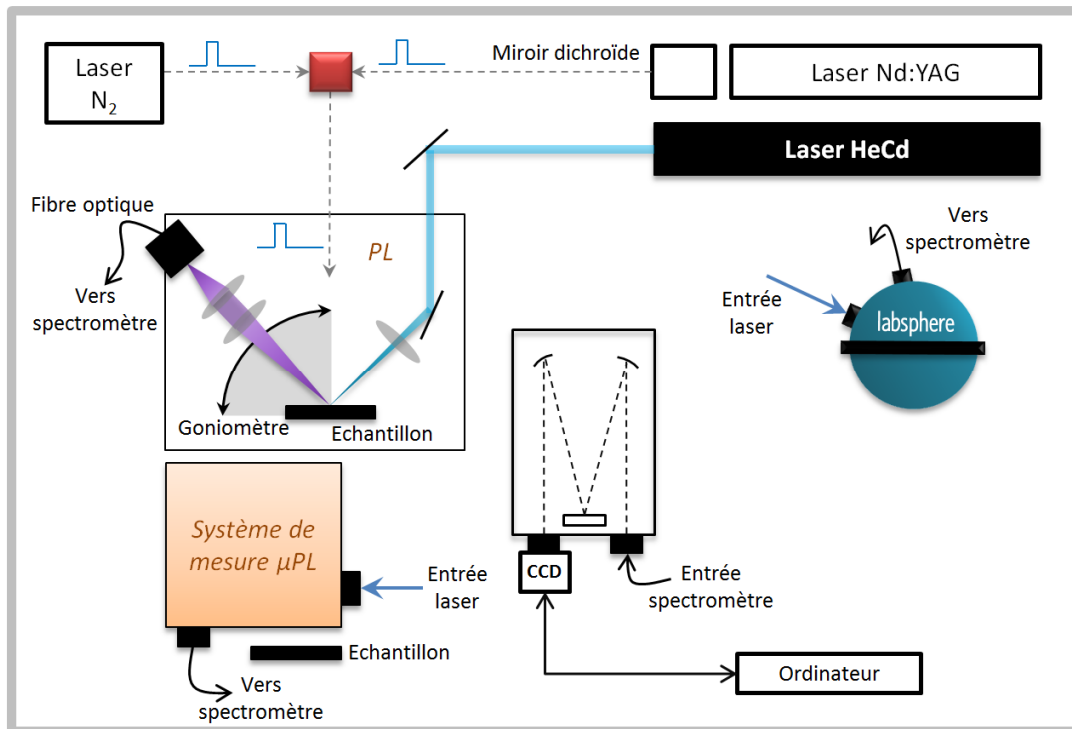


Figure 4.3 : Schéma illustrant le banc de caractérisation par photoluminescence. Le schéma reprend les systèmes et les techniques de caractérisation utilisés : PL, μ PL, IOE, EQE, VSL et SES. L'IOE et l'EQE sont obtenues par le labsphere, le VSL et le SES sont obtenus par configuration du système PL avec l'usage d'un goniomètre et l'ajout d'une lentille cylindrique puis d'un cache mobile.

Les sources lasers alimentent trois systèmes de mesure.

- Il s'agit en premier du système PL très flexible sur lequel nous pouvons faire des mesures PL comme μ PL, les mesures VSL et SES pour la détermination des gains et des pertes optiques. Les mesures VSL et SES sont possibles grâce à la collection montée sur un goniomètre et l'ajout dans le circuit optique excitateur d'une lentille cylindrique et d'un cache mobile. Le goniomètre autorise également les mesures PL résolues en angle.
- Un système μ PL dédié. La tâche du spot excitateur est de l'ordre de $1\mu\text{m}$ de diamètre. L'un des inconvénients de ce système est la faible puissance excitatrice disponible. Ce fait est dû à l'architecture relativement complexe du système qui intègre deux lames séparatrices, un cube séparateurs et plusieurs autres composants optiques.

- Enfin, une sphère intégrante pour la mesure des efficacités quantiques. Le model disponible est le LMS-100 de Labsphere. Son diamètre est de 10 pouces.

Sur le banc, existent deux autres systèmes non utilisés dans ces travaux et non représentés sur la figure 4.3. Il s'agit d'un système de μ PL (en transmission) avec un objectif optique par immersion dans de l'huile et un système de mesure de temps de vie, tous deux malheureusement limités au domaine du visible.

Les systèmes de mesure sont sélectivement reliés à un spectromètre de 50cm de focale relié à son tour à une caméra CCD refroidie par un élément Peltier de température de consigne variable qui, à son tour, est relié à un ordinateur. Toutes les mesures ont été effectuées à -80°C .

IV - 1.2. Principe de mesure des efficacités quantiques

Dans une matière condensée, le processus et le taux d'émission des photons sont définis par la structure des molécules puis influencés par leur environnement immédiat. Les propriétés physiques observées sont de ce fait impactées, conduisant à une mauvaise interprétation de celles-ci et des transitions électroniques de la phase. L'exploitation pertinente et cohérente de la photoluminescence, associée à une analyse approfondie et précautionneuse des résultats de la mesure permet de caractériser avec précision les transitions électroniques de la phase et d'estimer l'impact environnemental. Ce travail passe par la mesure des efficacités quantiques de la phase physique.

La méthode utilisée pour mesurer l'efficacité quantique au LNIO [5] est celle développée par JC de Mello et al [1]. C'est une méthode de mesure de PL qui implique l'utilisation d'une sphère intégrante. La sphère intégrante est recouverte à son intérieur d'un matériau diffusant non absorbant (fig. 4.4). Une source de lumière dans une sphère intégrante, quel que soit son diagramme de rayonnement, redistribue la lumière de façon isotrope sur la surface intérieure de la sphère. L'ouverture à laquelle est reliée la fibre optique de collection de la PL a en face d'elle un déflecteur recouvert du même matériau réfléchissant afin d'empêcher toute illumination directe de la fibre optique. On y trouve également une lampe de calibration sur la paroi interne de la sphère. La source excitatrice est dirigée sur l'échantillon situé à l'intérieur de la sphère à travers un petit orifice (fig. 4.3).

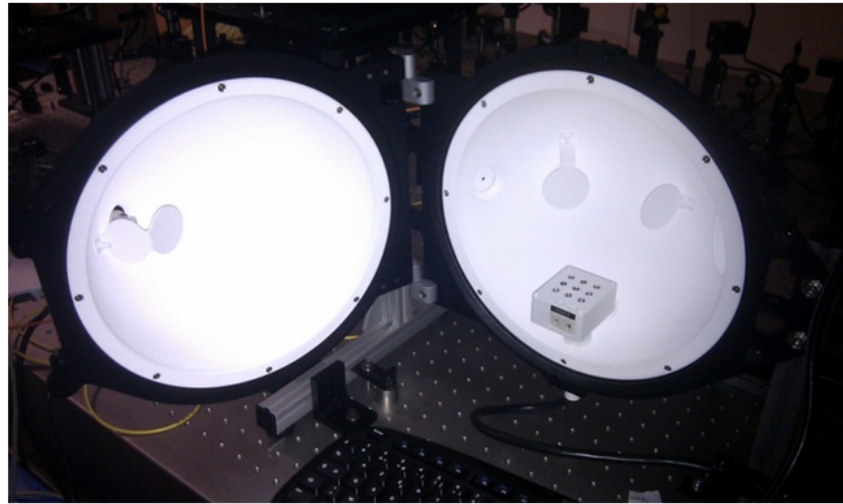


Figure 4.4 : Sphère intégrante LMS-100 de Labsphere sur le banc de caractérisation UV au LNIO [5].

Dans cette méthode qualifiée d'absolue, l'efficacité quantique est mesurée en déterminant à la fois la quantité émise de photons ainsi que celle absorbée [6]. La mesure se fait en trois étapes comme illustré à la figure 4.5. Le nombre total de photons excitateurs incidents sur l'échantillon a deux origines. Il est la contribution du faisceau laser incident qui frappe directement l'échantillon et celle du laser diffusé qui est dispersé par la paroi de la sphère avant de frapper l'échantillon sur toute sa surface.

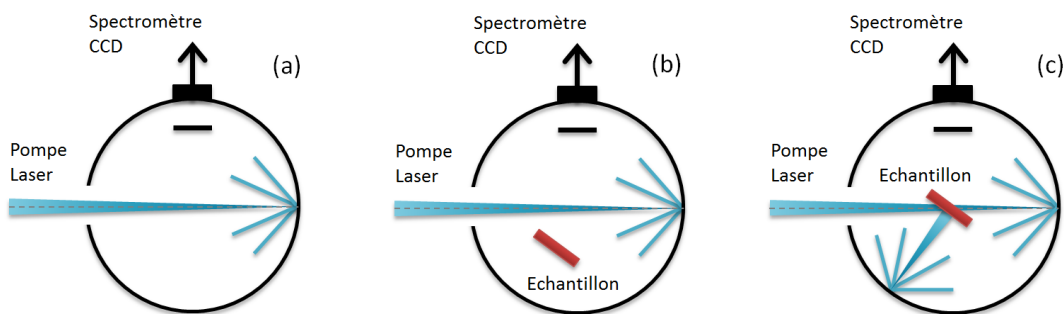


Figure 4.5 : Les trois étapes de la mesure des efficacités quantiques interne et externe par usage de la méthode absolue avec une sphère intégrante.

La première étape consiste à mesurer le laser diffusé sans la présence de l'échantillon dans la sphère intégrante (fig. 4.5 a). Puis s'en suit la seconde étape dans laquelle l'échantillon est placé à l'intérieur de la sphère sans incidence directe du laser (fig. 4.5 b). On suppose au cours de cette

étape, qu'une fraction μ du laser diffusé à partir de la paroi de la sphère est absorbée par l'échantillon. Enfin, dans la troisième étape (fig. 4.5 c), le faisceau laser est envoyé directement sur l'échantillon. Une fraction A du laser incident est absorbée par l'échantillon et le reste $(1 - A)$ est réfléchi et/ou transmis. Le laser non absorbé frappe la surface intérieure de la sphère puis il est dispersé. Une fraction μ du laser diffusé est ensuite absorbée par l'échantillon. Nous avons [5] :

$$S_2^{Laser} = (1 - \mu)S_1^{Laser} \quad (4.3)$$

$$S_3^{Laser} = (1 - A)S_2^{Laser} = (1 - A)(1 - \mu)S_1^{Laser} \quad (4.4)$$

où S_1^{Laser} , S_2^{Laser} et S_3^{Laser} sont les intensités laser mesurées respectivement aux étapes (a), (b) et (c). De ces expressions, on déduit le coefficient d'absorption A de l'échantillon.

$$A = \left(1 - \frac{S_3^{Laser}}{S_2^{Laser}}\right) \quad (4.5)$$

A la seconde étape, le nombre de photons détectés est composé du laser diffusé et détecté S_2^{Laser} et de la lumière émise et détectée S_2^{PL} après absorption par l'échantillon de la fraction μ du signal laser diffusé. A la troisième étape où la fraction restante A est absorbée, en supposant que l'emplacement à partir duquel le laser est dispersé est sans importance, la contribution de la lumière diffusée sur le spectre mesuré est donné par :

$$S_3^{Laser} = (1 - A)(S_2^{Laser} + S_2^{PL}) \quad (4.6)$$

La lumière émise du fait de l'absorption du laser incident sur l'échantillon est donnée par :

$$S_3^{PL} = IQE \cdot A \cdot S_1^{Laser} \quad (4.7)$$

Par conséquent, l'intensité totale sur le spectre dans la troisième étape est donnée par la somme des intensités des expressions (4.6) et (4.7). En réarrangeant l'expression, nous avons :

$$IQE = \frac{S_3^{Laser} - (1 - A)S_2^{Laser}}{AS_1^{Laser}} + \frac{S_3^{PL} - (1 - A)S_2^{PL}}{AS_1^{Laser}} \quad (4.8)$$

Ce résultat signifie que $IQE = IQE^{Laser} + IQE^{PL}$ c-à-d une efficacité quantique due au laser excitateur et une autre due à l'émission PL de l'échantillon. Ce qui n'a pas de sens car c'est seul

l'échantillon qui absorbe et émet de la PL. En plus, l'émission PL se fait à une longueur d'onde différente de celle du laser. IQE^{Laser} n'est donc pas une grandeur physique et doit être éliminée. L'efficacité quantique interne est alors donnée par :

$$IQE = \frac{S_3^{PL} - (1 - A)S_2^{PL}}{AS_1^{Laser}} \quad (4.9)$$

L'efficacité quantique externe quant à elle est donnée par :

$$EQE = \frac{S_3^{PL}}{S_1^{Laser}} \quad (4.10)$$

Nous avons utilisé la mesure des efficacités quantiques pour apprécier l'émission des couches semiconductrices et des solutions. Nous présenterons à la session III le cas des QDots.

IV - 2. Extraction de lumière par ingénierie de bande interdite

Comme consigné à la session III du chapitre I, plusieurs approches ont été utilisées pour améliorer l'extraction de la lumière spontanée dans les LEDs. Il s'agit des approches opto-géométriques, les approches micro et nano-optiques et les approches photoniques. L'approche photonique a l'intérêt d'améliorer à la fois l'IQE et l'EQE des structures contrairement aux autres approches qui n'améliorent que l'EQE. L'extraction de la lumière spontanée par ingénierie de bande interdite est un type d'approche photonique. Il utilise une couche mince de cristal photonique (PhC) à deux dimensions (2D) pour modifier radicalement le diagramme de rayonnement de l'émission spontanée du matériau. Plus précisément, il élimine tous les modes guidés solutions fréquentielles et modes de bande interdite du PhC. L'émission spontanée est dans ces conditions prioritairement couplée aux modes de l'espace libre, ce qui améliore considérablement le rendement de l'extraction. L'amélioration de l'extraction de la lumière par usage des PhCs a été proposée au MIT par S. FAN et al. [7]. Dans les faits, cette solution n'a jusqu'alors pas été rigoureusement appliquée. En effet, que ce soient sur les dispositifs OLEDs [8][9] ou les LEDs [10][11][12], les PhCs ne sont pas gravés jusqu'au cœur du matériau. Ce qui entraîne la présence d'une couche résiduelle qui autorise les modes à fuite dans les PhCs utilisés. En outre, les PhCs par leur période relativement élevée ou parfois à cause du type de réseau utilisé – en occurrence carré – ne sont pas résonants.

Tous les PhCs reportés dans la littérature ont été fabriquées par approche top-down. Il s'agit de la LI sur les matériaux polymères [8][9] et le GaN [11], le FIB sur InGaN/GaN [12] et l'EBL sur le InGaP/InGaAs [10]. Aucune étude de ce type n'a été reportée sur le ZnO à notre connaissance. Si les résultats par structuration EBL reportés par A. A. Erchak et al. [10] donnent une augmentation de l'extraction $\Delta\eta_{ext}$ de 99%, valeur la plus élevée à notre connaissance, c'est bien parce qu'ils ont renforcé l'extraction par l'utilisation d'un réflecteur de Bragg (DBR) en face arrière du composant. En réalité, le résultat le plus impressionnant est celui obtenu par G.M. Wu et al. [11] par structuration FIB car ils ont obtenus un $\Delta\eta_{ext} = 91\%$ et la période des PhCs est $200nm$. Ce pas est le plus petit jamais utilisé jusqu'alors pour l'extraction par usage de PhCs fait de trous dans une couche mince.

Nous présentons dans cette session, les résultats obtenus sur les PhCs de ZnO obtenus par FIB et par EBL.

IV - 2.1. Cristaux photoniques obtenus par FIB

IV - 2.1.1. Emission excitonique et diagramme de bande interdite photonique

Les mesures et calculs réalisés ont porté sur 37 PhCs sur les 77 que comporte l'échantillon FIB01 (cf session I du chapitre III). Les PhCs non étudiés ont des défauts de fabrication. Ils ont toutefois été excités pour confirmer leur état défectueux. Tous les PhCs obtenus par FIB sont fait de trous d'air d'un réseau hexagonal dans des couches minces de ZnO. Des mesures systématiques ont été réalisées par imagerie électronique à haute résolution afin de remonter au paramètre de maille et la taille des trous d'air. Ces données ont permis de positionner les PhCs sur le graphe des bandes photoniques puis de déduire s'ils sont résonnants ou non. La figure 4.6 est l'image MEB du PhC PC_225. Nous nous focaliserons sur cet échantillon pour illustrer les résultats obtenus.

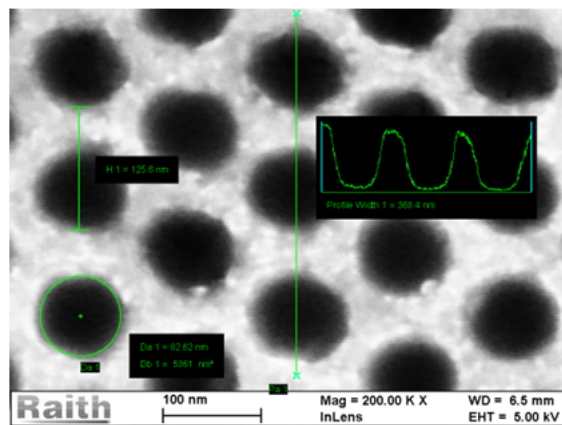


Figure 4.6 : Mesure des paramètres du PhC PC_225 par imagerie MEB à haute résolution.

Le profil de la coupe transversale sur l'image doit être analysé avec précaution. En effet, l'outil numérique de mesure donne le profil de l'intensité des pixels de l'image et non le profil géométrique. Ce profil doit être interprété à l'aune de l'interaction électron-matière puis de la détection et de la reconstitution de l'image électronique. Bien qu'il soit une préfiguration du profil géométrique avec des artefacts, on peut affirmer que la gravure FIB à source LMIS de Ga réalisée dans la couche mince de ZnO est débouchante à cause du degré de gris (couleur noir) des trous obtenus. L'affirmation tient également compte des conditions cinétiques de la gravure. Cette affirmation est importante car l'existence d'une couche résiduelle impliquerait un PhC non résonnant et donc, une piètre extraction des modes guidés dans la couche et modes de gap du cristal. Le cristal CP_225 a une période $a = 125\text{nm}$ et un diamètre des trous $2r = 75\text{nm}$. Ces valeurs donnent un

ratio $r/a = 0.3$. L'émission de la couche se fait à $\lambda = 375\text{nm}$. La figure 4.7 donne le spectre PL de la couche de référence (pris sur la couche mince à côté des structures). En plus du pic excitonique, on y observe une large bande d'émission de défauts dans le visible.

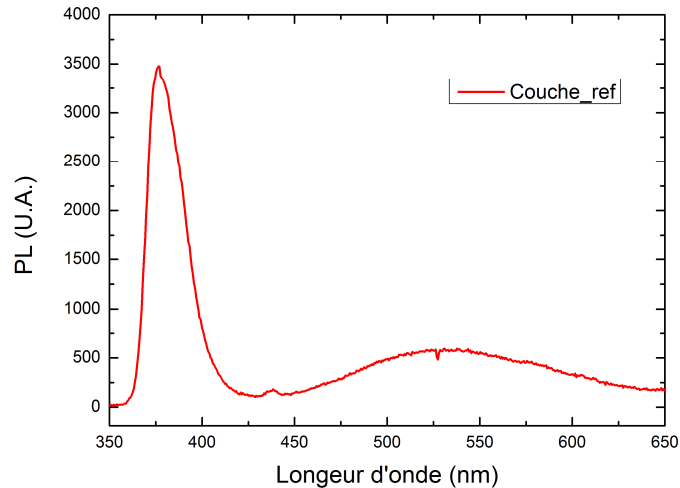


Figure 4.7 : Spectre de photoluminescence de la couche mince de ZnO sur laquelle sont fabriqués les cristaux photoniques par écriture FIB.

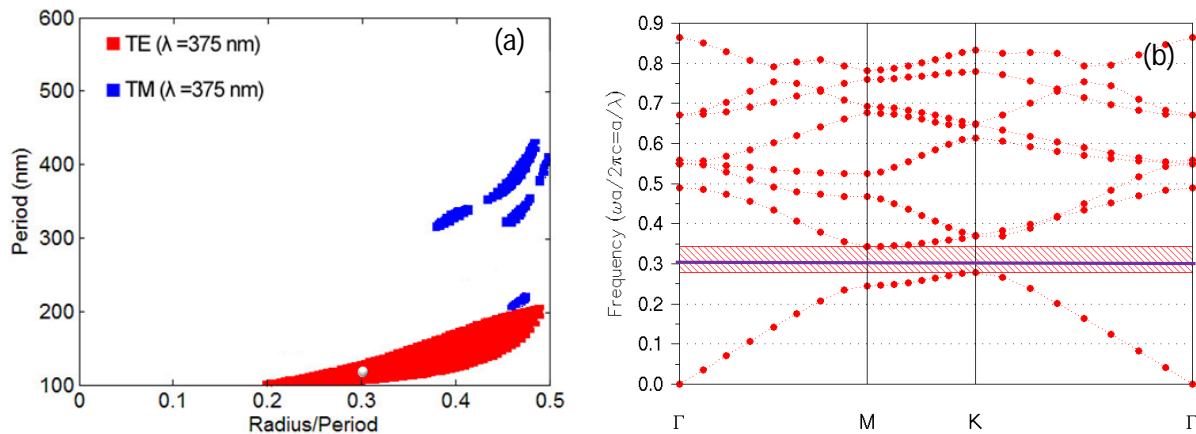


Figure 4.8 : Graphe des bandes interdites du ZnO à une longueur d'onde d'émission de 375nm (a). Diagramme de bande photonique de CP_225 (b).

Ces valeurs sont reportées sur le graphe des bandes interdites. Elles confirment bien que nous sommes en présence d'un PhC résonnant (fig. 4.8 a).

La bande interdite est uniquement obtenue pour les modes TE. On sait que dans le ZnO, l'émission TE représente les 2/3 de l'émission totale [13]. Nous avons calculé le diagramme de bande photonique de l'échantillon puis représenté sur celui-ci, l'émission $a/\lambda = 0.3$ par une barre bleue

(fig. 4.8 b). Cette représentation se situe dans la bande interdite confirmant la suppression du guidage de l'émission excitonique.

IV - 2.1.2. Mesures optiques et résultats obtenus

Les PhCs étudiés ont une taille de $5,7\mu\text{m} \times 5,7\mu\text{m}$ et sont espacés de $14\mu\text{m}$ les uns des autres. Ces dimensions n'autorisent pas l'usage du système de mesure PL dont la taille du spot exciteur est de l'ordre d'une centaine de microns au mieux. Nous avons utilisé de préférence le système de μPL comme indiqué à la figure 4.3. L'excitation et la collection sont normales à l'échantillon, Elles sont obtenues par un objectif optique impliquant une collection en réflexion. Le système optique est relié au spectromètre par une fibre de $400\mu\text{m}$ de diamètre (*QP400-2-UV-BX*). Le système d'affichage a un facteur d'agrandissement d'ensemble de l'ordre de 1000 pour l'objectif optique Thorlabs LMU-20x-NUV et la taille du spot exciteur est d'environ $1\mu\text{m}$. Nous disposons des objectifs de différent facteur d'agrandissement y compris un objectif 40x. Les mesures effectuées sur tous les PhCs ont une intensité PL inférieure à celle de la couche mince de ZnO (fig. 4.9).

Les PhCs tuent l'émission laissant croire qu'ils ne sont pas résonants. On constate également que l'émission des défauts, contrairement à la figure 4.7, a considérablement diminué voir presque inexistante sur la couche de référence. Cette quasi-absence d'émission de défauts s'explique par la taille assez petite de la zone pompée en plus de la faible puissance de la pompe ; le volume effectif des défauts pompés est négligeable.

Bien que les intensités PLs indiquaient que l'extraction n'était pas effective, nous avons constaté à l'écran, après excitation de l'échantillon par un faisceau laser de taille plus grande, que les PhCs permettaient de mieux extraire la lumière que la couche mince de ZnO. Cette nouvelle étude est réalisée sur le système PL et non μPL . L'excitation s'était faite à 45° et la collection en réflexion, normale à l'échantillon.

Les images de la figure 4.10 illustrent ce constat. On y observe quatre zones carrées (fig. 4.10 a) plus lumineuses que le reste de la surface. Ces zones représentent les PhCs comme l'indique l'image MEB résolue (fig. 4.10 b).

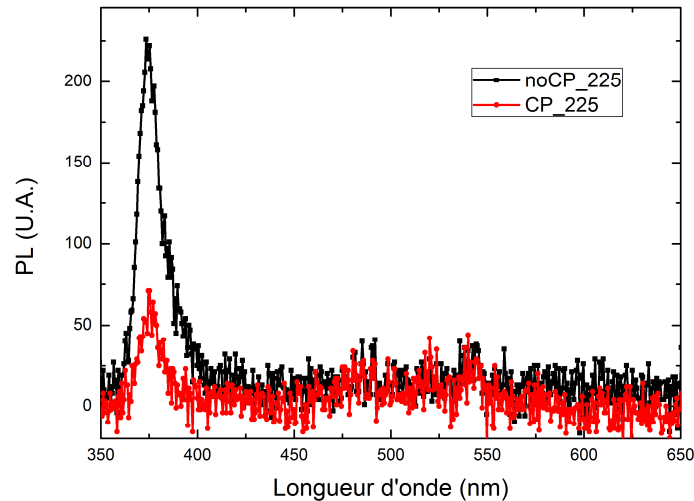


Figure 4.9 : Spectre μ PL de la couche de ZnO de référence et du cristal CP_225

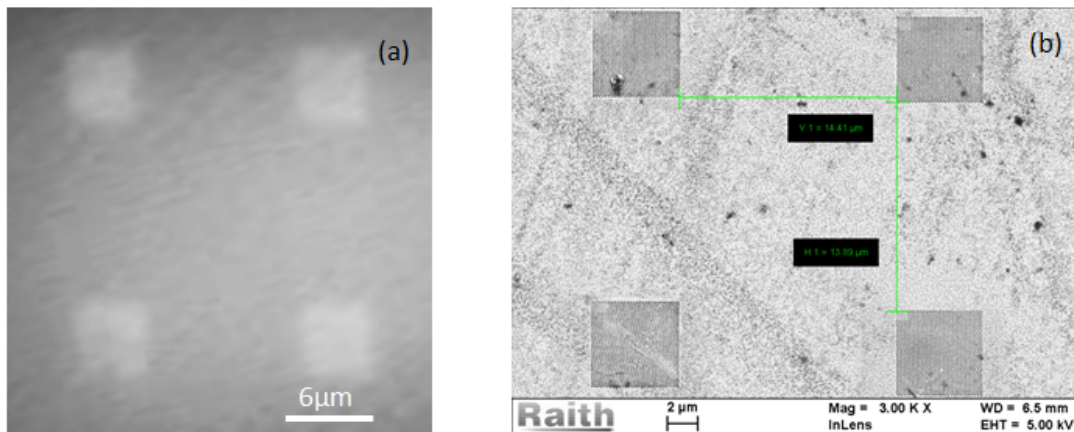


Figure 4.10 : Echantillon FIB01 avec une zone de quatre cristaux photoniques : (a) Image MEB ; (b) image de la PL obtenue par caméra CCD.

Dans ces nouvelles conditions de mesure, le spectre PL ne permet pas de tirer des informations uniquement sur les PhCs vu l'étendu de l'excitation qui regroupe PhCs et couche mince. Nous avons dans un premier temps suggéré que ces zones lumineuses résultaient de l'émission des défauts. Or, comme on peut le constater sur les spectres (fig. 4.9), l'émission des défauts a le même niveau d'intensité PL à la fois sur les nanostructures que sur la couche de référence. L'explication serait alors l'angle de collection où l'émission serait préférentiellement émis dans une direction ; ceci est à la fois vrai pour les deux types d'émission : l'émission des défauts et l'émission excitonique. Rappelons que la mesure en angle sur le système μ PL n'est pas possible. Nous avons alors utilisé le filtre passe-bas FF01-440/SP de Semrock et de longueur d'onde de coupure 430nm afin de supprimer l'émission des défauts puis de collecter uniquement l'émission excitonique. Le spectre de

transmission du filtre a été confirmé par mesure sur un spectromètre *Cary 100 Scan* (fig. 4.11 a). Après suppression de l'émission des défauts, les PhCs apparaissent plus sombres (fig. 4.11 b) corroborant notre suggestion selon laquelle l'émission obtenue était préférentiellement celle des défauts induits lors de l'usinage par faisceau d'ion et non les défauts intrinsèques de la couche mince.

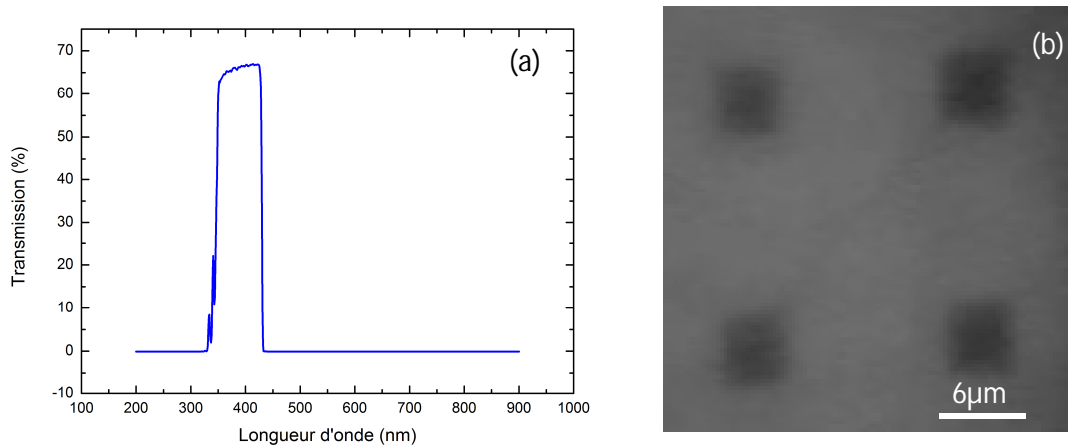


Figure 4.11 : (a) Spectre de transmission du filtre passe-bas FF01-440/SP de la société Semrock ; (b) image de la PL obtenue par caméra CCD.

Ce résultat n'est pas aussi surprenant car nous savons que le Ga implanté dans le ZnO se comporte comme un donneur peu profond [3][13] sans toutefois dégrader la qualité structurale de la couche, ceci même au-delà d'une concentration de 10^{20}cm^{-3} , mais il tue la PL à partir d'une concentration excédant $2.6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ [14]. Or les PhCs ont été obtenus par choc mécanique des ions Ga avec la couche mince de ZnO. Nous avons, à l'instar de X. Wu et al. [15], utilisé un recuit en atmosphère O_2 à 600°C pendant 1h pour supprimer le quenching de la couche mince de ZnO mais le résultat n'était pas concluant. Ce recuit avait été réalisé sur un autre échantillon que nous avons nommé FIB02. Sur ce dernier sont nanostructurés des cavités en cristaux photoniques. A forte focalisation sur la zone structurée, on observe une émission verte très brillante (fig. 4.12). Reynolds et al. [16][17] et Kohan et al. [18] ont suggéré que les vacances de Zn peuvent donner lieu à la luminescence verte. De même, les vacances d'oxygène comme observés par Hofmann et al. [19] donne lieu également à la luminescence verte. Ces luminescences vertes sont d'origines natives. Mais l'on sait que les impuretés de Cu sont les potentiels sources de luminescence verte [20][21]. Il se peut donc que pendant le recuit, que l'on ait créé davantage de vacances de Zn et d' O_2 ou les environnements de la gravure FIB et du four de recuit aient favorisé l'implantation du Cu dans la couche de ZnO.

Le FIB01 quant à lui a été recuit dans un environnement d'O₂ et d'H₂ sans récupération de la PL de l'échantillon.

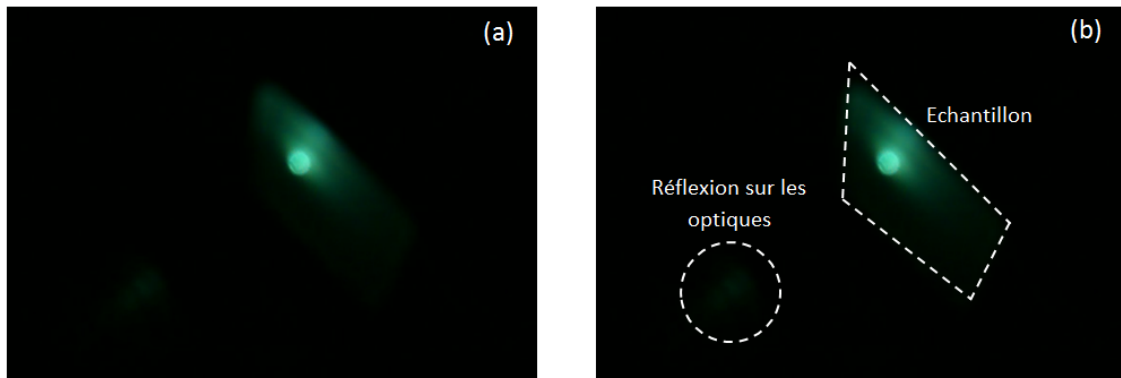


Figure 4.12 : Photoluminescence verte du FIB après focalisation sur la zone structurée : (a) sans délimitation de l'échantillon ; (b) délimitation de l'échantillon et d'une zone des composants de collection qui réfléchit la lumière.

IV - 2.2. Cristaux photoniques obtenus par EBL

IV - 2.2.1. Emission excitonique et diagramme de bande interdite photonique

Les études optiques que nous reportons dans cette session sur l'extraction de la lumière excitonique ont été conduites sur l'échantillon Nanov05. Les PhCs étudiés sur l'échantillon sont des arrangements hexagonaux de plots de ZnO de 138nm de hauteur. Les plots ont un diamètre de $2r = 150nm$ et sont espacés périodiquement d'un pas $a = 375nm$. Nous avons également obtenu des plots de diamètre 145nm, 135nm et 125nm par un jeu de gradient de dose. Les études en fonction de la taille des plots ne sont pas développées car le jeu de gradient de dose a été fait exprès afin d'obtenir un réseau de plots de 150nm de diamètre avec $\pm 5\%$ d'erreur nonobstant l'influence des différents procédés sur la taille des structures pendant la fabrication. Chaque PhC a une taille de $100\mu m \times 100\mu m$. La mesure des dimensions des nanostructures a été réalisée par imagerie électronique à haute résolution. La figure 4.13 est l'image MEB du PhC PC1 ayant les plots de 150nm de diamètre. Les paramètres mesurés du PhC donnent les ratios $r/a = 0.3$ et $a/\lambda = 1$ pour une émission excitonique de la couche de ZnO qui se produit à $\lambda = 375nm$.

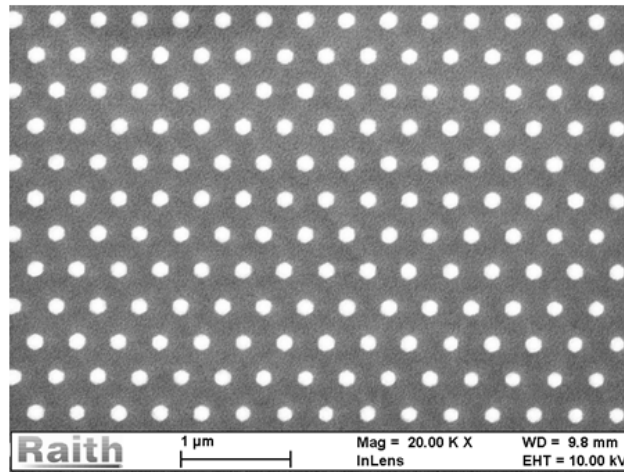


Figure 4.13 : Image MEB du PC1 de $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ de taille. Les plots de ZnO d'arrangement hexagonal de période 375nm ont une hauteur de 138nm , un diamètre de 150nm .

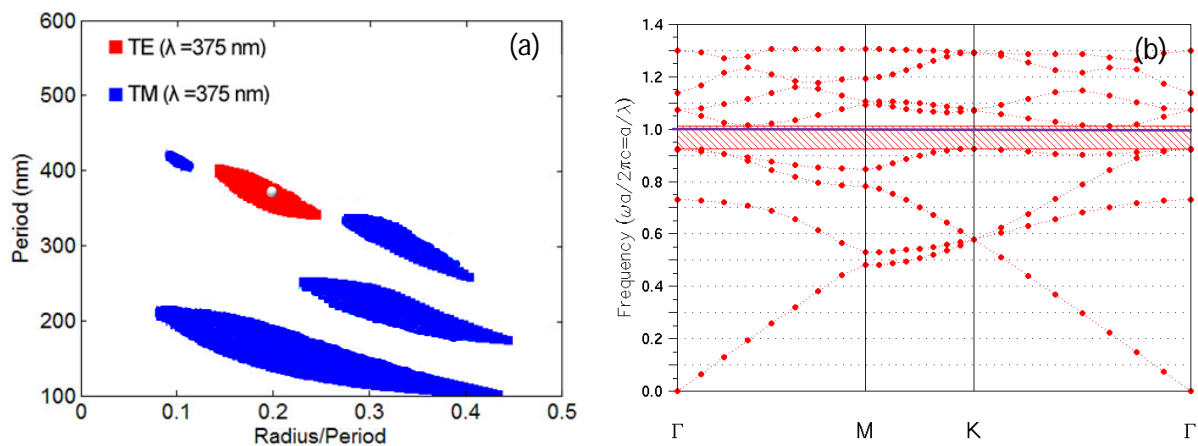


Figure 4.14 : Graphe des bandes interdites du ZnO à une longueur d'onde d'émission de 375nm (a) ; Diagramme de bande photonique de CP1 (b).

Les valeurs sont reportées sur les graphes des bandes interdites de la figure 4.14. Elles confirment que le PhC est résonnant. Le mode $a/\lambda = 1$ est représenté par une barre violette sur le diagramme de bande photonique TE du cristal (fig. 4.14 b). Cette représentation se situe dans la bande interdite confirmant la suppression du guidage de l'émission excitonique.

IV - 2.2.2. Mesures optiques et résultats obtenus

La grande taille des PhCs ($100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$) et leur espacement les uns des autres de $50\mu\text{m}$ ont permis de configurer le système PL en μPL afin de disposer d'une puissance laser assez

conséquente pour les mesures. Le spot excitateur était focalisé pour avoir une taille de l'ordre de 20 μm . L'excitation s'était faite à un angle d'incidence de 45° et la collection normale à l'échantillon. Le système d'affichage a un facteur d'agrandissement de 100 et l'objectif optique utilisé est le *LMU-20x-NUV* de Thorlabs. Le système optique est couplé au spectromètre par une fibre de 400 μm de cœur (*QP400-2-UV-BX*). Les mesures PL effectuées sur les PhCs ont une intensité inférieure à celle de la couche de référence du ZnO. La figure 4.15 montre les spectres de CP1 et de la couche de référence tout en mettant en évidence la diminution de l'extraction. L'on peut également constater que l'intensité PL des défauts est faible à cause de la taille de la zone pompée ainsi que la densité de la pompe dont la valeur est très élevée (soit plus de 2500 fois que dans le cas de la figure 4.7) qui sature les défauts.

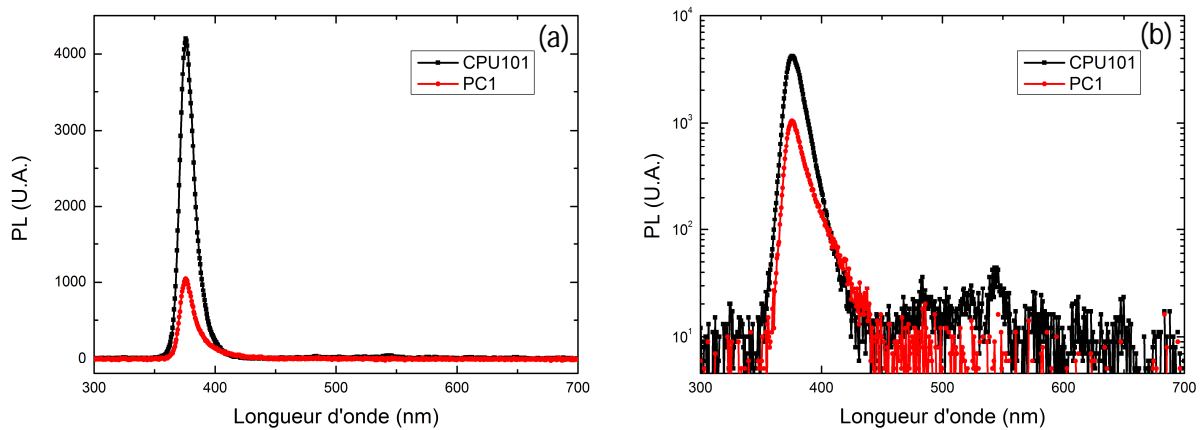


Figure 4.15 : Spectres μPL de la couche de référence et du cristal photonique CP1 de ZnO : (a) PL en échelle linéaire ; (b) PL en échelle logarithmique : « mise en évidence » de l'émission des défauts.

En intégrant les surfaces, les calculs révèlent que le signal s'est dégradé d'un facteur 4. Pour autant, il faudrait considérer la quantité de matière. En prenant en compte la surface gravée ainsi que la forme des plots, l'on trouve que l'émission du PhC est le fruit d'une matière 8 fois moins importante que celle sur la couche mince de référence CPU101. La normalisation par le facteur de matière donne un rapport d'émission d'environ 2 fois plus importante sur le PhC. Soit une augmentation de l'extraction de $\Delta\eta_{ext} = 99\%$. La figure 4.16 illustre les spectres normalisés. Cet effet pourrait être plus important sur l'ensemble des angles et en fonction de la polarisation.

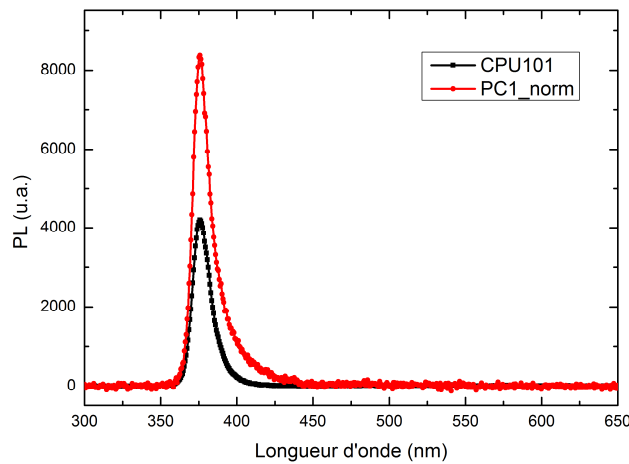


Figure 4.16 : Spectres μ PL normalisés du cristal photonique CP1.

IV - 2.3. Plots de ZnO sur couche résiduelle

IV - 2.3.1. Echantillon et conditions expérimentales

Les plots de ZnO sur couche résiduelle ont été fabriqués dans les mêmes conditions que l'échantillon Nanov05 à la seule différence que la gravure physique de la couche est partielle. L'échantillon dont la référence est Nanov01 est réalisé sur la couche mince CPU101. La couche mince de ZnO sur saphir polie double face, a une épaisseur de 138nm. La hauteur gravée est de 70nm. Il y a au total 7 patterns de $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ faits de plots de diamètre de référence $2r = 150\text{nm}$. Chaque pattern a été insolé avec un facteur de dose spécifique FD pour une dose de référence de $100\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Les FDs varient de 0.4 à 1.6 avec un pas de 0.2. La mesure au microscope électronique donne des diamètres $2r$ de 125, 135, 145 et 148nm respectivement pour les FDs allant de 0.4 à 1.0. Puis l'on constate une saturation en diamètre d'environ 150nm pour les autres densités après la gravure. Chaque plot d'un pattern est espacé l'un de l'autre d'une période $a = 375\text{nm}$ dans un arrangement hexagonal. La figure 4.17 est l'image MEB d'une structure faite de plots de 150nm de diamètre. La surface de la couche résiduelle est sans rugosité ; ce qui entraîne par conséquent l'amplification de l'extraction de la lumière directement liée à la géométrie de la structure sans influence des rugosités de surface.

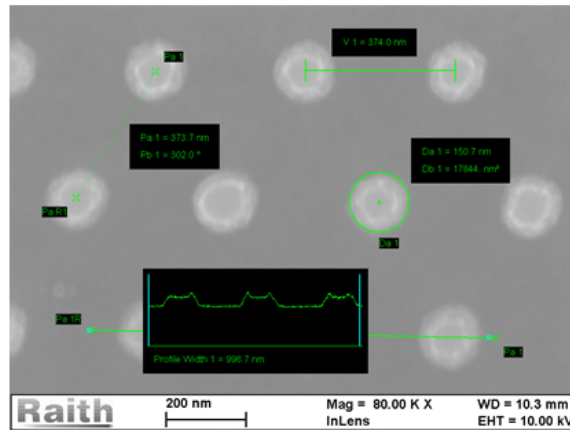


Figure 4.17 : Image MEB des plots de ZnO de 70nm de hauteur et de diamètre 150nm sur film de 68nm d'épaisseur.

Les conditions de mesure optique sont identiques à celles des PhCs de l'échantillon Nanov05 obtenu par EBL (paragraphe 2.2). Mais la taille du spot excitateur a été augmentée et portée à environ 80 μ m de diamètre. L'angle d'incidence du faisceau excitateur est toujours maintenu à 45° et la collection est normale à l'échantillon.

IV - 2.3.2. Mesures optiques et résultats obtenus

Les mesures PLs ont été effectuées sur toutes les structures. L'émission excitonique se produit à 375nm sur la couche de référence ainsi que sur les structures (fig. 4.18 a). La taille élevée du faisceau excitateur fait apparaître l'émission des défauts natifs de la couche mince de ZnO. On remarque qu'en plus de ces défauts, se superpose une émission de défaut dans le vert, induite soit par la structuration ou la diffraction du cristal. Elle est centrée au tour de 520nm et de largeur à mi-hauteur (FWHM) d'environ 15nm (fig. 4.18 b).

La nanostructure de la figure 4.17 est celle dont le facteur de dose de l'insolation électronique est FD=1.2. Sur elle a été conduite une étude en puissance afin d'apprécier l'évolution de l'émission excitonique ainsi que celle des défauts. La puissance laser disponible en surface de l'échantillon était 1.9mW ce qui donne environ 30W.cm⁻². L'étude de l'évolution des émissions a été effectuée en considérant cinq différentes puissances correspondantes à cinq densités optiques (ND). Comme l'on peut le constater à la figure 4.19, les deux émissions évoluent avec la puissance. La puissance laser maximale disponible en surface ne permettait pas d'apprécier la saturation des défauts.

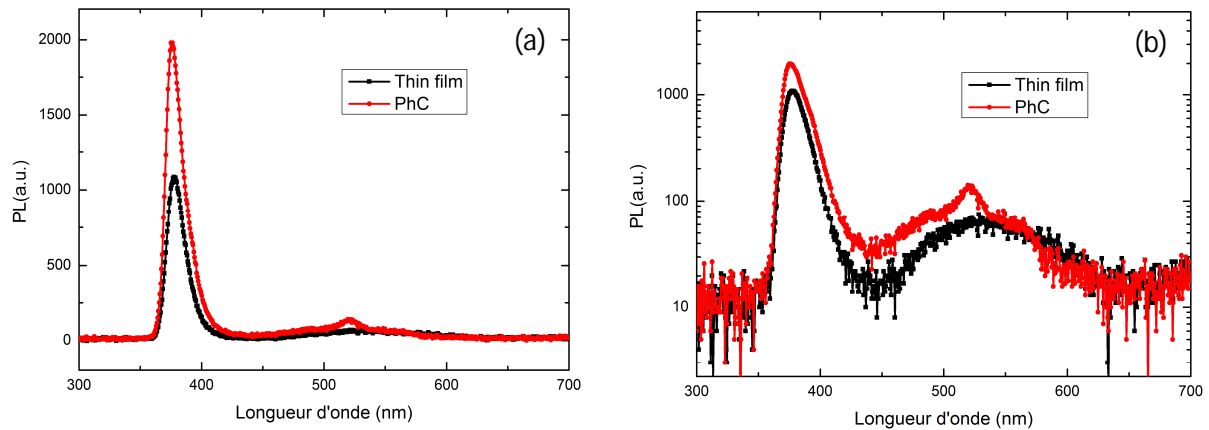


Figure 4.18 : Spectres μ PL de la couche de référence et d'une nanostructure de ZnO fait de plots de diamètre 150nm : (a) PL en échelle linéaire ; (b) PL en échelle logarithmique avec mise en évidence de l'émission des défauts.

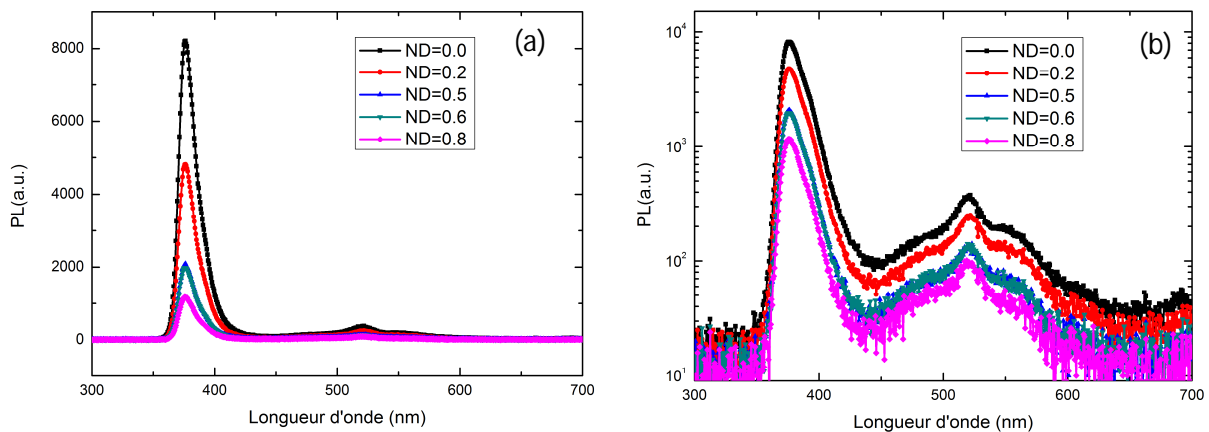


Figure 4.19 : Evolution des émissions excitoniques et de défauts de la nanostructure de ZnO fait de plots de diamètre 150nm ($FD=1.2$) en fonction de la densité de puissance optique de l'excitation : (a) PL en échelle linéaire ; (b) PL en échelle logarithmique avec mise en évidence de l'émission des défauts.

Le report de la PL de l'émission excitonique en fonction de la puissance optique montre une dépendance linéaire comme l'on pouvait s'attendre à la fois sur la couche mince de ZnO ainsi que sur les nanostructures. Les deux courbes (fig. 4.19) ont une même pente entraînant un coefficient d'extraction constant en fonction de la puissance. La valeur absolue calculée du coefficient est 1.84 soit une augmentation de l'extraction de la lumière excitonique de $\Delta\eta_{ext} = 84\%$. Ce qui est un excellent résultat.

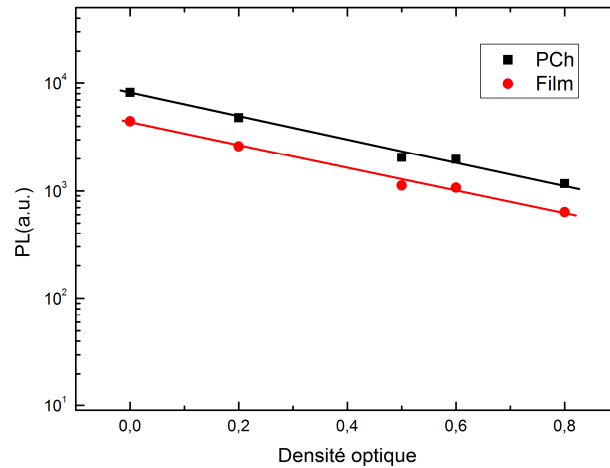


Figure 4.19 : Evolution de l'émission excitonique de la nanostructure de ZnO fait de plots de diamètre 150nm ($FD=1.2$) en fonction de la densité optique (ND) pour une excitation fixe.

Nous avons également apprécié l'évolution de l'émission excitonique en fonction de la taille des plots de ZnO. Le spectre de l'émission est donné à la figure 4.20 pour quatre FD (facteur de dose). L'on constate que pour ces quatre FD (allant de 0.4 à 1.0), le coefficient d'extraction $\Delta\eta_{ext}$ augmente linéairement puis se sature pour les autres FD. Cette saturation se comprend quand l'on reporte le diamètre des structures sur la courbe (fig. 4.21 a). Nous avons également tracé le $\Delta\eta_{ext}$ en fonction du diamètre des plots. Le fit de $\Delta\eta_{ext}$ donne une dépendance quadratique. Cette dépendance peut être liée à la surface des plots qui est une fonction quadratique du diamètre. Ce résultat confirme l'intuition que l'on a sur l'influence de la dimension des plots sur ce type d'extracteur.

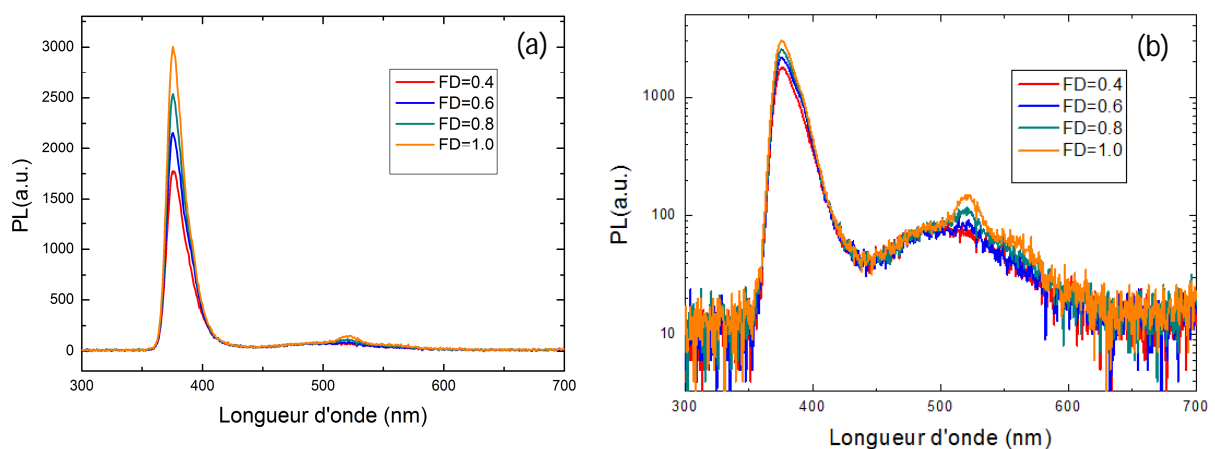


Figure 4.20 : Spectres PLs des nanostructures à différents facteurs de dose. (a) PL en échelle linéaire ; (b) PL en échelle logarithmique avec mise en évidence de l'émission des défauts.

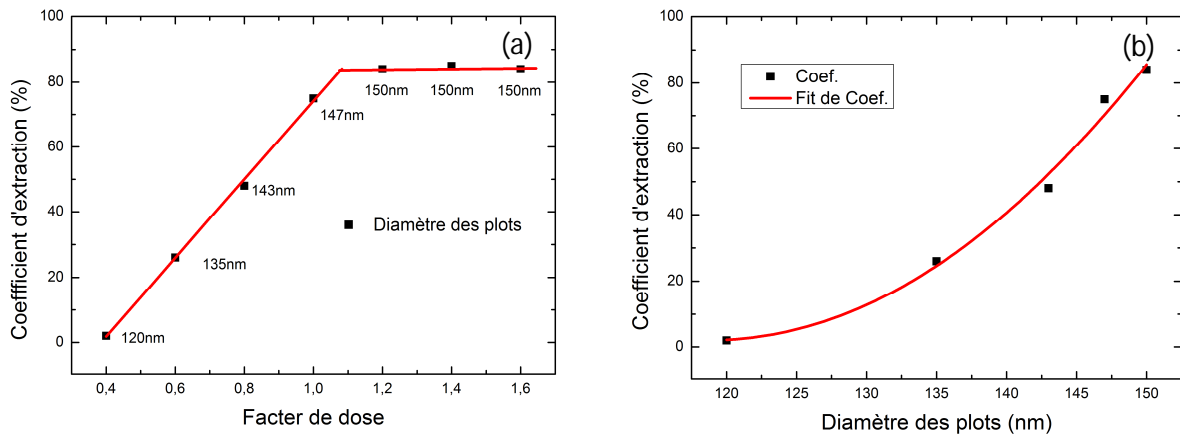


Figure 4.21 : Coefficient d'extraction des nanostructures par rapport à la couche de référence en fonction : (a) du facteur et (b) du diamètre des nanostructures.

IV - 2.4. Résumé

La problématique de l'amélioration de l'extraction de la lumière excitonique dans une couche mince de ZnO par ingénierie de bande photonique a été abordée dans cette session. Les deux types de PhC 2D prédits par les calculs pour le contrôle de l'émission à 375nm ont été utilisés : il s'agit du PhC de ZnO avec défauts de trou d'air de 80nm de diamètre dans un réseau hexagonal de 120nm de période et le PhC fait de plots de ZnO de 150nm de diamètre dans un réseau hexagonal de 375nm de diamètre. Les calculs théoriques donnaient le PhC de défauts de trou comme le plus efficace à cause de son gap en mode TE. Sa petite taille a conduit à utiliser le FIB à source de Ga pour le structurer. Or, le Ga se comporte comme un donneur peu profond et il tue l'émission. Nous n'avons donc pas pu démontrer sur cette structure l'amélioration de l'extraction. Ce fut contrairement le cas sur le second type de PhC. Les travaux ont permis de démontrer l'amélioration de l'extraction par gap photonique. L'amélioration par gap photonique, bien qu'elle soit énoncée dans la littérature, n'a pas été appliquée jusqu'alors, à notre connaissance, sur aucun matériau. Bien que l'extraction du PhC soit inférieure à celle de la couche de référence, en normalisant l'émission par la quantité de matière, nous avons obtenu une augmentation de l'extraction de presque 100%.

Le PhC avec défauts de trou en plus de son gap en mode TE, a également l'avantage de conserver plus de matière que le PhC à plots. Ce qui a généré un effort considérable de recherche sur les procédés EBL performants et rapides pour la réalisation de ce PhC afin d'éviter les défauts par implantation ionique du Ga dans le ZnO avec le FIB.

Nous avons également étudié une structure intermédiaire rencontrée souvent dans la littérature et appliquée aux matériaux autre que le ZnO. La particularité de notre structure est qu'elle

a un pas égal à la longueur d'onde de l'émission et l'augmentation de l'extraction est supérieure à 80%. Valeur supérieure à celle qu'on trouve dans la littérature pour ces types de structure et qui ont des tailles supérieures à celle de la longueur d'onde d'émission.

La structure n'est pas pour autant optimisée car elle est en réalité un résultat intermédiaire d'un long processus de fabrication et d'amélioration des PhCs. Pour aller loin davantage dans l'étude de ce type de structure, des études complémentaires sur couches minces de ZnO d'épaisseur adéquates sont nécessaires.

IV - 3. Production de la lumière blanche à base des boîtes quantiques

L'objet de cette étude est de réaliser une couche de phosphore faite de QDots de CdSe/ZnS et émettant dans le visible. Pour y parvenir, nous mesurerons la PL et l'IQE des QDots afin de déterminer par simulation, le positionnement de l'émission du phosphore sur le diagramme de chromaticité. Puis s'en suivra la réalisation du phosphore et l'étude de sa stabilité sous excitation.

IV - 3.1. Simulation et détermination du mélange des QDots

Huit solutions ont été réalisées à partir de solutions des QDots CdSe/ZnS en toluène (5mg/ml) émettant à 480nm, 590nm, 640nm et 800nm et d'une solution de PMMA en toluène de concentration initiale 15mg/ml. Les QDots ont été achetés dans le commerce chez Sigma-Aldrich. Deux solutions ont été réalisées pour chaque longueur d'onde utilisée : une solution concentrée 1:2 et une diluée 1:3. La figure 4.22 illustre les images (photos) des solutions concentrées de Q

Dots en PMMA à 480nm, 590nm, 650nm et 800nm successivement de gauche à droite.

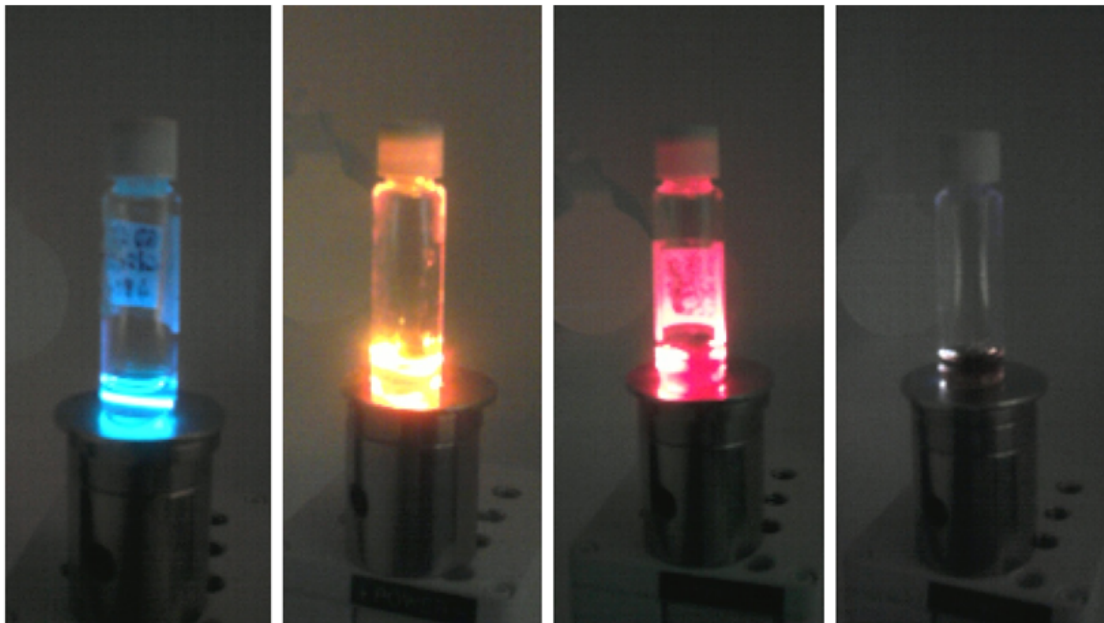


Figure 4.22 : Images des solutions concentrées de QDots en PMMA à 480nm, 590nm, 650nm et 800nm (de gauche à droite) placées à l'intérieur de la sphère intégrante. Les solutions sont pompées par un laser continu 325nm en incidence directe.

Les échantillons sont placés à l'intérieur d'une sphère intégrante et pompés par un laser continu 325nm en incidence directe.

IV - 3.1.1. Efficacités quantiques et intensités PLs des QDots

Pour déterminer le dosage de la solution phosphorique à base de QDots, nous avons mesuré l'EQE des QDots afin d'apprécier si l'émission des QDots est modifiée par l'opération de dosage. Il est judicieux lors d'un dosage, de procéder à la dilution de certaines solutions entrant dans la constitution du mélange final s'il existe un grand écart entre la proportion de chacune des solutions constituantes. Le risque est de considérer que l'intensité PL des QDots émettant à une longueur d'onde spécifique (un type de QDots) soit proportionnelle à sa dilution. Ceci reviendrait à appliquer une règle linéaire de proportion pour déterminer le facteur de dilution de la solution. On se retrouverait dans ces conditions de calcul, avec un phosphore de couleur non désirée. Il est donc intéressant d'apprécier l'émission des QDots dans leur environnement c.-à-d. la quantité de l'émission extraite.

L'outil qui permet de faire cette appréciation est l'efficacité quantique externe (EQE) car en effet, elle ne tient pas compte de la quantité de volume pompée. C'est le cas contraire avec l'intensité PL (fig. 4.23) qui donne la PL des solutions de QDots à 480nm concentrée (a) et diluée (b). La figure 4.24 donne les EQE des 4 différents QDots (ligne 1 à 4) pour les solutions concentrées (a) et diluées (b). L'excitation est faite à 325nm.

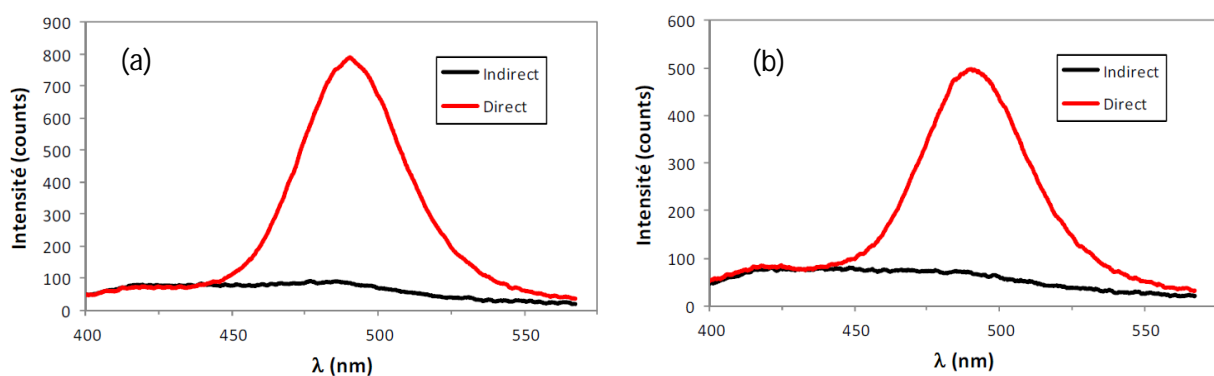


Figure 4.23 : Spectres PLs de la solution de QDots à 480nm en PMMA mesurés en utilisant la sphère intégrante ($t_{int}=0.5s$) : (a) solution concentrée ; (b) solution diluée.

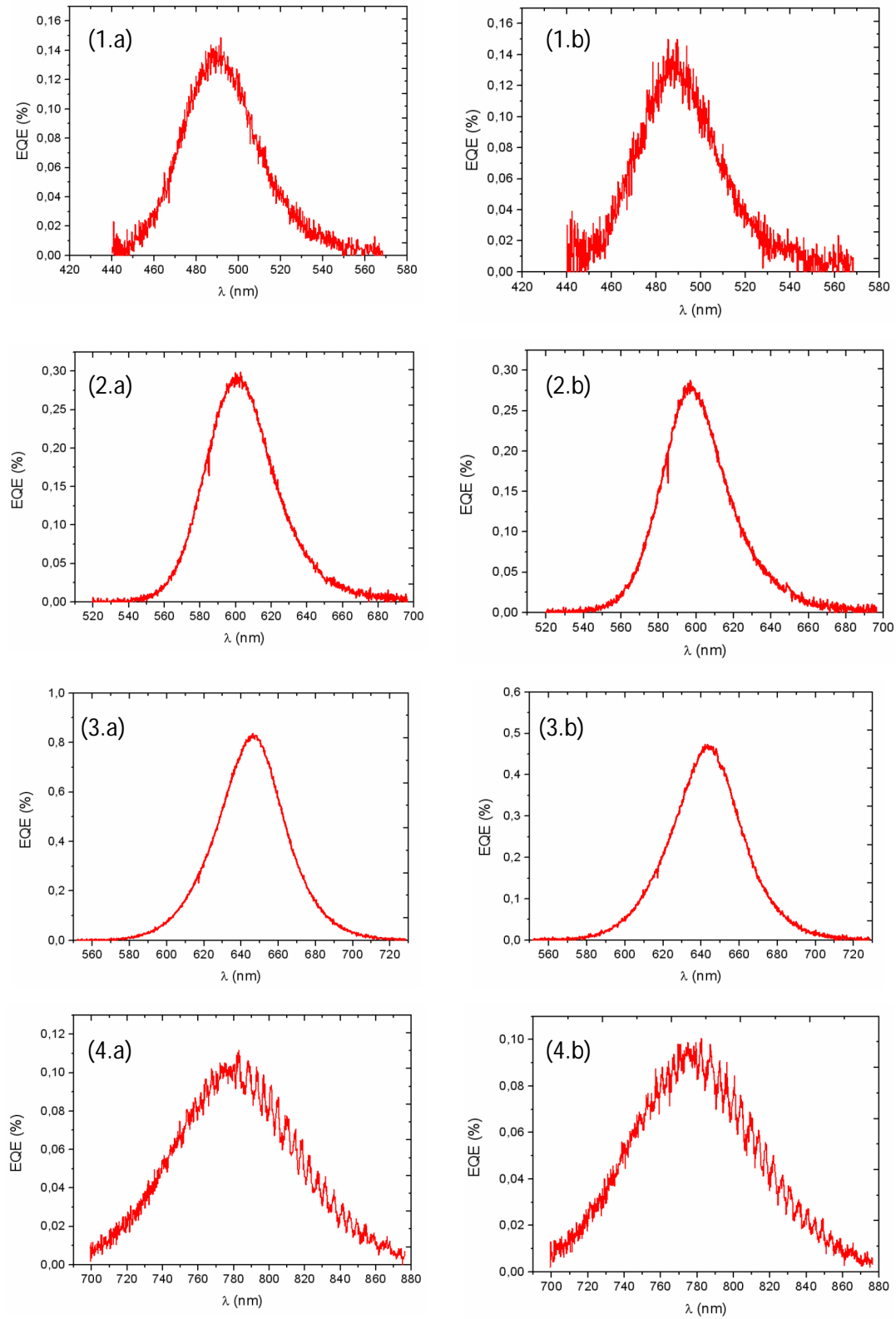


Figure 4.24 : Spectres EQE des QDots à 480nm (1), 590nm (2), 650nm (3) et 800nm (4) : (a) solution concentrée contenant 1.67mg/ml de QDots et 10mg/ml de PMMA ; (b) solution diluée contenant 1.25mg/ml de QDots et 11.25mg/ml de PMMA.

Comme on peut le constater à la figure 4.24, la baisse de l'amplitude des EQEs après dilution des QDots n'est pas aussi significative que celle des PLs de la figure 4.23. On déduit que les QDots à 480nm, 590nm et 800nm sont quasi-stables alors que ceux à 650nm voit leur intensité EQE décroître de 0.86% à 0.48% soit une perte d'efficacité de presque la moitié. En outre, nous constatons que les QDots à 650nm sont les plus efficaces. Presque 3 fois plus efficace que les QDots à 590nm, 6 fois que les QDots à 480nm et 8 fois que les QDots à 800nm. L'augmentation de la concentration du PMMA dans la solution modifie significativement l'environnement des QDots et diminue leur émission par «quenching». Plus les QDots sont efficaces, plus l'on dégrade leur émission si le solvant est contaminant ou mal choisi. Dans notre cas, cette dégradation est aussi liée à la solution du PMMA. La figure 4.25 illustre le spectre de référence du laser sans échantillon. Il est obtenu avec un temps d'intégration de 0.1s par le système électronique du spectromètre (fig. 4.25 a) et le spectre de la fiole en verre sans solution. Afin d'apprécier le spectre dans le visible, le temps d'intégration a été porté à 0.5s (fig. 4.25 b). Ces spectres, comme expliqués au paragraphe (1.2) du chapitre, entrent dans le calcul de l'EQE.

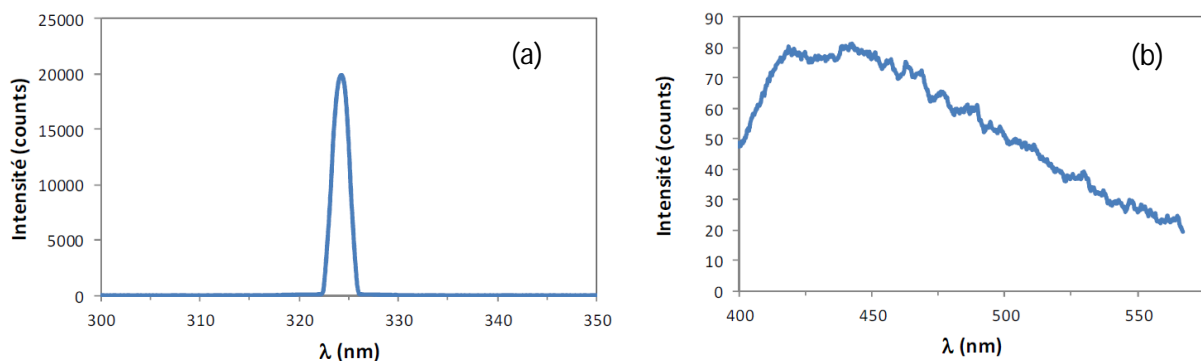


Figure 4.25 : Spectres de référence, du laser avec la fiole sans échantillon, utilisés pour le calcul de l'efficacité quantique : mesures prises dans les gammes (a) UV et (b) visible.

IV - 3.1.2. Simulation et détermination des concentrations des QDots

Des simulations de spectres PLs pour les couches de PMMA déposées sur un substrat de ZnO/saphir et contenant des QDots émettant à plusieurs longueurs d'onde ont été réalisées à partir des spectres de PLs. Chaque couche de PMMA contient un seul type de QDots (fig. 4.26).

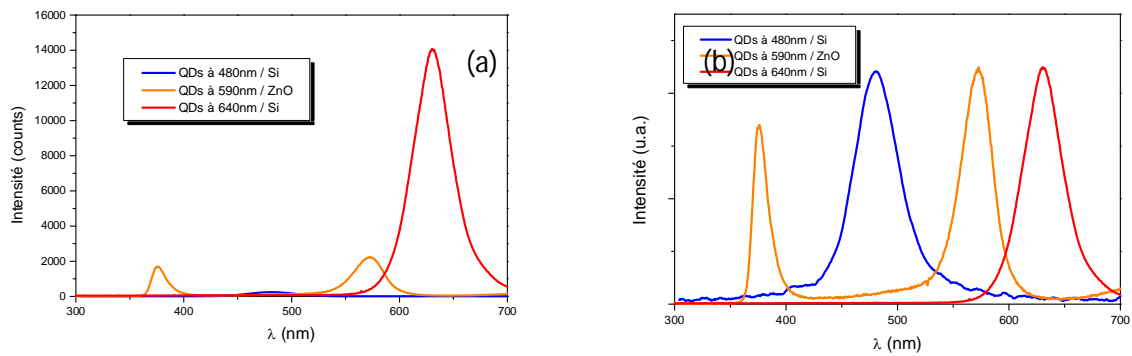


Figure 4.26 : Spectres des composants utilisés pour la simulation du positionnement sur le diagramme de chromaticité : QDots de CdSe/ZnS émettant à 480nm, 590nm et 640nm et le ZnO à 375nm. (a) Spectres PLs des composants sur du substrat, mesurés dans les mêmes conditions et pour la même concentration (1:2) des QDots ; (b) même spectre normés.

Les spectres des composants – QDots de CdSe/ZnS émettant à 480nm, 590nm et 640nm – ont été enregistrés dans les mêmes conditions et pour la même concentration des QDots en PMMA (1:2). Le positionnement sur le diagramme de chromaticité pour chaque PL simulée a été calculé en utilisant les fonctions colorimétriques \bar{x} , \bar{y} et \bar{z} [22] (fig. 4.27).

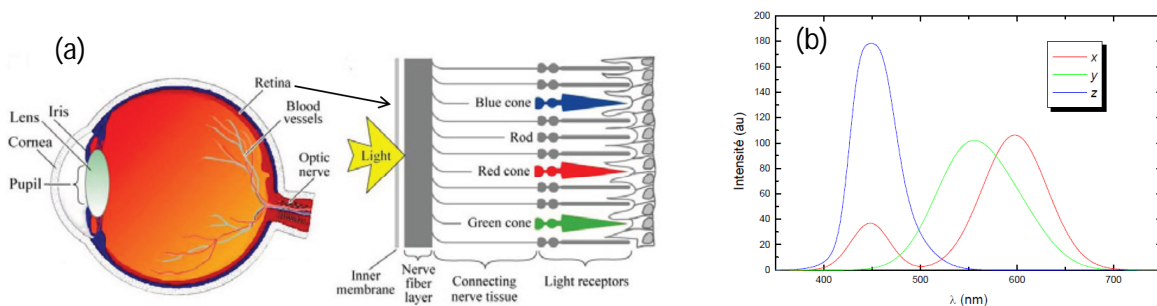


Figure 4.27 : (a) L'œil humain en tant que source de la réponse photopique [21]. (b) Les fonctions colorimétriques \bar{x} , \bar{y} et \bar{z} (CIE, 1931) utilisées pour le calcul de la position de la couleur résultante positionnée sur le diagramme de chromaticité.

Des mélanges de deux et de trois types de QDots ont été simulés. De bons résultats ont été obtenus en utilisant des QDots à 480nm et 590nm. Les meilleurs résultats ont été obtenus sur le mélange des trois QDots de proportion 80:10:1 (fig. 4.28). Nous avons obtenu un positionnement dans la région « blanc » du diagramme de chromaticité (fig. 4.29) en utilisant les coordonnées $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ et $\bar{z}(\lambda)$ de la figure 4.27 (b) et le spectre $S(\lambda)$. On calcule les poids chromatiques X , Y et Z puis on déduit les coordonnées chromatiques C_x et C_y (voir les expressions 4.11 et 4.12).

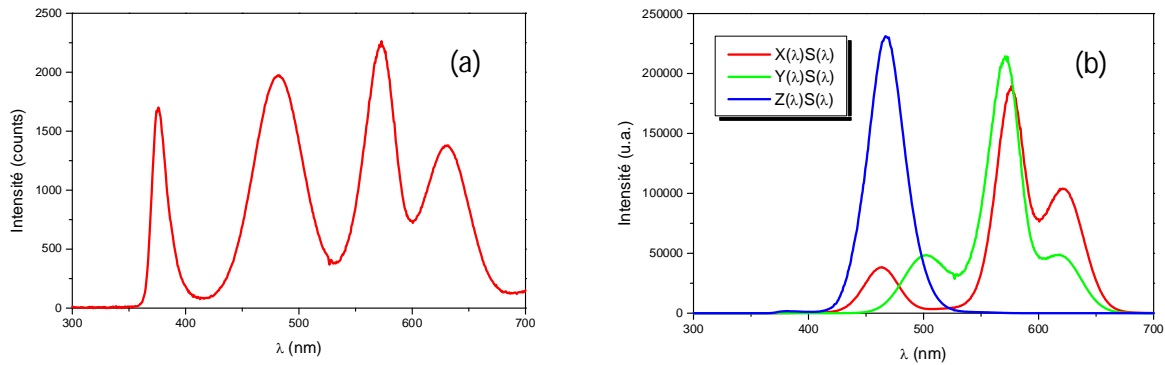


Figure 4.28 : (a) Simulation du spectre PL d'une couche de PMMA avec des QDots à 480nm, 590nm et 640nm avec une proportion des QDots de 80 :10:1. Le pic à 375nm est l'émission du ZnO. (b) Convolution du spectre simulé $S(\lambda)$ avec les trois les trois fonctions colorimétriques.

$$X = \int \bar{x}(\lambda)S(\lambda)d\lambda ; Y = \int \bar{y}(\lambda)S(\lambda)d\lambda ; Z = \int \bar{z}(\lambda)S(\lambda)d\lambda \quad (4.11)$$

$$C_x = \frac{X}{X + Y + Z} ; C_y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (4.12)$$

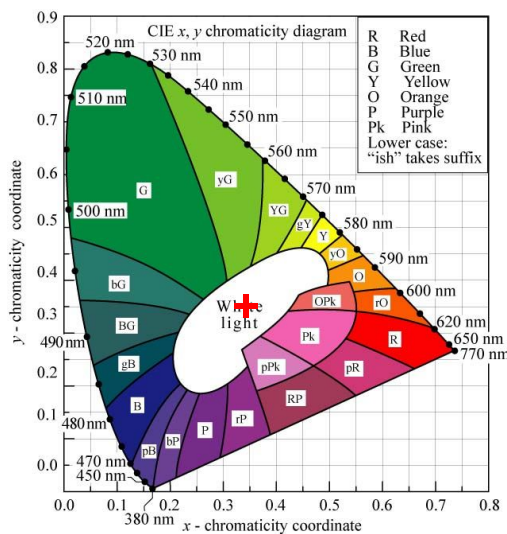


Figure 4.29 : Positionnement de la couleur résultante - croix rouge de coordonnées (0.357, 0.358) - du spectre simulé sur le diagramme de chromaticité.

IV - 3.2. Lumière blanche : simulation avec un mélange d'émetteurs

Suite aux résultats de caractérisation et de simulation précédents, une solution de QDots a été réalisée. Elle est constituée d'un mélange des QDots de CdSe/ZnS émettant à 480nm, 590nm et 640nm. La solution a été réalisée à partir d'une solution de PMMA en Toluène de concentration 15mg/ml et des solutions de QDots en toluène de 5mg/ml de concentration.

A cause de la faible intensité de la raie à 480nm (bleu) et du comportement d'ensemble du mélange, les concentrations des composants ont été ajustées et fixées à 267:1:3. Comme on peut l'observer sur les figures 4.30 et 4.31, la PL de la solution mélange se situe bien dans la région blanche (blanc-rosé). Le calcul du positionnement sur le diagramme de chromaticité à partir du spectre PL confirme ce fait (fig. 4.31).

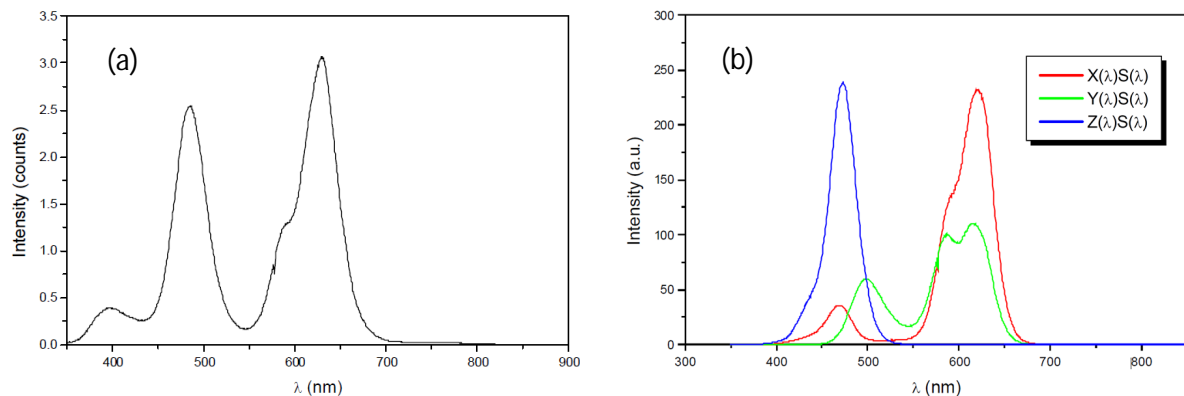


Figure 4.30 : (a) Spectres PL du mélange PMMA et des QDots émettant à 480nm, 590 et 640nm. (b) Convolution du spectre simulé $S(\lambda)$ avec les trois les trois fonctions colorimétriques.

Le mélange (fig. 4.31 a) a une température de couleur (*Correlated Color Temperature* : CCT) de 3798K et un rendu de couleur (Color Rendering Index : CRI – CAM02UCS) de 75.

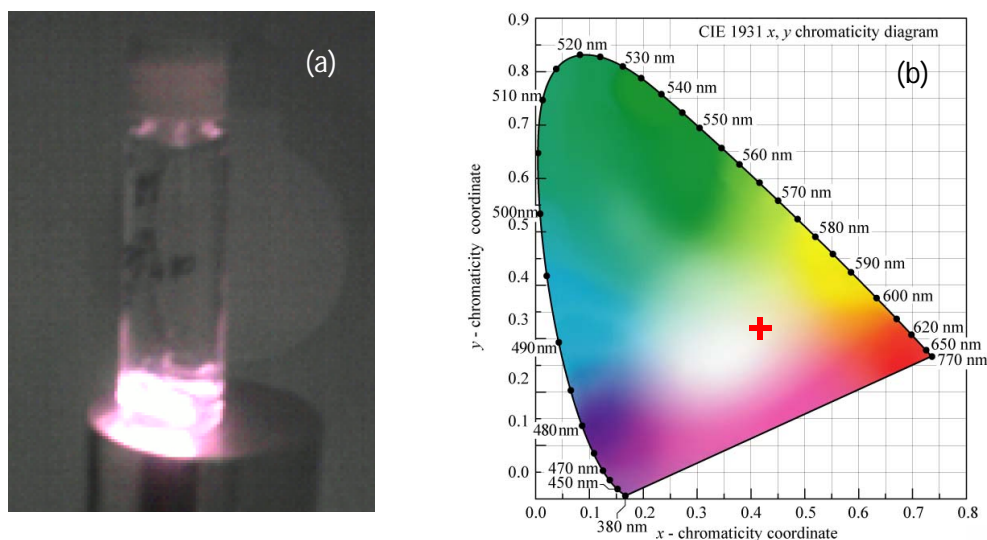


Figure 4.31 : (a) Image de l'émission du mélange (blanc) des QDots émettant à 480nm, 590 et 640nm (b) Positionnement de la couleur résultante - croix rouge de coordonnées (0.41, 0.30) - du spectre simulé sur le diagramme de chromaticité.

Un dépôt en couche mince d'environ 60nm d'épaisseur a été réalisé sur un substrat de silicium. Des mesures de PL en fonction du temps ont été effectuées. Les mesures ont une durée de 4min10s avec un pas d'acquisition de 10s. On observe un photoblanchiment avec le temps pour la composante à 480nm (fig. 4.32) ; précisons également que l'on constate pour cette composante une PL plus intense pour la densité optique (ND) de 0.2 comparée à celle de 0.0 ce qui n'est pas normal. Nous n'avons pas repris cette mesure pour confirmation ou non. On constate au contraire, une augmentation de l'intensité des deux autres composants du mélange (fig. 4.33).

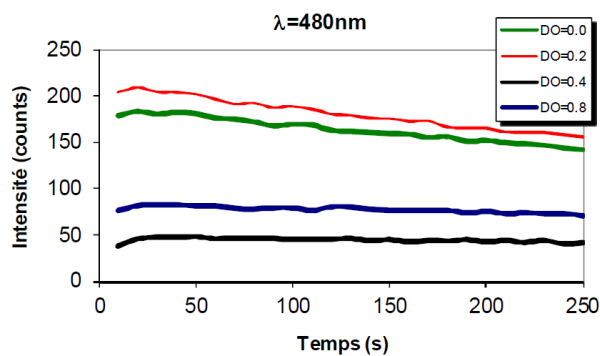


Figure 4.32 : Variation en fonction du temps de l'intensité maximale de la PL pour les QDots à 480nm. On observe une décroissance linéaire de l'intensité avec le temps.

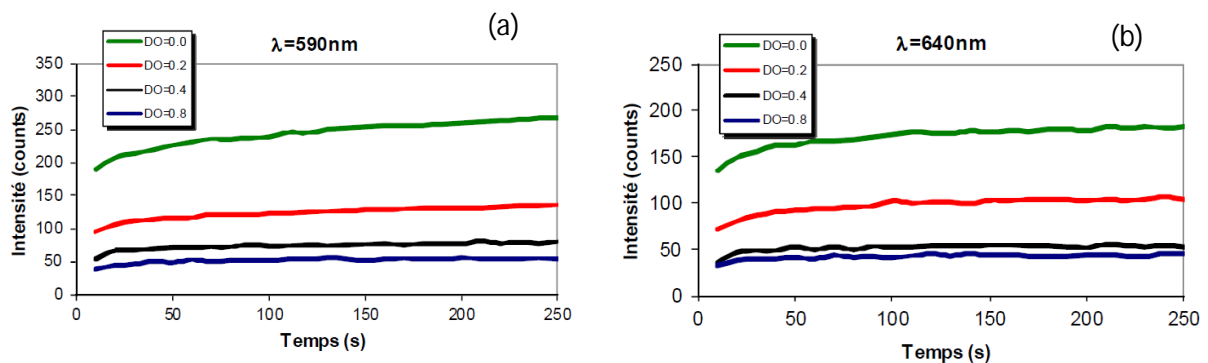


Figure 4.33 : Variation en fonction du temps de l'intensité maximale de la PL pour les QDots à 480nm. On observe une augmentation qui tend vers une saturation avec le temps.

L'instabilité des QDots en fonction du temps conduit à un décalage de la couleur du mélange du blanc vers le jaune clair comme l'on peut le constater sur le diagramme de chromaticité de la figure 4.34 et sur l'image prise par une caméra CCD (fig. 4.35).

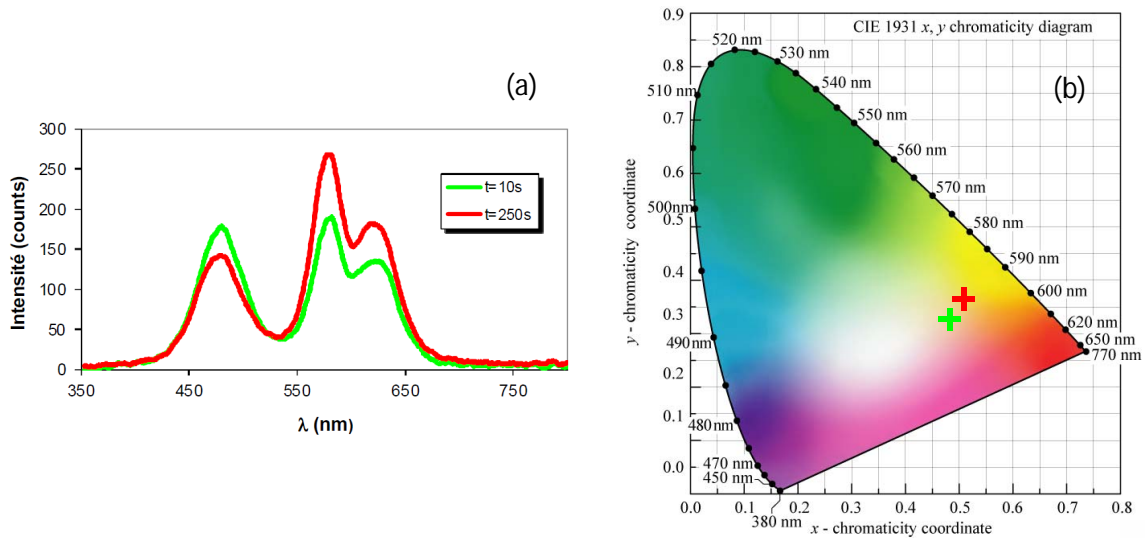


Figure 4.34 : (a) Spectres PL du mélange PMMA et des QDots émettant à 480nm, 590 et 640nm à un instant $t=10s$ (vert) et $t=250s$ (rouge). (b) Positionnement des deux couleurs résultantes sur le diagramme de chromaticité. On observe un déplacement de la région du « blanc » vert celle du « jaune clair ».

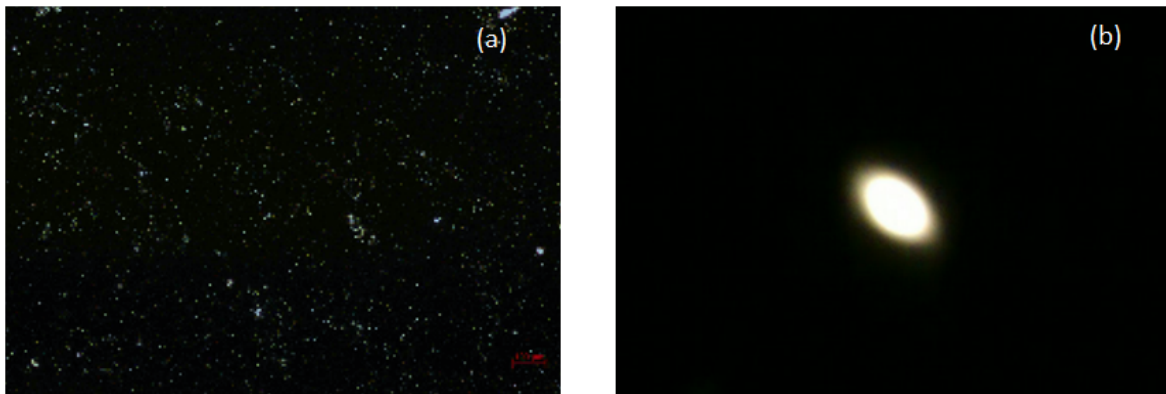


Figure 4.35 : (a) Image optique du mélange 480nm, 590 et 640nm dans une matrice de PMMA sur un substrat de Si. (b) Image de la PL de l'échantillon prise avec une caméra CCD. On observe une couleur jaune claire.

IV - 4. Amplification de la photoluminescence des QDots par transfert d'énergie

Les films obtenus par spincoating de QDots dans un solvant ou dilution dans une solution de PMMA, du fait de la petite épaisseur du film et de la densité de répartition des QDots en surface du substrat, absorbent une petite fraction de la source lumineuse excitatrice. La puissance non absorbée est perdue par réflexion sur les interfaces de l'échantillon ou par transmission dans le substrat. Nous avons utilisé une couche mince de ZnO pour améliorer la PL d'un film de QDots. Le ZnO sur lequel est déposé le film de QDots, absorbe une fraction plus ou moins importante de la puissance qui traverse le film de QDots. Une partie de la lumière absorbée par le ZnO est restituée aux QDots par transfert d'énergie radiative ou non radiative. Dans le cas d'un transfert non radiatif, la distance entre le donneur et l'accepteur doit se situer entre 1 à 8nm [23].

Le transfert d'énergie peut être mis en évidence en évaluant différents paramètres :

- l'intensité des signaux émis par le donneur et l'accepteur d'énergie ;
- le temps de désexcitation du donneur (temps de vie) ;
- le degré de polarisation de la lumière émise (anisotropie de fluorescence).

Nous avons dans notre cas opté pour l'analyse de l'intensité des PLs émises par la couche mince de ZnO et le film des QDots.

IV - 4.1. Conditions expérimentales

Sur une couche mince de ZnO de 138nm d'épaisseur sur saphir a été déposé par spincoating un film de QDots dans une solution de PMMA. La solution déposée est un mélange d'une solution de QDots core-shell de CdSe/ZnS dilués dans du toluène de concentration 5mg/ml et d'une solution de PMMA dilué également dans du toluène de concentration 15mg/ml. Le mélange était réalisé dans une proportion de 1:1 soit une concentration finale de 2.5mg/ml pour les QDots. Les QDots ont une longueur d'onde d'émission de 590nm. Le film était déposé à une vitesse de 3000trs.min⁻¹ pour une accélération de 3000trs.min⁻¹s⁻¹.

L'échantillon est excité par un laser continu et défocalisé de longueur d'onde d'émission 325nm à un angle d'incidence de 45°. La puissance du faisceau incident est 1.35mW. La collection est faite par la face avant à 45° de la normale à l'échantillon. L'excitation et la collection sont dans un même plan optique. Le système de collection est relié au spectromètre par une fibre de 400µm de

cœur. Nous avons également utilisé un photodétecteur (*GaP DET25K/M* de *Thorlabs*) pour mesurer les puissances des signaux lasers incident, réfléchi et transmis.

IV - 4.2. Mesure de l'amplification de la photoluminescence des QDots

L'objectif ici est de déterminer le facteur d'amplification de la PL des QDots sur le ZnO par rapport aux QDots. Malheureusement, il ne peut y avoir un film de QDots isolé. Sa mesure doit se faire sur substrat non actif. Nous avons choisi à cet effet, un substrat de SiO_2 . Or le SiO_2 absorbe la puissance laser traversant le film de QDots et émet de la lumière dans la gamme visible. Cette émission est représentée à la figure 4.36.

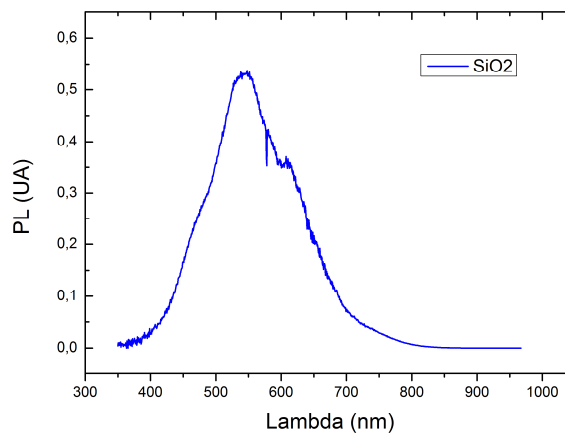


Figure 4.36 : Spectre d'émission du substrat SiO_2 pompé avec la source laser continue de 325nm.

Afin de déterminer les caractéristiques du transfert d'énergie, nous avons utilisé une méthode de détermination à quatre étapes de l'émission des QDots ainsi que le coefficient de transfert d'énergie. Elle consiste à mesurer successivement la PL du SiO_2 , du QDots/ SiO_2 , du $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et du QDots/ $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (fig. 4.7).

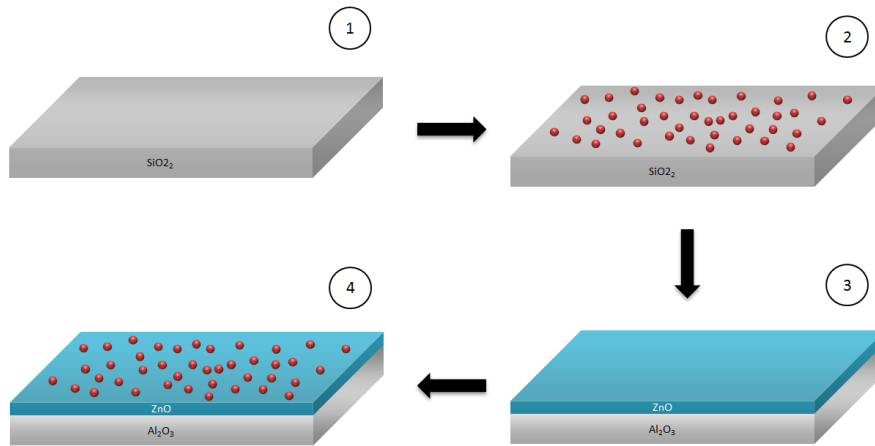


Figure 4.37 : Les systèmes mesurés dans les quatre étapes de détermination des caractéristiques du transfert d'énergie.

La PL de la structure QDots/SiO₂ est la superposition de l'émission des QDots et du SiO₂. La figure 4.38 (a) donne le spectre PL de l'échantillon QDots/SiO₂ (courbe noire) et le spectre PL du film SiO₂ unique (courbe rouge). On constate que l'intensité d'émission PL du SiO₂ dans les deux cas n'est pas égale. La PL du SiO₂ de la structure QDots/SiO₂ augmente à cause du dépôt des QDots sur le SiO₂. Cela s'explique par l'interface QDots/SiO₂ qui est « rugueuse » à cause des QDots qui se comportent comme des diffuseurs de lumière. La réflexion optique à cette interface devient faible et le SiO₂ reçoit une puissance laser plus conséquente.

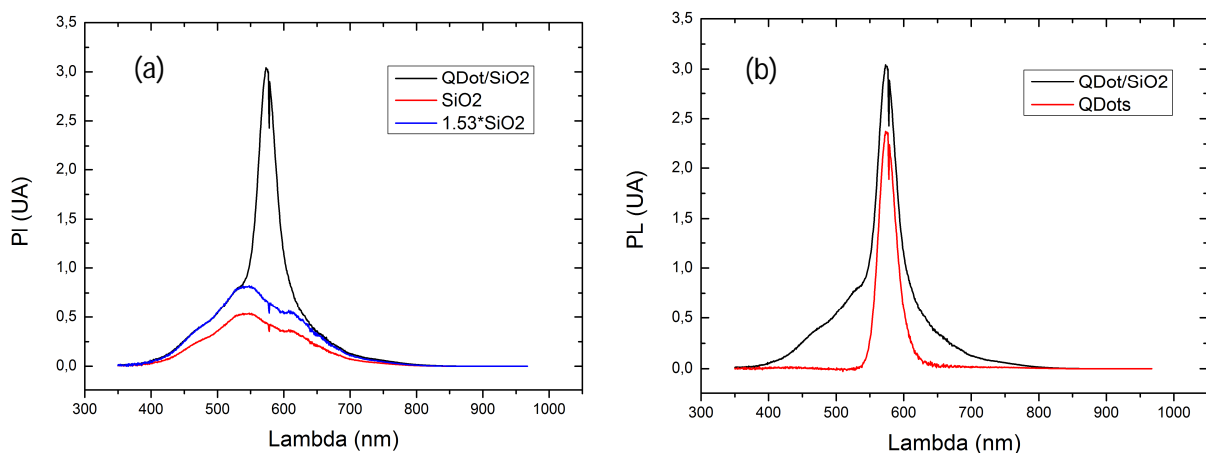


Figure 4.38 : Spectre d'émission des QDots : (a) avec superposition de la PL du SiO₂ ; (b) avec soustraction de la PL du SiO₂.

Nous avons corrigé la PL du SiO₂ en le multipliant par le facteur 1.53. On obtient en se faisant, le recouvrement des deux émissions : superposition de la courbe bleue sur la partie de la courbe noire. On procède à la soustraction pour obtenir le spectre d'émission des QDots en couleur rouge (fig. 4.38 b).

L'excitation du système QDots/SiO₂ par la face QDots et la face SiO₂ donne une intensité PL presque identique pour le SiO₂ mais diffère légèrement pour les QDots (fig. 4.39) Cette différence peut être attribuée à une erreur de mesure liée à la position du faisceau excitateur sur l'échantillon.

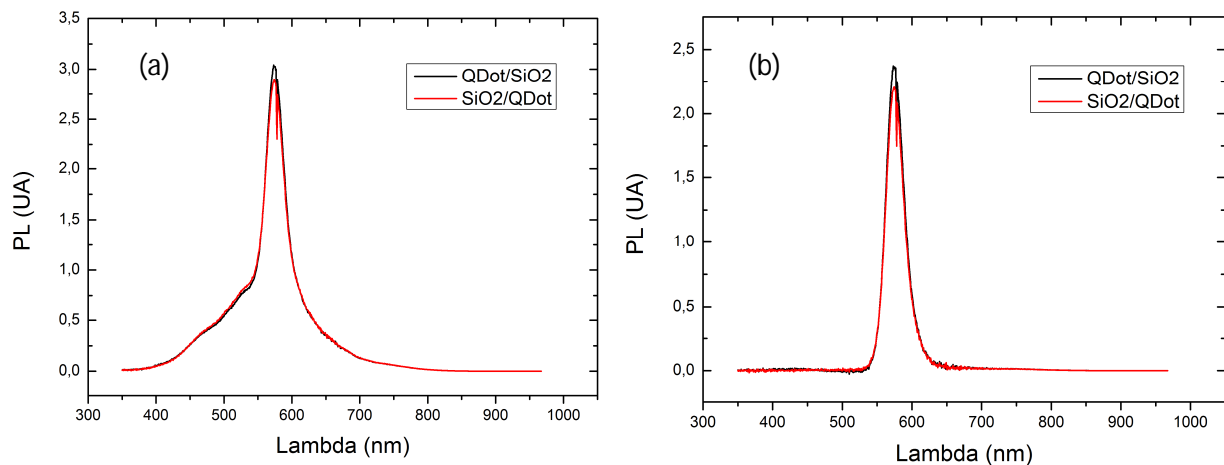


Figure 4.39 : Comparaison des émissions PLs en existant les matériaux par la face avant et la face arrière : (a) PL du SiO₂ et QDots ; (b) PL des QDots.

Sur la figure 4.40 (a) sont illustrées les émissions des QDots avec et sans couche mince de ZnO. L'émission des QDots a lieu autour de 575nm. On constate en comparant les émissions que la présence du ZnO amplifie la luminescence des QDots. Dans notre cas, après calcul, on trouve une augmentation de l'émission de 104%. Cela suggère qu'il y a eu un transfert d'énergie du ZnO vers les QDots. Ceci se confirme par la diminution drastique de l'émission excitonique du ZnO d'un facteur de 2.7. En effet, seule une partie de l'émission du ZnO est rayonnée ; l'autre partie est restituée au système QDots/ZnO/Al₂O₃ soit plus précisément au QDots car le saphir n'absorbe pas l'émission du ZnO. Le transfert d'énergie ZnO vers QDots est radiatif et/ou non radiatif.

Le transfert d'énergie est confirmé en faisant la même étude en transmission (fig. 4.40 b). Contrairement à l'étude en réflexion, celle en transmission ne permet pas d'apprécier aisément le coefficient d'amplification car une fraction importante de l'émission laser est absorbée par le ZnO avant de parvenir au QDots. La référence n'est plus excitée dans les mêmes conditions que l'échantillon test.

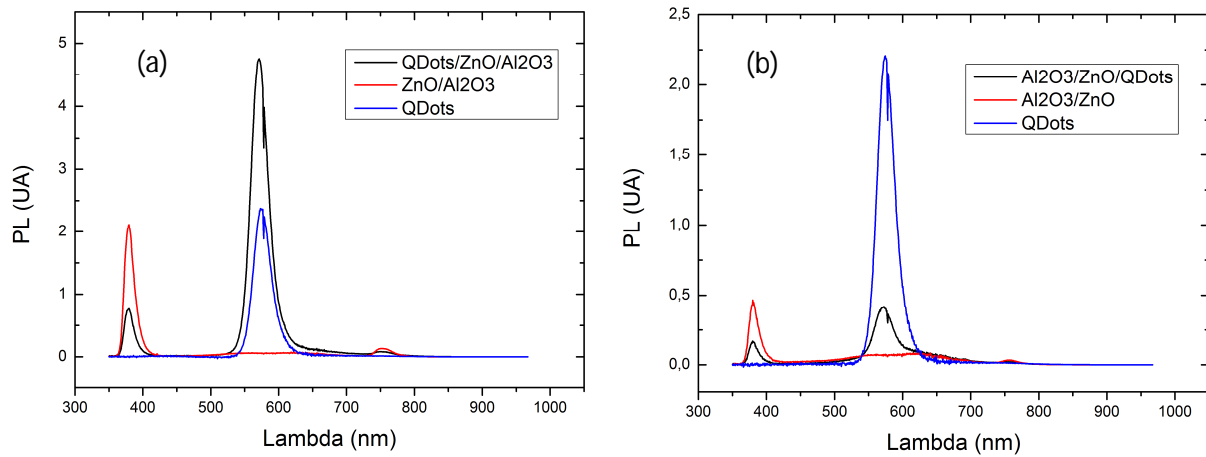


Figure 4.40 : Comparaison des émissions PLs en existant les matériaux par la face avant et la face arrière : (a) PL du SiO_2 et QDots ; (b) PL des QDots.

Le tableau 4.1 reporte les valeurs des mesures PLs qui ont été effectuées pour une puissance excitatrice de valeur 1.347mW. Les valeurs des différentes transmissions et réflexions ont été calculées à partir des puissances mesurées par le photodétecteur. Les PLs intégrées S_m^i sont les valeurs des surfaces des pics d'émission des matériaux m (ZnO, QDots) à chaque étape de mesure.

Etape	Laser excitateur		PL intégrée	
	Transmission (%)	Réflexion (%)	S_{ZnO}^i	S_{QDots}^i
1	84.63	0.59	-	-
2	72.16	0.47	-	81.41
3	4.07	2.69	40.78	-
4	4.26	2.33	15.02	166.41

Tableau 4.1 : Tableau résumant les valeurs des mesures PLs effectuées.

IV - 4.3. Estimation du coefficient de transfert

Afin d'apprécier le transfert d'énergie du ZnO vers les QDots, nous avons calculé T , le coefficient de transfert de l'énergie du ZnO vers les QDots en utilisant un modèle empirique de bilan des puissances.

$$T = \frac{\text{Puissance transférée aux QDots par le ZnO}}{\text{Puissance laser absorbée par le ZnO}} \quad (4.13)$$

Pour y parvenir, nous avons introduit un coefficient de proportionnalité X_m entre la puissance A_m^i absorbée par le matériau m et la puissance transmise au matériau $(1 - R_{\text{Air}/m})$. I est la puissance laser et est égale à 100% en valeur relative. Nous supposons que le coefficient de proportionnalité X_m est vrai pour le matériau quelque soit l'empilement des couches de matériaux sur un échantillon ; pourvu que son épaisseur soit identique et que l'on retrouve à chaque interface, la puissance effective transmise en aval de l'interface.

$$X_m = \frac{A_m^i}{I - R_{\text{Air}/m}} \quad (4.14)$$

Avec cette hypothèse et en considérant les valeurs du tableau 4.1, Nous avons déduit l'absorption A_m^i et si nécessaire le coefficient X_m d'un ou des matériaux à chaque étape i de mesure (fig. 4.37) :

- **Etape 1**

$$A_{\text{SiO}_2}^1 = I - T_{\text{Air/SiO}_2} - R_{\text{Air/SiO}_2} = 14.78\%$$

$$X_{\text{SiO}_2} = \frac{A_{\text{SiO}_2}^1}{I - R_{\text{Air/SiO}_2}} = 0.1487$$

- **Etape 2**

$$A_{\text{QDots}}^2 = I - T_{\text{Air/QDots/SiO}_2} - R_{\text{Air/QDots/SiO}_2} - A_{\text{SiO}_2}^2$$

$$\text{or } A_{\text{SiO}_2}^2 = X_{\text{SiO}_2}(I - R_{\text{Air/QDots/SiO}_2})$$

$$\text{donc } A_{\text{QDots}}^2 = (1 - X_{\text{SiO}_2})(I - R_{\text{Air/QDots/SiO}_2}) - T_{\text{Air/QDots/SiO}_2} = 12.57\%$$

$$X_{\text{QDots}} = \frac{A_{\text{QDots}}^2}{I - R_{\text{Air/QDots/SiO}_2}} = 0.1263$$

- **Etape 3**

$$A_{ZnO}^3 = 1 - T_{Air/ZnO/Al_2O_3} - R_{Air/ZnO/Al_2O_3} - A_{Air/ZnO/Al_2O_3} = 93.24\%$$

▪ **Etape 4**

$$A_{QDots}^4 = X_{QDots}(1 - R_{Air/QDots/ZnO/Al_2O_3}) = 12.34\%$$

$$A_{ZnO}^4 = (1 - X_{QDots})(1 - R_{Air/QDots/ZnO/Al_2O_3}) - T_{Air/QDots/ZnO/Al_2O_3} = 81.07\%$$

En supposant que l'énergie transférée par un matériau m à son système est G_m^i , l'on peut écrire la relation de conservation suivante entre le nombre de photons émis S_m^i et la puissance absorbée ($A_m^i - G_m^i$) qui en est la cause.

$$\frac{S_m^i}{A_m^i - G_m^i} = \frac{S_m^j}{A_m^j - G_m^j} \quad (4.15)$$

De cette relation, en considérant l'étape 3, nous déduisons la puissance transférée par le ZnO au QDots à l'étape 4 : G_{ZnO}^4 :

$$G_{ZnO}^4 = \frac{S_{ZnO}^4}{S_{ZnO}^3} (G_{ZnO}^3 - A_{ZnO}^3) + A_{ZnO}^4 = 46.79\%$$

Remarquons qu'à l'étape 3, le ZnO ne transfère aucune fraction de son énergie à aucun élément du système ($G_{ZnO}^3 = 0$). La valeur positive de G_{ZnO}^4 confirme bien que le ZnO a cédé une fraction de son énergie au système environnant à l'étape 4. Nous faisons le même calcul pour les QDots en considérant les étapes 2 et 4. L'on trouve $G_{QDots}^4 = -13.35\%$. La valeur négative de G_{QDots}^4 signifie que c'est une puissance absorbée puis rayonnée et donc détectée par les systèmes de mesure.

En se référant à la définition de T (4.11) réécrite en (4.14), nous avons un coefficient de transfert $T = 57.72\%$. Ceci signifie que le ZnO cède plus de 50% de son énergie absorbée au QDots.

$$T = \frac{G_{ZnO}^4}{A_{ZnO}^4} \quad (4.16)$$

De même, l'on peut calculer l'augmentation T_{QDots} de l'émission des QDots par l'expression (4.15) en considérant ses deux absorptions. L'on trouve 108% contre 104%, valeur trouvée précédemment en faisant le rapport des PLs intégrées aux étapes 2 et 4.

$$T_{QDots} = \left| \frac{G_{QDots}^4}{A_{QDots}^4} \right| \quad (4.17)$$

IV - 5. Conclusions

Comme énoncé en introduction, nous avons traité de l'extraction de la lumière dans le ZnO, la réalisation de la lumière blanche à base des QDots ainsi que le transfert d'énergie du ZnO vers les QDots.

Concernant le premier sujet, nous avons montré que l'extraction de la lumière est possible par ingénierie de gap même si les résultats trouvés expérimentalement en absolu sont moins intéressants. En utilisant une couche résiduelle, nous avons montré qu'on pouvait augmenter de plus de 80% l'extraction de la lumière UV.

Quant au second sujet, nous avons réalisé une couche phosphorique à base de QDots émettant une lumière blanche (jaune claire). La couleur jaune claire vient de l'instabilité des QDots sous excitation. Ce qui décale la lumière blanche vers un blanc jaunâtre. L'étude de stabilité des QDots s'impose pour les prochaines études.

Le dernier sujet traité est la conversion d'énergie. Nous avons montré qu'avec une couche de ZnO efficace, il est possible d'amplifier l'émission des QDots en sa surface d'un facteur supérieur à deux. Les résultats ont été expliqués dans le cas d'un transfert optique.

Bibliographie

- [1] C. de Mello, H. F. Wittmann, and R. H. Friend, *Adv. Mater.* (Weinheim, Ger.), 9, 230 (1997)
- [2] Y. Zhang, R. E. Russo, and S. S. Mao, *Appl. Phys. Lett.* 87, 043106 (2005)
- [3] B. K. Meyer, H. Alves¹, D. M. Hofmann¹, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak ; *phys. stat. sol. (b)* 241, No. 2, 231– 260 (2004)
- [4] D. C. Oh, T. Kato, H. Goto, S. H. Park, T. Hanada, T. Yao, and J. J. Kim ; *Appl. Phys. Lett.* 93, 241907 (2008)
- [5] W. GENG, G. Léron del, C. Couteau ; *Developpement of a workbench for external quantum efficiency measurement, Travaux personnels encadrés master 2* (2011)
- [6] L. Porres, A. Holland, L. Palsson, A. P. Monkman, C. Kemp, and A. Beeby, *Journal of fluorescence*, 16 (2), 267-273 (2006)
- [7] Y. M. Li, N. d'Ambrumenil and P. Fulde ; *Phys. Rev. Lett.* Vol 78, 3386 - 3389 (1997)
- [8] Y. Do, Y. Kim, Y. Song, C. Cho, H. Jeon, Y. Lee. S. Kim and Y. Lee ; *Adv. Matter.* 15, No. 14 (2003)
- [9] Y. Do, Y. Kim, Y. Song and Y. Hee; *J. Appl. Phys.*, Vol. 96, No. 12, 15 (2004)
- [10] A. A. Erchak, D. J. Ripin, Shanhui Fan, Peter Rakich ; *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 78, No. 5, 29 (2001)
- [11] D.H. Kim, C.O. Cho, Y.G. Roh, H Jeon, YS Park, and al. *Appl. Phys. Lett.* 87, 203508 (2005)
- [12] G.M. Wu et al. ; *Thin Solid Films* 519 (2011) 5074–5077
- [13] M. Strassburg, A. Rodina, M. Dworzak, U. Haboeck *Phys. Stat. Sol. (b)* 241, 607 (2004).
- [14] H. K. Ko, Y. F. Chen, S. K. Hong, H. Wensch, T. Yao, and D. C. Look, *Appl. Phys. Lett.* 77, 3761 (2000).
- [15] X. Wu, A. Yamilov, X. Liu, S. Li, V. P. Dravid, R. P. H. Chang, and H. Cao ; *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, No. 17, 25 (2004)
- [16] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai and H. Morkoc, *Solid State Commun.* 101 643 (1997)
- [17] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, J. E. Van Nostrand, *Solid State Commun.* 106 701 (1998)
- [18] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan and C. G. Van de Walle *Phys. Rev. B* 61 15019 (2000)
- [19] D. M. Hofmann, D. Pfisterer, J. Sann, B. K. Meyer, R. Tena-Zaera, V. Munoz-Sanjose, T. Frank and G. Pensl *Appl. Phys. A Mater. Sci. Proc.* 88 147 (2007)
- [20] R. Dingle *Phys. Rev. Lett.* 23 579 (1969)
- [21] K. C. Mishra, P. C. Schmidt, K. H. Johnson, B. G. DeBoer and al. ; *Phys. Rev. B* 42 1423 (1990)
- [22] LED Color Mixing : Basics and Background, CREE technical article CLD-AP38 REV 1 (2010);
- [23] T. Ha, T. Enderle, D. F. Ogletree, D. S. Chemla, P. R. Selvin, and S. Weiss; *Proc. Natl. Acad. Sci.* Vol. 93, pp. 6264-6268 (1996)

Chapitre V

Emission et extraction en régime non linéaire

Ce chapitre reporte deux différentes études réalisées sur le ZnO en régime non linéaire. Il s'agit de l'étude de deux échantillons en régime stimulé sur une couche mince d'une part et de l'autre, des microstructures obtenues par procédé top-down sur un autre échantillon provenant du même substrat (l'échantillon de base a été clivé). Le substrat en question est le CP13 ; il est présenté au paragraphe 2.1.1. Nous avons choisi de réaliser des études systématiques sur ce substrat, après avoir fait des pré-études sur quatre autres différents types de substrats.

Dans la première étude, nous avons mesuré les gains et les pertes optiques de la couche mince de l'échantillon CP13. Les résultats obtenus sont très intéressants. Le gain et les pertes optiques sont deux caractéristiques clés des couches minces opto-semiconductrices. Dans un milieu à gain élevé et de pertes faibles, l'amplification de l'émission stimulée se produit sur une faible longueur et l'émission a un bas seuil laser.

La deuxième étude traite de la problématique de l'extraction de la lumière laser UV d'où l'usage des couches microstructurées faites de réseaux de microdisques et d'une couche résiduelle de ZnO. Nous commençons ce chapitre en présentant les méthodes de mesure du gain et des pertes optiques dans une couche mince active semiconductrice.

V - 1. Techniques de mesure du gain et des pertes optiques

V - 1.1. Mesure du gain optique avec la méthode VSL

La méthode VSL de l'anglais variable-stripe-length est un type de mesure de photoluminescence dans lequel l'émission spontanée joue le rôle de faisceau test. L'échantillon est excité au moyen d'un laser focalisé possédant une grande puissance ; plus précisément un laser pulsé. Le faisceau laser est focalisé par une lentille cylindrique de manière à former un pinceau lumineux ou strie. L'excitation doit avoir un profil d'intensité homogène afin d'être compatible avec la méthode VSL. Il convient donc d'utiliser un échantillon planaire bien défini (fig. 5.1).

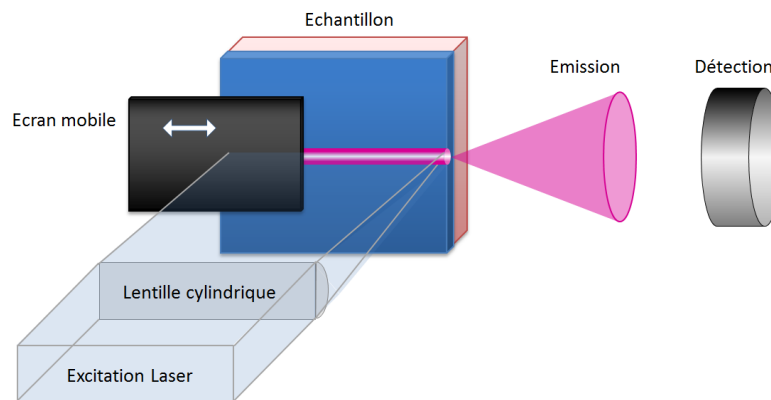


Figure 5.1 : Schéma de principe de la mesure du gain optique par la méthode VSL.

Le principe de base de la méthode VSL est de mesurer l'intensité $I_{ASE}(\lambda, L)$ de l'émission spontanée amplifiée (ASE) à une certaine longueur d'onde λ sur la tranche de l'échantillon en fonction de la longueur L de la strie d'excitation. La variation de la longueur de la strie est obtenue par translation de l'écran mobile. L'émission spontanée provenant de la strie d'excitation est émise de façon aléatoire dans toutes les directions et peut être amplifiée par stimulation (émission stimulée) lors de la traversée de la zone linéaire excitée de l'échantillon où l'inversion de population s'est établie ; cette zone est qualifiée de milieu à gain. On observe une augmentation typiquement exponentielle de l'intensité $I_{ASE}(\lambda, L)$ avec l'accroissement de la longueur L . L'intensité $I_{ASE}(\lambda, L)$ en $MW\text{ cm}^{-2}$ est liée au gain $g(\lambda)$ en cm^{-1} par la relation (5.1) [1] :

$$I_{ASE} = \frac{A}{g(\lambda)} [\exp(g(\lambda)L) - 1] \quad (5.1)$$

où A ($MW\ cm^{-1}$) et L (cm) sont respectivement le facteur de mise à l'échelle et la longueur de la strie excitée. Dans ce modèle, g est supposé indépendant de L dans la région non saturée : c'est la méthode VSL standard. Enfin, on ajuste la courbe de $I_{ASE}(\lambda, L)$ en fonction de L avec l'équation (5.1) pour en déduire le gain. Si les pertes l'emportent sur l'émission stimulée dans la région excitée, la mesure du signal $I_{ASE}(\lambda, L)$ montre une légère saturation avec l'augmentation de la longueur L .

Il existe une seconde méthode de déduction du gain qualifiée de méthode VSL modifiée. Selon cette méthode, le gain dépend non pas seulement de la longueur d'excitation L mais aussi de la longueur d'onde et est gouverné par l'expression (5.2) [2] :

$$g(\lambda, L) = \frac{1}{I_{ASE}(\lambda, L)} \left[\frac{dI_{ASE}}{dL}(\lambda, L) - A \right] \quad (5.2)$$

La constante A dans cette expression est obtenue à partir de $dI_{ASE}(\lambda, L)/dL$ à $L = 0$.

Le défi technique principal dans la mesure du gain avec la méthode VSL réside dans la nécessité d'homogénéisation du faisceau excitateur optique. Le spot laser de pompe doit être transformé en une bande étroite mince avec une intensité homogène le long de la bande. En réalité, cela se fait au moyen d'un homogénéisateur fait d'un ensemble de composants d'optique géométrique combiné à une lentille cylindrique.

V - 1.2. Mesure des pertes optiques avec la méthode SES

Bien que la méthode VSL soit une technique de mesure efficace et avantageuse, elle souffre parallèlement d'un certain nombre d'artefacts expérimentaux. En effet, un gain peut survenir à cause de :

- l'effet de guidage de l'onde ;
- l'inhomogénéité de l'échantillon ;
- l'inhomogénéité du faisceau de la pompe ;
- la diffraction sur l'écran mobile
- etc.

Une technique complémentaire est donc nécessaire pour confirmer la présence de l'émission stimulée. Cette technique est la méthode de déplacement du spot excitateur ou la méthode shifting-excitation-spot (SES) [3]. Elle est une légère variante de la méthode VLS et utilise essentiellement le même dispositif expérimental (fig. 5.2).

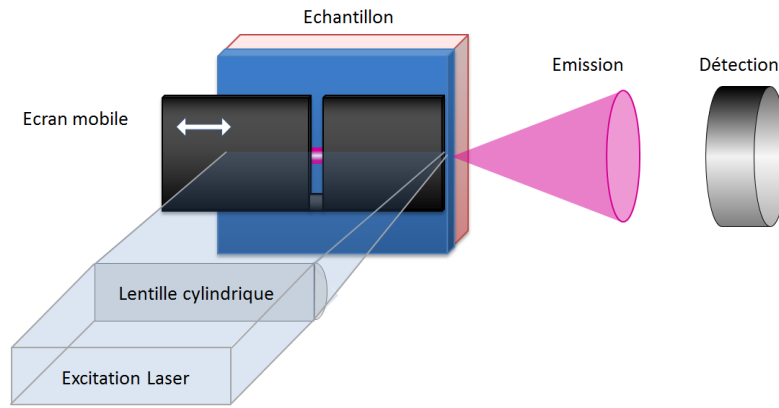


Figure 5.2 : Schéma de principe de la méthode SES.

La différence fondamentale entre la méthode VSL et la méthode SES consiste à utiliser un spot exciteur qui, contrairement à la strie excitatrice, ne permet pas d'atteindre le régime stimulé. Par conséquent, le signal SES contient tous les phénomènes à l'origine du changement de l'intensité et qui affectent l'observation par la technique VSL (les artefacts VSL) ; bien sûr, il s'agit des artefacts en émission stimulée [3]. Ainsi, la méthode SES est un puissant outil pour distinguer le gain optique des artefacts. Plus spécialement, elle peut être appliquée sur les échantillons inhomogènes comme les agglomérats nanocristallins dans des matrices solides. Dans une couche mince comme celle du ZnO par exemple, en interpolant la courbe $I_{SES}(\lambda, L)$ en fonction de la position L du spot exciteur à une longueur d'onde λ , on obtient les pertes optiques $\alpha(\lambda)$ de la couche. Pour déduire $\alpha(\lambda)$ en cm^{-1} , on ajuste la courbe $I_{SES}(\lambda, L)$ avec la loi de Beer-Lambert :

$$I_{SES}(\lambda, L) = I_A(\lambda) \exp[-\alpha(\lambda)L] \quad (5.3)$$

$I_A(\lambda)$ est une grandeur constante en $MWcm^{-2}$. En pratique, l'intensité $I_{SES}(\lambda, L)$ est obtenue en décalant le spot le long de l'échantillon puis en reportant la position L et l'émission $I_{SES}(\lambda, L)$.

V - 2. Mesure du gain et des pertes optiques de la couche de ZnO

Dans la littérature, l'émission stimulée dans des couches minces de ZnO a été observée à partir : de la surface [4][5] et de la tranche [6][7]. Il est aussi reporté des études sur le laser aléatoire [8][9]. Zhang et al. [6] ont reporté la plus grande valeur du gain optique soit 571cm^{-1} jamais observé jusque-là dans une couche mince de ZnO. La couche fut obtenue par croissance MBE. D'autres travaux ont démontrés des gains de 340cm^{-1} [2], 300cm^{-1} [7], 160cm^{-1} [4] et 40cm^{-1} [5]. Zhang et al. ont également reporté les pertes optiques les plus basses dans des couches minces de ZnO soit 68cm^{-1} [6] ; ce qui est normal car l'accroissement du gain optique entraîne la diminution des pertes dans le matériau.

V - 2.1. Echantillon et conditions expérimentales

V - 2.1.1. Qualités et choix de la couche mince de ZnO

Des mesures de photoluminescence (PL) de l'émission stimulée en surface ont été réalisées sur quatre couches minces différentes de ZnO obtenues par croissance PLD. La cible a une pureté 5N (five nine ou 99.999%). L'échantillon nommé CP13 a donné une PL particulièrement intense. Nous avons donc réalisé sur cet échantillon, une étude systématique soldée par la mesure des gains et des pertes optiques du matériau. La croissance du ZnO d'environ 560nm est faite sur un substrat de saphir orienté c. La diffraction X à haute résolution (XRD) sur l'échantillon dont l'image MEB est présentée à la figure 5.3, a révélé la bonne qualité de la croissance épitaxiale avec un Rocking Curve de largeur à mi-hauteur (FWHM¹⁵) $0,14^\circ$ et un paramètre de maille de 5.209Å dans la direction c. Ce qui est relativement proche de la valeur d'environ 5.206Å à l'équilibre thermodynamique prévue pour le ZnO dans une cristallisation de type wurtzite. Par conséquent, il n'y a aucune indication significative de contraintes résiduelles en surface du film. La rugosité de surface a une moyenne quadratique (RMS¹⁶) d'environ 2.5nm avec une hauteur de 10nm ; elle a été mesurée au microscope à force atomique (AFM) en mode contact. La mesure quatre pointes a donné une résistivité d'une valeur moyenne de $0.3\Omega\cdot\text{cm}$, typique des couches de ZnO légèrement appauvries en oxygène.

¹⁵ Full width at half maximum

¹⁶ Root Mean Square

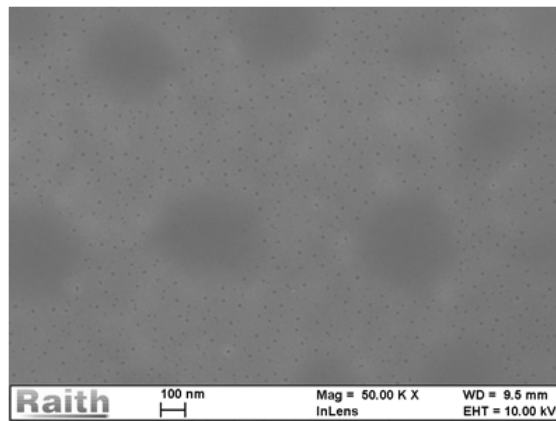


Figure 5.3 : Image MEB de la surface de l'échantillon CP13, couche mince de ZnO de 560nm d'épaisseur sur saphir.

V - 2.1.2. Conditions expérimentales

Dans cette étude, l'émission de surface a été obtenue en pompant le matériau à l'aide d'un laser à Azote émettant à 337nm . Les pulses ou impulsions ont une durée de 5ns et un taux de répétition de 10Hz . Le faisceau laser après focalisation avait une taille de $1\text{mm}\times 1\text{mm}$. L'émission stimulée sur la tranche a été obtenue en pompant l'échantillon avec la troisième harmonique d'un laser Q-switched Nd:YAG émettant à 355nm ; la largeur d'impulsion est également 5ns avec un taux de répétition fixé à 10Hz . Une strie laser de 1cm de long et $200\mu\text{m}$ de large, a été focalisée sur la surface de l'échantillon en utilisant une lentille cylindrique. Le signal émis a été recueilli par une des tranches de l'échantillon après avoir été clivé à cet effet avec soin afin d'avoir une facette avec moins de défauts. Dans les deux cas, les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un banc de caractérisation PL couplé à un spectromètre de 50cm de focale qui intègre en son sein une caméra refroidie par un élément Peltier à -80°C .

Pour la mesure du gain optique, la méthode VSL a été utilisée. L'investigation des pertes quant à elle, a été réalisée grâce à l'usage de la méthode SES.

V - 2.2. Emissions stimulées

V - 2.2.1. Emission par la surface de l'échantillon

Les spectres de photoluminescence de la surface ont montré un rayonnement ultraviolet (UV) intense correspondant à un pic de bord de bande proche (NBE : Near Band Edge) et un très faible signal dans le vert indiquant que la densité de défauts est relativement faible. La figure 5.4 présente les spectres en fonction de la puissance du laser excitateur N_2 . Un seul pic centré autour de 378nm , caractéristique de l'émission spontanée, a été observé. Ce pic a été attribué à la recombinaison radiative des excitons libres [10]. En augmentant la densité de puissance jusqu'à 0.32MWcm^{-2} , on observe l'apparition d'un pic supplémentaire d'émission stimulée aux alentours de 392nm . Il a été attribué à l'interaction exciton-exciton appelée la bande P. Dans un tel processus, un exciton est dispersé vers un état quantique plus élevé tandis que l'autre émet un photon avec une énergie donnée par l'expression (5.4) [11].

$$E_n = E_{ex} - E_b^{ex} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) - \frac{3}{2} k_b T \quad (5.4)$$

où E_{ex} est l'énergie de l'exciton libre (eV), E_b^{ex} est l'énergie de liaison de l'exciton (eV), n allant de 2 à l'infini est le nombre quantique de l'état de l'exciton excité, k_b la constante de Boltzmann et T la température.

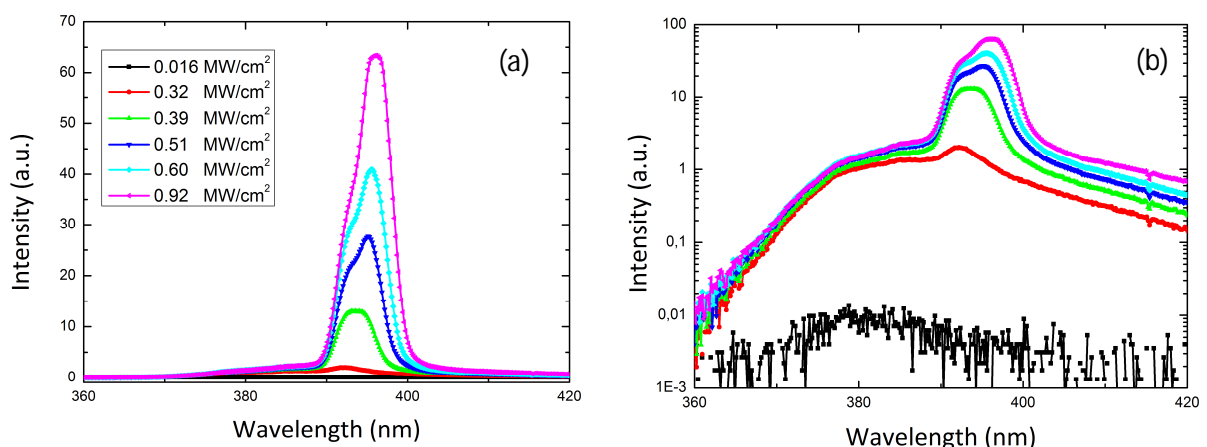


Figure 5.4 : Spectres d'émission par la surface de l'échantillon : (a) échelle linéaire montrant l'accroissement du signal ; (b) échelles logarithmique mettant en évidence l'apparition du pic 378nm en fonction de la puissance incidente.

En continuant d'augmenter la pompe jusqu'à $0.51 MW cm^{-2}$, un autre pic d'émission stimulée est apparu aux alentours de $395 nm$. Ce pic a été attribué à la bande N encore appelée émission plasma « électron-trou » (EHP) [12][13]. Dans ce cas, la concentration n_{ex} en cm^{-3} de l'exciton est donnée par l'expression (5.5) [14] :

$$n_{ex} = \frac{I_p \tau}{h\nu_p d} \quad (5.5)$$

où I_p , τ , $h\nu_p$ et d sont respectivement l'intensité de la pompe ($MW cm^{-2}$), la durée de vie des excitons supposée égale à $0.3 ns$ [15], l'énergie de la pompe à photon (en J), et l'épaisseur effective de la couche (en cm). Avec ces paramètres et pour $I_p = 0.51 MW cm^{-2}$ on obtient un n_{ex} de l'ordre de $5.35 \times 10^{18} cm^{-3}$. Cette concentration est supérieure à la concentration de Mott du ZnO soit environ $10^{17} cm^{-3}$ [14]. Ceci implique qu'il y a un écrantage des charges. Cet écrantage induit une perte de la nature propre des excitons donnant lieu à la formation du plasma. En continuant d'augmenter la pompe, l'intensité de la bande N excède celle de la bande P : c'est l'une des caractéristiques de l'EHP. Ce constat est corroboré par un décalage vers le rouge de la bande N. Le décalage est attribué à la renormalisation de la bande interdite du semiconducteur [15].

La figure 5.5 représente l'intensité intégrée de l'émission en fonction de la puissance de pompe. On déduit le seuil d'émission stimulée $I_{Th} = 0.32 MW cm^{-2}$. La courbe en-dessous du seuil est celle de l'émission spontanée due à la recombinaison des excitons libres ; elle présente une dépendance linéaire en fonction de la pompe.

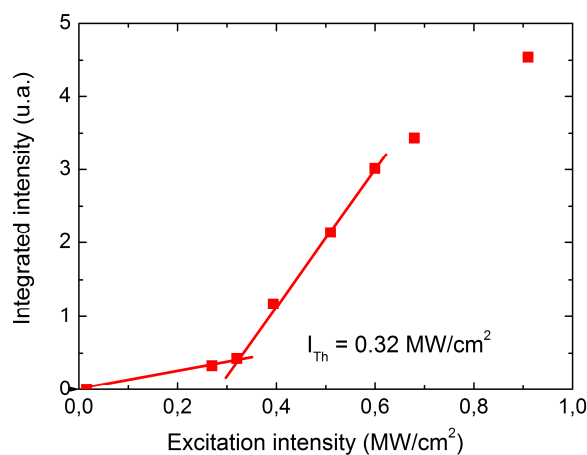


Figure 5.5 : Courbe montrant l'intensité intégrée de l'émission de surface en fonction de l'excitation.

Au-dessus de ce seuil, la dépendance a une pente forte et les pics voient leur largeur à mi-hauteur (FWHM) se rétrécir d'environ 22nm pour les émissions en-dessous du seuil à environ 5.5nm au-dessus du seuil. L'émission intégrée montre une dépendance en puissance $m = 2.5$. Une telle dépendance non-linéaire associée au rétrécissement du pic est une signature typique d'un début d'émission stimulée.

V - 2.2.2. Emission par la tranche de l'échantillon

Une tendance similaire a été trouvée pour l'émission par la tranche de la couche. La figure 5.6 présente les spectres des signaux ASE collectés à partir de l'une des facettes à différentes intensités de la pompe.

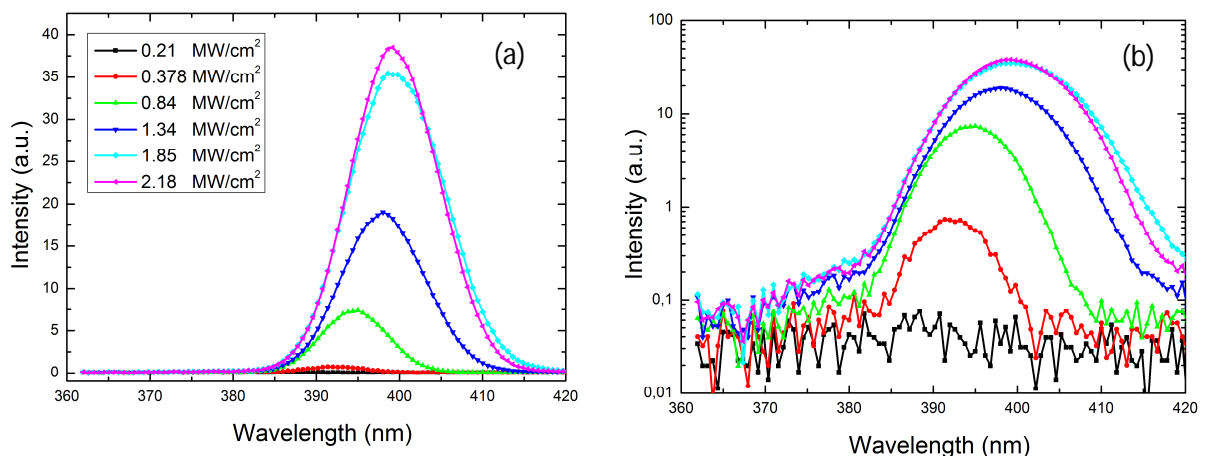


Figure 5.6 : Spectres d'émission par la tranche de l'échantillon : (a) échelle linéaire montrant l'accroissement du signal en fonction de la puissance ; (b) échelles logarithmique : mettant en évidence les modes guidés : l'émission excitonique (378nm) n'est pas guidé dans la couche mince de ZnO.

Pour une intensité de la pompe égale à 0.25MWcm^{-2} , l'émission de type P émerge à 391nm . Puis à une intensité supérieure au seuil laser ($I_{Th} = 0.5\text{MWcm}^{-2}$), l'émission stimulée de type N apparaît à 394nm . L'intensité du seuil laser augmente par rapport à la configuration en surface ($I_{Th} = 0.32\text{MW/cm}^2$) ce qui est un fait remarquable. Il est attribué à la différence entre la géométrie des domaines pompés [4][6]. Une telle modification de la géométrie modifie le facteur de confinement Γ , et par conséquent, l'intensité du seuil qui est proportionnelle à $\exp(1/\Gamma)$ [16].

Comme pour l'émission par la surface, un décalage vers le rouge a également été observé pour l'émission stimulée par la tranche.

La figure 5.7 représente la courbe montrant l'intensité intégrée de l'émission par la tranche en fonction de l'excitation. On y observe également le croisement des deux droites de dépendance qui donne $I_{Th} = 0.5 MW/cm^2$. L'émission stimulée a une dépendance en puissance $m = 2.26$. Le FWHM se rétrécit d'environ $18nm$ à $9nm$. La figure 5.8 est une photo du mode d'émission laser de l'échantillon. On distingue clairement une bande de forte luminance de couleur blanche. Ce milieu s'élargit aux deux extrémités de la zone ; on peut attribuer ce fait au guidage et à la réflexion sur les facettes de l'échantillon.

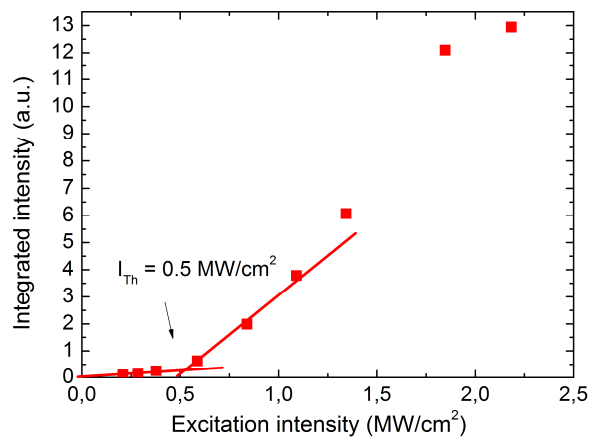


Figure 5.7 : Courbe montrant l'intensité intégrée de l'émission de la tranche en fonction de l'excitation.

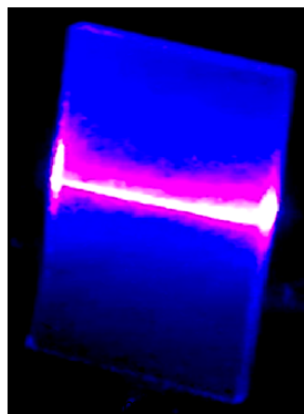


Figure 5.8 : Photo de l'échantillon CP13 en condition de mesure. La bande de super luminance représente les modes VSL.

V - 2.3. Mesure du gain optique

V - 2.3.1. Méthode VSL standard

Afin de mesurer le gain de l'échantillon, nous avons utilisé la méthode VSL. Comme nous l'avons expliqué au paragraphe 1.1, l'intensité $I_{ASE}(\lambda, L)$ de l'émission spontanée amplifiée (ASE) en $MW cm^{-2}$ est liée au gain $g(\lambda)$ par l'expression (5.1). Par conséquent, pour évaluer g , on varie L et l'on enregistre le $I_{ASE}(\lambda, L)$ correspondant. Pour se faire, l'excitation a été fixée à $1.68 MW cm^{-2}$, valeur inférieure à $2.18 MW cm^{-2}$ (pompe maximale utilisée) afin de maintenir constant le régime d'émission de la couche mince qui peut fluctuer avec l'instabilité de la pompe. L'échantillon est en régime d'émission spontanée amplifiée. Nous avons varié L entre $60 \mu m$ et $250 \mu m$ et enregistré les spectres de l'émission (fig. 5.9 a) pour 21 valeurs de L . Avec ces spectres, on déduit pour une longueur d'onde spécifique λ la courbe de $I_{ASE}(\lambda, L)$ en fonction de L et de laquelle on calcule le gain du matériau [7][17].

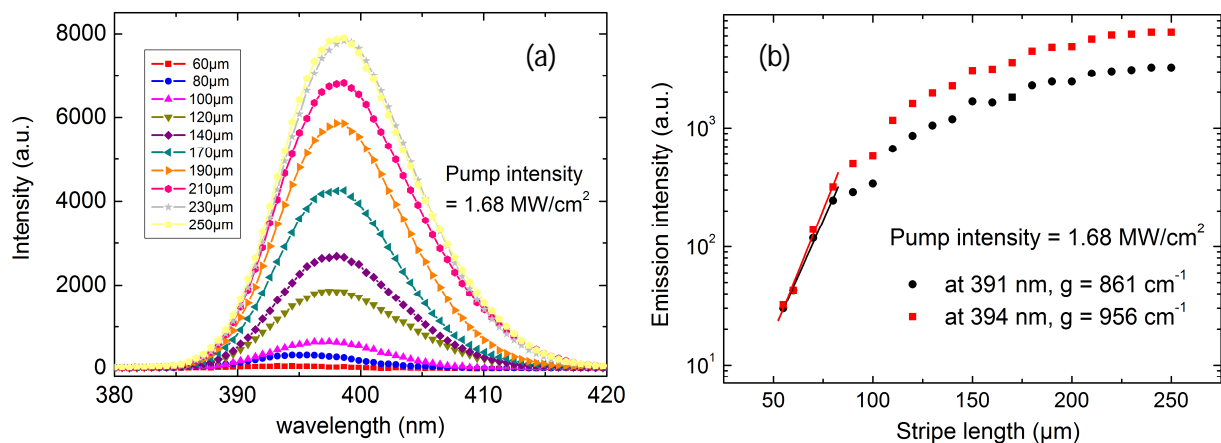


Figure 5.9 : Mesure de gains optiques : (a) Spectres de l'émission ASE de la tranche de l'échantillon à différentes longueurs de la strie excitatrice et à puissance constante ; (b) Intensité de l'émission ASE en fonction de la longueur de la strie.

La figure 5.9 (b) montre les courbes $I_{ASE}(\lambda, L)$ en fonction de L et correspondantes aux pics $391 nm$ et $394 nm$ soient respectivement la bande P et la bande N. Après ajustement avec l'expression de la méthode VSL standard, on trouve un gain de $861 cm^{-1}$ pour $391 nm$ et $956 cm^{-1}$ pour $394 nm$. Ces gains sont les plus élevés jamais reportés pour des couches minces de ZnO. Deux raisons possibles sont avancées pour expliquer la valeur élevée des gains. La première est une diminution probable de la densité de dislocations dans le matériau comparée à celle des couches

minces précédemment mesurées et d'épaisseur faible par rapport à la nôtre. En effet, la densité de dislocation diminue avec l'épaisseur de la couche durant la croissance car la couche s'appauvrit en oxygène [18]. Une basse densité des défauts réduit le quenching des excitons et par conséquent accroît le gain. Une étude par microscopie électronique en transmission (MET) permettra de vérifier cette hypothèse. La deuxième explication proposée est une conséquence de la longueur de diffusion des excitons. Elle est importante en raison de la taille relativement grande des grains cristallographiques de la couche mince à cause de la faiblesse du confinement des excitons par les joints de grain en densité relativement peu élevée. Ce phénomène est en compétition avec la force d'oscillateur et la densité des excitons n_{ex} dans les nanostructures même si à ce jour, la force d'oscillateur reportée dans les nanocristaux de ZnO est moins importante que dans les couches minces [19]. La figure 5.10 montre les images AFM prises en deux endroits de l'échantillon ; on y devine la taille élevée des grains cristallographiques comparée à l'épaisseur critique (environ 50 – 60nm) du film de ZnO qui affecte les propriétés de l'émission stimulée donnant lieu à un gain élevé [19] [20].

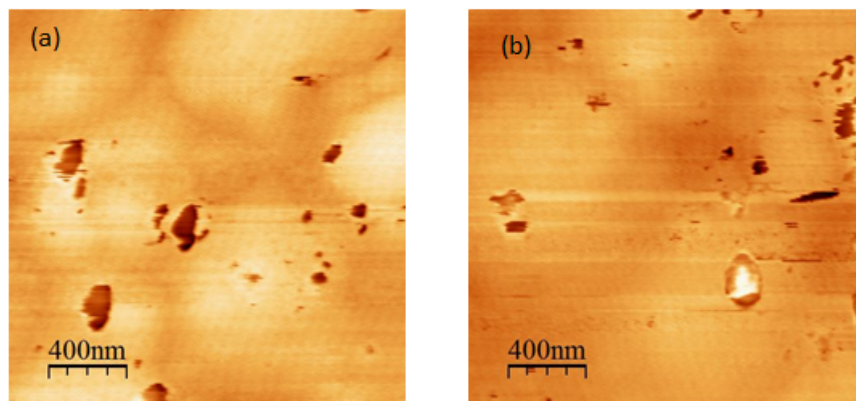


Figure 5.10 : Images AFM prises à deux différents endroits de l'échantillon. Les taches foncées sont des contaminations survenues plus tard en surface de l'échantillon.

V - 2.3.2. Méthode VSL modifiée

Utilisons maintenant la méthode VSL modifiée pour recalculer le gain. Selon cette méthode, le gain n'est pas seulement fonction de la longueur d'excitation L mais aussi de la longueur d'onde ; il est gouverné par l'expression (5.2) commentée au paragraphe 1.1.

La figure 5.11 montre les gains en fonction de L à $391nm$ (P-bande) et $394nm$ (N-bande) obtenus à l'aide de la méthode VSL modifiée.

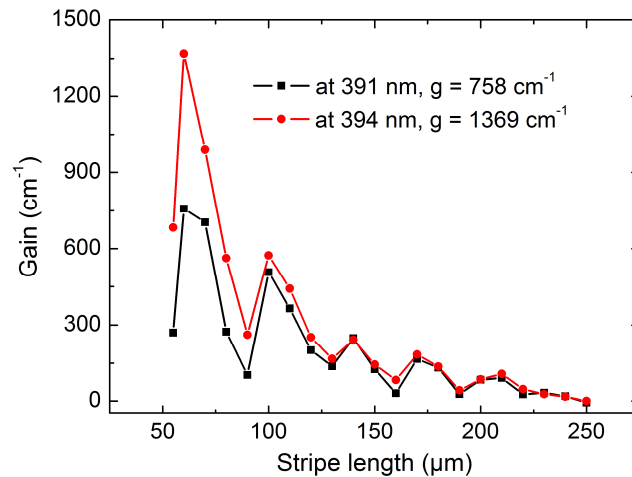


Figure 5.11 : Courbes de gain en fonction de la longueur de la strie.

Le gain est maximum pour une strie de longueur $L = 60\mu\text{m}$ pour les deux longueurs d'onde soient : 758cm^{-1} pour 391nm et 1369cm^{-1} pour 394nm . On constate que les gains mesurés oscillent. Ces oscillations sont dues aux fluctuations de la courbe de l'intensité $I_{ASE}(\lambda, L)$ (fig. 5.9 b). Les oscillations du gain avec la méthode VSL modifiée ont été déjà reportées ailleurs et selon Kim et al., elles pourraient être dues à l'interaction « photon/porteurs de charges » qui induit un mode de couplage le long de la strie [2]. Avec cette méthode, l'on constate que le gain maximal de la couche est bien plus élevé.

La conclusion commune aux modèles VSL standard et VSL modifié est que le gain pour la bande N est toujours supérieur à celui de la bande P.

V - 2.4. Mesure des pertes optiques

Afin de mesurer les pertes optiques nous avons utilisé la méthode SES. L'intensité de la pompe était maintenue fixe et égale à $1.3\text{MW}\text{cm}^{-2}$ pendant toute la mesure. Cette densité de la pompe est supérieure au seuil de l'émission laser. L'écart L entre le spot exciteur et le bord de l'échantillon est compris entre 2.6mm et 9mm . Les spectres des émissions ont été enregistrés pour 20 valeurs de L . La figure 5.12 (a) donne quelques spectres de cette mesure. Les courbes de l'intensité des émissions en fonction de la distance à partir du bord de l'échantillon pour les longueurs d'onde de 391nm et 394nm sont représentées sur la figure. 5.12 (b). L'ajustement de ces courbes, en utilisant la loi de Beer-Lambert (voir expression 5.3), donne des pertes de 6.3cm^{-1} pour 391nm et 6.2cm^{-1} pour 394nm .

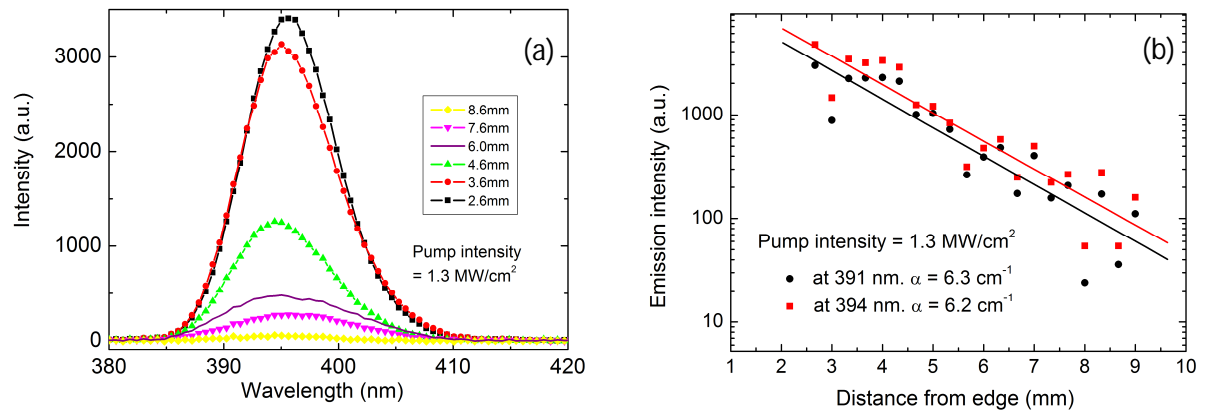


Figure 5.12 : Mesure des pertes optiques : (a) Spectres de l'émission ASE de la tranche de l'échantillon à différentes longueurs de la strie excitatrice et à puissance constante ; (b) Intensité de l'émission ASE en fonction de la longueur de la strie.

Nous supposons que les pertes ici sont essentiellement dues à la diffraction des photons excitateurs à l'interface de l'échantillon comme l'a confirmé les images AFM (fig. 5.10). Ces pertes sont les plus faibles mesurées jusqu'à présent sur les couches minces de ZnO. Zhang et al. ont déclaré auparavant une perte optique de 68cm^{-1} pour les films minces de ZnO [6]. Cependant, les valeurs obtenues sont encore élevées par rapport à celles des films de GaN obtenus par croissance MBE et qui peuvent être aussi basses que 1.23cm^{-1} [21].

V - 3. Amélioration de l'extraction de la lumière laser dans le ZnO

Nous avons montré par la mesure des gains et des pertes optiques de l'échantillon CP13 que les couches minces de ZnO développées dans le cadre du projet MATISSE ont une grande efficacité optique. A notre connaissance, le gain optique 1369cm^{-1} et la perte optique 6.2cm^{-1} mesurés et publiés [22], sont des records et font de nos échantillons des couches minces de ZnO les plus à même de produire de la lumière laser UV avec un rendement quantique élevé. Pour autant, une partie considérable du laser produit reste confinée dans la couche mince de ZnO à cause de la réflexion totale interne aux interfaces de l'échantillon comme c'est le cas pour les excitons libres (voir chapitre IV). Il a été décidé d'améliorer l'extraction de l'émission stimulée des matériaux.

Pour y parvenir, nous avons opté pour l'usage des microdisques sur couche mince résiduelle de ZnO. En effet, il y a de plus en plus d'intérêts accordés à la génération d'émission laser UV en utilisant des micro et nano-cavités de ZnO [23-28]. Tous ces travaux avaient pour objectifs l'émission laser et/ou l'étude des modes de galerie. La raison est que les structures de ZnO utilisées dans ces études sont obtenues par des techniques bottom-up qui, généralement, ne privilégient pas les couches minces pour des raisons d'efficacité. Il n'existe donc pas dans la littérature, à notre connaissance, aucune étude d'optimisation ou d'amélioration de l'extraction laser dans le ZnO à partir de couches minces efficaces. C'est l'objectif que nous nous sommes assignés vu les atouts considérables que nous disposons du point de vue matériel et technique. Nous verrons dans ce chapitre que le choix technique microdisques/couche de ZnO non seulement améliore l'extraction de l'émission stimulée, mais il réduit en plus le seuil de l'émission laser. En attendant des études plus précises et complètes, les résultats obtenus durant cette thèse ont été interprétés en termes de guidage et de réflexion d'ondes afin d'expliquer l'augmentation de l'extraction de l'émission, la réduction du seuil laser, le rétrécissement des raies ainsi que le décalage de l'émission vers le bleu sur les structures réalisées comparées à la couche mince de référence.

V - 3.1. Echantillon et extraction de la lumière laser

V - 3.1.1. Structures et conditions expérimentales

L'échantillon utilisé pour extraire efficacement l'émission stimulée est fait d'une texturation du ZnO en surface à partir de microdisques ; nous avons au total 25 patterns de taille $200 \times 200 \mu\text{m}$. Chaque pattern contient 400 microdisques de taille identique organisés en réseau carré de période $10 \mu\text{m}$. D'un pattern à l'autre, le diamètre des disques varie de $0.5 \mu\text{m}$ à $6.5 \mu\text{m}$ avec un pas de

250nm. La figure 5.13 illustre trois images MEB d'un pattern et les microdisques de 6.5 μ m (a) et 3.5 μ m (b) de diamètre. L'on pourra revoir le chapitre III pour plus de détails sur les structures et leurs conditions de fabrication. Notons que la couche mince (CP13) n'a pas été gravée jusqu'au substrat. Les mesures des dimensions de l'échantillon ont été réalisées en combinant l'imagerie MEB à haute résolution (Raith e-line) et l'ellipsométrie (système Horiba UVISEL). Comme indiqué plus haut, nous reportons dans cette étude, les résultats obtenus sur l'échantillon Nanov09 fabriqué en utilisant le substrat CP13 ; après une série de tests, il a été jugé le plus intéressant d'une série de six échantillons.

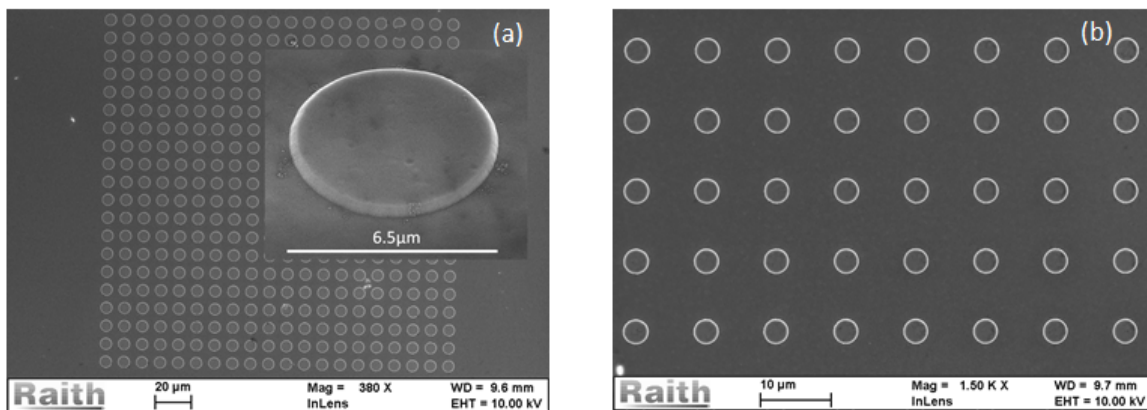


Figure 5.13 : Images MEB des microdisques : (a) pattern de 200 μ mX200 μ m fait de microdisques de 6.5 μ m de diamètre ; (b) microdisques de 3.5 μ m de diamètre.

A l'ellipsomètre, son épaisseur est d'environ 564nm. L'épaisseur attaquée c'est-à-dire la hauteur des microdisques est d'environ 475nm. On en déduit une épaisseur non gravée de 91nm constituant la couche ZnO résiduelle et confirmée par ellipsométrie. L'intérêt de la couche résiduelle est de réduire les pertes de photons provenant de la pompe optique et qui au cas échéant n'interagiraient pas avec le ZnO ; notons que la longueur de pénétration de l'onde excitatrice est de l'ordre de 70nm. La couche résiduelle peut également servir de couche conductrice pour pomper électriquement l'échantillon (voir chapitre 6).

Les émissions stimulées de surface comme de la tranche ont été obtenues en pompant l'échantillon avec la troisième harmonique de la source laser Q-switched Nd: YAG émettant à 355 nm. La taille du faisceau laser focalisé de la pompe était d'environ 200 μ m de diamètre pour l'émission de surface, et de 200 μ m x 5mm pour l'émission par la tranche. L'émission a été recueillie par la surface et une des facettes de l'échantillon en utilisant le même banc de mesure que pour la mesure du gain et des pertes optiques. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante (revoir le paragraphe 2.1.2).

V - 3.1.2. Phénoménologie d'extraction de la lumière laser dans le ZnO

Les travaux réalisés sur l'extraction de la lumière dans le ZnO permettent d'affirmer que nous extrayons plus efficacement l'émission stimulée dans la couche microstructurée contrairement à la couche mince de référence. Ce qui n'est pas le cas de l'émission spontanée dont les valeurs sont presque identiques sur les deux couches. A priori, l'importante amplification de l'émission stimulée est due aux effets non linéaires et non à l'amélioration de l'EQE. Nous avons voulu confirmer cette assertion en procédant par élimination des effets linéaires car les systèmes étudiés sont très complexes à analyser du point de vue de la physique non linéaire. Nous nous baserons à cet effet sur les notions de cône d'émission, de la longueur de diffusion et de la transmission des photons.

On sait que la raison principale du confinement de la lumière dans les couches minces est la réflexion totale interne des ondes émises aux interfaces du matériau. La conséquence est l'apparition du cône d'émission caractérisé par l'angle critique θ_c (fig. 5.14 a). Or pour le ZnO, il y a environ 2° d'écart entre l'angle critique de l'émission excitonique et celui de l'émission laser. Cet écart ne peut à lui seul expliquer conséquemment l'efficacité de l'extraction du laser par rapport à l'émission excitonique. En effet, en utilisant les données du matériau CP13, nous avons une émission spontanée centrée autour de $378nm$ donnant un $\theta_c^{sp} = 24^\circ$; cet angle passe à environ $\theta_c^{st} = 26^\circ$ pour l'émission stimulée (autours de $394nm$). Une autre explication est la diffusion que nous approximons au parcours l_x d'un photon après une atténuation de $1/e$. Cette diffusion est $l_{sp} = 358nm$ pour l'émission spontanée et $l_{st} = 1306nm$ pour l'émission stimulée. Il est donc évident que le signal stimulé est moins atténué que le signal spontané. Nous estimons à $70nm$ la couche active du ZnO pompée par la source Nd :YAG $355nm$. Ceci conduit à une transmission fonction de la position du centre émetteur dans la couche mince. En incidence normale, la limite inférieure T_l^x est : $T_l^{sp} = 82\%$ pour l'émission spontanée et $T_l^{st} = 94\%$ pour l'émission stimulée. La grande longueur de diffusion de l'émission plasma améliore son extraction mais n'explique pas non plus les résultats obtenus car, l'extraction du signal stimulé est améliorée d'environ 12% par rapport à celle de l'émission excitonique en considérant la diffusion des photons dans la couche.

Nous avons alors postulé que l'épaisseur texturée de l'échantillon se comporte comme une couche d'indice optique effectif de valeur n_{eff} telle que $n_{air} < n_{eff} < n_{ZnO}$. Ce qui accroît l'angle critique θ_c à $\theta_c + \Delta\theta$ et réduit le guidage de l'onde dans la couche. Nous suggérons également que cette couche est le siège de réflexions multiples (sur et dans les microdisques) faisant de la couche un milieu à gain « en cavité » (fig. 5.14 b). Cette considération prend en compte le fait que les microdisques pris individuellement sont aussi des cavités mais peu efficaces à cause de la couche résiduelle de ZnO qui accroît les modes à fuite.

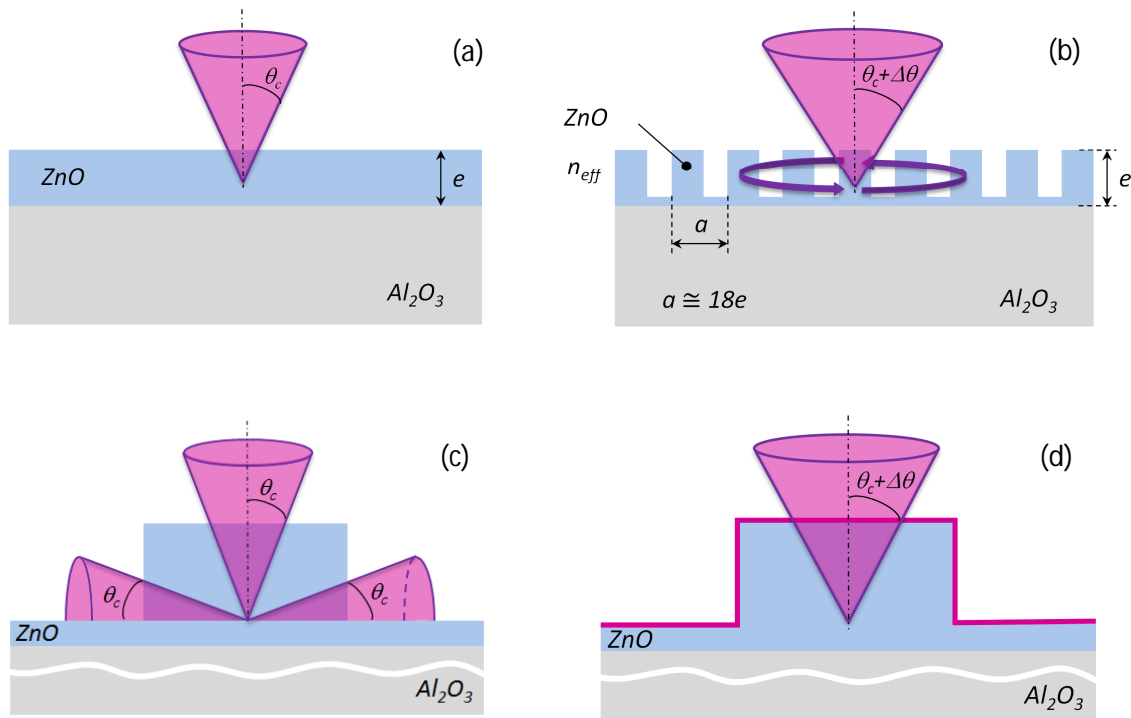


Figure 5.14 : Schémas illustrant les différentes voies d'extraction de l'émission stimulée dans les structures photoniques : (a) couche mince de référence ; (b) accentuation de l'effet stimulé ; (c) extraction par la tranche d'une microstructure ; (d) augmentation de la surface d'émission.

L'accroissement $\Delta\theta$ de l'angle critique vient de l'extraction de la lumière à travers les parois des microdisques (fig. 5.14 c). On peut estimer son influence sur l'extraction en termes de surfaces développées (fig. 5.14 d). Les calculs effectués donnent un accroissement de surface inférieur à 10%. Ce résultat est confirmé par l'extraction de l'émission excitonique par les microdisques. Tout ceci nous a conduit à affirmer que l'efficacité de l'extraction de l'émission stimulée est bien sûr due à plusieurs causes mais la contribution des effets non linéaires amplifiée par les réflexions multiples est la cause dominante : une amplification de l'émission stimulée connue sous le nom d'émission laser.

V - 3.2. Microdisques et extraction de l'émission laser

V - 3.2.1. Analyse des résultats et facteur d'extraction

La figure 5.15 montre les spectres d'émission de la couche mince de référence (S1), et celle des microdisques (S2) en échelles linéaire (haut) et logarithmique (bas). Le diamètre des microdisques correspondant à ces spectres est de $3.5\mu\text{m}$.

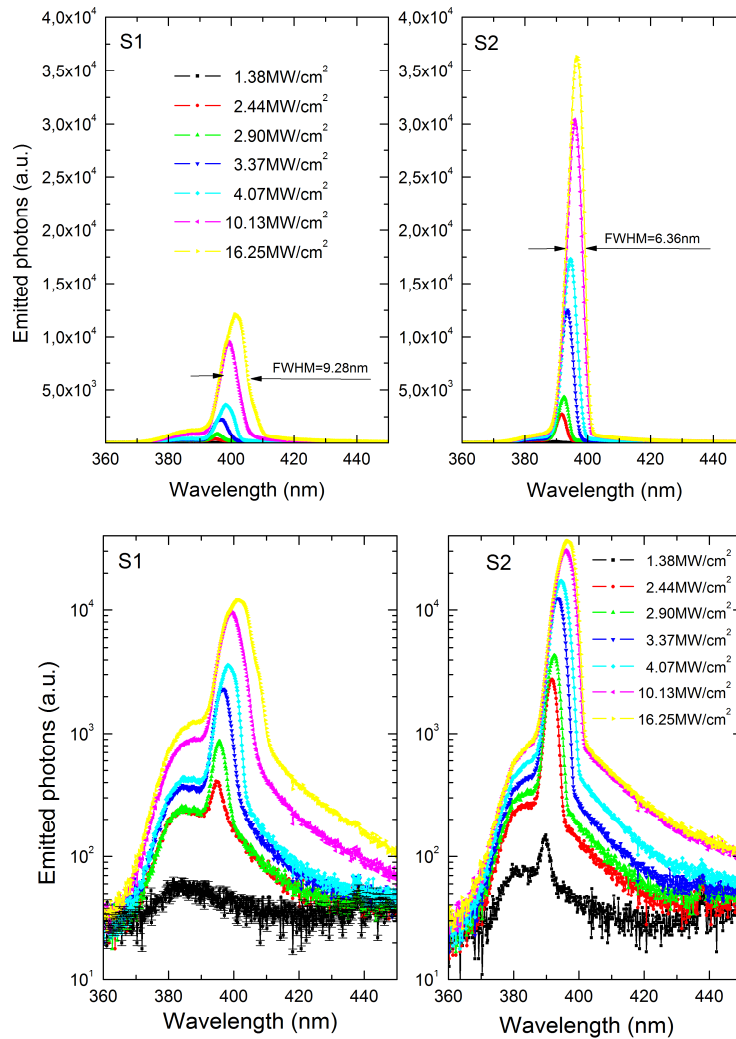


Figure 5.15 : Spectres d'émission en coordonnées linéaires (haut) et logarithmiques (bas) : (S1) sur couche mince de ZnO, couche de référence ; (S2) sur les microdisques de $3.5\mu\text{m}$ de diamètre avec une couche résiduelle de 91nm d'épaisseur.

Concernant S1, en dessous de la puissance excitatrice de l'ordre de 2.90MW cm^{-2} , le spectre présente une faible largeur de bande centrée autour de 383nm . Cette bande est attribuée à la recombinaison radiative des excitons libres (bande P2) [10].

Au-dessus du seuil d'émission stimulée, un autre pic intense émerge à environ 395nm . Il est attribué à l'émission plasma (bande N) [29]. Avec l'augmentation de l'intensité incidente, la position du pic se décale vers le rouge. Ce décalage est la conséquence de la renormalisation de la bande interdite [16]. L'évolution des émissions spontanées et stimulées de S1 et S2 sont similaires, mais le seuil de l'émission stimulée de S2 se produit à une valeur plus basse comparée à celle de S1 soit $1,38\text{MW cm}^{-2}$. De plus, l'intensité de l'émission de S2 est supérieure à celle de S1. Une telle diminution du seuil est attribuée au guidage de l'onde émise dans la structure microdisques S2 et par

réflexion totale dans la couche. En outre, l'émission stimulée de la couche mince de référence S1 est plus large que celle de S2 et le pic d'émission est plus décalé vers le rouge par rapport à celui de S2.

Contrairement à l'augmentation continue de l'émission plasma de S2 comparée à celle de S1, on constate deux tendances d'évolution de l'émission de la bande P2 : une augmentation en-dessous de $5MW\text{ cm}^{-2}$ et une diminution pour les excitations supérieures. L'usage des microstructures dans des conditions spécifiques d'excitation, réduit le taux d'émission spontanées « amplifiées » (ASE) et celle de l'émission de la bande P2. Ce phénomène est attribué à la redistribution de modes photoniques [30] et aussi au contrôle de l'émission spontanée par l'usage des microcavités [31]. C'est la raison pour laquelle nous limitons nos études à celles de l'émission plasma.

La figure 5.16 (a) illustre la dépendance des émissions plasma par rapport à l'excitation. L'intensité émise, dans le cas des microdisques (S2), est plus élevée que celle de la couche de référence (S1). Que ce soit sur S1 ou S2, on observe deux évolutions de l'émission plasma. Une zone linéaire de dépendance $n=5$ confirmant l'émission de type plasma et une zone de saturation ($n=0.6$). Le point « ASE » qui n'ajuste pas la droite rouge en trait continu correspondant à l'émission de S1 à la puissance $1.38MW\text{ cm}^{-2}$. A cette excitation, S2 est en régime stimulé alors que S1 est en régime ASE. L'évolution de l'émission plasma met en évidence la réduction du seuil laser qui explique partiellement l'amplification de l'émission. En effet, la translation horizontale de la courbe de dépendance de S1 (trait discontinu rouge) suivant le vecteur \mathbf{a}_1 (vecteur différence de seuil) superpose les zones de dépendance $n=5$. L'amplification dans cette zone est le fruit d'une émission stimulée précoce à cause de la réduction des pertes optiques dans le matériau grâce à l'usage des microstructures. La composée de deux translations, l'une horizontale (\mathbf{a}_2) et l'autre verticale (\mathbf{b}_2) superpose les deux droites respectives de dépendance. La translation verticale est attribuée à l'amplification de l'émission stimulée suite aux réflexions multiples de la lumière dans les microdisques et sur les parois des microdisques adjacents (fig. 5.14 b).

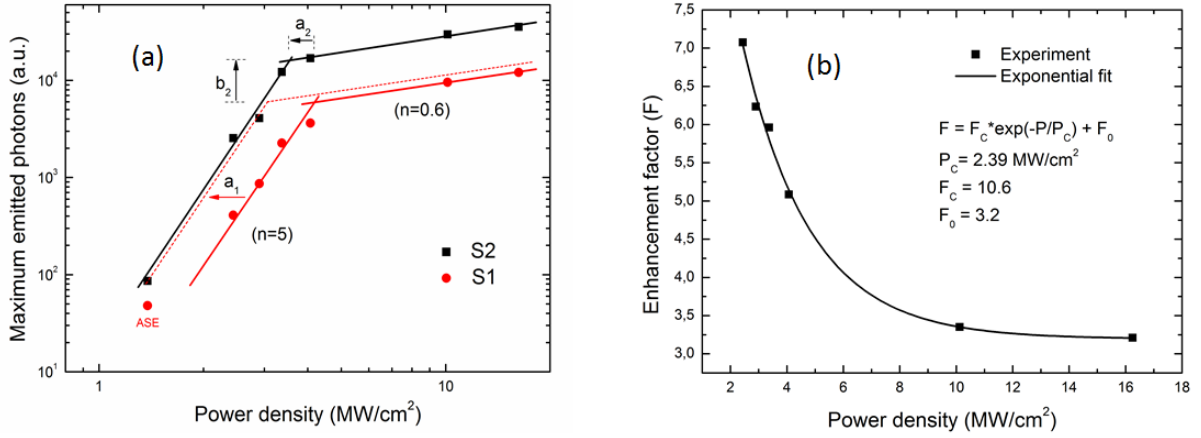


Figure 5.16 : (a) Dépendance des émissions plasmas de S1 et S2 en fonction de l'excitation. Les deux courbes se superposent par translation indiquant les mêmes régimes d'émission et la réduction du seuil laser. (b) Facteur d'amplification F en fonction de l'excitation.

La couche mince structurée en émission stimulée voit son seuil affecté avec une modification de l'efficacité quantique interne (IQE). En considérant N_{em} le nombre de photons émis et N_{abs} le nombre de photons absorbé, puis en posant N_{abs} la somme du nombre des photons perdus (N_{los}) et le nombre effectif de photons excitateurs (N_{exc}) on établit la relation de l' IQE :

$$IQE = \frac{N_{em}}{N_{abs}} = \frac{N_{em}}{N_{los} + N_{exc}} \quad (5.6)$$

La réduction du seuil implique l'augmentation de l' IQE de la couche structurée car on réduit N_{abs} en réduisant N_{los} . On accroît de fait le facteur F d'amplification du signal définit comme suit :

$$F = \frac{I_{EM}}{I_{ER}} \quad (5.7)$$

où I_{EM} et I_{ER} sont respectivement les intensités émises des microdisques et de la couche de référence au-dessus des seuils laser. La figure 5.16 (b) illustre le facteur d'amplification F en fonction de l'intensité incidente. F suit une loi de décroissance exponentielle comme l'indique la courbe d'ajustement. Dans notre cas, elle varie d'environ 7 à 3.2 lorsque l'on accroît l'excitation. Les facteurs les plus élevés sont obtenus hors saturation de l'émission et ils décroissent rapidement pour se maintenir à 3.2 quand l'émission plasma se sature davantage.

Le facteur d'amplification F diminue avec l'augmentation de l'intensité incidente jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur d'environ 3. La saturation de F provient de la saturation de l'émission des microdisques. La forme du masque Ni et la gravure RIE/ICP (revoir le chapitre III pour plus de

précisions) produisent un gradient d'indice de réfraction transversal dans la structure. L'indice de réfraction dans les microdisques de ZnO est supérieur à celui de la région attaquée entre les microdisques. Ce gradient d'indice de réfraction transversal produit le guidage de l'onde optique. Ainsi, l'émission se voit amplifiée grâce à l'augmentation du taux d'émission stimulée provoquée par la boucle de rétroaction à multiples réflexions. On observe également le rétrécissement des pics en raison de la rétroaction induite par le guidage de l'onde. La largeur à mi-hauteur (FWHM) de S1 est d'environ 9nm et celle de S2 est d'environ 6nm . Pour les microdisques de $5.5\mu\text{m}$ de diamètre, le FWHM a davantage diminué pour atteindre 3nm ; les FWHM mesurées montrent donc une dépendance à l'égard du diamètre des microdisques. Ces résultats signifient que le facteur de qualité Q de l'émission stimulée des microdisques est plus élevé que celui de la couche de référence. Il est typiquement de 126 pour les MDs de $5.5\mu\text{m}$ de diamètre, de 63 pour les MDs de $3,5\mu\text{m}$ et de 46 pour la couche de référence S1 (couche mince de ZnO).

$$Q = \frac{E}{\Delta E} = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad (5.8)$$

où E est l'énergie centrale du pic et ΔE la largeur du pic en énergie.

V - 3.2.2. Décalage vers le bleu des raies lasers

Le décalage vers le bleu de l'émission dans le cas des MDs (S2) par rapport à la couche de référence (S1) implique qu'il y a eu une diminution de l'indice de réfraction effectif de S2 comparé à S1. Un tel changement Δn de l'indice de réfraction peut être estimé en utilisant le décalage $\Delta\lambda$ de la longueur d'onde du pic :

$$\Delta n = \frac{n}{\lambda} \Delta\lambda \quad (5.9)$$

où n est l'indice de réfraction du ZnO à la longueur d'onde λ .

L'axe de droite de la figure 5.17 montre Δn et celui de gauche $\Delta\lambda$ en fonction de l'intensité lumineuse incidente. La valeur négative de $\Delta\lambda$ signifie le décalage vers le bleu tandis que celle de Δn signifie la diminution de l'indice de réfraction due à la formation des MDs. La diminution de l'indice de réfraction après gravure RIE/ICP pour former les MDs implique également qu'il existe une

diminution de la réflectivité R à l'interface air-ZnO après la gravure. L'intensité de la pompe I_p est reliée à l'intensité incidente I_i et R par :

$$I_p = (1 - R)I_i \quad (5.10)$$

Ainsi, l'intensité de la pompe pour les MDs est plus élevée que celle de la couche de référence pour la même intensité incidente. Le nombre n_{ex} des excitons générés par centimètre cube est proportionnel à I_p (voir expression 5.5). Ainsi, le n_{ex} généré par S2 est supérieur à celui généré par S1.

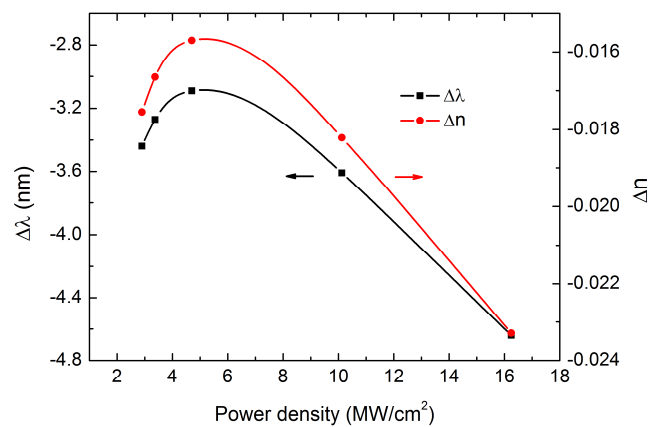


Figure 5.17 : Diminution de l'indice de réfraction et décalage vers le bleu des raies d'émission (S2).

V - 3.3. Extraction de l'émission laser par la tranche

La figure 5.18 montre les spectres d'émission des tranches de deux échantillons en échelle linéaire (haut) et logarithmique (bas). Les échantillons sont pompés transversalement à l'aide d'une lentille cylindrique. Il s'agit de la couche de référence S1 et de la couche S3 d'épaisseur 91nm provenant du même matériau CP13 mais gravé avec le même procédé que S2. Une tendance similaire d'exaltation de l'extraction a été observée comme c'est le cas sur les courbes d'émission par la surface (fig. 5.15). Toutefois, l'accroissement est moins important. En effet, l'écart en intensité entre S1 et S3 est moins important et sa valeur maximale est obtenue aux puissances moins importantes (fig. 5.19 a) comparées à celles de l'émission par la surface. Le facteur d'amplification F varie entre 1.1 et 1.88 pour les excitations supérieures à $1MW\text{cm}^{-2}$. Ce qui est nettement inférieur à celui de l'émission par la surface. 1.1 est la valeur de saturation obtenue pour les fortes excitations comme c'est le cas de la densité d'excitation $1.6MW/cm^2$. Remarquons que cette densité

d'excitation demeure une valeur faible pour l'émission par la surface. En plus, on constate que les courbes de dépendance de S1 et S3 ne suivent pas le même régime de variation (fig. 19.b).

Le seuil d'émission stimulée pour la bande P de S3 est d'environ 0.25 mW cm^{-2} et est inférieur à celui de la référence S1 soit $0,5 \text{ mW cm}^{-2}$. Ceci peut être dû à une diminution de la réflectivité de l'interface air-ZnO puisque S3 est gravé comme S2. De même, comme l'implique le décalage spectral, cela conduit à une augmentation de l'intensité de la pompe dans le cas de la couche mince S3 par rapport à la couche de référence S1 en accord avec les expressions de la concentration des exciton (5.5) et celle de la pompe liée à la réflectivité (5.10).

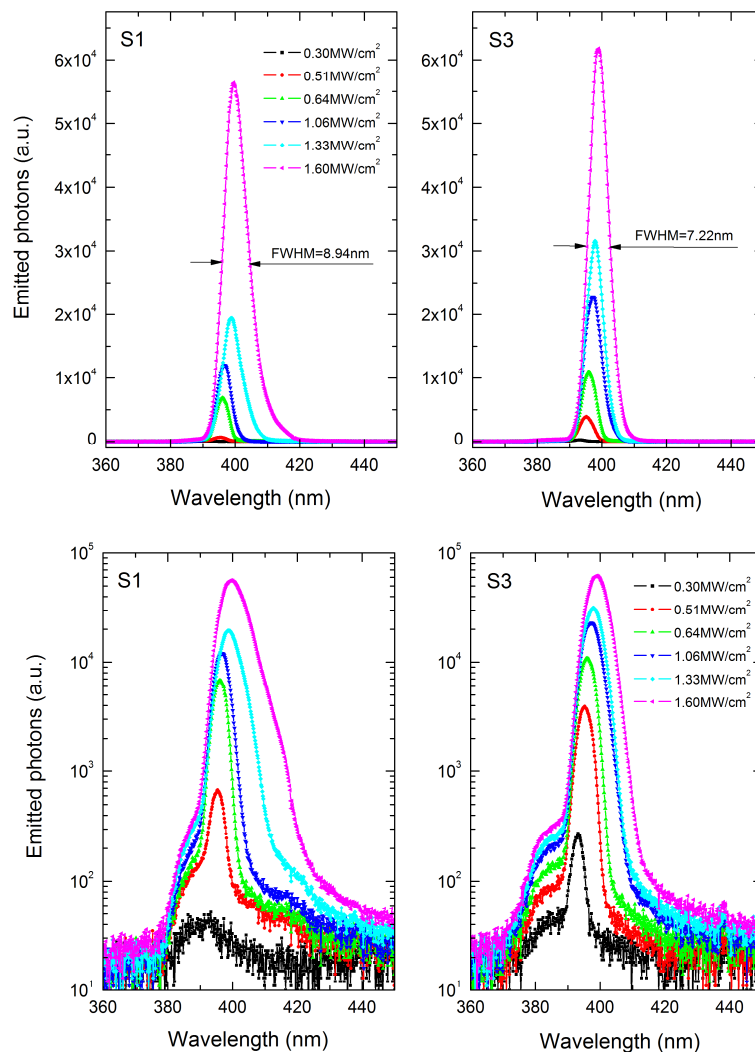


Figure 5.18 : Spectres d'émission du ZnO par la tranche en coordonnées linéaires (haut) et logarithmiques (bas) : (S1) sur couche mince de ZnO de 560nm d'épaisseur, couche de référence ; (S3) sur couche mince de ZnO de 91nm d'épaisseur obtenue par gravure RIE-ICP.

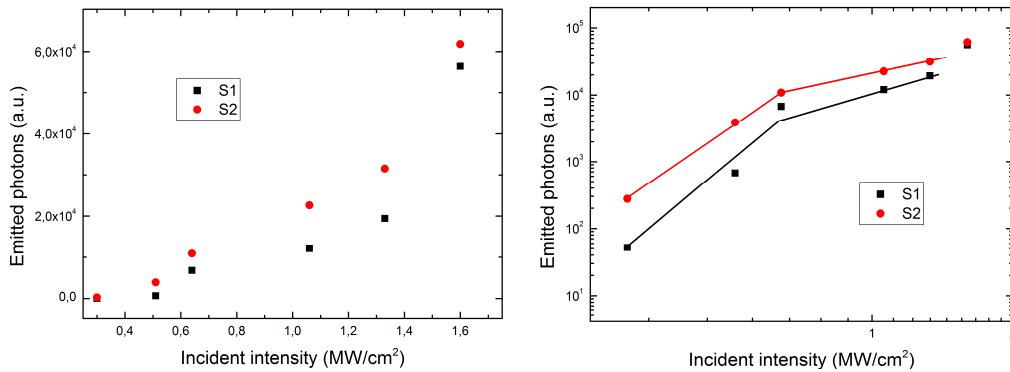


Figure 5.19 : Evolution des émissions plasmas de S1 et S3 en fonction de l'excitation : (a) en échelle linéaire ; (b) en échelle logarithmique.

On notera également que le seuil d'émission stimulée de la surface de valeur 2.9 MW cm^{-2} est supérieur à celui de l'émission stimulée de la tranche de valeur 0.5 MW cm^{-2} pour la couche de référence S1. Cela pourrait être dû à la différence morphologique entre les deux milieux actifs [4] [22]. En outre, que ce soit l'émission par la surface ou l'émission par la tranche l'émission stimulée se produit préférentiellement par la recombinaison électron-trou du plasma et l'émission est d'avantage amplifiée soit par le gain à travers la région à population inversée (émission stimulée par la tranche [32]) ou par diffusion due à l'ondulation de la surface (émission stimulée par la surface [10]) ou encore par guidage assistée par diffusion due à l'ondulation de la surface de l'échantillon (émission stimulée de surface provenant des microdisques comme étudiée ici).

V - 4. Conclusions

Nous avons dans ce chapitre présenté les résultats des travaux effectués sur le ZnO en régime stimulé. Les mesures de gains et de pertes optiques ont montré que les échantillons ZnO obtenus par croissance PLD dans le cadre du projet MATISSE sont de grande efficacité et détiennent à ce jour le record de gain et des pertes optiques.

Nous avons également montré par ce travail qu'une meilleure extraction de l'émission stimulée est possible en utilisant des microdisques et une couche résiduelle de ZnO. Les résultats obtenus nous laissent croire que l'usage de la texturation de surface avec des microdisques est une solution performante pour l'extraction de l'émission laser dans les milieux à gain.

Bibliographie

- [1] K. L. Shaklee, R. E. Nahory, and R. F. Leheny, *J. Lumin.* 7, 284 (1973).
- [2] B. Kim and K. Kyhm, *J. Korean Phys. Soc.* 51, 1726 (2007).
- [3] J. Valenta, I. Pelant, J. Linnros; *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, NUMBER 8 (2002)
- [4] P.-H. Dupont, C. Couteau, D. J. Rogers, F. Hosseini-Teh_erani, and G. L_erondel, *Appl. Phys. Lett.* 97, 261109 (2010).
- [5] H.-C. Chen, M.-J. Chen, M. K. Wu, Y.-C. Cheng, and F.-Y. Tsai, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 14, 1053 (2008).
- [6] X. Q. Zhang, Z. K. Tang, M. Kawasaki, A. Ohtomo, and H. Koinuma, *J. Cryst. Growth* 259, 286 (2003).
- [7] Z. K. Tang, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, *J. Cryst. Growth* 287, 169 (2006).
- [8] L. Miao, S. Tanemura, H. Y. Yang, and K. Yoshida, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11, 9326 (2011).
- [9] S. F. Yu, C. Yuen, S. P. Lau, W. I. Park, and G.-C. Yi, *Appl. Phys. Lett.* 84, 3241 (2004).
- [10] X. Q. Zhang, I. Suemune, H. Kumano, J. Wang, and S. H. Huang, *J. Appl. Phys.* 96, 3733 (2004).
- [11] C. Klingshirn, *Phys. Stat. Sol. B* 71, 547 (1975).
- [12] P. Yu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, *Solid State Commun.* 103, 459 (1997).
- [13] L. Divay, D. J. Rogers, A. Lusson, S. Kostcheev, S. Mc Murtry, G. L_erondel, and F. Hosseini-Teh_erani, *Phys. Status Solidi C* 5, 3095 (2008).
- [14] C. Klingshirn, R. Hauschild, J. Fallert, and H. Kalt, *Phys. Rev. B* 75, 115203 (2007).
- [15] M. H. Haung, S. Mao, H. Feik, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang, *Science* 292, 1897 (2001).
- [16] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, M. Y. Shen, and T. Goto, *Appl. Phys. Lett.* 73, 1038 (1998).
- [17] L. A. Coldren and S. W. Corzine, *Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits* (Wiley, New York, 1995).
- [18] J. H. Park and A. J. Steckl, *Appl. Phys. Lett.* 85, 4588 (2004).
- [19] A. Setiawan, Z. Vashaei, M. W. Cho, T. Yao, H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto, I. Yonenaga, and H. J. Ko, *J. Appl. Phys.* 96, 3763 (2004).
- [20] P. Yu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, *J. Cryst. Growth* 184, 601 (1998)
- [21] J. Heikenfeld, M. Garter, D. S. Lee, R. Birkhahn, and A. J. Steckl, *Appl. Phys. Lett.* 75, 1189 (1999).
- [22] A.-S. Gadallah, K. Nomenyo, C. Couteau, D. J. Rogers and G. Lerondel ; *Appl. Phys. Lett.* 102, 171105 (2013)
- [23] T. Nobis, E. M. Kaidashev, A. Rahm, M. Lorenz, and M. Grundmann *Phys. Rev. Lett.* 93 103903 (2004).
- [24] C. Czekalla, C. Sturm, R. Schmidt-Grund, B. Cao, M. Lorenz, and M. Grundmann, *Appl. Phys. Lett.* 92, 241102 (2008).
- [25] T. Nobis and M. Grundmann, *Phys. Rev. A*, 72, 063806 (2005).
- [26] J. Wiersig, *Phys. Rev. A*, 67, 023207, (2003).
- [27] M. Willander , M. Q. Israr, J. R. Sadaf and O. Nur, *Nanophotonics*, 1, 99 (2012).

- [28] S.M. Spillane, T. J. Kippenberg, and K. J. Vahala, *Nature (London)* 415, 621 (2002).
- [29] P. Zu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma and Y. Segawa, *Solid State Commun.* 103, 459 (1997).
- [30] M. Fujita, S. Takahashi, Y. Tanaka, T. Asano, S. Noda; *Science*, Vol. 308 no. 5726 pp. 1296-1298, 1110417 (2005)
- [31] T. Baba and D. Sano; *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, vol. 9, no. 5, (2003)
- [32] C. Czekalla, J. Lenzner, A. Rahm, T. Nobis, M. Grundman, *Superlattices and Microstructures* 41, 347 (2007)

Chapitre VI

Vers les dispositifs optoélectroniques à base du ZnO

La réalisation des dispositifs à base de ZnO pompés électriquement demeure un challenge tant scientifiquement que technologiquement. Les problématiques du dopage p du matériau essentiellement liées à l'asymétrie du dopage, sont les causes essentielles ; l'on peut revoir pour plus d'informations, le paragraphe II du chapitre I. La conséquence directe de l'indisponibilité de la jonction p est la difficulté à obtenir des LEDs et des lasers homojonctions efficaces et stables dans le temps. Le développement des composants optoélectroniques à base de ZnO demeure de ce fait une problématique de laboratoire avec un effort de recherche considérable. On rencontre dans la littérature, très peu de travaux sur les dispositifs homojonctions pn. L'équipe du Pr. Liu du Quantum Structures Laboratory de l'université de Californie, après avoir obtenue le p-ZnO en dopant le ZnO avec de l'Antimoine (Sb) [1][2], a développé différentes composants UV optoélectroniques tels que : les photodétecteurs [3], des LEDs [4][5], puis des diodes lasers [6] sur couches minces de ZnO. Elle a en collaboration avec d'autres équipes, obtenue du laser à base des nanofils de ZnO [7]. Toutefois, la preuve de la stabilité des dispositifs n'a pas pu être apportée. Une solution alternative afin d'accroître la stabilité des composants est le recourt aux dispositifs à hétérojonctions comme le n-ZnO/p-GaN [8] ; mais l'on perd tout l'intérêt optique des couches minces à cause de l'utilisation du GaN dont la qualité requière une épaisseur conséquente. Les structures métal-isolant-semiconducteur (MIS) se révèlent être les dispositifs qui permettent de bénéficier des avantages des couches minces de ZnO à défaut des dispositifs pn homojonctions stables. Des sources lasers

comportant dans leur structure des isolants en oxydes comme le SiO_x [9] [10] ou MgO [11] ont été obtenues.

De par leur simplicité de fabrication, les dispositifs MIS ont été retenus dans cette thèse afin de pomper électriquement les couches minces de ZnO. Nous présenterons dans ce chapitre les premiers résultats obtenus sur les dispositifs MIS ainsi que sur les photodétecteurs métal-semiconducteur-métal (MSM).

VI - 1. Principe de fonctionnement des composants

Nous présenterons dans cette session la structure et le principe de fonctionnement du laser MIS (LMIS) ainsi que du photodétecteur MSM (PDMSM).

VI - 1.1. Laser MIS : structure et fonctionnement

La plupart des dispositifs lasers MIS reportés dans la littérature sont des sources lasers aléatoires (RL : random lasing). Ce qui fait des structures MIS des dispositifs optoélectroniques bien indiqués pour la réalisation des sources RL à base de ZnO car, les couches minces de ZnO sont des milieux polycristallins à gain optique. Cet aspect cristallographique du matériau est paradoxalement l'une des raisons qui rendent difficile le dopage intentionnel de celui-ci. Si les structures optoélectroniques MIS du ZnO sont favorisées grâce à sa polycristallinité, elle entrave considérablement son utilisation dans la fabrication et la réalisation des sources RL pompées électriquement grâce aux dispositifs à homojonctions [11].

La structure LMIS (fig. 6.1) est faite d'une couche isolante (SiO_2 dans notre cas) prise en sandwich par la couche mince de ZnO et une couche métallique (Au) servant de contact. Le second contact est directement déposé sur le ZnO.

Le gain optique est une condition fondamentale pour le RL. Par conséquent, il nous paraît nécessaire d'expliquer le mécanisme de son obtention dans les dispositifs MIS à base de ZnO.

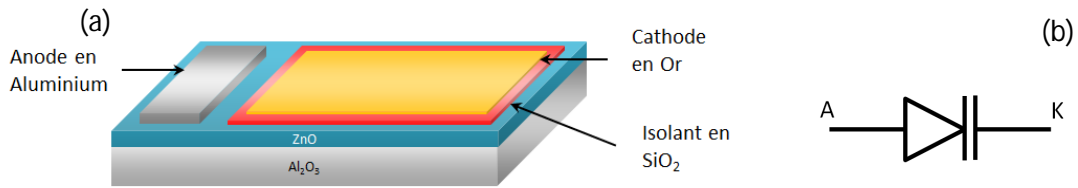


Figure 6.1 : (a) Dispositif laser MIS à base de ZnO ; (b) symbole électrique.

La structure de la bande d'énergie du dispositif LMIS à base de ZnO est représentée schématiquement à la Fig. 6.2 (a). Elle est polarisée en directe avec une tension suffisamment élevée afin de débloquer la jonction. Comme on peut le constater, la bande d'énergie du ZnO se courbe vers le bas dans la région adjacente à la couche du SiO₂, où les électrons s'accumulent à cause de la différence d'énergie $\Delta E_c = 0.28V$ entre les bandes de conduction du SiO₂ et du ZnO ; en effet, l'affinité électronique du ZnO est $4.35V$ alors que celle du SiO₂ est $4.07V$. Par conséquent, la concentration des électrons est élevée dans cette région de sorte que le quasi niveau de Fermi des électrons (E_{Fn}) est au-dessus de la bande de conduction du ZnO. D'autre part, les électrons dans la bande de valence du ZnO sont entraînés dans le piège à électron dont le rôle est dédié à la couche isolante (SiO₂). Il en résulte une génération conséquente de trous dans la bande de valence du ZnO. En fait, le champ électrique à l'intérieur de la couche isolante est très élevé et peut atteindre la valeur de $10^6 Vcm^{-1}$ pour le courant seuil. La couche isolante a à ses bornes la quasi-totalité de la tension appliquée au dispositif à cause de sa nature diélectrique qui lui confère une grande résistance électrique. Dans un tel champ électrique, les porteurs de charges dans la couche diélectrique, même s'ils sont peu nombreux, acquièrent une grande énergie et, en vertu de la dérive du champ électrique, ils impactent le réseau cristallin du SiO₂ en excitant par conséquence les électrons de sa bande de valence. De cette manière, les électrons et les trous sont générés par un processus d'impact-ionisation [12]. Une partie des trous générés est également injectée dans la bande de valence du ZnO. L'injection de trous dans le ZnO est d'autant plus efficace qu'il existera de nombreux pièges à électrons dans la couche isolante. En d'autres termes, il faut qu'il existe dans la couche isolante des défauts. Ceci peut facilement s'obtenir dans la pratique grâce à plusieurs techniques de dépôt. La température de recuit joue également un rôle assez important dans le contrôle de la densité d'état des défauts dans la couche isolante.

En polarisation directe et à une valeur suffisamment élevée, la concentration des trous dans le milieu à gain devient suffisamment élevée pour que le quasi niveau de Fermi des trous E_{Fp} soit proche de la bande de valence E_v (cas1) du ZnO ou même en dessous de celle-ci (cas2). Dans ces conditions, la différence entre les quasi-niveaux de Fermi des électrons et les quasi-niveaux de Fermi

des trous est supérieure au gap du ZnO ($E_{Fn} - E_{Fp} > E_g$). Cette condition est nécessaire pour obtenir l'émission stimulée et par ricochet l'obtention du gain optique dans la région considérée (fig. 6.2 b) à condition que le gain soit supérieur aux pertes optiques. Il convient de souligner que le gain optique (g) est proportionnel à la valeur $E_{Fn} - E_{Fp}$ qui augmente avec le courant d'injection.

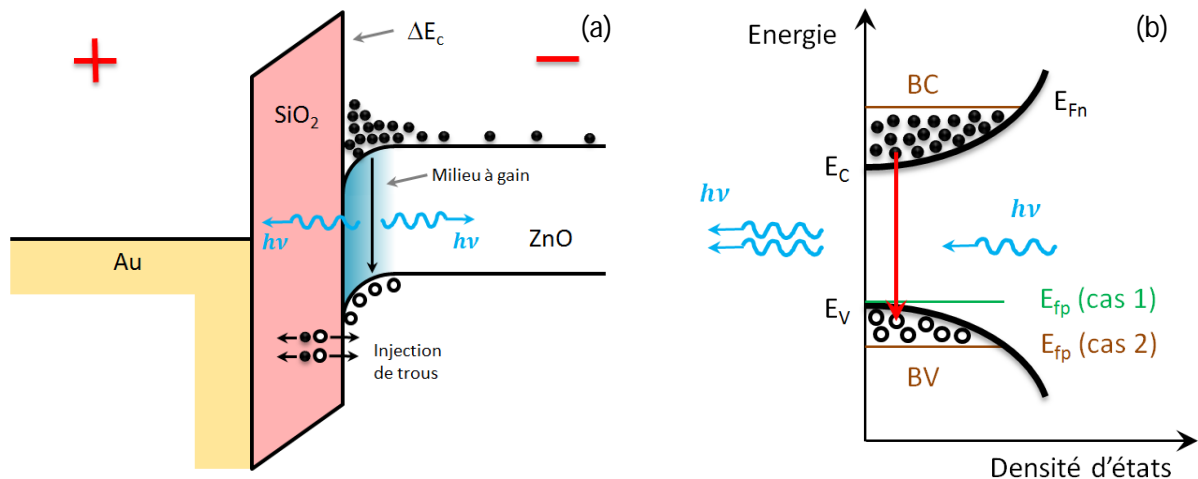


Figure 6.2 : (a) Diagramme d'alignement de bande d'énergie du laser MIS ; (b) Bande d'énergie et processus d'émission laser dans le ZnO.

VI - 1.2. Photodétecteur MSM

VI - 1.2.1. Contacts métal-semiconducteur

La structure métal-semiconducteur-métal (MSM) étant avant tout une association de deux structures métal-semiconducteur (MS), nous allons brièvement présenter dans cette session, ce contact encore appelé contact Schottky. Nous ferons une description du contact MS idéal en utilisant un semiconducteur de type n. Idéal ici signifie qu'on assume l'absence des états de surface dont la cause est souvent l'oxydation de la surface du semiconducteur. La figure 6.3 (a) montre le diagramme de bande du système formé par le métal Or (Au) et le semiconducteur n-ZnO avant la réalisation physique du contact. Le travail de sortie de l'Au est $\Phi_M = 5.1V$ et l'affinité électronique du ZnO est $\chi_{sc} = 4.35V$.

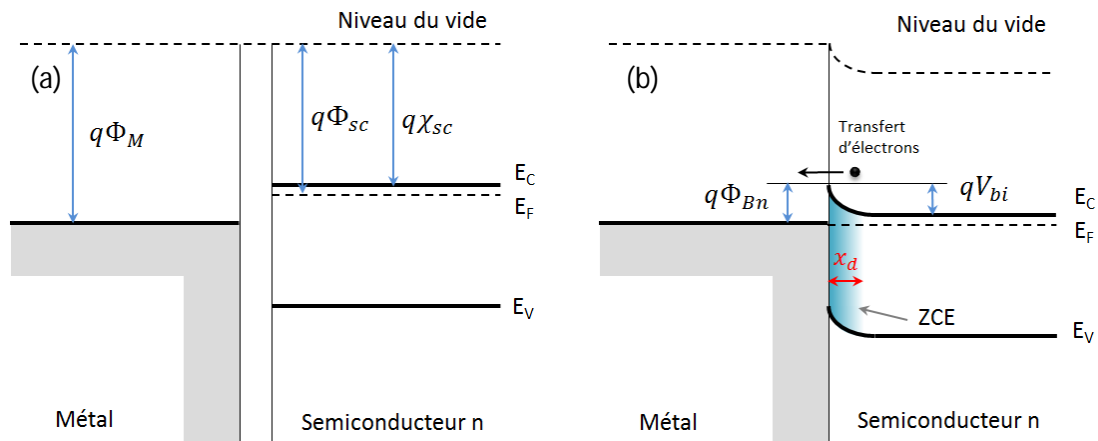


Figure 6.3 : Diagramme d'alignement de bande d'énergie d'un contact métal-semiconducteur ; (a) avant, (b) après la réalisation physique du contact.

Puisque $\Phi_M > \Phi_{sc}$ avec $\Phi_{sc} = \chi_{sc} + \frac{1}{q}(E_C - E_F)$, les électrons du semiconducteur situés près de l'interface possèdent une plus grande énergie que ceux du métal. Lors de la mise en contact du métal avec le semiconducteur, ils s'écoulent de la bande de conduction du semiconducteur vers le niveau d'énergie de Fermi du métal pour abaisser leur énergie. L'énergie de Fermi du semiconducteur (E_F) se déplace vers le bas jusqu'à réaliser l'équilibre thermodynamique avec celui du métal. Les bandes de conduction et de valence du semiconducteur se déforment de sorte qu'elles se courbent vers le bas. Une zone de charges d'espace (ZCE) de valeur positive et de largeur x_d (correspondant à la densité des donneurs N_d) apparaît dans le semiconducteur à côté de la jonction. Cette situation est illustrée à la figure 6.3 (b).

$$x_d = \sqrt{\frac{2\epsilon_{sc}V_{bi}}{qN_d}} \quad (6.1)$$

Ce type de jonction est rectifiant. Le champ électrique créé par la ZCE dérive de la différence de potentiel V_{bi} . L'image des charges électriques induit un abaissement de la hauteur de barrière de $\Delta\Phi$ quand un champ électrique E est appliqué. La barrière de potentiel résultante est donnée par ϕ_{Bn} en absence d'états de surface.

$$q\phi_{Bn} = q(\Phi_m - \chi_{sc}) - q\Delta\Phi \quad (6.2)$$

$$\Delta\Phi = \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon_{sc}}} \quad (6.3)$$

q et ϵ_s sont respectivement la charge de l'électron et la permittivité du semiconducteur. A l'équilibre, il apparait un champ électrique intrinsèque à proximité immédiate de la jonction MS ; comparable à celui trouvée dans une jonction pn. Ce champ est à l'origine du phénomène de séparation des porteurs de charge photogénérés à l'intérieur et à proximité de la ZCE avec pour conséquence l'apparition d'un courant photoélectrique. Il est possible de modifier l'intensité du champ électrique interne dans la jonction par l'application d'une tension de polarisation V . Dans le cas du n-ZnO, l'application d'une tension négative V entre le semiconducteur et le métal du contact Schottky accroît la largeur du ZCE (fig. 6.4).

$$x_d = \sqrt{\frac{2\epsilon_{sc}(V_{bi} - V)}{qN_d}} \quad (6.4)$$

Cet effet est favorable à la photodétection. En effet, il en résulte que les porteurs de charges majoritaires (électrons) ne peuvent pas s'écouler vers le contact Schottky, et seuls les porteurs minoritaires (trous) générés par excitation externe (en particulier par photogénération) puissent atteindre le contact Schottky et par conséquent produire un courant électrique. Le photocourant circule dans le sens inverse à travers la jonction Schottky.

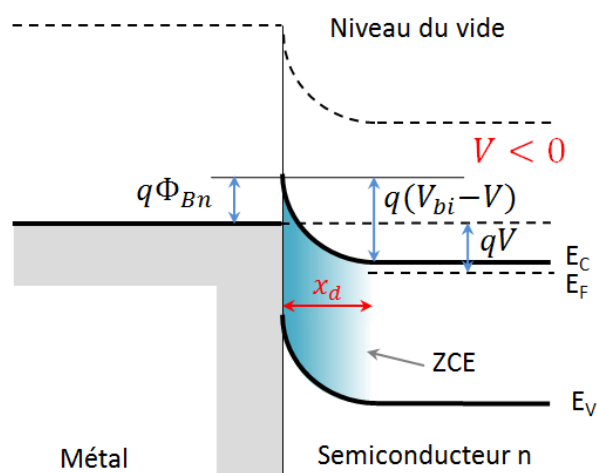


Figure 6.4 : Diagramme d'alignement de bande d'énergie d'un contact métal-semiconducteur polarisé inversement.

VI - 1.2.2. Structure et fonctionnement du photodétecteur MSM

Un photodétecteur MSM est un dispositif optoélectronique fait d'un dépôt de deux électrodes métalliques identiques sur un semiconducteur de type p ou n. Les caractéristiques du matériau actif sont telles que les contacts MS forment des jonctions Schottky comme décrit au paragraphe 1.2.1 pour le type n ; ce qui est le cas du ZnO non intentionnellement dopé. Le modèle électrique du dispositif est une association en série de deux diodes Schottky montées tête-bêche. Généralement, les électrodes s'interpénètrent et l'architecture résultante est un peigne inter-digité qui laisse entre les deux électrodes, des orifices donnant accès à la surface du semiconducteur (fig. 6.5). Cette surface libre encore appelée espace inter-doigts constitue la zone active dont le rôle est d'absorber la lumière incidente. Plus l'espace inter-doigts est petit, plus la probabilité de recombinaison des électrons et des trous photogénérés est faible. On peut ainsi minimiser le temps de transit des porteurs tout en augmentant leur efficacité ainsi que celle du dispositif en général.

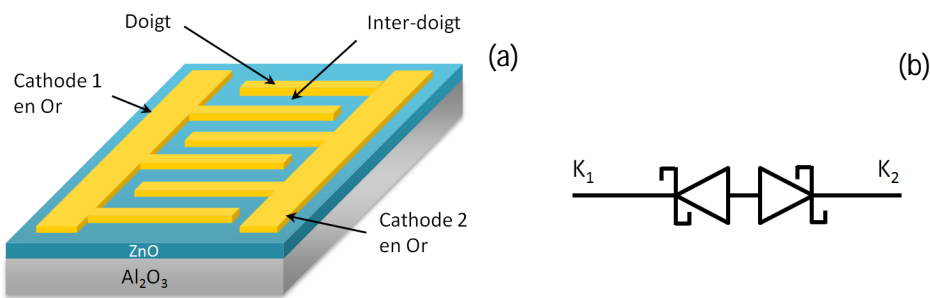


Figure 6.5 : (a) Architecture inter-digitée du photodétecteur MSM ; (b) modèle électrique

Sous polarisation électrique, on brise la symétrie électrique initiale des contacts : l'une des jonctions Schottky est polarisée en inverse, produisant une ZCE de largeur accrue, et l'autre jonction est polarisée en direct. En absorbant la lumière dans sa zone active de désertion, les paires électron-trou générées sont séparées sous l'effet de la force électrique du ZCE, chaque porteur étant ensuite directement collecté par une électrode [12]. Le diagramme de bande du dispositif sous tension de polarisation V est représenté schématiquement à la figure 6.6 dans laquelle L est la largeur de l'inter-doigt, Φ_0 la hauteur de la barrière de Schottky et I_{ph} le photocourant.

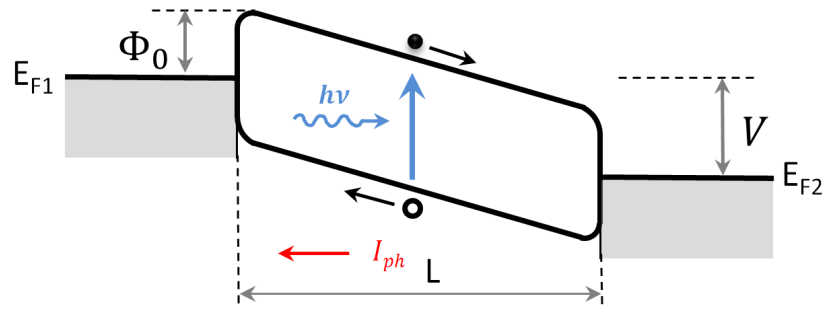


Figure 6.6. Diagramme d'alignement de bande d'énergie du photodétecteur MSM sous polarisation électrique inverse : effet d'éclairage UV.

Les photodétecteurs MSM sont faits normalement en matériaux semiconducteurs non intentionnellement dopés, chimiquement très purs et très résistifs électriquement. En effet, x_d est proportionnelle à $\frac{1}{\sqrt{N_d}}$ (cf l'expression 6.4); En utilisant un semiconducteur non intentionnellement dopé, la densité des donneurs N_d dans le matériau est faible. La ZCE associée aux jonctions Schottky fait que ces matériaux sont par conséquent d'une grande importance. Pour une tension de polarisation donnée, elle permet au champ électrique de se prolonger plus facilement dans le matériau semiconducteur à partir des contacts. Il en résulte que les paires électron-trou photo-générées sont plus facilement séparées et recueillies par les électrodes à chaque extrémité.

VI - 2. Fabrication des dispositifs

Les dispositifs lasers MIS et les photodétecteurs MSM utilisent des procédés de fabrication très simples une fois les couches semiconductrices disponibles, en occurrence, les couches minces de ZnO dans notre cas. La simplicité de la fabrication est due à l'absence de l'étape de dopage ainsi que du faite que les structures soient planaires. Plus particulièrement facile est la fabrication du MSM car les deux électrodes sont identiques et de tailles micrométriques. La fabrication du composant se résume à l'évaporation des électrodes en Au sur le ZnO.

VI - 2.1. Procédé de fabrication du laser MIS

Sur une couche mince de ZnO (CP13) de 5mm de largeur sur 6mm de longueur, et de 560nm d'épaisseur, nous avons déposé 90nm de SiO₂. La couche de SiO₂ a une largeur de 3mm et une longueur de 3.5mm. L'échantillon est ensuite recuit à une température de 120°C pendant 1H afin d'améliorer la qualité du SiO₂. Sur cette couche est déposé ensuite un contact en Au de 20nm d'épaisseur afin de réaliser la structure MIS. Le second contact fait en Al a une épaisseur de 200nm; il fait 1mm de large pour 3mm de long. L'inter-espace entre les deux contacts mesure 0.5mm de large. La photo de la structure est donnée à la figure 6.7.

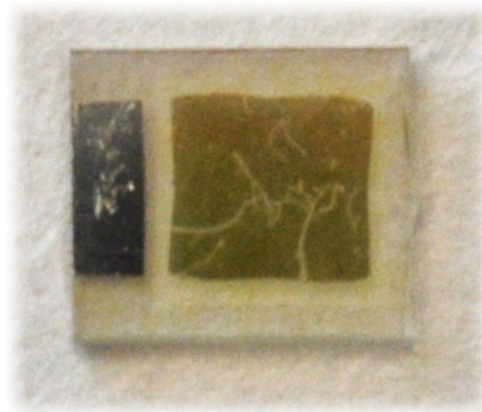


Figure 6.7: Photo du dispositif laser MIS à base de ZnO (la photo a été prise après caractérisation d'où les rayures sur les contacts).

Sur cette photo, l'on observe des rayures dues à la caractérisation. Elles impactent plus particulièrement le contact Au/SiO₂ car l'épaisseur de l'Au est très faible. Afin d'améliorer la dureté du contact et l'efficacité de l'injection du courant, nous avons fabriqué un autre LMIS en déposant partiellement sur l'Au, 200nm d'Al. Les deux composants sont labélisés LMIS01 et LMIS02. Les masques utilisés pour évaporer les contacts sont de fabrication « artisanales ». Le contrôle des dimensions des dispositifs est de ce fait délicat. Notons que sur ces premières structures, l'objectif était d'obtenir l'effet laser. La taille des structures nous importait peu.

Les métaux sont déposés par évaporation à une vitesse de 0.3nm/s pour l'Au et 0.5nm/s pour l'Al et à une pression de 8×10^{-6} Torr après nettoyage du substrat. Le SiO₂ est déposé à 0.3nm/s à une pression de 9×10^{-4} afin de conserver une fraction conséquente d'oxygène (O₂) dans la chambre ; l'intérêt est de produire et de déposer moins de monoxyde de silicium (SiO) en substitution au SiO₂. Comme mentionné plus haut, les masques utilisés sont faits artisanalement en créant des fenêtres dans un film d'aluminium. Une paire de ciseaux servait d'outil de découpe du film d'aluminium. Trois évaporations sont nécessaires ; correspondant chacune au dépôt d'un des trois différents matériaux avec usage de masque à motif spécifique à chaque étape. L'ordre de dépôt est : SiO₂, Au et Al. Les dépôts du SiO₂ et de l'Al dans l'évaporateur ont été réalisés par bombardement électronique de la cible alors que l'Au fut déposé par effet joule.

VI - 2.2. Procédé de fabrication du photodétecteur MSM

Les étapes de fabrication des photodétecteurs MSM (PDMSM) sont similaires à celles de la lithographie interférentielle à la double différence que la source lumineuse interférente est remplacée ici par un photomasqueur et, il n'existe pas dans le procédé l'étape de gravure après le lift-off ; les structures métalliques obtenues étant les électrodes du dispositif. Les étapes de la fabrication sont schématisées à la figure 6.8.

Le substrat utilisé est le CP13 comme pour les structures MIS. Pour rappel, son épaisseur est de 560nm. Les électrodes en Au ont été déposées par évaporation ; le dépôt par évaporation thermique est celui utilisé ici comme au niveau du LMIS. L'épaisseur des électrodes est 120nm. Elles ont été déposées à une vitesse de 0.3nm/s sous une pression de $8 \cdot 10^{-6}$ Torr.

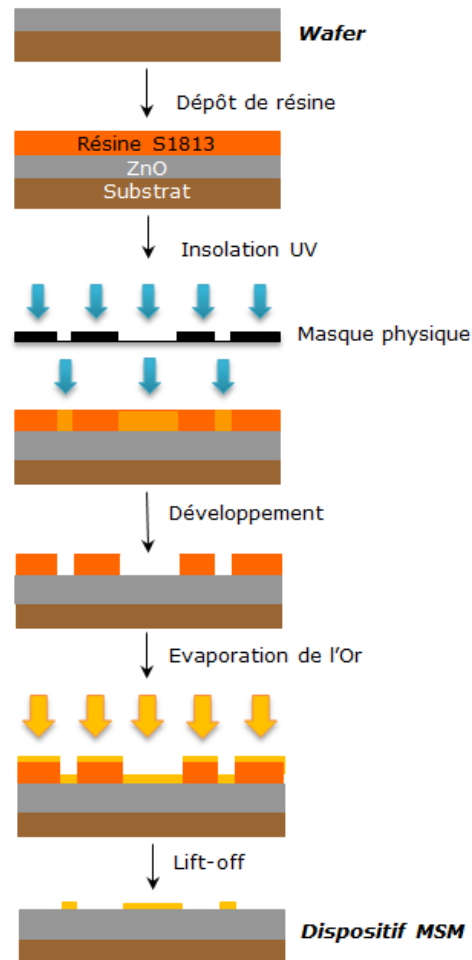


Figure 6.8 : Etape de fabrication des photodétecteurs MSM avec usage de la photolithographie.

Comme souligné plus haut, l'insolation de la résine s'est faite grâce à un procédé de photolithographie que nous avons développé. L'aligneur de masque disponible au laboratoire est le MJB 4 de chez *SUSS Microtek*. Le temps d'insolation des résines est très court. Après quelques essais, nous avons retenu 13s pour la résine S1813 sur le substrat CP13. La vitesse de dépôt de la résine est 3000rpm pendant 30s avec une accélération de $3000\text{rpm}\cdot\text{s}^{-1}$: soit une épaisseur de $1.65\mu\text{m}$. Le photomasque utilisé a été commandé auprès de la société *Selba* (fig. 6.9). Nous avons en réalité commandé deux différents masques sur le même support : un pour les PDMSM et un autre pour la réalisation et l'étude des contacts électriques ; chaque masque a son négatif. Nous avons opté pour un phototraçage laser de résolution 50800 dpi sur couche « photoémulsion » de format 240x300mm. La taille minimale de structure réalisable sur cette couche est $6\mu\text{m}$. La polarité positive de traçage (i.e. que le fond est transparent et les motifs en noir) est celle demandé avec un sens normal de traçage (motif informatique vu du côté de l'impression). Pour des structures non symétriques, il est préférable d'opter pour un sens de traçage miroir.

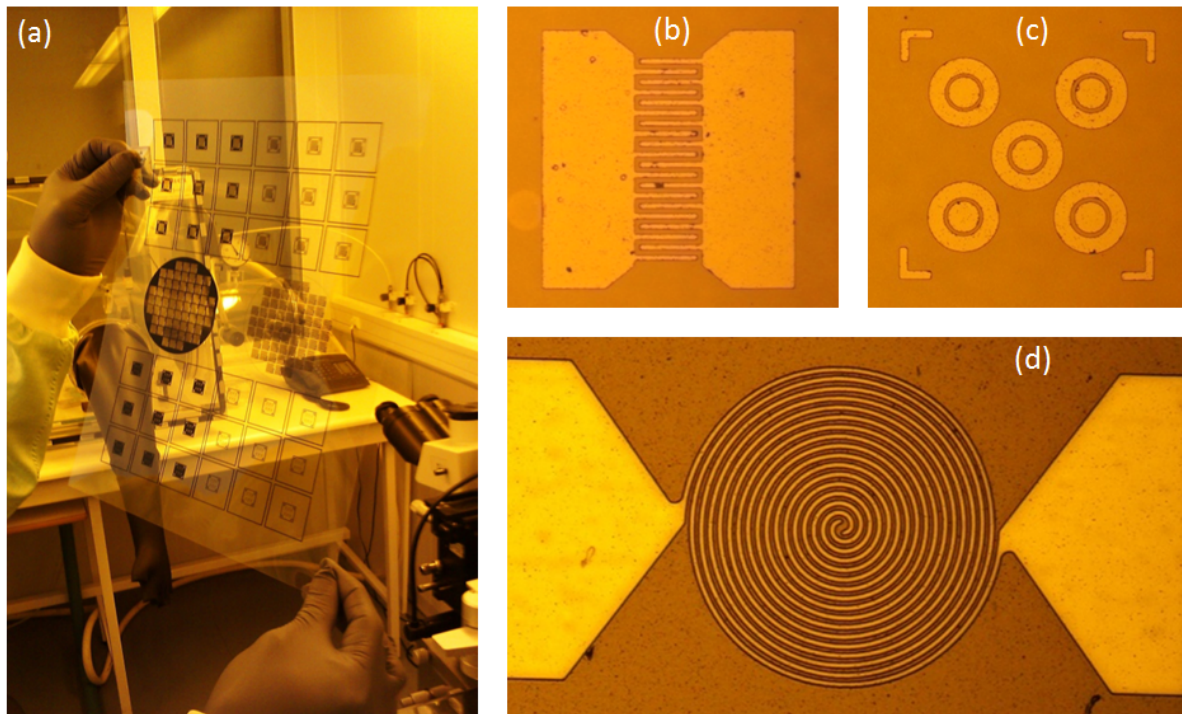


Figure 6.9. Photomasque en couche photoémulsion : (a) photo ; images optiques des structures en forme inter-digitée (b), en méssa (c) et en forme spirale (d).

Le design informatique du masque a été réalisé à l'UTT. Pour se faire, nous avons utilisé AutoCad 2008. *Selba* exige des règles de design bien définies. Toute transgression de ces règles de design bloque le traçage ou donne un motif complémentaire. Raison pour laquelle nous avons réalisé les masques et leur négatifs. Les règles sont consultables en annexe. L'extention « dwg 2004 » est celle acceptée par la société pour un dessin réalisé sur le logiciel Autocad.

Nous nous sommes intéressés aux PDMSM en forme de peigne (fig. 6.9 b). Afin d'étudier l'influence des paramètres géométriques sur le composant nous en avons réalisé 36 organisés sous forme d'une matrice 6x6 en variant la largeur du doigt (s) et de l'inter-doigt (w) de 6 à 16 μm par pas de 2 μm . Pour rappel, 6 μm est la plus petite taille réalisable. La longueur des doigts est égale à 200 μm identique à celle des inter-doigts. Nous avons également réalisé 15 PDMSM de forme méssa (fig. 6.9 c), 2 de forme spirale (fig. 6.9 d) et 6 de forme basique i.e. deux électrodes distancées de w . La puce est faite de 59 composants au total sur un substrat de 10x10mm (fig. 6.10).

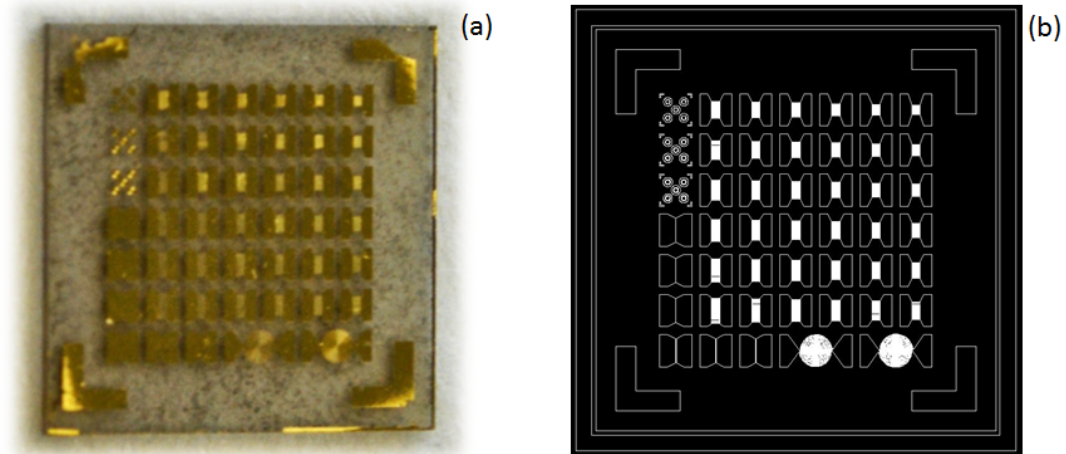


Figure 6.10 : (a) Photo de la puce sur substrat de ZnO de 1x1cm contenant 59 photodétecteurs MSM ; (b) masque informatique correspondant réalisé sur AutoCad.

VI - 3. Caractérisation des dispositifs

VI - 3.1. Les techniques de mesures électriques utilisées

Nous avons développé au cours de nos travaux un banc de caractérisation électrique dédié aux composants optoélectroniques (premier banc disponible au laboratoire). Les principales mesures effectuées sur ce banc sont de type voltampèremétriques. Sur ce banc sont disposés un système commercial de mesure « quatre pointes » ainsi qu'un jeu de quatre pointes monté sur support individuel. L'ensemble est connecté à deux chaînes indépendantes d'un sourcemètre de haute précision piloté par un ordinateur. Il s'agit du *Keithley 2634B*. En configuration source, ses plus hautes précisions sont $20fA$ pour le calibre $1nA$ et $5\mu V$ pour le calibre $200mV$. En configuration mesureur, il a une précision de $0.1fA$ pour le calibre $100pA$ et $100nV$ pour $200mV$. Les deux chaînes qui intègrent chacune un générateur et un mesureur, utilisent une technologie de connexion électrique faite de trois câbles tripolaires ; cette technologie réduit considérablement l'effet des bruits sur la mesure. Le générateur peut être configuré en source de tension ou en source de courant. Le mesureur peut simultanément mesurer une tension et un courant.

L'excitation optique des composants est réalisée grâce à la *LED M365L2*. Elle rayonne dans l'UV avec une longueur d'onde de $365nm$ et une puissance de $190mW$; son spectre d'émission est donné à la figure 6.11. En plus de la LED, il est également possible d'avoir accès au laser He-Cd de longueur d'onde $325nm$ et de puissance $200mW$ via une fibre optique.

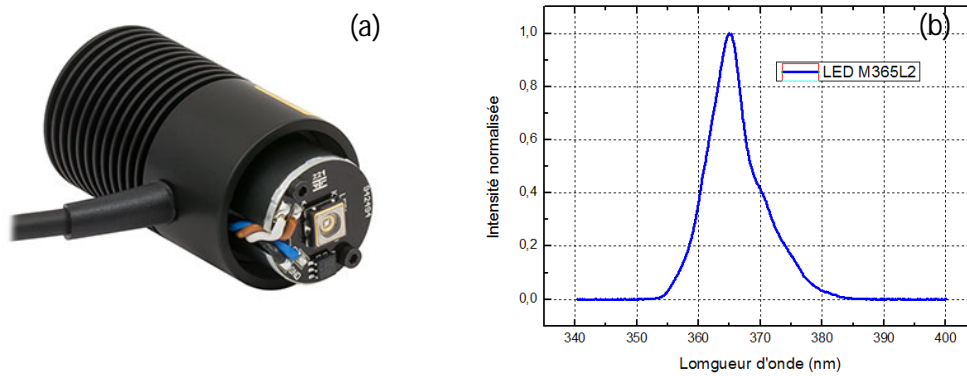


Figure 6.11 : LED UV M365LE de Thorlabs¹⁷ : (a) photo ; (b) spectre d'émission centré sur 365nm.

VI - 3.1.1. Mesure électrique quatre pointes

La mesure quatre pointes est connue et répandue dans l'industrie de la microélectronique. Elle consiste à disposer verticalement quatre pointes sur un matériau dont on veut mesurer la résistivité de manière à ce que les quatre contacts passent par une droite imaginaire en surface du matériau. Les pointes sont équidistantes deux à deux de $s = 1\text{mm}$. Elles sont généralement en Tungstène. Les deux pointes extrêmes permettent d'injecter un courant I dans le matériau grâce à un générateur de courant et l'on mesure la différence de potentiel U entre les deux autres pointes (fig. 6. 12). En faisant une série de mesure en variant la valeur du courant, l'on déduit la résistivité des substrats (massif : $e \gg s$) ainsi que des couches minces semiconductrices ($e \ll s$) en utilisant les expressions respectives 6.1 et 6.2. e étant l'épaisseur de la couche.

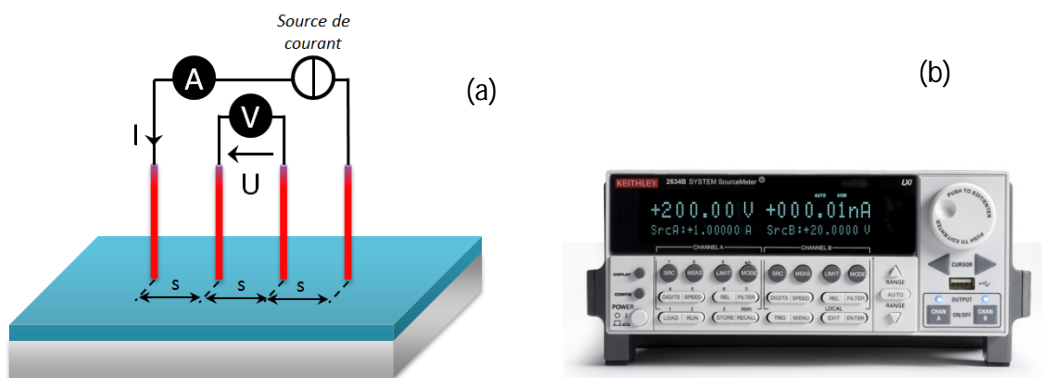


Figure 6.12 : (a) Schéma de principe de mesure quatre pointe, les pointes sont équidistantes de valeur 1mm ; (b) Sourcemètre Keithley 2634B.

¹⁷ <http://www.thorlabs.de/>

$$\rho = 2\pi s \frac{\Delta U}{\Delta I} \quad (6.5)$$

$$\rho = \frac{\pi e}{\ln(2)} \frac{\Delta U}{\Delta I} \quad (6.6)$$

La mesure de la résistivité de la couche mince de ZnO CP13 donne une résistivité comprise entre 1.2 et $1.5 \Omega cm$ pour de faibles excitations. Pour de fortes excitations, nous avons constaté que la courbe $U(I)$ est non linéaire et non reproductible contrairement aux faibles excitations (fig. 6.13). En plus, pour une excitation initiale (I, U) différente de $(0,0)$, la courbe passe rarement par ce point en variant les grandeurs électriques de commande. Ceci laisse croire qu'il y a une excitation rémanente du matériau probablement liée à son caractère piézoélectrique. On sait aussi que la non linéarité peut être due à un mauvais contact ZnO/pointes dont la qualité est davantage perturbée à forte injection électrique. On en déduit que pour une mesure fiable de la résistivité du ZnO, il faut l'exciter avec une plage de faibles courants électriques.

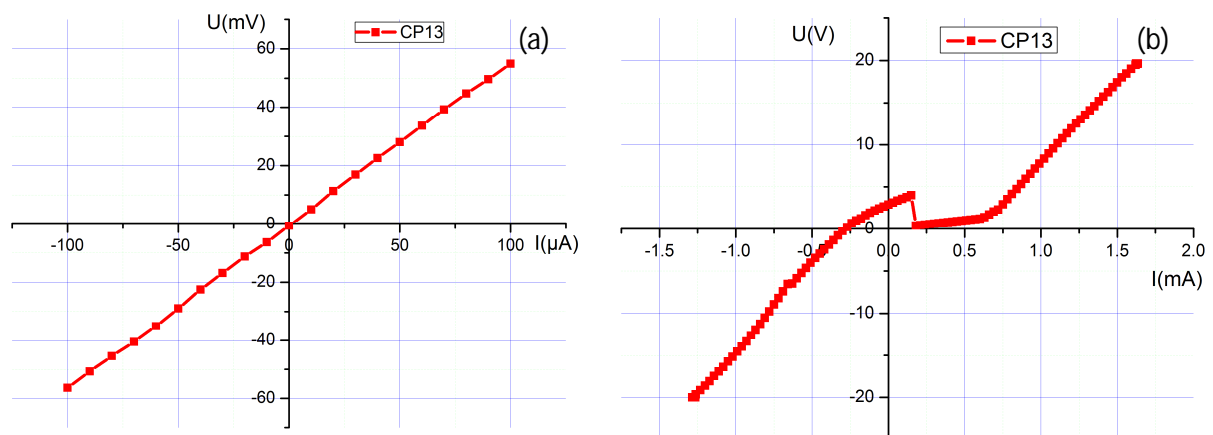


Figure 6.13 : Courbes caractéristiques de la résistivité d'une couche mince de ZnO (CP13) : (a) à faible excitation donnant une courbe linéaire ; (b) et à forte excitation entraînant l'apparition d'une non linéarité qu'on peut attribuer à l'effet piézoélectrique.

VI - 3.1.2. Mesure électrique deux pointes

Ces travaux constituant la première phase d'une série en cours d'exécution, les objectifs de caractérisation assignés à cette phase sont qualitatifs. Nous avons mis l'accent sur le comportement d'ensemble des dispositifs et non sur l'efficacité de la conversion d'énergie. Pour se faire, les courbes électriques $I(U)$ des composants LMIS et PDMSMS s'avèrent être des données efficaces d'analyses comportementales. Tous les dispositifs fabriqués étant des composants optoélectroniques bipolaires,

nous avons utilisé la mesure voltampèremétrique à deux pointes pour les caractériser. De ce fait, le montage de caractérisation utilisé est identique que ce soit pour les dispositifs d'émission ou les dispositifs de photodétection. Les schémas de câblage sont donnés à la figure 6.14.

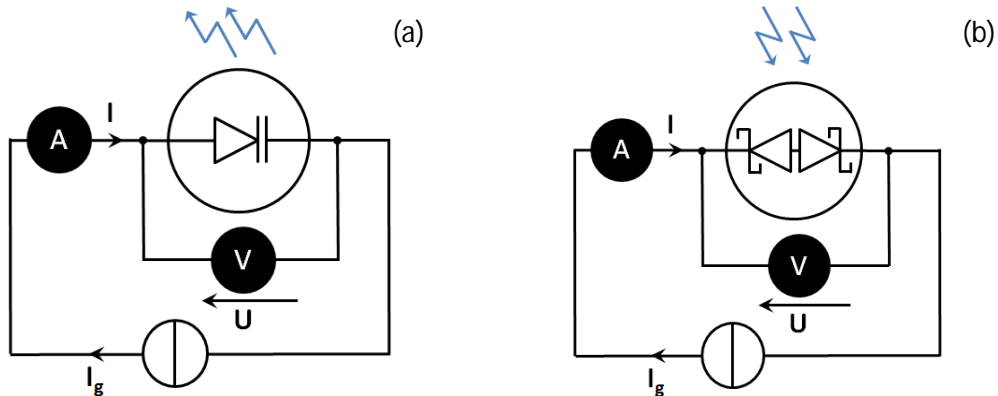


Figure 6.14 : Schémas électriques utilisés pour caractériser les dispositifs optoélectroniques : (a) lasers MIS ; (b) photodétecteurs MSM.

Nous avons préféré alimenter les composants en utilisant une source de courant réglable. Ce choix a le mérite de contrôler le courant injecté grâce à la définition de ses bornes sur le sourcemètre. Par contre, l'usage d'un générateur de tension impose aux dispositifs des courants non connus d'avance qui, malheureusement, peuvent atteindre la valeur de destruction des composants.

Toutes les courbes que nous présentons par la suite sont obtenues en utilisant un générateur de tension après avoir déduit préalablement sa plage de variation en utilisant le générateur de courant. Ceci à pour intérêt d'avoir des courbes plus présentables car la norme exige que pour les composants actifs semiconducteur, la variable tension soit en abscisse. En plus, la comparaison des caractéristiques est plus aisée avec une plage de tension identique.

VI - 3.2. Résultats obtenus

VI - 3.2.1. Lasers MIS

Les courbes caractéristiques (fig. 6.15) obtenues permettent d'affirmer que nous sommes en présence des dispositifs actifs semiconducteurs. Elles ont des allures semblables à celles d'une jonction pn. Les dispositifs laissent passer le courant dans un sens et le bloquent dans l'autre. Leurs jonctions sont rectifiantes de ce fait.

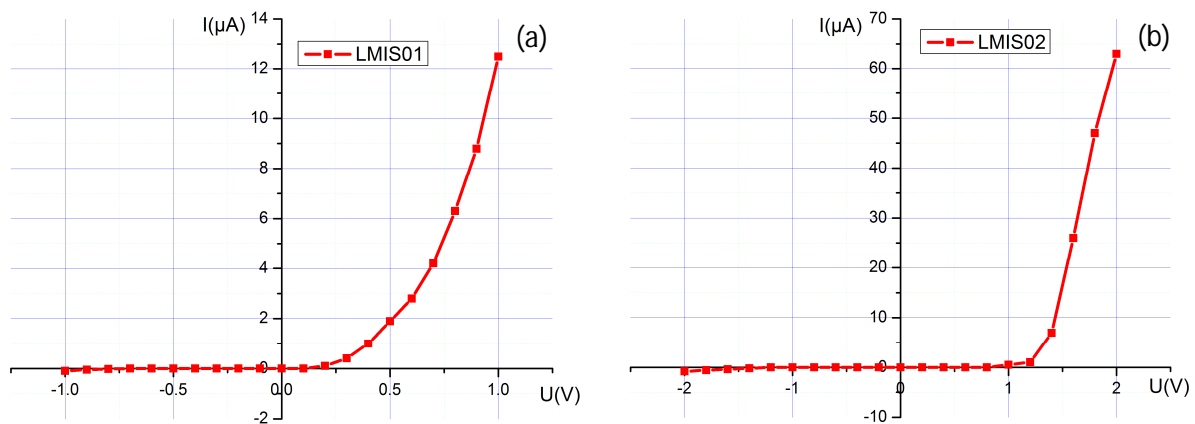


Figure 6.15 : Courbes caractéristiques $I(U)$ des lasers MIS : (a) sans contact de renforcement sur l'Au (LMIS01) ; (b) avec contact de renforcement de l'Au (LMIS02)

Le LMIS01 a une tension seuil $V_{s1} = 0.8V$ et une résistance directe $r_1 = 27k\Omega$. Notons que V_{s1} est très faible pour produire de l'électroluminescence (EL). Au-delà de 1V ces jonctions deviennent instables et se détruisent car l'on a dépassé son courant de destruction. Cela est dû à une instabilité chimique des contacts avec sans doute des états de surface. La valeur du courant dans les jonctions est d'environ $13\mu A$ à 1V ; ce qui reste une valeur très faible. La cathode en Au d'épaisseur 20nm n'est pas protégée contre les « agressions » de la pointe de Tungstène utilisée pour la caractérisation. En plus, la cathode ne protège pas non plus le contact métal-oxyde. La pointe perce le contact en abimant l'Au et le SiO_2 . D'où la fabrication du LMIS02 avec un dépôt de 120nm d'Al partiellement sur la surface de l'Au afin de renforcer la dureté du contact tout en permettant l'extraction de la lumière par l'Au. Nous avons décidé d'utiliser l'Al à la place de l'Au comme couche de renforcement pour des raisons uniquement économiques ; rappelons que le projet MATISSE vise à la valorisation des couches minces de *Nanovation SA* obtenues par PLD.

Les résultats obtenus sur le LMIS02 sont plus intéressants. Nous nous attendions à mieux injecter le courant dans le dispositif grâce au dépôt de la couche d'Al sur l'Au ; ce qui est le cas. La résistance directe du composant diminue pour atteindre une valeur $r_2 = 10.7k\Omega$. Le caractère rectifiant de la jonction est renforcé par l'accroissement de sa tension seuil $V_{s2} = 1.6V$. Toutefois, nous n'avons pas vu d'EL. Nous n'avons pas non plus réalisé une mesure spectroscopique de l'EL car la jonction s'est détruite en augmentant le courant. Il est à noter qu'aucune étude d'amélioration du composant en jouant sur le recuit n'a été faite à cause de la rareté des substrats épitaxiés de ZnO. Cette étude serait très intéressante car elle permettrait d'améliorer la chimie des interfaces et donc la stabilité des composants.

VI - 3.2.2. Photodétecteurs MSM

Les résultats obtenus sur les photodétecteurs MSM (PDMSM02) sont très encourageants. Nous nous intéressons au PDMSM ayant des doigts de largeur $s = 12\mu m$ et d'inter-doigts de largeur $w = 14\mu m$. Le dispositif est illuminé par la LED UV avec une densité de puissance $437.5\mu W/cm^2$ mesurée avec le photodétecteur *GaP DET25K/M* de *Thorlabs* de réponse $R_{PD} = 0.095A/W$ (sensibilité) à $365nm$ et de surface active $4.8mm^2$. La figure 6.16 montre les courbes d'un dispositif semiconducteur actif et symétrique. Elles sont la preuve que les contacts obtenus sont de type Schottky. A la vue des courbes de la figure (a) qui décrivent le comportement photoélectrique du détecteur dans le noir et sous lumière blanche, on peut affirmer que le dispositif obtenu est un photodétecteur aveugle dans le visible (visible blind) ; ce qui est un bon résultat.

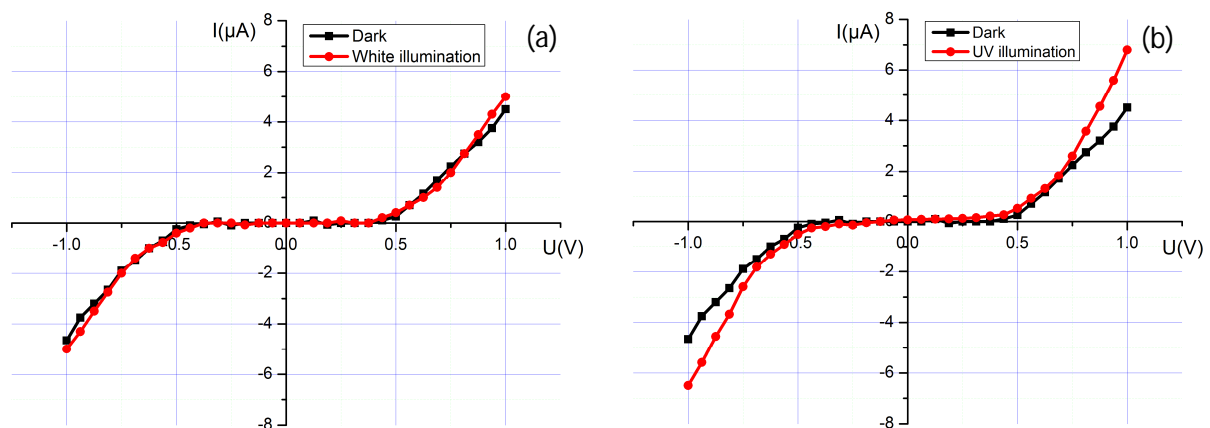


Figure 6.16 : Courbes caractéristiques $I(U)$ des PDMSM : (a) sous illumination visible ; (b) sous illumination UV.

En effet, les deux courbes sont quasi-identiques indiquant que le détecteur est presque insensible aux photons d'énergies inférieures au gap du ZnO. En illuminant le dispositif avec la lumière UV on observe un photocourant pour une tension supérieur à 0.5V environ (fig. 6.16 b). A 1V (tension de polarisation), le photocourant $I_{ph} = 2.3\mu A$ (différence entre le courant de sortie et le courant d'obscurité). A cette même puissance le photodétecteur de Thorlabs a un photocourant $I_{PD} = 2.0\mu A$. La comparaison des deux photocourants révèle que le PDMSM étudié est plus efficace. Les calculs géométriques donnent une surface active $S_{ph} = 0.06328mm^2$ au PDMSM étudié contre $4.8mm^2$ pour le photodétecteur GaP. En tenant compte de la densité de puissance $p = 437.5\mu W/cm^2$, on obtient une réponse $R_{ph} = 8.3A/W$. Soit 87 fois plus sensible.

$$R_{ph} = \frac{I_{ph}}{pS_{ph}} \quad (6.7)$$

Les quelques travaux qu'on trouve dans la littérature sur les MSMs à base de ZnO reportent des réponses relativement conséquentes : $400A/W$ sur couche mince [13] ou $1350.84 A/W$ sur les nanofils [14]. Toutefois, les contacts de ces dispositifs sont ohmiques. A notre connaissance le MSM de ZnO à contact Schottky le plus efficace à une réponse de $1.5A/W$ [15] à une tension de polarisation de 5V comme tous les autres dispositifs. Fabricius et al. ont été les premiers à réaliser le MSM à barrière de Schottky à base du ZnO avec une réponse d'environ $0.003A/W$ [16].

Ce qui nous permet de considérer que nos résultats sont très encourageants en ce qui concerne les photodétecteurs MSMs actifs. Les résultats actuels permettent d'espérer au moins une réponse de $40A/W$ à 5V.

Les résultats ont été obtenus après recuit à $400^\circ C$ pendant 5min dans l'Argon. Un résultat similaire a été obtenu sur le PDMSM01 dans le noir et sous illumination visible uniquement. Le test sous UV n'avait pas été effectué à cause de l'indisponibilité de l'excitation UV sur le banc de caractérisation à l'époque. Le PDMSM01 avait été ensuite recuit dans l'air toujours à $400^\circ C$ pendant 5min. On a toujours une détection dans l'UV mais le contact rectifiant s'était dégradé (fig. 6.17). Nous n'avons pas pu caractériser tous les composants à cause de l'instabilité des contacts. Les résultats sur les PDMSMs ont été obtenus avec l'aide de Mathieu TOBORI, stagiaire master.

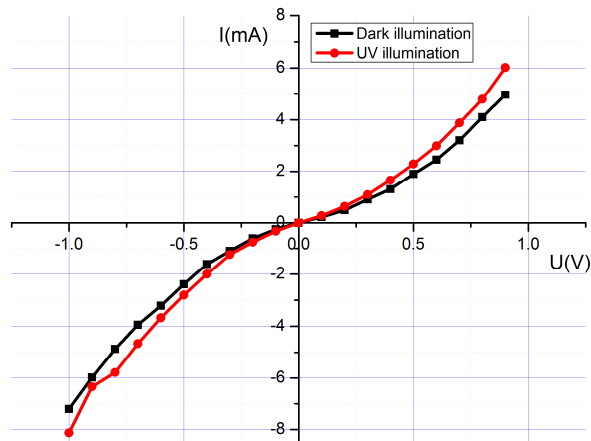


Figure 6.17 : Courbes caractéristiques $I(U)$ des PDMSM01 après recuit à 400°C pendant 5min dans l'air.

VI - 3.2.3. Photodétecteurs à hétérojonction pn

Un photodétecteur pn a été également fabriqué. En effet, nous avons essayé de pomper électriquement les microcavités de ZnO sur couche résiduelle du GeMAc afin d'obtenir une émission laser. Pour se faire, une hétérojonction ZnO/Si a été réalisée par pression (fig. 6.18 a). Nous n'avons pas obtenu d'EL mais en éclairant le dispositif actif rectifiant, nous avons eu la surprise de constater que la détection de photons UV est effective pour la polarisation négative (fig. 6.18). Le schéma électrique de polarisation est identique à celui utilisé pour les LMIS et les PDMSM.

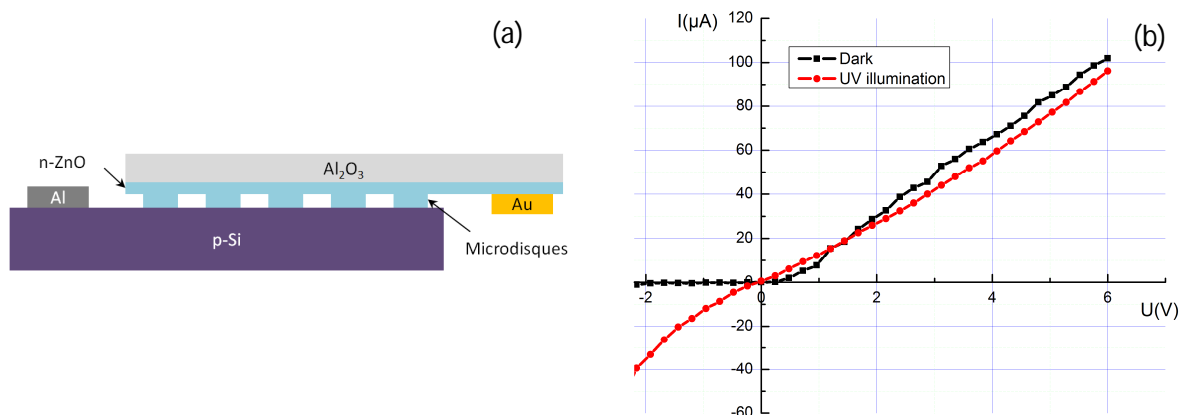


Figure 6.18 : (a) Schéma de principe du photodétecteur à hétérojonction pn ; (b) Courbes $I(V)$ avant et après illumination à la lumière UV.

Ce dispositif mérite davantage d'études car il est intéressant à cause de la valeur élevée de son photocourant d'environ 40μA pour une polarisation inverse de 2V.

VI - 4. Conclusions

L'objectif principal de l'étude des composants dans cette thèse était d'établir les briques de fabrication et de caractérisation des composants à base des couches minces de ZnO. A la vue des résultats obtenus, l'on ne peut qu'entrevoir un futur prometteur. Cela passera par des études systématiques d'optimisation des interfaces en jouant sur le nettoyage des composants lors des différentes étapes de fabrication ainsi que sur le recuit. Pour les PDMSM, il serait plus intéressant de travailler sur des substrats de ZnO de grande résistivité. On augmentera de ce fait l'efficacité du composant.

Bibliographie

- [1] F. X. Xiu, Z. Yang, L. J. Mandalapu, D. T. Zhao, J. L. Liu, and W. P. Beyermann, *Appl. Phys. Lett.* 87, 152101 (2005).
- [2] F. X. Xiu, Z. Yang, L. J. Mandalapu, D. T. Zhao, and J. L. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 87, 252102 (2005).
- [3] L. J. Mandalapu, Z. Yang, F. X. Xiu, D. T. Zhao, and J. L. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 88, 092103 (2006).
- [4] L. J. Mandalapu, Z. Yang, S. Chu, and J. L. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 92, 122101 (2008).
- [5] S. Chu, L. J. Mandalapu, Z. Yang, and J. L. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 92, 152103 (2008).
- [6] S. Chu, M. Olmedo, Z. Yang, J. Kong, and J. Liu; *Appl. Phys Lett.* 93, 181106 (2008)
- [7] S. Chu, G. Wang, W. Zhou, Y. Lin, L. Chernyak, J. Zhao, J. Kong, L. Li, J. Ren and J. Liu; *Nature Nanotechnology* ; Doi : 10.1038/Nnano 97 Letters (2011)
- [8] D. Rogers, F.H. Teherania, P. Kungc, K. Minderd, M. Razeghid; *Superlattices and Microstructures* 42 (2007) 322–326
- [9] Y. Li, X. Ma, M. Xu, L. Xiang, and D. Yang, Vol. 19, No. 9 / *OPTICS EXPRESS* 8662 (2011)
- [10] X Ma, P. Chen, D. Li, Y. Zhang, and D. Yang; *Appl. Phys. Lett.* 91, 251109 (2007)
- [11] By Hai Zhu, Chong-Xin Shan, Ji-Ying Zhang, Zhen-Zhong Zhang, *Adv. Mater.*, 22, 1877–1881 (2010)
- [12] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed. Wiley, New York (1981).
- [13] Y. Liu, C.R. Gorla, S. Liang, N. Emanetoglu, Y. Lu, H. Shen, and M. Wraback, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 29, No. 1, (2000)
- [14] M. H. Mamat, M.F. Malek, N.N. Hafizah, Z. Khusaimi, M.Z. Musa, M. Rusop, *Sensors and Actuators B* 195 (2014) 609–622
- [15] S. Lianga, H. Shenga, Y. Liua, Z. Huoa, Y. Lua, H. Shenb; *Journal of Crystal Growth* 225 (2001) 110–113
- [16] H. Fabricius, T. Skettrup, and P. Bisgaard, *Appl. Optics* 25, 2764 (1986).

Conclusions générales

Ce rapport de thèse présente un résumé détaillé des travaux effectués dans le cadre du projet MATISSE. Le projet avait pour ambition l'usage des matériaux innovants (ZnO et CdSe) pour la production efficace des lumières UV et blanche. L'objectif du projet était de poser les briques scientifiques et technologiques de bases de la photonique UV sur ZnO d'une part puis de l'autre, de transférer efficacement l'énergie produite par le ZnO vers les QDots de CdSe.

Par les atouts offerts par la photonique, le projet entendait extraire efficacement la lumière UV des couches minces epitaxiées de ZnO de grandes qualités cristallographiques et optiques. Il a été proposé à cet effet l'ingénierie des bandes interdites pour inhiber le confinement et le guidage des photons dans la couche mince afin de renforcer l'émission UV vers le superstrat. Ceci implique l'usage des cristaux photoniques de période de l'ordre de la centaine de nanomètre. Deux régimes d'émission ont été adressés dans cette thèse : le régime linéaire dédié à l'étude de l'émission excitonique du ZnO et le régime non linéaire pour l'étude de l'émission stimulée.

Comme envisagé, les cristaux photoniques ont été utilisés pour contrôler et extraire efficacement l'émission spontanée du ZnO dont la longueur d'onde d'émission se situe à 375nm. Les travaux théoriques ont permis de faire le choix de deux cristaux. Le premier fait de trous d'air dans le ZnO de rayon 40nm et de période 120nm. Le second fait des plots de ZnO de rayons 75nm et de période 375nm. Trois techniques de fabrication ont été utilisées : la lithographie interférentielle, la lithographie par faisceau d'ions focalisés et la lithographie électronique. Les résultats optiquement remarquables ont été obtenus par lithographie électroniques combinée à la gravure RIE-ICP. Pour y arriver, un travail considérable de nanofabrication a été réalisé. A cause de sa dureté et de son module de Young, le ZnO est un matériau difficile à graver. Nous avons, en améliorant le procédé de

gravure existant, réalisés des cristaux photoniques avec une rugosité presque inexistante. C'est un résultat remarquable car la génération des rugosités sur le ZnO est une des limites du développement de la gravure du ZnO par RIE-ICP.

Les mesures optiques sur le cristal photonique fait de plots de ZnO ont données une augmentation de l'extraction de 100% mais après normalisation par la quantité de matière. Ce résultat valide l'amélioration de l'extraction par ingénierie de bande mais réduit l'émission totale extraite comparée à celle de la couche mince. Afin d'avoir un résultat absolu conséquent, le même cristal a été fabriqué sur une couche résiduelle de ZnO. Une augmentation de 80% a été obtenue comparée à la couche mince de référence.

Le procédé de fabrication utilisé ne permet pas l'obtention des cristaux photoniques faits de trous d'air à cause de l'étape de lift-off incompatible avec le motif approprié du masque métallique que ce soit par l'usage d'une résine positive ou négative. Ceci explique l'usage du faisceau d'ions en collaboration avec l'université de Tokyo pour réaliser ce type de cristaux photoniques. Malheureusement, les ions de Gallium tuent l'émission UV du ZnO. Nous avons donc mis au point un mode innovant d'écriture électronique qui permet d'obtenir le masque métallique désiré après lift-off. Ce travail dont les premiers résultats sont très encourageants a besoin d'une phase d'études de maturation.

La lithographie interférentielle a été également utilisée. Un travail important de modélisation et de simulation du procédé a été fait. Nous sommes capables à ce jour de fabriquer différentes géométries de structures par cette voie mais la périodicité submicronique (500nm) des structures est une limite au développement de son utilisation pour la réalisation de PhCs à base de ZnO résonnant dans l'UV. Toutefois, les bases posées ont servi de point de départ au projet de maturation TEZO. Notons également que le modèle informatique du procédé est utilisé dans d'autres projets portés par le LNIO.

Concernant l'émission stimulée, les travaux effectués sont de deux ordres. Le premier est la mesure du gain et des pertes optiques. Ce travail a permis d'établir la grande qualité des couches minces de ZnO obtenus par ablation laser dans le cadre du projet MATISSE. Nous détenons à ce jour le record de gain le plus élevé et des pertes optiques les plus basses qui s'établissent respectivement à 1634cm^{-1} et 6.2cm^{-1} pour l'émission plasma ; les records précédents étaient respectivement 571cm^{-1} et 68cm^{-1} . Ils étaient obtenus dans le cadre d'une collaboration entre le Northern Jiaotong University en China, le Hong Kong University of Science and Technology à Hong Kong et le Tokyo Institute of Technology au Japon.

La seconde étude en régime stimulé est l'amélioration de l'extraction d'une couche mince de ZnO en utilisant une texturation de surface. Nous avons obtenu une extraction du signal d'au moins

200% comparée à la couche de référence. Ce résultat à certaines puissances d'excitation peut atteindre plus de 600%. Toutefois, un dispositif doté d'une telle technologie doit avoir une excitation telle qu'il y ait un compromis entre le pourcentage d'augmentation et la puissance laser à la sortie du dispositif. En d'autres termes il doit y avoir un compromis entre le rendement énergétique du dispositif et la puissance nominale à sa sortie.

Pour la conversion de la lumière UV en lumière blanche deux études ont été également réalisées : la réalisation du mélange de QDots l'étude du transfert d'énergie. A base de trois QDots émettant dans le bleu, l'orange et le rouge nous avons obtenu de la lumière blanche ($IRC = 75$), ce qui est un bon résultat. Quant au transfert d'énergie, nous nous sommes aperçus qu'on pouvait doubler l'intensité lumineuse des QDots en les pompant par du ZnO.

Nous avons également obtenus les premiers composants optoélectroniques : le laser métal-isolant-semiconducteur et le photodétecteur métal-semiconducteur-métal. Concernant le laser, nous avons obtenu une courbe courant-tension qui montre clairement que le contact est rectifiant. Malheureusement nous n'avons pas obtenu l'électroluminescence à vue d'œil. Une mesure spectroscopique devrait permettre de mieux étudier le composant, ce qui n'a pas été fait car le banc de caractérisation ne le permettait pas à l'époque. En plus les contacts électriques des dispositifs ne sont pas encore assez stables. Il en est de même pour les contacts des photodétecteurs. Toutefois, les résultats obtenus sur ces dispositifs sont très encourageants. En effet la réponse des détecteurs est de $8.3A/W$ pour une longueur d'onde d'excitation de 365nm et à une tension de polarisation de 1V.

Perspectives

Les premiers résultats obtenus sur l'extraction de la lumière excitonique en utilisant les cristaux photoniques faits de plots de ZnO sont encourageants et permettent d'envisager des études d'optimisation en jouant sur les dimensions des structures comme par exemple la période des cristaux. En effet, seul le diamètre des structures (plots de ZnO ou trous d'air) a été varié expérimentalement autour du diamètre théorique obtenu par simulation. On peut également envisager de faire une reprise de croissance de nanofils sur les plots de ZnO obtenus par top-down. L'objectif étant ici d'augmenter l'épaisseur de la couche émissive.

Concernant les cristaux photoniques de ZnO faits de trous d'air, les premiers résultats obtenus sur le masque métallique permettent d'espérer dans un futur proche leur réalisation. Il existe une collaboration avec le *Molecular Foundry* de l'Université de Berkeley qui permettra des avancées certaines dans la réalisation des structures photoniques de ZnO en général. L'idée est d'utiliser un masqueur électronique de très haute résolution et dont la sonde est 10 fois plus brillante que celle utilisée à l'UTT pour insoler une résine amplifiée. Le *Molecular Foundry* offre la possibilité de graver les échantillons dans un bâti cryogénique. A basse température, la résine se durcit considérablement et nous espérons graver le ZnO à travers un masque de TiO₂.

Les travaux qui nous paraissent davantage intéressants dans un futur très proche sont les études du ZnO en régime non linéaire. Bien que le coefficient d'amplification de l'émission stimulée soit considérable, les dimensions des structures ont été définies sans calcul. Il convient de réaliser des travaux d'optimisation des structures. Cela passera par une étude modale plus précisément une

étude des modes laser car le régime d'émission est non linéaire et on observe une chute du seuil laser. On peut parallèlement trouver la structure qui permettrait d'avoir un dispositif laser à seuil nul.

Les travaux sur les composants doivent également être poursuivis que ce soit sur les photodétecteurs MSM ou les lasers MIS afin d'améliorer les contacts électriques et leur rendement. Ces travaux doivent permettre l'obtention de l'électroluminescence sur le dispositif laser MIS. On pourrait dans ces conditions imaginer un dispositif électroluminescent blanc en ajoutant les mélanges de QDots de CdSe (fig. 1).

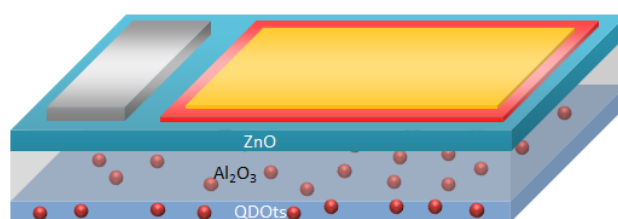


Figure 1 : Dispositif laser MIS à base de ZnO. Conversion de la lumière UV en lumière blanche en utilisant les QDots.

Les perspectives énoncées jusqu'alors sont une continuité des travaux entamés et qui dans le cadre du projet MATISSE se voulaient appliqués. Le savoir-faire acquis permettrait également de s'orienter sur des sujets connexes plus fondamentaux comme les modes lents dans les cristaux photoniques [1][2], la localisation de Levy dans des hétérostructures[3], la condensation de Bose-Einstein à température ambiante dans les microdisques [4] et aussi la génération d'harmoniques dans le ZnO [5].

-
- [1] Toshihiko Baba, Nature Photonics Vol 2 (2008)
 - [2] Jan-Michael Brosi, Slow-Light Photonic Crystal Devices for High-Speed Optical Signal Processing, Universität Karlsruhe, Vol 4 (2008)
 - [3] A. A. Fernández-Marín, J. A. Méndez-Bermúdez, V. A. Gopar, Physical Review A 85, 035803 (2012)
 - [4] H. Deng, H. Haug, Y. Yamamoto, Reviews of Modern Physics, Vol. 82 (2010)
 - [5] C. F. Zhang, Z. W. Dong, G. J. You, R. Y. Zhu, and S. X. Qiana, H. Deng, H. Cheng, and J. C. Wang, Applied Physics Letters 89, 042117 (2006)

Annexe

A : Matériaux ZnO obtenus dans le cadre du projet MATISSE

Echantillon	Matériau	Substrat	Epaisseur	Date de réception
CP12	ZnO	Saphir	~ 85nm	08-10-2012
CP13	ZnO	Saphir-c-SAP	564nm	-
CP14 (UTT)	ZnO	Saphir-SAP	-	-
CP30	ZnO	Saphir-m-SAP	-	-
CPU101	ZnO	Saphir-c-SAP	138nm	-
TP66	ZnO	n-Si (111)	-	08-10-2012
TP161	ZnO	p-Si (100)	-	08-10-2012
UF02 R2	ZnO	Saphir-SAP	105 nm	04-06-2013
UF02 R3	ZnO	Saphir-SAP	95 nm	04-06-2013
UF02 R4	ZnO	Saphir-SAP	100 nm	04-06-2013
DTP32	ZnO	Saphir-c-SAP	70nm	-
DTP40	ZnO	Saphir-c-SAP	120nm	-
DTP76	ZnO	Saphir-c-SAP	120nm	-
UR02R5C3	ZnO	Saphir-c-SAP	>500nm	01-08-2013
TP282	ZnO	Saphir-c-SAP	128nm	01-08-2013
TP143	ZnO	Si (111) Φ=50mm	< 200nm	17-03-2014
TP144	ZnO	Si (111) Φ=50mm	< 200nm	17-03-2014
TP152	ZnO	c-Al ₂ O ₃	< 200nm	17-03-2014
ufoa	ZnO	c-Al ₂ O ₃	< 200nm	17-03-2014

B : Procédé nanofab : Structuration du ZnO par e-beam et RIE/ICP

I. Réalisation du masque métallique

1.1. Nettoyage de l'échantillon

Nettoyage à ultrason

- Placez une feuille de papier pour servir de plan de travail ;
- Placez l'échantillon de ZnO sur un support à téflon ;
- Plonger l'ensemble dans un bécher contenant l'acétone ;
- Passez le bécher sous ultrason à 45°C pendant 5min (dont 1min de dégazage) ;
- Rincez l'échantillon avec de l'IPA ;
- Nettoyer le plan de travail.

1.2. Spin Coating : Dépôt de 160nm de PMMA 30g/l sur du ZnO

Paramètres cinématiques :

- Vitesse : 4000rpm (4000)
- Accélération : 3000rpm/mn
- Temps : 30s

Recuit du PMMA avec l'étuve

- Température : 160°C
- Temps : 3H

1.3. Métallisation avec Al : 10nm (dépôt thermique)

1.4. Lithographie électronique

- Voltage : 10 kV
- Grandissement : 1000 kx
- Distance de travail (WD) : 10 mm
- Area dose : 100 μ C/cm²
- Curvet elements dose : 100 μ C/cm²
- Line dose : 1000pC/cm
- Courant du faisceau d'électron : 80pA pour le diaphragme de 20 μ m

1.5. Dissolution de la couche conductrice d'Al avec du KOH :

1 pastille pour 15ml (3 pastilles pour 45ml)

Plonger l'échantillon dans la solution, jusqu'à dissolution totale + 5s d'attente.

1.6. Développement du PMMA

- Développeur MIBK :IPA (1/3) : 60s
- Rinçage à IPA : 20s

1.7. Métallisation : Nickel

- Epaisseur : 30nm
- Vitesse de dépôt : 0.300nm/s
- Tooling factor : 1.8

II. Gravure physique (RIE) ; RF : 13.56MHz, ICP : 2MHz

Paramètres de gravure

- Gaz : C₂F₆
 - Débit : 10sccm
 - Pression : 8mTorr
 - Puissance RIE : 100W
 - Puissance ICP : 1000W
- Gaz : O₂
 - Débit : 10sccm
 - Pression : 20mTorr
 - Puissance RIE : 50W
 - Puissance ICP : 0W

Vitesse de gravure :

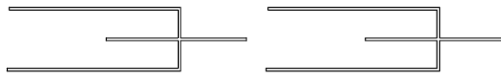
- ZnO : 26.6nm/min
- Ni (masque) : 5.4nm/min

III. Tableau récapitulatif des échantillons lithographiés par e-beam

Echantillon	Matériau	Structures	Hauteur masque Ni	Durée de la Gravure	Observations
Nanov01	CPU101	PhC - MD	30nm	30sx 4	Dépôt de précipités en surface de l'échantillon après gravure.
Nanov02	CPU101	PhC - MD	20nm	30sx 4	Amélioration de l'état de surface de l'échantillon après gravure
Nanov03	CPU101	PhC - MD	30nm	30sx 20	Litho réussit pour les MDs seuls
Nanov04	CPU101	PhC - MD	50nm	30sx 20	Litho réussit pour les MDs seuls
Nanov05	CPU101	PhC - MD	40nm	30sx16	Bon
Nanov06	CP13	MD	90nm	30sx37	MD + couche mince résiduelle
Nanov07	UF02R3	PhC (trou)	30nm	Non gravé	Surexposition du PMMA (recherche des doses)
Nanov08	CP13	MD	110nm	30sx42	MD + couche mince résiduelle
Nanov09	UF02R4	MD	90nm	30sx37	MD + couche mince résiduelle
Nanov10	UF02R4	PhC (trou)	30nm	30sx16	Pas de nanostructures au MEB (charge de l'échantillon)
Nanov11	CP13	MD	120nm	30sx47	MD + couche mince résiduelle
Nanov12	UF02R3	PhC (trou)	50nm	Non gravé	Gravure à faire
Nanov13	UF02R3	MD	95nm	30sx38	Pour pompage électrique
Nanov14	TP282	MD	30nm	30sx12	MDs de parfaite qualité
Nanov15	TP282	PhC	30nm	30sx10	MEB à faire

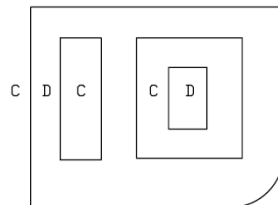
C : Règles de design du masque de photolithographie sur AutoCad

You can use line and arc with zero width to make a closed polygon. Never use hatch or solid to fill the drawing in Autocad. The polygon will be filled when photoplotting. A good verification are to make a closed polyline with zero width.



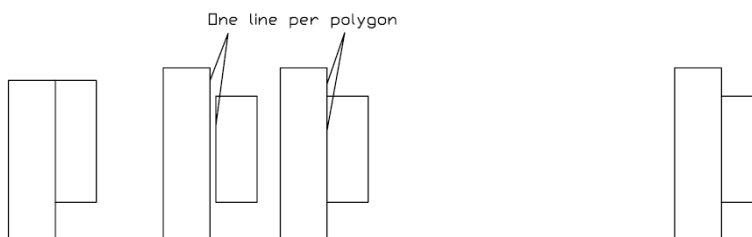
When photoplotting, the polarity will change each time a closed polygon are found.

D=Dark C=Clear



If you make adjacent polygon with line there should not be two end of line at the same place. A line could not be use for two different polygon. You can think like the polygon are not adjacent.

For adjacent polygon it is safer to use closed polyline with zero width.



Liste des communications

1. Publication dans des journaux internationaux référencés

Enhanced stimulated emission in ZnO thin films using microdisk top-down structuring

K. Nomenyo, A.-S. Gadallah, S. Kostcheev, D. J. Rogers and G. Léron del, Appl. Phys. Lett. 104, 181104 (2014)

Stimulated emission from ZnO thin films with high optical gain and low loss

A.-S. Gadallah, K. Nomenyo, C. Couteau, D. J. Rogers, and G. Léron del, Appl. Phys. Lett. 102, 171105 (2013)

High order symmetry interference lithography based nanoimprint

A. Letailleur, K. Nomenyo, S. Mc Murtry, E. Barthel, E. Søndergård and G. Léron del J. Appl. Phys. 109,016104 (2011)

High efficiency white luminescence of alumina doped ZnO

Alban A.Letailleur, Sergey Yu Grachev, Etienne Barthel, Elin Søndergård, Komla Nomenyo, Christophe Couteau, Stefan McMurtry, Gilles Léon del, Emilie Charlet, Emmanuelle Peter; Journal of Luminescence 131, 2646–2651 (2011)

2. Publications dans des congrès internationaux

Ultimate control of light extraction by photonic band engineering

Nomenyo, K., Aad, R., Couteau, C., Delaunay, J.-J., Rogers, D., et Lerondel, G. In: NOMENYO, K. The 7th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials, 11-14 September 2012, NICE

Towards ZnO large scale controllable nanostructuring: UV photonics (papier invité)

G. Lérondel, K. Nomenyo, R. Aad, H. Kadiri, R. Salas Montiel, S. Kostcheev, C. Couteau, A. Gokarna, 37th ICACC, Daytona Beach, Florida, US, January 27 – February 1, 2013.

Top-down lithographic ZnO photonic structures : towards ultimate control of light emission in the UV

K. Nomenyo, R. Aad, C. Couteau, D. Rogers and G. Lerondel, E-mrs Meeting Strasbourg, France, May 27-30th 2013

Well-ordered patterning of multi-functional ZnO by templated growth and self-organization technique

R. Parize, A. Romyantseva, H. Kadiri, M.Tobori, K. Nomenyo, A. Gokarna and G. Lerondel, SPIE Optics and Photonics, San Diego Convention Center, San Diego, California (USA) 25-29 August 2013

UV photonic structures fabrication by top-down lithography

K. Nomenyo, R. Aad, C. Couteau, D. Rogers and G. Lerondel SPIE Optics and Photonics, San Diego Convention Center, San Diego, California (USA) 25-29 August 2013

UV photonics and related Applications: towards Large Scale Controllable ZnO nanostructuration (papier invité)

G. Lérondel, K. Nomenyo, H. Kadiri, R. Salas-Montiel, S. Kostcheev, A. Romyantseva, R. Aad, C. Couteau, A. Gokarna, MS&T'13, palais des congrès de Montreal, Montreal, Quebec, Canada, October 27-31st 2013

3. Publications dans des congrès nationaux

Photonique UV : Structuration dans le plan du ZnO et études préliminaires des résonateurs

K. Nomenyo, T. Nguyen, C.-C. Lin, C. Couteau et G. Lérondel ; 2ème Colloque national ZnO, Meudon-Bellevue, 8 et 9 Juin 2011

Contrôle ultime de l'extraction de lumière par confinement optique

K. Nomenyo, R. Aad, C. Couteau, J.-J. Delaunay, D. J- Rogers et G. Lérondel, 4ème colloque sur les nouvelles technologies de l'éclairage : 21 au 23 février 2012, UTT

ZnO hexagonal micro-pillars grown by chemical bath deposition for low cost efficient lighting

T. T. Nguyen, C. C. Lin, A. Gokarna, K. Nomenyo, A. Khan, C. Couteau, G. Lérondel, 4ème colloque sur les nouvelles technologies de l'éclairage : 21 au 23 février 2012, UTT

Top-down and bottom-up growth of patterned multi-functional ZnO

R. Parize, A. Rummyantseva, H. Kadiri, A. Gwiazda, K. Nomenyo, G. Patriarche¹, A. Gokarna, G. Lérondel 5ème colloque sur les nouvelles technologies de l'éclairage : 3 et 4 Octobre 2013, UTT

Komla Dunyo NOMENYO

Doctorat : Optique et Nanotechnologies

Année 2014

Photonique UV : structuration top-down du ZnO pour une émission amplifiée et un transfert d'énergie efficace

Cette thèse a été effectuée dans le cadre du projet CPER-FEDER MATISSE, projet coordonné par l'UTT et ses partenaires Nanovation et l'URCA. Objectif : valoriser les couches minces de ZnO de haute qualité obtenues par épitaxie.

Le ZnO est un semiconducteur à grand gap d'excellentes propriétés optiques. Avec ses 60meV d'énergie de liaison excitonique, il fait l'objet d'attention malgré sa difficile gravure physique qui hypothèque la réalisation de composants photoniques. En effet, la longueur d'onde d'émission du ZnO est de l'ordre de 375nm, impliquant l'utilisation de structures de petite taille dont la réalisation relève des nanotechnologies. Trois objectifs scientifiques ont été poursuivis : l'amélioration de l'extraction de l'émission excitonique dans les couches minces de ZnO par ingénierie de gap en utilisant les cristaux photoniques, l'émission laser et son contrôle et enfin, le transfert d'énergie du ZnO vers les QDots comme couche de phosphores pour la conversion de l'émission UV en lumière blanche. Pour y parvenir, deux technologies ont été utilisées : la croissance PLD (Nanovation) et la structuration par approche top-down délaissée par la communauté scientifique. La thèse traite de la structuration par lithographie électronique combinée à la gravure RIE-ICP et les études scientifiques associées. Les résultats obtenus sont concluants avec parfois des records comme pour le gain ($>1000\text{cm}^{-1}$) et les pertes optiques ($<10\text{cm}^{-1}$). Nous avons également procédé à la réalisation des premiers composants optoélectroniques : laser MIS et photodétecteur MSM.

Mots clés : capteurs optiques - cristaux photoniques - éclairage - lasers à semi-conducteurs - lithographie par faisceau d'électrons.

ZnO Based UV Photonics: Enhanced Emission and Energy Transfer Through Top-down Micro and Nanostructuring

This work was conducted in the framework of the MATISSE project supported by the CPER-FEDER. Coordinated by UTT and including two other partners: Nanovation and URCA, the main project objective was the growth of high quality ZnO thin films and their valorization.

ZnO is a wide band gap semiconductor with excellent optical properties. Its exciton binding energy (60meV) is one of the most important characteristics that earned to ZnO more attention despite its physical etching which is difficult to perform. Indeed, the excitonic emission of ZnO occurs approximately at 375nm, which involves the use of small structures whose achievement leads to the use of nanotechnology. Three scientific objectives were pursued: improving the extraction of the excitonic emission in ZnO thin films by engineering the photonic band gap by using photonic crystals, laser emission and control and finally, energy transfer from ZnO to QDots used as phosphors for down conversion of the UV emission to white emission. To achieve this, two technologies were used: PLD growth (Nanovation) and top-down structuring approach neglected by the scientific community.

The thesis mainly deals with the structuring by electron beam lithography combined with ICP - RIE and related scientific studies. Conclusive results have been obtained such as high optical gain ($>1000\text{cm}^{-1}$) and low optical losses ($<10\text{cm}^{-1}$). We also carried out first optoelectronic components: MIS laser and MSM photodetector.

Keywords: optical detectors - photonic crystals - lighting - semiconductor lasers - lithography, electron beam.

Thèse réalisée en partenariat entre :

