



**HAL**  
open science

# Elaboration, caractérisation structurale et luminescence de dépôts AIN dopés Er obtenus par PVD magnétron RF

Syed Sajjad Hussain

► **To cite this version:**

Syed Sajjad Hussain. Elaboration, caractérisation structurale et luminescence de dépôts AIN dopés Er obtenus par PVD magnétron RF. Autre [cond-mat.other]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2010. Français. NNT : 2010NAN10060 . tel-01748649

**HAL Id: tel-01748649**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748649v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

## **Elaboration, caractérisation structurale et luminescence de dépôts AlN dopés Er obtenus par PVD magnétron RF**

Thèse présentée pour l'obtention du titre de  
Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I  
en Physique des Plasmas et Optoélectronique, spécialité Physique

Par Syed Sajjad HUSSAIN

Soutenue le 21 septembre 2010 devant le jury suivant:

Président :	Dr Francis Maury	Directeur de Recherches CNRS, CIRIMAT, Toulouse
Rapporteurs :	Pr Alain Billard Dr Fabrice Gourbilleau	Professeur, Université de Montbéliard, Montbéliard Chercheur CNRS, Caen
Examineurs :	Pr Jamal Bougdira Dr Philippe Pigeat	Professeur, UHP, IJL, Nancy Chercheur CNRS, IJL, Nancy
Invités	Dr Valérie Brien Pr Hervé Rinnert	Chercheur CNRS, IJL, Nancy Professeur, UHP, Nancy



*Pour ma mère,*

# Remerciements - Acknowledgements

*Je tiens à remercier ...*

*Le Dr Francis Maury, Directeur de Recherches CNRS, CIRIMAT, Toulouse pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Le Pr. Alain Billard Professeur, Université de Montbéliard et Dr Fabrice Gourbillaud Chercheur CNRS, Caen, pour avoir consacré une partie de leur temps à l'examen de ce travail, et d'avoir accepté d'en être les rapporteurs.*

*Le Pr. Jamal Bougdira Professeur, UHP, IJL, Nancy pour m'avoir accueilli au laboratoire. Son enthousiasme a été un atout précieux pour me faire découvrir les plasmas et leurs applications, et a contribué à faire de ce séjour de trois ans, une expérience profitable. Je le remercie très sincèrement de s'être autant investi pour rendre mon passage à l'Institut Jean Lamour, département CP2S, si agréable et enrichissant.*

*Le Dr Philippe Pigeat Chercheur CNRS, IJL, Nancy, directeur de cette thèse, pour m'avoir fait confiance malgré les connaissances théoriques plutôt légères que j'avais en septembre 2007 dans le domaine des « procédés », puis pour m'avoir guidé, encouragé, conseillé, pendant trois ans tout en me laissant une grande liberté et en me faisant l'honneur de me déléguer plusieurs responsabilités dont j'espère avoir été à la hauteur. Je me sens chanceux et très fier d'avoir travaillé avec P. Pigeat, parce qu'il est bon chercheur et homme de bien. Il ne m'a jamais laissé seul dans les heures de difficultés et les défis du travail.*

*Le Dr Hervé Rinnert Professeur, UHP, Nancy co-directeur de cette thèse, pour la confiance et la liberté qu'il m'a accordée et pour la collaboration fructueuse que nous avons eue dans notre effort de combiner des approches théoriques et expérimentales de l'aspect « photoluminescence » de ce travail. Spécialiste du domaine de la luminescence il a du tout m'apprendre de ce domaine. Ces connaissances seront importantes pour ma carrière professionnelle et scientifique et je le remercie pour ce contact si généreux aussi bien sur le plan humain que sur le plan scientifique. Je le remercie, pour toutes les discussions que nous avons pu avoir et pour les précieux conseils qu'il m'a donnés.*

*La Dr Valérie Brien Chercheur CNRS, IJL, Nancy pour la gentillesse et la patience qu'elle m'a manifesté durant cette thèse et son aide dans la rédaction de mon mémoire. Elle a vraiment travaillé dur et donné beaucoup de son temps et de son énergie pour m'aider à la mise en forme de mon travail.*

*Le Dr Thomas Easwarakhanthan, MC, CNRS, IJL, Nancy pour son aide permanente tout au long de la partie expérimentale de ce travail concernant les ellipsométrie et pour la collaboration fructueuse que nous avons eue. Je le remercie, pour toutes les discussions que nous avons pu avoir et pour les précieux conseils qu'il m'a donnés.*

*Le Dr. J. Ghanbaja, Responsable Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses X, Faculté des Sciences, qui a caractérisé mes échantillons par TEM et EDSX, et pour les corrections et aides diverses dans ce travail.*

*Le Mr. Dominique MULOT, AI, CNRS, IJL, Nancy, pour m'avoir fourni une aide importante dans le maintien de ma machine de dépôt PVD magnétron. Son sens pratique a largement contribué à l'optimisation de mon réacteur de dépôt.*

*Toute l'équipe du laboratoire (LPMIA Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications), et IJL CP2S pour les nombreuses conversations stimulantes que nous avons eues, pour m'avoir initié au métier de l'enseignement et pour les corrections et aides diverses apportées à mon travail, en particulier mes remerciements à Didier ROUXEL (MC), Brice VINCENT (MC), Robert HUGON (MC), Pr Stéphane HEURAUX, Ludovic DEPOUCQUES, (MC), GENEVE Damien (IE) et enfin Jean-Luc BRIANCON (IE) pour la partie informatique de mon travail.*

*Le Alain NGADJEU ami qui partage mon bureau, qui m'a toujours donné de bons conseils qui m'a aidé dans ce travail de thèse, nos discussions sur différents sujets scientifiques m'ont permis de m'améliorer.*

*La KLEIN Sophie (TCE), TURKI Nathalie (AJT), toutes deux ont vraiment été gentilles avec moi, elles ont traitées mes difficultés administratives avec célérité et efficacité et ont rendu mon travail plus aisé.*

*Je tiens enfin à saluer mes collègues et amis qui souvent sans le savoir, m'ont soutenu et conseillé dans les moments difficiles. Dans ce sens, il participe également à l'accomplissement de ce travail. Enfin de tous les membres de ma famille, frères SYED Ali Raza, Syed Hassan Raza et sœurs, mon frère dans les lois.*





# Elaboration, caractérisation structurale et luminescence de dépôts AlN dopés Er obtenus par PVD magnétron RF

**Introduction générale** **p. 5**

**I. Chapitre 1 - Caractéristiques des matériaux considérés :  
synthèse bibliographique** **p. 9**

Avant propos

1.1 Propriétés physiques générales de la matrice AlN

1.2 Morphologies existantes de l'AlN et mode d'élaboration

1.2.1 Monocristaux

1.2.2 Films monocristallins

1.2.3 Autres morphologies des dépôts AlN

1.3 Propriétés optiques

1.3.1 Influence de la morphologie de l'AlN sur les indices optiques  $n$  et  $k$

1.3.2 Propriétés optiques des terres rares: structure électronique

1.3.3 Photoluminescence de l'AlN non dopé

1.3.4 Photoluminescence de l'AlN dopé par des terres rares

**II. Chapitre 2 - Techniques Expérimentales** **p. 35**

Avant propos

2.1 Elaboration: procédé de dépôt du nitrure d'aluminium

2.1.1 Pulvérisation cathodique: principe et évolution menant aux variantes technologiques

2.1.1.1 Principe et généralités

2.1.1.2 Pulvérisation non réactive ou réactive

2.1.1.3 Pulvérisation Triode

2.1.1.4 Pulvérisation Magnétron

2.1.1.5 Pulvérisation en mode DC (Planar Diode Sputtering)

2.1.1.6 Pulvérisation en mode pulsé (AC) et en mode RF

2.1.1.7 Pulvérisation polarisée ou *Bias sputter deposition*

2.1.1.8 Pulvérisation HIPIMS

2.1.1.9 Justification du choix de la technique de dépôt

2.1.2 Dispositif expérimental: élaboration du nitrure d'aluminium

2.1.2.1 Gestion de l'atmosphère

2.1.2.2 Cible d'aluminium sur un magnétron

2.1.2.3 Porte échantillon, substrats

2.1.2.4 Générateur R.F.

2.1.2.5 Diagnostic in-situ: épaisseur des films par interférométrie

2.1.2.6 Procédure de dépôt

2.1.2.7 Pulvérisation, Formation et dépôt de l'AlN

2.1.2.8 Banc de recuit pour traitement thermique ex-situ

2.1.2.9 Paramètres expérimentaux influents

- 2.2 Caractérisations
  - 2.2.1 Microscopie électronique en Transmission (MET, TEM)
  - 2.2.2 Diffraction des rayons X (DRX, XRD)
  - 2.2.3 Spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford (RBS)
  - 2.2.4 Spectroscopie des rayons X (EDSX)
  - 2.2.5 Interférométrie In situ par réflexion (RI)
  - 2.2.6 Spectroscopie de Photoluminescence

### **III. Chapitre 3 - Obtention de différentes morphologies d'AlN et d'AlN dopé Er** **p. 79**

- 3.1 Germination, croissance des couches : modèles génériques de morphologies obtenues par pulvérisation cathodique
- 3.2 Influence de la température du substrat durant le dépôt
- 3.3 Elimination de la contamination des films par des métaux
- 3.4 Etude de l'influence de la pression et de la puissance  $W$  menant à la mise en évidence du rôle de l'oxygène
- 3.5 Influence de la pression sur la morphologie
- 3.6 Composition de l'atmosphère plasma
- 3.7 Influence de la puissance "magnétron" sur la morphologie
- 3.8 Influence de la polarisation sur la morphologie
- 3.9 Influence de la température du traitement thermique postérieur au dépôt
- 3.10 Influence de la nature du substrat sur le dépôt AlN
- 3.11 Dopage du nitrure d'aluminium par l'erbium
- 3.12 Choix des échantillons d'étude pour la PL

### **IV. Chapitre 4 - Spectroscopie de photoluminescence** **p. 121**

- 4.1. Influence des conditions de préparation sur la luminescence des films d'AlN dopés Er.
  - 4.1.1. Transitions radiatives des ions  $Er^{3+}$ .
  - 4.1.2. Influence de la concentration en Erbium
  - 4.1.3. Influence de la morphologie sur les propriétés de luminescence
    - 4.1.3.1. Rôle de la puissance magnétron
    - 4.1.3.2. Influence de la polarisation du substrat
  - 4.1.4. Influence des traitements thermiques
- 4.2. Mécanismes de luminescence de l'Er à  $1.5 \mu m$ 
  - 4.2.1. Mesures de PL dépendantes de la température
  - 4.2.2. Temps de vie de luminescence
  - 4.2.3. Mécanismes d'excitation
    - 4.2.3.1. Mesures en fonction de la puissance d'excitation
    - 4.2.3.2. Mesures des temps de montée de la luminescence

### **Conclusion générale** **p. 151**

# Introduction générale

L'étude de matériaux en couches minces possédant des propriétés d'émission dans le domaine visible ou proche infrarouge est un sujet en fort développement en raison des nombreuses applications dans les domaines par exemple des lasers, de l'affichage, des télécommunications optiques ou encore du solaire photovoltaïque. L'objectif des travaux de recherche est alors d'élaborer de nouveaux matériaux ayant des propriétés particulières d'émission et d'en étudier les processus radiatifs afin d'en augmenter les rendements d'émission et de les adapter aux applications visées.

L'émission de lumière peut être obtenue dans des semiconducteurs (SC) grâce à des transitions électroniques interbandes. Les matériaux efficaces sont dans ce cas des SC à gap direct, tels que les matériaux III-V ou II-VI. Leur efficacité d'émission a permis de les utiliser par exemple pour des applications telles que les diodes électroluminescentes fortement mises à profit dans le domaine du stockage optique de l'information. Le silicium a lui aussi été fortement étudié. Rappelons que le silicium est sous forme massive un SC à gap indirect et que son rendement d'émission est de ce fait extrêmement faible, de plusieurs ordres de grandeur inférieur à celle des SC à gap direct. La réduction de la taille des grains de silicium permet cependant de modifier fortement la structure électronique du silicium et conduit à de l'émission radiative dans le domaine visible, ce qui justifie l'effort important porté par la communauté scientifique sur l'étude des propriétés d'émission du silicium nanocristallin.

L'émission de lumière peut également être obtenue dans des matériaux dopés avec des éléments chimiques émetteurs de lumière. Les ions de terres rares ou les métaux de transition sont de bons candidats pour obtenir cette fonctionnalité. L'émission des terres rares n'est pas un sujet récent. La photoluminescence des lanthanides est connue depuis le début du XXème siècle et a été abondamment étudiée dans les années 60. Les phosphores à base d'ions de terres rares comme Er, Eu, Tb, ou Ce ont été fortement étudiés pour produire les couleurs rouge, vert et bleu nécessaires pour les écrans couleurs. De même le développement des lasers à solide a été permis par la recherche sur les matériaux verre ou cristaux dopés avec des terres

rare, comme le Nd notamment. L'émission de lumière provient des transitions électroniques au sein de la couche d'empilement 4f (configuration [Xe] 4f<sup>1</sup> 5d<sup>1</sup> 6s<sup>2</sup> pour le cérium à [Xe] 4f<sup>14</sup> 5d<sup>1</sup> 6s<sup>2</sup> pour le lutétium). Comme les électrons 4f sont écrantés par les électrons des couches périphériques 5d et 6s, ces éléments sont peu sensibles aux effets de champs des ligands ou champs cristallins. Ceci implique que l'énergie d'émission est peu dépendante de la matrice hôte. L'intensité d'émission peut en revanche en dépendre fortement. En effet les règles de sélection, comme la parité, interdisent les transitions entre niveaux électroniques de la couche 4f dans le cas des atomes isolés. Mais lorsque ces atomes, alors sous forme d'ions, sont placés dans une matrice hôte, ces règles de sélection peuvent être relaxées et des transitions optiques peuvent être obtenues.

Récemment, depuis une vingtaine d'année, la luminescence des terres rares suscite un vif intérêt dans le domaine de l'optoélectronique. Les télécommunications optiques sont une application importante. L'ion Er est dans ce cas un élément de prédilection puisqu'il permet d'obtenir une émission à 1.54  $\mu\text{m}$ , qui correspond au minimum d'atténuation dans les fibres optiques. L'enjeu est alors de trouver une matrice hôte capable de permettre le meilleur rendement d'émission de l'Er. L'émission de l'erbium dans Si ou SiO<sub>2</sub> est connue depuis les années 80. Cependant le rendement d'émission n'est pas suffisant pour espérer obtenir des composants optoélectroniques. Dans le cas de SiO<sub>2</sub>, le faible rendement d'émission est dû à la faible section efficace d'excitation de l'erbium. Dans le cas de Si, il est faible car des mécanismes non radiatifs importants à température ambiante conduisent à une désexcitation des ions sans émission de photons. La désexcitation non radiative de l'Er a lieu via des états électroniques dans le gap du silicium avec une forte efficacité à température ambiante ce qui induit une faible émission des ions Er<sup>3+</sup>.

Une première solution pour obtenir une émission intense de l'Er est de doper un diélectrique comme SiO<sub>2</sub> mais en insérant en plus un sensibilisateur de l'Er permettant de compenser la faible excitation directe de l'Er. Une augmentation du signal de luminescence de l'erbium en présence de nanocristaux de silicium a été mise en évidence par différents groupes dans des matrices d'oxyde de silicium. Cette forte augmentation est liée à une excitation indirecte de l'erbium via les nanocristaux de silicium qui ont une section efficace d'absorption élevée et à la suppression des recombinaisons non radiatives de l'erbium par excitation inverse du silicium. Depuis 2005 à Nancy, une équipe de l'IJL (équipe 104 « nanomatériaux ») s'intéresse au dopage des couches d'oxyde de silicium, contenant des

nanocristaux de Si, préparées par évaporation de systèmes multicouches permettant le contrôle de la taille des nanoparticules. L'activité de recherche sur les matériaux à base de silicium perdure car les rendements d'émission doivent être améliorés. Par ailleurs il est difficile d'obtenir des systèmes pompés électriquement dans des matériaux dont la matrice est  $\text{SiO}_2$ , qui est un isolant électrique. L'activité de recherche dans ce domaine s'oriente aujourd'hui vers les nitrures de silicium.

Une deuxième solution consiste à introduire l'erbium dans des semi-conducteurs dont le gap est élevé. C'est cette voie que j'ai choisi explorer dans ce travail de thèse. Il a été montré que la perte de luminescence du dopant en raison de relaxations thermiques (thermal quenching) était inversement proportionnelle au gap du semiconducteur. Ainsi plusieurs groupes ont cherché à introduire l'Er dans des matériaux comme SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , des verres, des oxydes :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  (différentes perovskites), ZnS, ZnO, le diamant, des semiconducteurs à grands gaps de type III-N comme GaN, AlN, InN. Si GaN a été fortement étudié, seules quelques publications existent concernant AlN:Er. L'idée de proposer le nitrure d'aluminium (AlN) pour y incorporer des ions lanthanides luminescents, tels que l'erbium, relève principalement de son très grand gap : 6,2 eV soit deux fois plus important que celui de GaN (3,2 eV). Outre son grand gap, l'AlN est un matériau qui possède des propriétés remarquables qui pour des contraintes d'utilisation particulières peuvent se révéler très intéressantes (conductivité thermique, dureté, anticorrosion, résistance aux radiations...).

L'originalité de ce travail de thèse est d'étudier l'influence de la structure et de la morphologie de la matrice d'AlN sur les propriétés de luminescence de l'Er. Cette étude est justifiée par l'importance de l'environnement des ions dopants sur leur probabilité d'émission, en lien avec la relaxation des règles de sélection. De plus, l'existence de mécanismes de transfert d'énergie entre la matrice hôte et les ions peut être fortement corrélée aux états électroniques dans le gap de la matrice hôte, qui sont dépendants de la structure, de la morphologie et des défauts de la matrice hôte.

Depuis les années 1990, l'élaboration de films AlN avec une structure colonnaire classique (002) perpendiculaire au substrat a été largement étudiée en particulier pour la réalisation de microsystèmes mettant en jeu la piézoélectricité de cette würtzite (systèmes SAW, Surface Acoustic Waves par exemple). Si beaucoup d'études ont cherché à « tilter » ces colonnes (002) pour améliorer les couplages piézoélectriques, très peu d'études en génie des procédés ont investi le domaine de la réalisation de films AlN possédant d'autres

morphologies telles que, en particulier, des morphologies de type micro ou nano structurées ou amorphe. Après une étude sur l'élaboration de tels films, j'ai choisi une technique PVD magnétron travaillant à température ambiante, une technique simple à mettre en œuvre et donc intéressante pour l'industrie. Le procédé mis au point permettra l'obtention de dépôts minces de la matrice AlN avec des structures cristallines atypiques (morphologies classiques colonnaires avec des tailles de grains variables, films amorphes en passant par des morphologies nano granulaires variées), morphologies non décrites ou étudiées dans la littérature. En 2009 les structures originales obtenues dans mon étude seront d'ailleurs reprises et étudiées en collaboration avec un industriel pour leurs propriétés mécaniques et physico chimiques. Cette étude « procédé » démontrera en outre, la possibilité d'élaborer ces mêmes morphologies avec cette fois un dopage avec de l'erbium et ceci de manière bien maîtrisée. Des lors les propriétés d'émission de ces différents films AlN:Er allaient pouvoir être étudiées par photoluminescence en collaboration et au sein de l'équipe « nanomatériaux » de l'IJL.

Ce manuscrit est rédigé en s'articulant autour de quatre chapitres. Le premier chapitre décrit l'état de l'art dans ce domaine en présentant une étude bibliographique. Elle montrera les propriétés particulières de l'AlN en couches minces, en mettant en évidence les différentes morphologies obtenues dans la littérature. Les propriétés optiques de l'AlN seront également décrites, en particulier dans le cas des films dopés.

Le deuxième chapitre présente la méthode de dépôt utilisée pour la préparation des échantillons. L'intérêt de cette méthode sera particulièrement discuté en lien avec les objectifs du travail de thèse. Dans ce chapitre, les méthodes expérimentales de caractérisation chimique, de caractérisation structurale et de caractérisation des propriétés d'émission optique seront détaillées.

Le troisième et le quatrième chapitre présenteront respectivement les résultats concernant l'élaboration et les propriétés de luminescence des films obtenus. Le chapitre III détaillera les améliorations obtenues en termes de procédé pour élaborer des films de morphologie contrôlée et contenant des ions erbium avec une concentration maîtrisée. Le chapitre IV s'intéressera aux résultats de luminescence des films obtenus. Il présentera l'influence de la morphologie sur l'émission de l'erbium et les premiers résultats sur l'étude des mécanismes de la luminescence seront discutés.

# **Chapitre I**

## **Caractéristiques des matériaux considérés: synthèse bibliographique**

## Avant propos

On présente dans ce chapitre les caractéristiques présentes dans la littérature sur nitrure d'aluminium (la matrice) et de l'élément de dopage l'erbium.

Une première partie traite des propriétés générales de l'AlN. On présente ensuite la morphologie monocristalline qui est la morphologie la plus recherchée en général et ses modes d'élaboration à partir de poudres, sous forme massive ou sous forme de film. On présentera ensuite les autres types de morphologies connues du nitrure d'aluminium (à l'exception des nanofils, nanowhisker) élaborées sous formes de films. On fera notamment mention de l'influence de la morphologie du nitrure d'aluminium sur les indices optiques  $n$  et  $k$  relevées dans la littérature et mesurées par ailleurs dans notre équipe sur les échantillons de cette étude.

Ce chapitre compilera ensuite de manière non exhaustive les propriétés optiques utiles pour notre travail relevées dans la littérature, de l'AlN, des terres rares et la photoluminescence de l'AlN dopé avec un lanthanide.



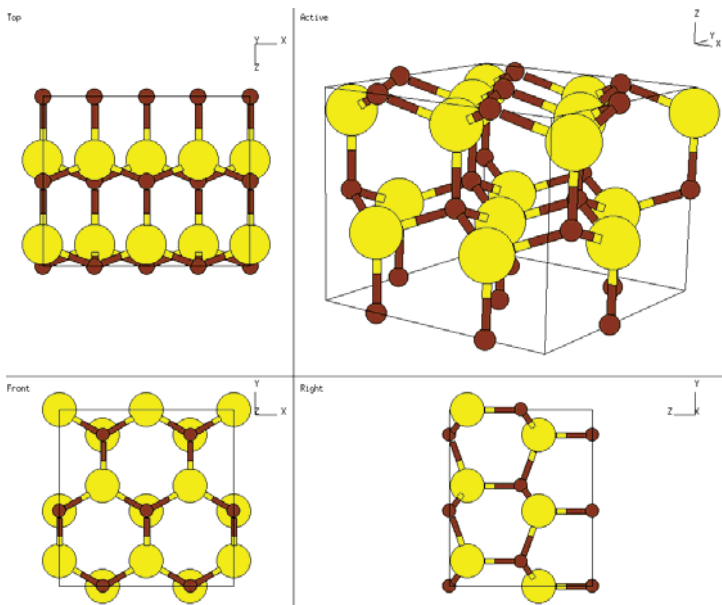
## 1.1 Propriétés physiques générales de la matrice AlN

Bien que son enthalpie de formation à la température ambiante soit favorable à sa formation ( $\Delta H^\circ_{f_{\text{AlN würtzite}}} = -318 \text{ kJ/mol}$ ) [1] la phase würtzite de nitrure d'aluminium est un matériau que l'on ne trouve pas à l'état naturel, on verra dans ce chapitre que ce composé est un matériau synthétique. Ceci tient au fait que lors de son adsorption sur l'aluminium métallique, la molécule d'azote  $\text{N}_2$  ne se dissocie pas, contrairement à la molécule d'oxygène. Toutefois, si l'énergie pour casser  $\text{N}_2$  est apportée de manière artificielle, la présence d'oxygène peut gêner la réaction  $\text{Al} + \text{N} \Rightarrow \text{AlN}$  au profit de réactions d'oxydation moins coûteuses en énergie  $\text{Al} + \text{O} \Rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\Delta H^\circ_{f_{\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha}} = -1672 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H^\circ_{f_{\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma}} = -1655 \text{ kJ/mol}$ ) [1]. La synthèse de l'AlN pur nécessitera donc l'absence de toute trace d'oxygène dans l'atmosphère d'élaboration.

La première synthèse du nitrure d'aluminium remonte à 1862 [2]. Pendant un siècle, ce produit est resté une curiosité de la chimie et ce n'est que dans les années 80 que sa synthèse a évolué menant à l'étude de ses propriétés et à son exploitation.

Semiconducteur III-V, ce matériau est aussi une céramique et bon nombre de ses propriétés sont la conséquence de sa structure cristalline compacte. Dans des conditions normales de température et de pression, la structure stable thermodynamique du nitrure d'aluminium est la würtzite, maille hexagonale, isomorphe à GaN. Les paramètres de maille valent  $a = 0.3111 \text{ nm}$  ( $a=b$ ) et  $c = 0.4980 \text{ nm}$ . Son groupe est le  $P6_3mc$  (186)[3] (figure 1.1). Sous des conditions plus particulières et notamment de forte pressions, l'AlN peut prendre une forme cubique de type NaCl groupe  $Fm\bar{3}m$ , (No. 225) [4].

a/



b/

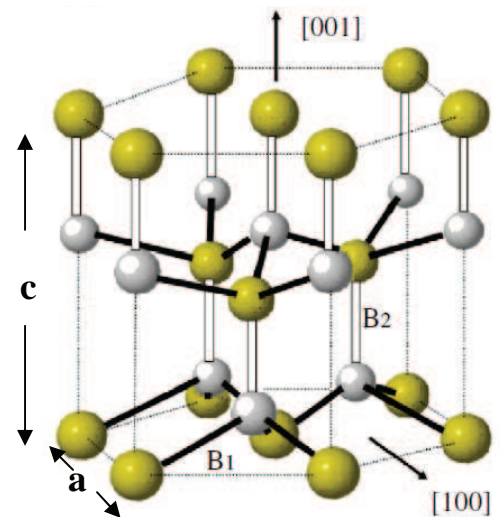


FIG. 1.1 - Schémas de la maille hexagonale de la würtzite AlN. a/ Projections selon différents axes de la maille Les atomes Al et N sont respectivement représentés par des sphères jaune et marron (plus petites), b/ Vue tridimensionnelle avec mention des deux types de liaisons AlN B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub>. Les atomes Al et N sont respectivement représentés par des sphères vertes et grises (plus petites) [5].

Les liaisons Al-N dans la würtzite ne sont pas toutes de la même longueur elles n'ont pas la même énergie. Chaque atome d'aluminium est entouré de quatre atomes d'azote, avec trois liaisons de type B<sub>1</sub> et une liaison parallèle à l'axe c de type B<sub>2</sub> (figure 1.1.b). Ces liaisons font respectivement 0.1885 nm et 0.1917 nm [6]. Les liaisons de type B<sub>1</sub> sont plus fortes que celles de type B<sub>2</sub>. Lors d'une élaboration de films d'AlN cette différence entre les énergies de liaison aura des conséquences sur les directions préférentielles de croissance. La croissance suivant l'axe c sera la croissance la plus facile à réaliser. Cette maille cristalline compacte possède des liaisons covalentes, et le rapport  $c/a$  est de 1.60 ce qui donne à ce matériau une très haute dureté et une excellente conductivité thermique, propriétés qu'il partage avec les autres nitrures III-V [7, 8].

Hautement réfractaire, le nitrure d'aluminium possède une haute température de fusion (environ 2800°C) et une excellente résistance aux sollicitations chimiques. Il ne peut en effet être attaqué que par les acides forts, dissout par des bases fortes ou attaqué par certains plasmas réactifs, riches notamment en chlore [9]. Son inertie chimique est ainsi exploitée pour former des creusets utilisés lors de la fabrication d'autres cristaux (ex: GaAs).

Historiquement élaboré tout d'abord par frittage de poudres, l'AlN doit ses premiers succès industriels à sa très grande conductivité thermique (six fois celle de l'alumine et comparable à celle du cuivre :  $319 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [10, 11], Cu :  $401 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , et 90 % de celle de BeO) et sa non toxicité (par rapport à BeO), il est ainsi utilisé en tant que céramique sous forme massive dans les alimentations de puissance industrielles et les inverseurs afin de dissiper les pertes de chaleur dans ces dispositifs [12]. Ayant la propriété supplémentaire d'avoir une faible thermo-dilatation, il résiste très bien aux chocs thermiques. Elaboré sous forme de couches minces, il présente un certain nombre d'avantages pour l'industrie microélectronique. Son coefficient d'expansion proche de celui du silicium facilite en effet son intégration dans les multicouches.

Phase piézoélectrique, la phase AlN würtzite possède une très grande vitesse de propagation acoustique, ce qui le rend tout à fait intéressant pour la fabrication de dispositifs acoustiques et pour des résonateurs sous forme de films minces [13, 14]. On l'utilise pour filtrer et traiter les signaux RF. Il est ainsi souvent le matériau actif dans les dispositifs SAW (surface acoustic wave) et BAW (bulk acoustic wave) [15, 16] et est actuellement intégré en téléphonie mobile dans des dispositifs FBAR (thin film bulk acoustic resonator). Les films d'AlN sont par ailleurs utilisés dans une large variété d'applications piézoélectriques et notamment par les concepteurs de MEMS (Microelectromechanical systems ou systèmes microélectromécaniques). Bien qu'il ne soit pas le seul matériau à être utilisé pour ses propriétés piézoélectriques -les pérovskites ont des coefficients piézoélectriques de plusieurs ordres de grandeurs supérieurs- il reste un matériau facile à réaliser par des méthodes PVD [17, 18, 19]. On donnera pour exemple d'utilisation: des biocapteurs *in vitro*, des capteurs de pression sur une large gamme à des couches actionneuses (mécanismes de déplacement) dans des composants de précision micrométriques [20, 21].

L'AlN est un semiconducteur III-V qui possède, contrairement au silicium, une bande interdite directe lui donnant un atout intéressant pour les transitions optiques à vecteur d'onde constant pour des applications optoélectroniques ou photoniques. La largeur du gap est de 6.2 eV pour la phase monocristalline. Ce matériau est de ce fait utilisé pour son caractère isolant électrique pour le "packaging" de composants dans des circuits électroniques intégrés de haute puissance [22 23]. Ce très large gap de 6.2 eV pour la phase mono cristalline (en comparaison de celui du C<sub>diamant</sub> = 5.3 eV, GaN = 3.44 eV, SiC = 3.2 eV, Ge = 1.5 eV, Si= 1.1

eV...) le classe souvent dans le groupe des isolants. C'est d'ailleurs pour cette qualité, qu'il est utilisé comme couche tampon dans les multicouches MIS (Métal Isolant Semiconducteur). Il est aussi utilisé pour la croissance de structures à puits quantiques multiples et dans les couches de supermailles de haute efficacité [24, 25]. Du fait de sa dureté et de sa résistance à la corrosion, le nitrure d'aluminium est parfois proposé comme couche de protection et revêtement anti-corrosion. [26] On trouvera dans le tableau suivant (tableau 1.1) les valeurs des différents coefficients ou propriétés cités dans ce paragraphe.

Caractéristiques		Unité de Mesure	Valeur
Densité [27]		g/cm <sup>3</sup>	3.28
Vélocité acoustique		m/s	10.127
Module d'élasticité isostatique [28]		GPa	201
Module de Young [29]		GPa	344.83
Cristallographique			
Constante de réseau [6]	a	Å	3.110
	c	Å	4.980
Al et N longueur de liaison [6]	B <sub>1</sub>	Å	1.885
	B <sub>2</sub> <i>avec c-axis</i>	Å	1.917
Optique			
Indice de réfraction (n)[30]	Film épitaxié, Monocristal	—	2.1-2.2
	Film polycristallin	—	1.9-2.1
	Film amorphe	—	1.8-1.9
Thermique			
Conductivité thermique [31]		W/cm•K	2.85
Coefficient de Expansion Thermique ( linéaire )[32]	$\alpha_c$ <i>avec c-axis</i>	(10 <sup>-6</sup> /K) at 300K	3.4
	$\alpha_a$ <i>Direction perpendiculaire</i>	(10 <sup>-6</sup> /K) at 300K	2.9
Point de fusion [1]		K	3073
Capacité thermique [30]		J/mol•K	29.83
Electrique			
Résistivité électrique [33]	Pas dopé	$\Omega \cdot \text{cm}$	10 <sup>7</sup> to 10 <sup>13</sup>
	n-, p-type	$\Omega \cdot \text{cm}$	400, 10 <sup>3</sup> to 10 <sup>5</sup>
Constante diélectrique [34] 300K	Statique $\epsilon(0)$	—	8.5 ± 0.2
	Haut fréquence $\epsilon(\infty)$	—	4.68, 4.84
Bande interdite [35] 300K		eV	6.2
Divers			
Constante piézo-électrique [36]		C/m <sup>2</sup>	$e_{15} = -0.48$
		C/m <sup>2</sup>	$e_{31} = -0.58$
		C/m <sup>2</sup>	$e_{33} = 1.55$

Tableau 1.1- Compilation de caractéristiques physiques du nitrure d'aluminium.

## 1.2 Morphologies existantes de l'AlN et mode d'élaboration

Certains travaux étudient la structuration de l'AlN en nanotubes, nanowhiskers etc... Nous n'aborderons pas ces morphologies ici, car elles sont trop éloignées des morphologies que nous chercherons à élaborer. Nous avons par contre concentré notre attention sur l'obtention de l'AlN sous forme massive et sous forme de films minces.

### 1.2.1 Monocristaux

Au vu des qualités du nitrure d'aluminium mentionnées précédemment, de nombreuses études visent l'obtention de ce composé à l'état monocristallin. Les premiers travaux ont donc cherché à réaliser le monocristal à l'état massif (avec le moins de joints de grains possibles). Pour exemple, alors que la conductivité thermique théorique du monocristal d'AlN est annoncée à  $319 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [37] et mesurée à  $235 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [28], on obtient des valeurs inférieures  $10 - 260 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pour le polycristal et ce en fonction du procédé d'élaboration et de la pureté [38].

Le mode d'élaboration le plus répandu pour obtenir ces monocristaux massifs est l'élaboration par frittage de poudres d'AlN avec les inconvénients que l'on sait sur les matériaux élaborés: porosités résiduelles, conservation des impuretés présentes dans les poudres... La synthèse des poudres d'AlN dans le but d'obtenir les céramiques massives par frittage sont par ailleurs toutes issues de réactions chimiques se faisant à haute température, dans lesquelles l'aluminium est apporté soit par le métal soit par l'oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , l'azote provenant soit de  $\text{N}_2$  soit de  $\text{NH}_3$  [39].

Le besoin de disposer de substrats compatibles avec la croissance épitaxiale de certains matériaux très proches de l'AlN pour des applications optoélectroniques a récemment stimulé les études concernant l'obtention de monocristaux de taille acceptable. Les prochaines générations de dispositifs optoélectroniques à base de nitrures III-V pour l'émission optique dans le bleu et l'ultra-violet nécessitent en effet de disposer de substrats de haute qualité (monocristallins sans dislocations) pour des croissances épitaxiales par exemple d'alliages AlGaInN ou AlGaInN. La compatibilité des tailles des mailles et des coefficients de dilatations thermiques entre le nitrure d'aluminium et ces alliages font d'AlN un matériau (substrat) tout à fait approprié [40]. Sous cette forme massive, l'amélioration de sa cristallinité peut par ailleurs apporter des améliorations de performance dans le domaine des dispositifs haute-fréquence de forte puissance. La technique de sublimation-recondensation a permis d'obtenir des cristaux d'une excellente qualité et d'une taille suffisante (de l'ordre du mm). Ces échantillons monocristallins (figure 1.2) ont permis de mesurer un certain nombre de paramètres intrinsèques [tableau 1.1, 41, 42]. La conductivité thermique a alors été mesurée égale à  $285 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Bien que d'autres procédés d'élaboration aient été explorés depuis les travaux de Slack [42] (sublimation de l'AlN, procédés par voies liquides,..) le procédé par sublimation suivi de recondensation à haute température (*Physical Vapor Transport Growth*) est la technique la plus performante pour obtenir des monocristaux d'AlN de tailles suffisantes pour les applications électroniques (volume  $> 15 \text{ cm}^3$ ) [43, 44, 45, 46, 47]. Des améliorations sont proposées pour augmenter les tailles de ces cristaux: en particulier la croissance à partir de germes d'AlN mais le coût d'un tel procédé de fabrication est très élevé.

Cette bibliographie nous a permis de vérifier que dans toutes ces études visant la fabrication de nitrure d'aluminium massif, seule la morphologie monocristalline est recherchée.

### 1.2.2 Films monocristallins

Là encore, la majorité des travaux concernant l'élaboration de l'AlN sous forme de films recherchent aussi majoritairement des morphologies les plus monocristallines possibles. Ainsi, de l'AlN a été déposé par MBE (*Molecular Beam Epitaxy* ou Epitaxie par jets moléculaires) ou MBE assisté plasma [48]. Ces dépôts ont été étudiés pour la réalisation de couches tampon entre des composés tels que: GaN, Si, SiN... (*buffer layer*) ou pour réaliser des multicouches AlN/GaN afin d'obtenir des transistors à haute mobilité électronique (*HEMTs High electron mobility transistors*) pour la génération et la détection de radiations terahertz [49]. Les dépôts par MBE ont été étudiés pour l'isolement de composants microélectroniques [50] ou encore pour réaliser des systèmes microélectromécaniques (MEMS) exploitant la piézoélectricité de la phase AlN [51]. Là encore, seule la qualité monocristalline est recherchée. Cette méthode MBE est une méthode très sophistiquée: du fait des faibles vitesses de dépôts, les vides doivent être d'une excellente qualité (UHV:  $10^{-11}$  torr =  $10^{-9}$  Pa). C'est une technique particulièrement adaptée à la réalisation de couches très fines.

D'autres travaux visent l'élaboration de films d'AlN monocristallins: la technique IBAD (*Ion Beam Assisted Deposition*) [52], la nitruration plasma de l'aluminium [53], l'évaporation couplée ou non à de l'implantation ionique [54], ou encore le dépôt par phase vapeur (CVD) [55, 56, 57, 58, 59, 60]. On va voir que la plupart de ces films présentent en fait une morphologie polycristalline.

La figure 1.2 montre une image et une diffraction obtenue par microscopie électronique en transmission sur un prélèvement d'un morceau de nitrure d'aluminium monocristallin commercial utilisé dans notre étude comme référence structurale (MET, voir chapitre III).

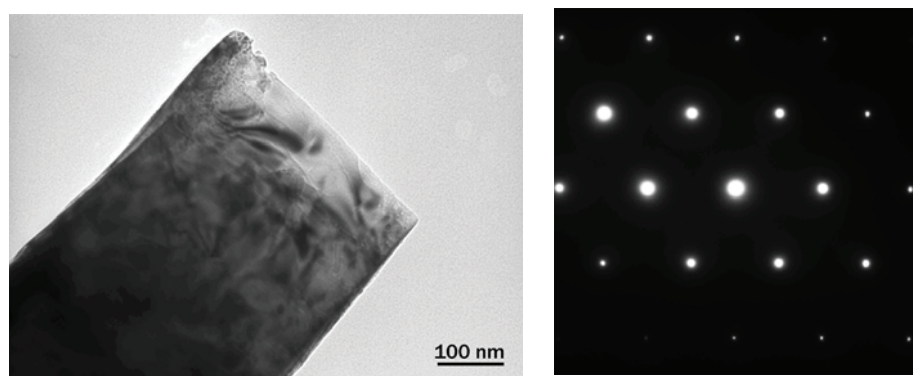


FIG. 1.2 - Micrographies obtenues par MET sur un morceau d'AlN monocristallin du commerce. a/ Image en champ clair, b/ Cliché de diffraction montrant une orientation [0001].

### 1.2.3 Autres morphologies des dépôts d'AlN

On vient de voir que la plupart des travaux publiés sur l'élaboration de l'AlN recherchaient des morphologies les mieux cristallisées possibles. C'est aussi le cas des travaux faisant référence à l'élaboration de l'AlN sous forme de dépôts et en particulier de dépôts réalisés par pulvérisation cathodique classique ou magnétron. Les différents travaux présents dans la littérature utilisant différentes méthodes d'élaboration de dépôts recherchent tous la morphologie la plus cristallisée possible, et c'est aussi le cas des travaux relatant l'élaboration du nitrure d'aluminium par pulvérisation cathodique magnétron.

Les morphologies obtenues alors sont constituées de grains colonnaires avec des largeurs de colonnes et une texture qui varient selon les conditions de dépôt (température du substrat, puissance du générateur, pression totale de dépôt, prorata des gaz utilisés dans le mélange ...) [61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69]. Selon les travaux les largeurs des colonnes de ces films varient d'une dizaine de nanomètres à 150 nm. Les autres travaux qui font mention de morphologies cristallines d'AlN différentes des croissantes colonnaires classiques le font de manière anecdotique. Ils concernent généralement des films qui conduisent à des clichés de diffraction des rayons X ne présentant pas de pics de diffraction fins (absence totale de pics ou bosse plate) et sont décrits par les auteurs comme étant amorphes ou mal cristallisés. Ce sont en fait des phases qui peuvent être nano-cristallisées avec des colonnes courtes, des grains équiaxes et/ou amorphes, car en dessous d'une certaine taille de grains les signatures de ces différents types de morphologies aux rayons X sont similaires et indiscernables par ces analyses seules; nous les qualifierons de phases "X-ray amorphous".

La présence de phases (d'AlN sans oxygène) véritablement amorphes élaborés par pulvérisation cathodique est cependant avérée (Prouvée par des observations par microscopie électronique en transmission) mais uniquement dans des couches très fines (au plus 5 nm) jouant le rôle de couches tampon entre un substrat et les premières couches de croissance d'un film cristallisé [62, 69, 70].

## 1.3 Propriétés optiques

### 1.3.1 Influence de la morphologie de l'AlN pur sur les indices optiques $n$ et $k$

L'AlN est un matériau très prometteur pour des applications dans le domaine de l'optoélectronique [70]. Il est donc très important d'étudier et de comprendre les caractéristiques optiques d'AlN sur une large gamme de longueur d'onde. Les indices optiques de AlN ( $n^* = n - ik$  [71, 72] avec  $n$  l'indice de réfraction et  $k$  le coefficient d'extinction), dépendent fortement de la méthode d'élaboration du matériau et de la longueur d'onde  $\lambda$  de la lumière incidente. Pour des films AlN préparés par pulvérisation réactive, l'indice de réfraction ( $n$ ) mentionné dans la littérature se situe dans la gamme de 1,6 à 2,4 [72, 73, 74, 75, 76, 77, 78]. Cet indice de réfraction est environ égal à 2,2 pour l'AlN monocristallin et pour les films épitaxiés. Une diminution de cette valeur de  $n$  est observée lorsque le nombre de défauts augmente. Cet indice  $n$  est alors entre 1,9 et 2,1 pour les films polycristallins, et vaut de 1,8 à 1,9 pour des films dits "amorphes" (ceci dans la gamme de mesure  $400 < \lambda < 600\text{nm}$ ). Cet indice de réfraction est mentionné comme pratiquement constant au delà de 500 nm dans la gamme de longueur d'onde de 500-600 nm [79].

### AlN monocristallin

La figure 1.3 (a) montre l'indice de réfraction  $n$  en fonction de la longueur d'onde, pour l'AlN monocristallin [80, 81]. L'indice de réfraction varie suivant les auteurs de 2,1 à 2,2 à 400 nm et atteint une valeur située entre 2.08 et 2.15. Le coefficient d'absorption de l'AlN a été mesuré à température ambiante par absorption optique et le gap direct de l'AlN a été mesuré égal à 6,2 eV [82]. D'autres mesures faites par Perry et Rutz [83] indiquent un gap à de 6,28 eV à la température de 5 °K (figure 1.3 b).

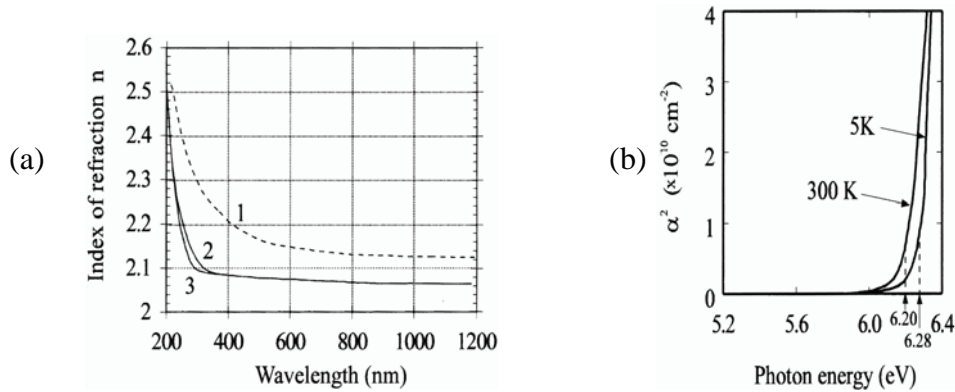


FIG. 1.3 - (a)  $n$  indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde (courbe 1 [80], courbe 2 et 3 [81]), (b) coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de l'énergie des photons pour le mono-cristal AlN [83].

Plusieurs équipes de recherche ont rapporté des valeurs comparables tandis que d'autres ont produit des valeurs nettement inférieures à 6,2 eV. Cela peut probablement s'expliquer par des différences dans la contamination par l'oxygène ou dans la stœchiométrie des échantillons étudiés. En plus de l'absorption observée en bord de bande, certains auteurs [84, 85] ont observé un pic d'absorption d'énergie beaucoup plus bas à  $\approx 2,86$  eV (figure 1.4), qui est probablement dû, selon les auteurs à des lacunes d'azote ou à des écarts de stœchiométrie.

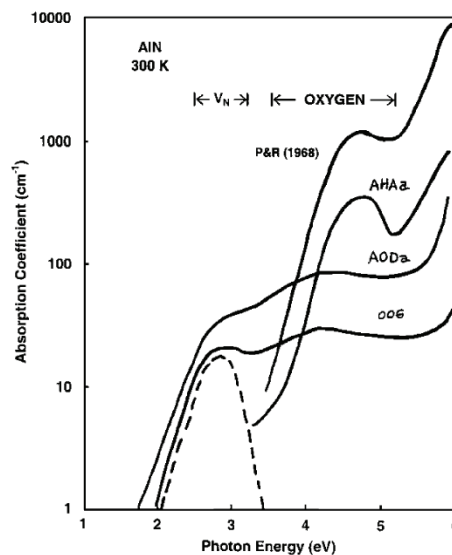


FIG. 1.4 - Les spectres d'absorption à température ambiante de plusieurs monocristaux d'AlN. Ceux non marqués comme Pastrnak et Roskovcova [86] sont de Slack et al. [87].

## AlN nano poly-cristallisé

Meng et al. [78] ont mesuré des indices de réfraction de films nanocristallisés situés entre 1.9-2.1, (pour  $\lambda < 632.8$  nm).

## AlN amorphe

Pour AlN "amorphe", Khoshman et al. [79] ont montré (figure 1.5) que l'indice de réfraction se situait entre 1.8 à 2.11 et le coefficient d'extinction entre  $8.6 \cdot 10^{-3}$  -  $1.5 \cdot 10^{-5}$  pour  $400 < \lambda < 1300$ nm.

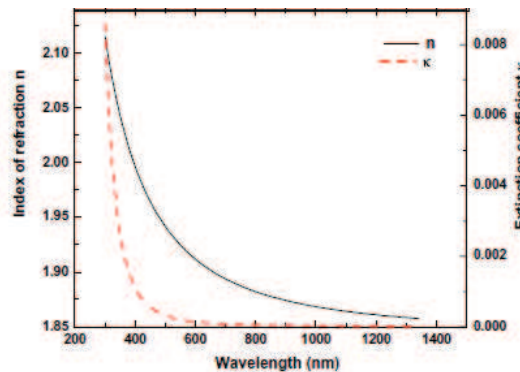


FIG. 1.5 - Indice de réfraction  $n$  en fonction de la longueur d'onde pour des films d'AlN "amorphes" de 100 nm pulvérisés sur Si (1 1 1) substrat obtenu par Cauchy-Urbach Model (300-1400 nm) [11].

---

## Influence du dopage de l'AlN par l'erbium sur $n$ et $k$

La Figure 1.6 représente les spectres de transmission de l'AlN préparé en couches minces "amorphes" non dopé et dopé Er à 3,4 at. %. [d'après 88] Ces deux films sont très transparents. Il est clair que la limite d'absorption se déplace vers les grandes longueurs d'onde dans le cas de AlN:Er. L'encart de la figure 1.6 représente  $\alpha^2$  ( $\alpha$  = absorption) en fonction de l'énergie des photons pour ces mêmes films. Le gap mesuré ici est de 5,95 eV, ce qui est très proche de 6,2eV pour l'AlN pur. La bande interdite ( $E_g$ ) est déterminée par extrapolation de la partie linéaire de la courbe à zéro énergie.

---



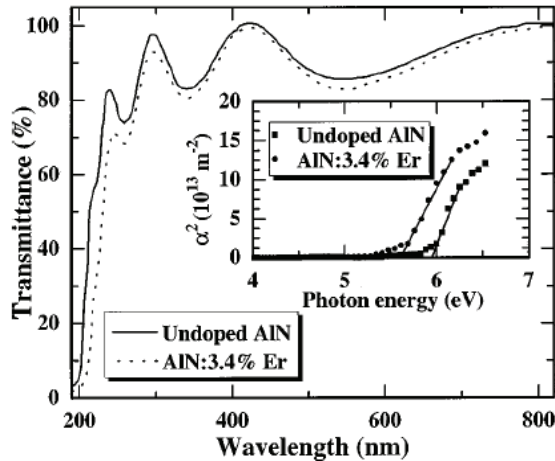


FIG. 1.6 - Les spectres de transmission optique de l'AlN non dopé et dopé Er. L'insert montre  $\alpha^2$  en fonction de l'énergie des photons pour les mêmes films [88].

Toutes ces valeurs d'indices et leur sens de variation ainsi que la faible influence de la présence de l'erbium sur ces indices ont été confirmées par des mesures faites sur nos propres échantillons (cf. chapitre II, 2.2.5, figure 2.31) [89].

Ces courbes montrent que, pour l'AlN,  $k$  est très faible dès 400 nm et qu'il est donc transparent aux longueurs d'onde visibles jusqu'à l'infrarouge (0,5 à 3 $\mu$ m). Il est en effet utilisé comme fenêtre pour l'optique infrarouge.

On verra dans cette thèse qu'on a été amené à étudier différentes morphologies. Leur effet sur les indices optiques ( $n$  et  $k$ ) a été étudié par ellipsométrie.

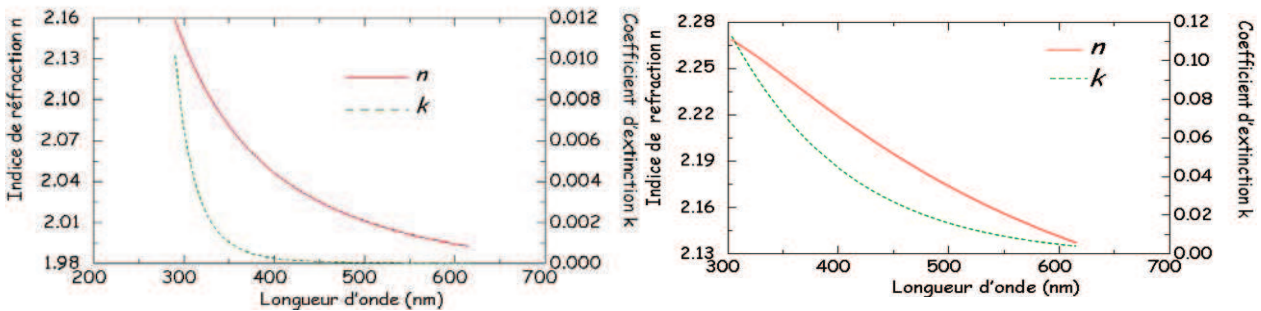


FIG. 1.7 - Indices de réfraction  $n$  et coefficients d'extinction  $k$  (indice de réfraction complexe,  $n^* = n-ik$ ) mesurés par ellipsométrie (WOOLLAM 44) entre 300 et 625 nm pour, a) AlN cristallisé et, b) d'AlN nanograinulaire (a-AlN).

La figure 1.7 montre les valeurs des indices de réfraction  $n$  et coefficients d'extinction  $k$  (indice de réfraction complexe,  $n^* = n-ik$ ) que nous avons mesurés par ellipsométrie (WOOLLAM 44) entre 300 et 625 nm. Les figure 1.7.a et 1.7.b montrent respectivement les résultats obtenus pour un échantillon d'AlN cristallisé (c-AlN, 300W, 0.5 Pa,  $U=0$ Volt) et pour un échantillon d'AlN désordonné (a-Al, polarisation négative de 100 Volts). La mesure ellipsométrique des échantillons d'AlN dopés erbium n'est pas représentée car ceux-ci sont rigoureusement identiques sur cette gamme de longueurs d'onde. C'est à partir de ces mesures

que les indices  $n$  et  $k$  des dépôts seront extraits pour la longueur 400 nm du système de contrôle in situ par réflectométrie.

On notera que les valeurs  $n$  et  $k$  de l'AlN cristallisé colonnaire correspondent aux valeurs référencées par ailleurs dans les banques de données. Les valeurs de  $n$  et  $k$  pour l'AlN nanogranulaire sont des mesures qui ne sont pas présentes dans la littérature. Ces dernières montrent que, pour l'AlN nanogranulaire, les valeurs des indices de réfraction sont légèrement supérieures aux valeurs de l'AlN cristallisé colonnaire (8 % à 400nm). Les valeurs des indices d'extinction de l'AlN nanogranulaire sont quant à elle beaucoup plus élevées que celles de l'AlN cristallisé colonnaire (qui sont presque nulles pour  $\lambda > 350\text{nm}$ ). Ceci indique bien que l'AlN désordonné est beaucoup plus absorbant dans le visible, ce qu'indiquent par ailleurs les mesures de réflectométrie effectuées dans les mêmes conditions durant la croissance des deux morphologies (figure 1.7 a et b).

### 1.3.2 Propriétés optiques des terres rares: structure électronique

#### Principe de la luminescence

La luminescence est un phénomène physique qui se caractérise par la propriété d'un matériau à émettre un rayonnement lumineux à la suite d'une absorption d'énergie, qui peut être thermique, optique ou électrique. On parle de photoluminescence quand l'excitation est obtenue par une source de photons.

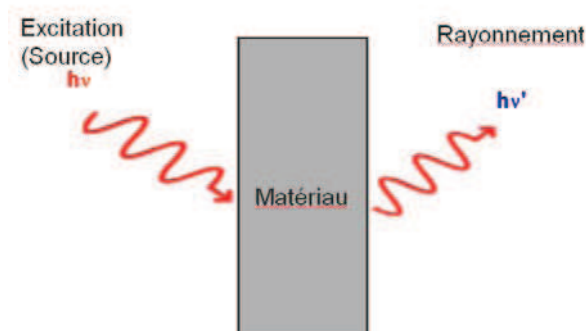


FIG. 1.8 - Schéma de principe de la photoluminescence.

#### Structure électronique des terres rares

Les éléments de la série des lanthanides du cérium (numéro atomique 58) à l'ytterbium forment un groupe d'éléments chimiques similaires qui ont en commun la couche électronique interne 4f partiellement remplie. Ces éléments sont connus pour émettre de la lumière à des longueurs d'onde allant de l'ultraviolet à l'infrarouge. Au vu du nombre des terres rares et des possibilités de leurs transitions, les émissions couvrent un large domaine de longueur d'onde. La configuration électronique des lanthanides pourra s'écrire, en désignant par [Xe] celle du xénon :  $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1 4f^n$  où  $n$  varie de 0 pour le lanthane à 14 pour le lutécium.

Les terres rares sont caractérisées par une couche électronique 4f incomplète. Ces terres rares (TR) adoptent habituellement un état ionique 3+ ( $\text{TR}^{3+}$ ) qui résulte de l'ionisation des électrons 5d et 6s. Les électrons  $5s^2$  et  $5p^6$  sont caractérisés par des orbitales qui écrantent les

électrons 4f, ce qui rend l'émission des terres rares généralement indépendantes de la matrice dans laquelle elles sont insérées. Cela conduit également à des largeurs spectrales très fines. On trouvera plus d'information sur les électrons 4f des terres rares trivalentes et leurs niveaux d'énergie caractéristiques dans une revue détaillée de Gerhard Heinrich Dieke et co-auteurs [90].

## Erbium

L'erbium est l'élément chimique de numéro atomique 68. Rare, de couleur gris argent, ce lanthanide est solide dans des conditions normales de pression et de température (voir figure 1.9). On le trouve dans la nature généralement associé à d'autres TR dans des minéraux tels que la gadolinite. Il s'oxyde peu dans l'air sec, mais facilement dans l'air humide, on le conserve donc au laboratoire dans un solvant.

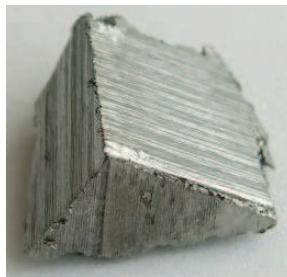


FIG. 1.9 - Morceau d'erbium.

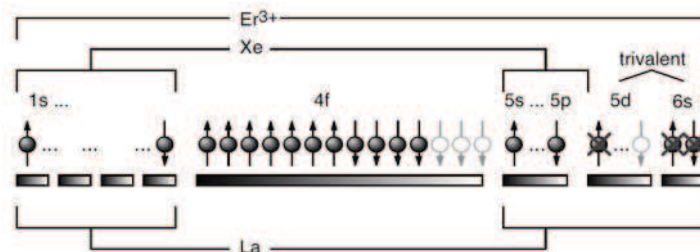


FIG. 1.10 - Configuration électronique de l'ion  $Er^{3+}$  dans son état fondamental. L'atome d'Er est composé de 11 électrons 4f sur un cœur de Xe. La nature trivalente est due à l'ionisation d'un électron 5d et de la couche 6s. NB: le lanthane n'est pas considéré comme une terre rare car il ne contient pas d'électrons 4f, et le dernier élément des terres rares est le lutétium qui ne présente pas de transitions 4f-4f du fait de la complétude de la couche 4f Schéma tiré de [91].

Une approche classique de la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système atomique à N-électrons est d'utiliser l'approximation du champ central et la méthode Hartree-Fock [92, 93, 94]. Dans l'approximation du champ central, chaque électron est supposé se déplacer de façon indépendante autour du noyau et subit un champ moyen sphérique lié au potentiel de chacun des autres électrons. La solution quantique d'un tel système à potentiel central est le même que pour un atome d'hydrogène à un seul électron. Dans cette approximation de champ central, la partie non sphérique des interactions électroniques est traitée comme une perturbation. Cette méthode a été utilisée pour classer les états électroniques et évaluer les niveaux d'énergie des ions lanthanides et actinides [95].

Les termes de l'Hamiltonien pour un système à N électrons en absence d'un champ externe s'écrit généralement :

$$(I.1) \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_c + \mathbf{H}_{so}$$

où

$$(I.2) \quad \mathbf{H}_0 = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i},$$

$$(I.3) \quad \mathbf{H}_c = \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}},$$

$$(I.4) \quad \mathbf{H}_{so} = \sum_i^N \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{S}_i.$$

L'Hamiltonian  $\mathbf{H}_0$ , dans l'équation (I.2), est la somme de deux termes, où le premier terme est l'énergie cinétique, et le second terme est l'énergie potentielle de l'électron dans le champ du noyau, qui est purement radial et contribue au décalage d'énergie qui est le même pour tous les niveaux appartenant à une même configuration sans affecter les structure des niveaux d'énergie de la configuration. En d'autres termes, elle reflète les interactions électron-noyau. L'Hamiltonian  $\mathbf{H}_c$ , dans l'équation (I.3), représente la répulsion inter-électronique de Coulomb entre une paire d'électrons à une distance de  $r_{ij}$ , qui varie selon les différents états de la même configuration. L'Hamiltonian  $\mathbf{H}_{so}$ , dans l'équation (I.4), décrit l'interaction spin-orbite, qui peut être vue comme une interaction magnétique dipôle-dipôle entre le spin et le moment angulaire des électrons [96].

La solution exacte de l'équation de Schrödinger n'est pas possible pour les systèmes avec plus d'un électron. Donc, nous devons utiliser l'approximation du champ central, de façon à construire la fonction d'onde pour un atome à plusieurs électrons. Donc, nous avons à choisir un régime de couplage. Il existe deux régimes de couplage, qui sont couramment utilisés pour les deux cas extrêmes en spectroscopie atomique [97]. Dans des atomes légers, où l'interaction spin-orbite est faible par rapport aux interactions électrostatiques entre les électrons, le régime de couplage LS (couplage Russell-Saunders) est un bon choix. Pour les atomes plus lourds, et avec l'augmentation de numéro atomique Z, les interactions spin-orbite deviennent plus importantes que l'interaction électrostatique. Ainsi, le couplage j-j est plus adapté à ce type d'atomes.

Dans les ions de terres rares, les interactions coulombiennes électrostatiques et les interactions spin-orbite ont le même ordre de grandeur. Donc, nous devons adopter un régime de couplage intermédiaire, qui peut être développé à partir du système LS. Dans le couplage LS, le moment orbital et le moment de spin de N électrons individuels sont additionnés de façon séparée [98].

### Couplage Orbite-Orbite

$$(I.5) \quad \vec{L} = \sum_i \vec{l}_i,$$

Ici,  $\ell$  est le moment orbital angulaire, ses valeurs sont  $= 0, 1, \dots, n-1$

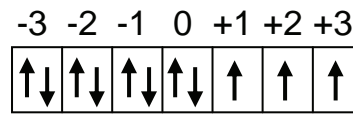
Où n est le nombre quantique principale dont les valeurs sont  $= 1, 2, 3, \dots$

Pour un électron de la couche  $4f^n$ ,  $n = 4$ ,  $\ell = 3$

$m_\ell$  est un nombre quantique magnétique  $= -\ell, -\ell+1, \dots, \ell$

où,  $m_\ell = -(n-1), \dots, 0, \dots, n-1 = -3, \dots, 0, \dots, 3$

En considérant le principe d'exclusion de Pauli, dans le cas de  $\text{Er}^{3+}$  avec 11 électrons dans la couche 4f, on a pour l'état fondamental (règle de Hund) :



Donc,  $L = |2 \times (-3) + 2 \times (-2) + 2 \times (-1) + 0 + 1 + 2 + 3| = 6$

Moment orbital total									
$L$	0	1	2	3	4	5	6	7	.....
Symbole	S	P	D	F	G	H	I	J	.....

### Couplage Spin-Spin

(I.6) 
$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i,$$

$s$  est le spin de l'électron et ses valeurs peuvent être  $+1/2$ , ou  $-1/2$ . Comme  $\text{Er}^{3+}$  a 11 électrons dans la couche 4f, 7 électrons ont un spin up  $+1/2$ , et 4 électrons ont un spin down  $-1/2$ . Le spin total est égal à :

$$S = 7 \cdot (+1/2) + 4 \cdot (-1/2) = 3/2.$$

### Couplage Spin-Orbite

Le couplage a lieu entre le moment cinétique orbital total et le spin total, ce qui donne le moment magnétique total  $J$ , avec  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . La multiplicité de cet état est  $2J+1$ .

Selon la notation de Russell Saunders, le symbole du terme, s'écrit :  $^{2S+1}L_J$

Dans le cas de l'erbium, on a :

$$J = |L + S| = 6 + 3/2 = 15/2$$

Pour l'ion  $\text{Er}^{3+}$ , l'état fondamental est noté  $^{2S+1}L_J = {}^4I_{15/2}$ .

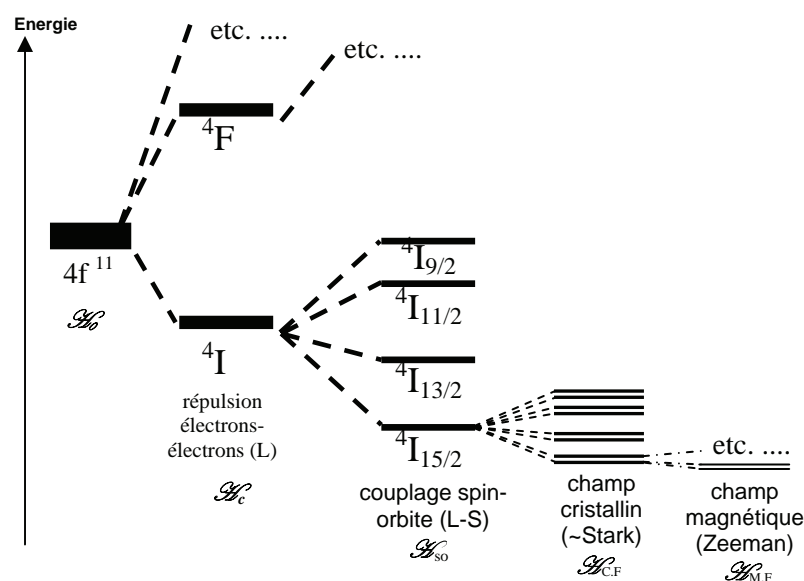


FIG. 1.11 - Schéma récapitulatif des différents termes d'énergie dans le cas de l'ions  $\text{Er}^{3+}$ .

La figure 1.11 montre le schéma des niveaux d'énergie de l'erbium. La notation de l'état fondamental de l'Er  $^4I_{15/2}$  est expliquée ci-dessus.

Dans l'ion TR libre, les transitions optiques généralement obtenues proviennent de transitions entre états 4f. Ces transitions 4f-4f sont interdites (Règle de Laporte: règle de sélection de parité). Cependant, dans le cas d'ions insérés dans une matrice, les transitions deviennent possibles, car il y a mélange des états, ce qui relaxe les règles de sélection. Ceci est lié aux effets de champ cristallins. Cette levée d'interdiction par l'effet du champ ne correspond pas à une autorisation complète due à la parité et les temps de vie des états excités restent très longs dans le cas des terres rares ( $\sim 100 \mu\text{s}$  à 1 ms) [99].

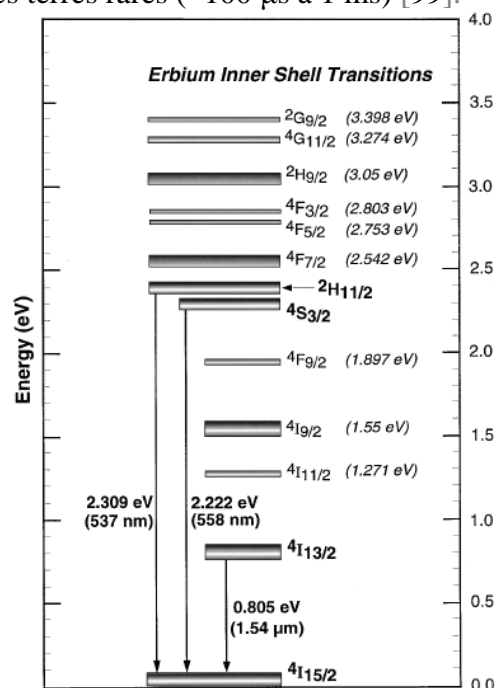


FIG 1.12 - Diagramme des transitions de l'ion Er<sup>3+</sup> [100, 101]

L'erbium présente la particularité singulière par rapport aux autres TR de disposer d'une transition à 1.54  $\mu\text{m}$ , comme le montre la figure 1.12, qui est une longueur d'onde pour laquelle l'absorption dans les fibres optiques à base de silice est la plus faible. Le dopage de la silice a permis de développer des amplificateurs optiques à base d'erbium qui sont employées depuis quelques années dans les télécommunications à longue distance (EFDA = Erbium doped Fiber Amplifier). L'utilisation de lasers fonctionnant en mode pulsé permet en effet l'envoi de trains d'ondes modulés, très brefs, pour le transfert multicanal de l'information.

### 1.3.3 Photoluminescence de l'AlN non dopé

La luminescence intrinsèque de l'AlN est connue pour donner, à la température ambiante, une large bande de luminescence autour de 2-4 eV dans un spectre allant du proche UV au visible typiquement le vert. Cette bande a une forme qui dépend des conditions de préparation de l'AlN, qui joue sur la taille de grains, la pureté des échantillons (notamment la contenance en oxygène) et sur la stoechiométrie.

Étudiées sous forme de monocristaux [102, 103], de nanowhiskers [104, 105], poudres nano ou déca nanométriques [106, 107, 108, 109, 110, 111, 112], nanofils [113, 114] ou de

films [115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122] les auteurs s'accordent pour attribuer la luminescence observée à des défauts ponctuels comme des lacunes d'azote, à des défauts localisés aux joints de grains ou à l'oxygène présent dans les films.

### 1.3.4 Photoluminescence de l'AlN dopé par des terres rares

Les films minces semi-conducteurs dopés avec des terres rares font l'objet d'une attention croissante en tant que sources de photons pour les écrans optiques en raison des fortes propriétés luminescentes dans le domaine visible [123, 124]. Les semi-conducteurs III-N dopés avec des terres rares ont été largement étudiés ces dernières années afin de développer des dispositifs photo-électroniques, qui combinent les propriétés électroniques des semi-conducteurs III-N avec les caractéristiques de luminescence des ions TR [125, 126, 127]. En raison de ses nombreuses propriétés thermiques, chimiques, mécaniques et acoustiques, les films minces d'AlN sont des matériaux prometteurs pour la dissipation thermique, diélectrique, pour réaliser des couches de passivation, pour la propagation d'ondes acoustiques de surface (SAW) et pour des dispositifs opto-électroniques [128, 129, 130]. Le dopage avec des ions de terres rares leur confère en plus des propriétés d'émission optique. L'AlN possède une bande interdite gap de 6,2 eV, ce qui en fait un bon hôte de terres rares qui peut donner lieu à des propriétés d'émission dans le domaine visible comme dans le domaine proche infrarouge [131, 132, 133, 134, 135, 136]. Les ions  $\text{Er}^{3+}$ , par exemple, sont susceptibles d'émettre des transitions à la fois dans le visible et à 1.5  $\mu\text{m}$  [137]. Il a été montré que les effets de réduction de la luminescence des semiconducteurs dopés liés à des effets thermiques étaient fortement réduits dans le cas des matériaux à fort gap [82, 83]. Ainsi, les films d'AlN dopés avec l'Er sont des bons candidats pour obtenir, à température ambiante, de la luminescence à la fois dans le visible et dans l'infrarouge.

Différentes méthodes d'élaboration ont été utilisées par différents groupes pour obtenir des films d'AlN dopés avec de l'erbium. Les résultats majeurs de la littérature sont présentés ci-dessous.

Zanatta et al. [140] ont préparés des films d'AlN dopés avec de l'erbium par la technique de pulvérisation radio-fréquence et ont étudié leurs propriétés optiques. Les films présentent à la fois de la luminescence dans le domaine visible et dans le domaine infrarouge. Il a été montré que la photoluminescence (PL) augmente fortement quand les films sont recuits (température de recuit 900 °C pendant 15 min). L'étude montre également que les ions erbium sont excités via différents mécanismes, direct ou indirect. En particulier il est proposé que les ions soient excités par transfert de l'énergie de la matrice "amorphe" vers les ions, par l'intermédiaire des porteurs libres.

Ces auteurs ont également étudié le déclin de la PL avec la température, pour différentes matrices hôtes, "amorphes" ou cristallines. [138] Leur résultats montrent que la température a peu d'influence dans le cas d'AlN et que cette matrice possède donc de bonnes qualités en tant que matrice hôte pour les terres rares. Cette propriété semble liée à la forte valeur du gap de l'AlN.

Lu et al. [139] ont étudié la photoluminescence (PL) de l'erbium-implanté dans des films polycristallins d'AlN. Ces films ont été élaborés par dépôt chimique en phase vapeur sur des substrats de silicium. L'intensité de PL des films dopés est comparée avec celle obtenue dans d'autres matrices telles que GaN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{SiO}_2$ . La plus forte est observée pour  $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Er}$ , suivie de l'AlN:Er, de GaN:Er et de  $\text{SiO}_2:\text{Er}$ . Ce résultat est corrélé à la durée de vie radiative

de l'Er dans les différentes matrices. Il est suggéré que la durée de vie radiative de l'Er est plus courte dans  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ce qui traduit un plus fort rendement radiatif dans cette matrice.

Des films d'AlN dopés Er ont également été élaborés par pulvérisation réactive magnétron RF par Liu et al. [140] Les films obtenus sont polycristallins. Une émission dans le domaine visible (540 et 558 nm) et dans le proche infrarouge (1535 nm) a été obtenue. Les auteurs montrent qu'en augmentant la puissance magnétron, il y a augmentation de la PL. Cette amélioration est corrélée à une augmentation de la taille des grains d'AlN.

Zavada et al. [141, 142, 143, 144] ont étudié les propriétés de photoluminescence de films d'AlN dopés Er, préparés par épitaxie par jets moléculaire. Ces films sont caractérisés par SIMS (spectroscopie de masse d'ions secondaires), SEM (microscopie électronique à balayage), AES (Auger microscopie électronique) et DRX (Diffraction rayon X) pour caractériser les propriétés structurales et morphologiques.

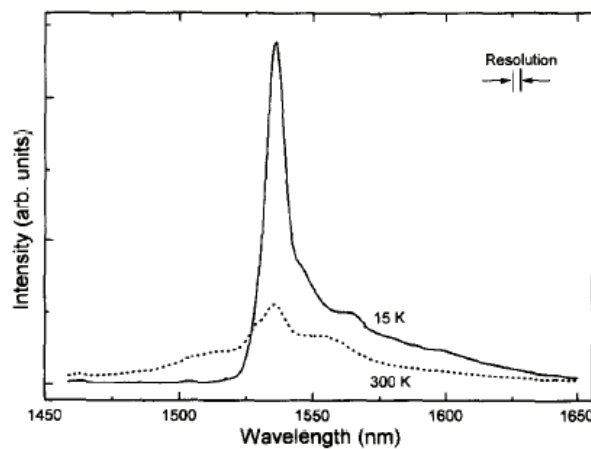


FIG. 1.13 - Spectres de photoluminescence de films d'AlN dopés Er à 15 and 300K [91].

La Fig. 1.13 montre les spectres de PL obtenus avec une excitation à 488 nm pour des températures de 15 et 300 K. Elle montre la bande caractéristique d'émission des ions  $\text{Er}^{3+}$  à  $1.54 \mu\text{m}$ . Cette bande présente une largeur de  $44 \text{ cm}^{-1}$  (FWHM) à 15 K. La largeur de bande est relativement importante par rapport à celle obtenue avec d'autres systèmes comme par exemple le Si cristallin ( $8 \text{ cm}^{-1}$  [145]), ce qui suggère que les ions  $\text{Er}^{3+}$  occupent une gamme de sites importante. A 300 K l'intensité de PL est réduite par un facteur deux. La figure 1.14 montre que la diminution de la PL à température ambiante est faible dans le cas d'AlN, par comparaison avec d'autres semi-conducteurs. L'effet thermique est donc très faible dans le cas de ce semi-conducteur à grand gap, ce qui est en accord avec les travaux de Favennec et al. [146]. La diminution de la PL à température ambiante peut être attribuée à une recombinaison des paires électrons trous mettant en jeu des processus activés thermiquement [94, 147].



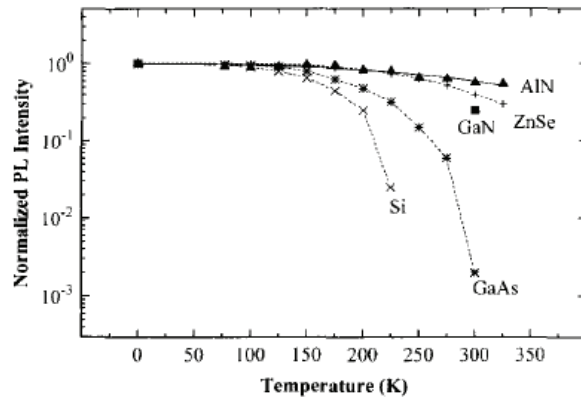


FIG. 1.14 – Influence de la température sur la PL de  $\text{Er}^{3+}$  dans différentes matrices (Si, GaAs, and ZnSe) [93].

Les auteurs ont également effectué des mesures d'excitation de photoluminescence (PLE). Le spectre de PLE à 15 K est représenté dans la figure 1.15. Dans cette expérience, la luminescence de l' $\text{Er}^{3+}$  a été suivie à  $1,53 \mu\text{m}$  en faisant varier la longueur d'onde d'excitation. Le spectre de PLE montre une large bande à partir de 420 nm qui s'étend jusqu'à 600 nm. Des bandes fines à 456, 494, 525, et 653 nm correspondent respectivement à une excitation directe des ions vers les niveaux d'énergie de l' $\text{Er}^{3+}$   $4\text{F}_{3/2}$ ,  $4\text{F}_{7/2}$ ,  $2\text{H}_{11/2}$ , et  $4\text{F}_{9/2}$ . L'excitation à large bande est due à des processus d'excitation indirecte, encore mal connus dans ce type de système. Ils pourraient être liés à des transferts d'énergie via des porteurs libres ou via des états électroniques dans le gap du semi-conducteur [148].

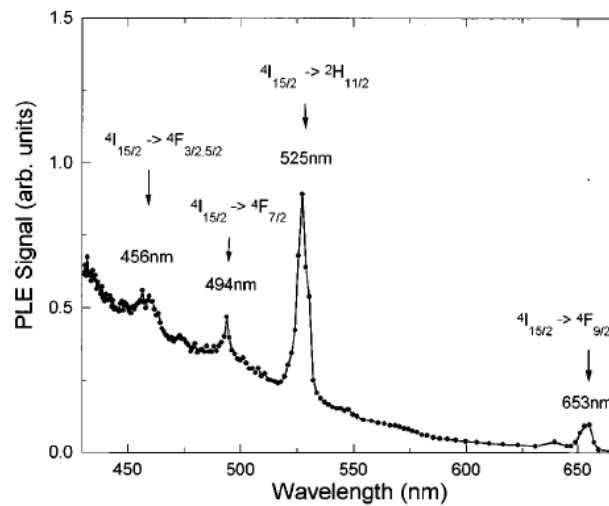


FIG. 1.15 – Spectre de PLE de l' $\text{Er}^{3+}$  à 15K [92].

Wu et al. ont réalisé des expériences pour tenter de comprendre les différents processus d'excitation de l' $\text{Er}^{3+}$ . Des expériences de PL résolues dans le temps ont été réalisées à 15 K avec différentes longueurs d'onde d'excitation. La figure 1.16 présente les déclin de luminescence à  $1,54 \mu\text{m}$  pour des excitations résonantes à 494, 525, et 653 nm et non résonantes à 497, 537, et 640 nm. Dans tous les cas, la décroissance de la photoluminescence est non exponentielle, quelle que soit la longueur d'onde d'excitation.

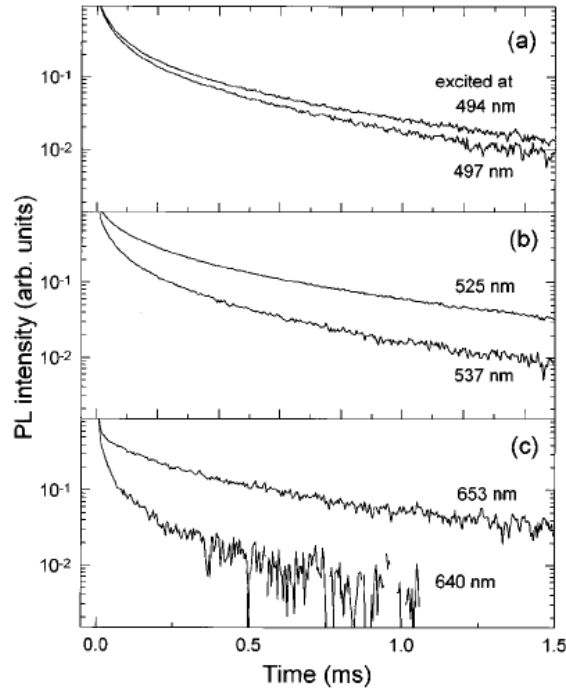


FIG. 1.16 - Déclins de luminescence de l'Er, à 1.54  $\mu\text{m}$  et à 15 K, pour différentes longueurs d'onde d'excitation : a) 494 and 497nm, b) 525 and 537nm, et c) 653 and 640 nm.

Après une décroissance initiale rapide, de l'ordre de 50  $\mu\text{s}$ , le déclin de PL est caractérisé par une durée de vie d'environ 0,8 ms. Des comportements similaires associant une composante rapide suivie d'une composante plus lente ont également été reportés dans le silicium dopés Er [149]. Les mesures montrent que les déclins de PL sont plus longs dans le cas des excitations résonantes. Dans les autres cas, où l'excitation est indirecte, le temps de déclin est plus court. L'excitation indirecte pourrait être due, d'après les auteurs, à une excitation provenant des porteurs libres. Les déclins de PL sont liés aux processus non radiatifs qui dépendent de l'environnement local des ions  $\text{Er}^{3+}$ . La différence des temps de déclin de PL serait alors liée à l'existence de sites différents pour les ions. La différence des temps de déclin dans le cas des longueurs d'onde 640 et 653 et 525 et 537 nm est particulièrement prononcée. En revanche la décroissance de la PL excitée à 494 nm ne diffère que légèrement de celle excitée à 497 nm. Ceci s'explique par la faible contribution résonante à cette longueur d'onde.

Au moins deux « familles » d'ions  $\text{Er}^{3+}$  existent dans la matrice d'AlN, liées à leur localisation. Celle qui présente un temps de déclin long correspond à des ions qui ne sont excités que via une excitation directe. Celle possédant un temps de vie court peut être excitée par l'intermédiaire des porteurs libres.

Peu d'études permettent d'apporter des informations sur la localisation de l'erbium. Oliveira et al. ont cependant étudié les propriétés de PL de films d'AlN dopés Er, préparés par pulvérisation cathodique magnétron réactive [150, 151]. Ces auteurs ont étudiés l'influence de la teneur en oxygène et en erbium sur la PL. L'évolution de la bande d'émission de l'erbium à 1,5  $\mu\text{m}$ , à température ambiante, est représentée sur la figure 1.17, pour différentes teneurs en oxygène.

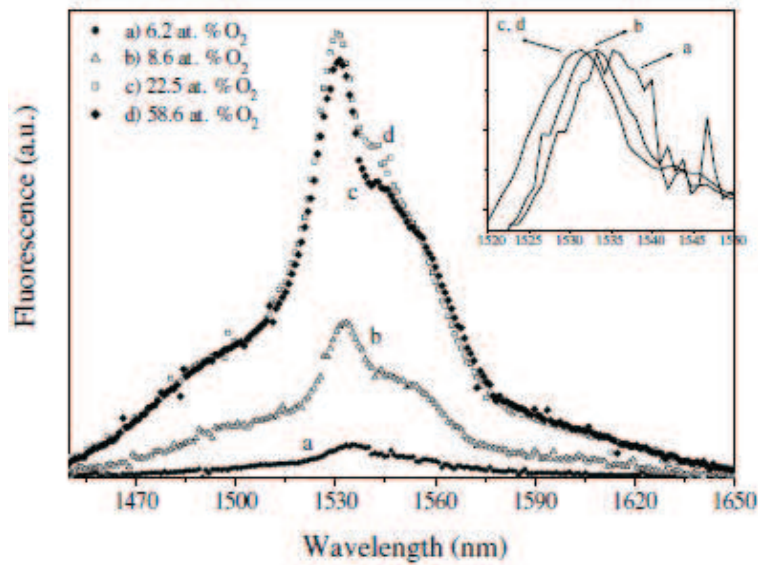


FIG. 1.17 - Evolution de la PL de l'erbium à température ambiante pour différentes valeurs de la concentration en oxygène. L'encart montre un décalage du pic de PL.

L'incorporation d'oxygène permet une forte augmentation de la PL de l'erbium. Cette évolution est interprétée en relation avec l'existence de différents sites de localisation de l'erbium, des sites « azote » et des sites « oxygène ». La modification de la valence des sites, ainsi que les effets de champ cristallin sont probablement à l'origine de la modification des efficacités de luminescence. L'effet de champ cristallin explique le décalage observé du pic de PL. Cet effet implique également la largeur de la bande de PL, qui s'explique par un environnement fortement désordonné. Pour certains auteurs [151], la PL d'échantillons recuit peut également être augmentée en incorporant une plus grande quantité d'ions d'erbium (jusqu'à 3,5 at. %), comme le montre la figure 1.18. Pour des concentrations supérieures, la PL n'est plus augmentée.

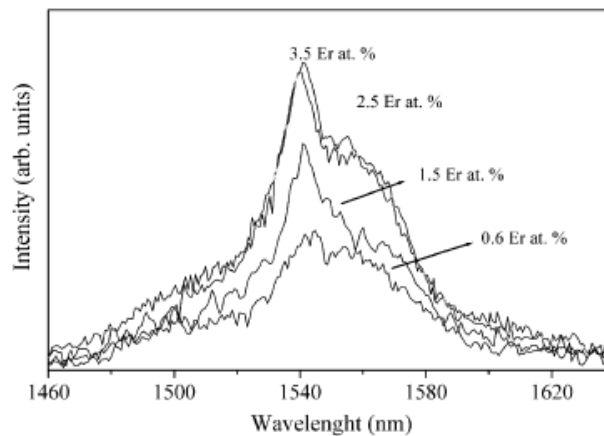


FIG. 1.18 - Influence de la concentration en erbium sur la PL à 1,55  $\mu\text{m}$ , à température ambiante de films recuit à 1075 K durant 1h [151].

## Références

---

- [1] J.A.N.A.F., Thermodynamical Tables, J. Phys. Chem. Ref. data 14 (Suppl.1) (1985) 160.
- [2] F. Briegler, A. Geuther, Ann. Chem., 123 (1862) 228.
- [3] S. Loughin, R.H. French, Aluminum Nitride Handbook of Optical Constants of Solids, (1997) 373-401.
- [4] J.F. Rosenbaum, Bulk Acoustic Wave Theory and Devices. Boston: Artech House, 1988.
- [5] F. Medjani, R. Sanjine's, G. Allidi, A. Karimi. Thin Solid Films, 515 (2006) 260–265.
- [6] X.H. Xu, H.S. Wu, C.J. Zhang, Z.H. Jin, Thin Solid Films, 388 (2001) 62-67.
- [7] Y. Goldberg, Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, Aluminium nitride, InN, BN, SiC, SiGe, L. M.E., R. S.L., and S. M.S., Eds. New York: John Wiley & Sons, (2001) 31-47.
- [8] M. Levnishtein, S. Rumyantsev, M. Shur, Properties of Advanced Semiconductor Materials. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- [9] W. Werdecker, F. Aldinger, "Aluminum Nitride—An Alternative Ceramic Substrate for High Power Applications in Microcircuits," IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, 7 (1984) 399-404.
- [10] G.A. Slack, Nonmetallic crystals with high thermal conductivity, J. Phys. Chem. Solids, 34 (1973) 321–335.
- [11] C.-H. Chu, C.-P. Li, S.-B. Wen, Y.-H. Shen, Ceramics International, 35 (2009) 3455-3461.
- [12] Y. Tsujimura, N. Yoshino, Y. Fushii, K. Terano, "Durable ceramic substrates bonded with metal circuits," Proceedings. Electronic Circuits World Convention 8. (1999) PO2.
- [13] N.Q. Danh, K.H. Monz, H.K. Pulker, Thin Solid Films 257 (1995) 116.
- [14] I.H. Kim, S.H. Kim, Thin Solid Films 253 (1994) 47.
- [15] T. Shiosaki, A. Kawabata, "Piezoelectric thin films for SAW applications" Ferroelectrics, 42 (1982) 219-32.
- [16] R.C. Ruby, P.P. Merchant, "Method of making tunable thin film acoustic resonators," vol. 5873153, U. S. P. Office, Ed. United States: Hewlett Packard Company, (1999).
- [17] D. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics," 82 ed. Cleveland, OH: CRC Press, (2001-2002).
- [18] N. Abboud, J. Mould, G. Wojcik, D. Vaughan, D. Powell, V. Murray, C. MacLean, "Thermal Generation, Diffusion, and Dissipation in 1-3 Piezocomposit Sonar Transducers: Finite Element Analysis and Experimental Measurements," presented at 1997 IEEE International Ultrasonics Symposium, (1997).
- [19] F. Engelmark, G.F. Iriarte, I.V. Katardjiev, M. Ottosson, P. Muralt, S. Berg, "Structural and electroacoustic studies of Aluminium nitride thin films during low temperature radio frequency sputter deposition," Journal of Vacuum Science & Technology A (Vacuum, Surfaces, and Films), 19 (2001) 2664-9
- [20] G. Wingqvist, J. Bjurström, L. Liljeholm, I. Katardjiev, A.L. Spetz, "Shear mode Aluminium nitride thin film electroacoustic resonator for biosensor applications," IEEE Sensors (IEEE Cat. No.05CH37665C). IEEE. (2005) 4.
- [21] D. Ruffieux, M.A. Dubois, N.F. de Rooij, "An Aluminium nitride piezoelectric microactuator array," Proceedings IEEE Thirteenth Annual International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (Cat. No.00CH36308). IEEE. (2000) 662-7.
- [22] J. Qiu, Y. Hotta, K. Watari, K. Mitsuishi, M. Yamazaki, Journal of the European Ceramic Society, 26 (2006) 385-390.
- [23] W. Werdecker, F. Aldinger, IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manuf. Techol., CHMT-7 (1984) 399–404.
- [24] Y. Ohba, H. Yoshida, Japanese Journal of Applied Physics, Part 2 (Letters), 37 (1998) L905-6.
- [25] H.P.D. Schenk, E. Feltin, M. Vaille, P. Gibart, R. Kunze, H. Schmidt, M. Weihnacht, E. Doghèche, Physica Status Solidi (A), 188 (2001) 537-541.
- [26] B. Eun-Hyun, O. Min-Suk, H. Jun-Hee, J. Jin-Woo, J. Jin-An, K. Han-Bong, IEEE Conference Record Abstracts. 1995 IEEE International Conference on Plasma Science (Cat. No.95CH35796). IEEE. (1995) 163.
- [27] L.M. Sheppard. Ceram. Bull., 69 (1990) 1801.
- [28] K. tsubouchi, K. Sugai, M. Mikoshiba, in : R. McAvoy (Ed.), ULTRASONIC Symposium Proceedings chicago 1981, IEEE, New York, (1981) 375.
- [29] J. F. Shackelford, W. Alexander, CRC Materials Science and Engineering Handbook, 3rd Edition, CRC Press, Boca Raton, (1999) 508.
- [30] W.J. Meng, edited by J. H. Edgar (INSPEC Short Run Press Ltd., London (1994) 175-189.
- [31] G.A. Slack, R.A. Tanzilli, R.O. Pohl, J.W. Vandersande, J. Phys. Chem. Solids, 48 (1987) 641.

- 
- [32] S. Krukowski, M. Leszczynski, S. Porowski, J.H. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H. Amano, C. Wetzel (Eds.), *Properties, Processing and Applications of Gallium Nitride and related Semiconductors*, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, Stevenage, UK, (1999) 21.
- [33] D.K. Gaskill, L.B. Rowland, K. Doverspike, J.H. Edgar (Ed.), *Properties of Group III Nitrides*, INSPEC, Stevenage, (1994) 101.
- [34] S. Strite, H. Morkoc. *J. Vac. Sci. Technol. B* 10 4 (1992) 1237.
- [35] H. Yamashita, K. Fukui, S. Misawa, S. Yoshida, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 896.
- [36] L. Xinjiao, Z. Xu, Z. He, H. Cao, W. Su, Z. Chen, F. Zhou, E. Wang, *Thin Solid Films* 139, 3 (1986) 261-274.
- [37] G.A. Slack, *Nonmetallic crystals with high thermal conductivity*, *J. Phys. Chem. Solids* 34 (1973) 321–335.
- [38] A. Horiguchi, F. Veno, M. Kasori, K. Shinozaki, A. Tsuge, *Effect of sintering atmosphere on thermal conductivity and its microstructure for an AlN Ceramics*, *Proceedings of the 25th Symposium on the Basic Science of Ceramics*, ID03 Yog Kyokai (1987) 155.
- [39] J. Haussonne, J. Lostec, J. Bertot, L. Lostec, S. Sadou, *Journal de Physique III*, 3 (1993) 689-701.
- [40] R.T. Bondokov, S.G. Mueller, K.E. Morgan, G.A. Slack, S. Schujman, M.C. Wood, J.A. Smart, L.J. Schowalter, *Journal of Crystal Growth*, 310 (2008) 4020-4026.
- [41] G.A. Slack, R. F. McNelly, *J. Crystal Growth* 34 (1976) 263.
- [42] G.A. Slack, R. A. Tanzilli, R.O. Pohl, J. W. Vandersande, *The intrinsic thermal conductivity of AlN*, *J. Phys. Chem. Solids* 48 (1987) 641.
- [43] M. Bickermann, B.M. Epelbaum, A. Winnacker, *Journal of Crystal Growth* 269 (2004) 432–442 .
- [44] J.C. Rojo, G.A. Slack, K. Morgan, B. Raghathamachar, M. Dudley, L. J. Schowalter, *J. of Crystal Growth*, 231(2001) 317.
- [45] J.H. Edgar, L. Liu, B. Liu, D. Zhuang, J. Chaudhuri, M. Kuball, S. Rajasingam, *Journal of Crystal Growth*, 246 (2002) 187.
- [46] R. Schlessler, R. Dalmau, Z. Sitar, *Journal of Crystal Growth*, 241 (2002) 416.
- [47] D. Ehrentraut, Z. Sitar, *MRS Bulletin*, 1. 34, N° 4 (2009) 259.
- [48] T.D. Moustakas, E. Iliopoulos, A. V. Sampath, H. M. Ng, D. Doppalapudi, M. Misra, D. Korakakis, R. Singh, *Journal of Crystal Growth*, 227-228 (2001) 13-20.
- [49] C. Yu, D. Jena, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 955 (2006) 75-78.
- [50] M. Katsikini, E. C. Paloura, T. S. Cheng, C. T. Foxon, *JAP* 82 (1997) 1166.
- [51] D. Doppalapudi, R. Mlcak, J. Chan, H. Tuller, A. Bhattacharya, T. Moustakas, *Materials Research Society Symposium - Proceedings* 798 (2003) 403-408.
- [52] X. He, S-Z Yang, K. Tao, Y. Fan, *Mater. Chem. And Phys.*, 51 (1997) 199-20.
- [53] T. Telbizova, S. Parascandola, F. Prokert, N. P. Barradas, E. Richter, W. Möller, *Surf. And Coat. Technol.*, 142-144 (2001) 1028-1033.
- [54] M. Zhu, P. Chen, R.K.Y. Fu, W. Liu, C. Lin, P.K. Chu, *Appl. Surf. Science*, 239 (2005) 327-334.
- [55] G. Wang, B. Wang, A. Huang, S. Xu, M. Zhu, B. Wang, H. Yan, *Mater. Lett.* 58 (2004) 2486-2488.
- [56] A.P. Huang, G.J. Wang, S.L. Xu, M.K. Zhu, G.H. Li, B. Wang, H. Yan, *Materials Science and Engineering B*, 107 (2004) 161-165.
- [57] G.Y. Meng, S. Xie, D.K. Peng, *Thin Solid Films*, 1-2 (1998) 145-150.
- [58] Z. Pajkic, M. Willert-Porada, *Surface and Coatings Technology*, 20-21 (2009) 3168-3172.
- [59] G.-S. Chung, K.-S. Kim, *Microelectronics Journal*, 39 (2008) 1405-1407.
- [60] S. Shimada, M. Yoshimatsu, H. Nagai, M. Suzuki, H. Komaki, *Thin Solid Films*, 370 (2000) 137-145.
- [61] J.X. Zhang, Y.Z. Chen, H. Cheng, A. Uddin, S. Yuan, K. Pita, T.G. Andersson, *Thin Solid Films* 471 (2005) 336-341.
- [62] E. Iborra, J. Olivares, M. Clement, L. Vergara, A. Sanz-Hervàs, J. Sangrador, *Sensors and Actuation A* 115 (2004) 501-507.
- [63] A.S. Gudovskikh, J. Alvarez, J.P. Kleider, V.P. Afanasjev, V.V. Luchinin, A.P. Sazanov, E.I. Terukov, *Sensors and Actuators* (2004).
- [64] M.B. Assour, M. El Hakiki, O. Elmazria, P. Alnot, C. Tiusan, *Diamond and Related Materials* 13 (2004) 1111-1115.
- [65] A.K. Chu, C.H. Chao, F.Z. Lee, H.L. Huang, *Thin Solid Films* 429 (2003) 1-4.
- [66] W. Bo, W. Mei, W. Ruzhi, H. Anping, Z. Hua, Z. Yunjuan, Y. Hui, W. Seiping, *Materials letters*, 53 (2002) 367-370.
- [67] B.H. Hwang, Chen, Lu, *Hsu Materials Science and Engineering A325* (2002) 380-388.
- [68] J.H. Choi, J.Y. Lee, J.H. Kim, *Thin Solid Films* 384 (2001) 166-172.
- [69] Y.J. Yong, J.Y. Lee, H.S. Kim, J.Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 11.
- [70] S. Strite, H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Tachnol. A* 14 (1996) 306.
- [71] R. Goldhahn, *Acta Physica Polonica A*, 104 (2003) 123.

- 
- [72] P.B. legrand, M. Wautelet, B. Dugnoille, J.P. Dauchot, M. Hecq, *Thin Solid Films* 248 (1994) 220.
- [73] N.Q. Danh, K.H. pulker, *Thin Solid Films* 257 (1995) 116.
- [74] M. Gadenne, J. Plon, P. Gadenne, *Thin Solid Films* 333 (1998) 251.
- [75] V. Dimitrova, D. Manova, E. Valcheva, *Mater. Sci. Eng., B* 68 (1999) 1.
- [76] Han-Yong Joo, Hyeong Joon Kim, Sang June Kim, Sang Youl kim, *J. vac. Sci. Technol., A* 17 (1999) 862.
- [77] V. Dumitru, C. Morosanu, V. Sandu, A. Stoica, *Thin Solid Films*, 359 (2000) 17.
- [78] W.J. Meng, "Properties of Group III Nitride", edited by J. H. Edgar (INSPEC Short Run Press Ltd., London) (1994) 175-189.
- [79] J.M. Khoshman, M.E. Kordesch, *Journal of non-Crystalline Solids*, 351 (2005) 3334-3340.
- [80] S.A. Geidur, A.D. Yaskov, *Opt. Spectrosc.* 48 (1980) 618-622.
- [81] H. Demiryont, L.R. Thompson, G.J. Collins, *Appl. Optics* 25 (1986) 1311-1318.
- [82] W.M. Yim, E.J. Stofko, P.J. Zanzucchi, J.I. Pankove, M. Ettenberg, S.L. Gilbert, *Journal of Applied Physics*, 44 (1973) 292.
- [83] P.B. Perry, R.F. Rutz., *Appl. Phys. Lett.* 33 (1978) 319-321.
- [84] G.A. Cox, D.O. Cummins, K. Kawabe, R.H. Tredgold, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 28 (1967) 543.
- [85] W.M. Yim, R.J. Paff, *J. Appl. Phys.*, 45 (1974) 1456.
- [86] J. Pastranak, L. Souckova, *Physica Status Solidi*, 9 (1963) K71 .
- [87] G.A. Slack, L. J. Schowalter, D. Morelli, J.A. Freitas Jr, *J. of Crystal Growth* 246 (2002) 287-298.
- [88] K. Gurumurugan, H. Chen, G.R. Harp, W.M. Jadwisieniczak, H.J. Lozykowski, *Appl. Phys.* 83 (1999) 3008.
- [89] P. Pigeat, T. Easwarakhanthan, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 3957.
- [90] G.H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Edited by H. M. Crosswhite and H. Crosswhite, Wiley Interscience, NY (1968).
- [91] J. Heikenfeld, PhD Thesis, "Rare earth-doped gallium nitride flat panel display devices", (2001).
- [92] D.R. Hartee, "The calculation of atomic structures ", John Wiley & Sons, New York, (1957).
- [93] J.C. Slater, "Quantum theory of atomic structure", McGraw-Hill, New York, (1960).
- [94] M. Weissbluth, "Atom and molecules", Academic Press, New York, (1978).
- [95] B.R. Judd, "Operator Techniques in Atomic Spectroscopy", McGraw-Hill, New York, (1963).
- [96] B.G. Wybourne, "Spectroscopy Properties of Rare Earths", Wiley & Sons, New York, (1965).
- [97] R.D. Cowan, "The Theory of Atomic Structure and spectra", University of California Press Berkeley, (1981).
- [98] M. Weissbluth, "Atom and Molecules", Academic Press, New York, (1978).
- [99] A.J. Kenyon, "Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronic", *Progress in Quantum Electronics*, 26 (2002) 225-284.
- [100] A.J. Steckl, R. Birkhahn, *Appl. Phys. Lett.*, 73 (1998).
- [101] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, *Appl. Opt.* 2 (1963) 675.
- [102] R.A. Youngman, J.H. Harris, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (1990) 3238-46 .
- [103] P.M. Mason, H. Przybylinska, G.D. Watkins, W.J. Choyke, G.A. Slack, 59 (1999) 1937-1947.
- [104] H.T. Chen, X.L. Wu, X. Xiong, W.C. Zhang, L.L. Xu, J. Zhu, P.K. Chu, *J. Ohys. D: Appl.* 41 (2008) .
- [105] W. Lei, D. Liu, P. Zhu, Q. Wang, G. liang, J. hao, X. Chen, Q. Cui, G. Zou, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 13353-13358.
- [106] Y.C. Lan, X.L. Chen, Y.G. Cao, Y.P. Xu, L.D. Xun, T. Xu, J.K. Liang, *J. of Crystal Growth*, 207 (1999) 247-250.
- [107] X. Hao, M. Yu, D. Cui, X. Xu, Y. Bai, Q. Wang, M. Jiang, *J. of Crystal Growth*, 242 (2002) 229-232.
- [108] T. Xie, X.Y. Yuan, G.S. Wu, Y. Lin, X.X. Xu, G.W. Meng, L. D. Zhang, *J. Phys : Condens. Matter* 16 (2004) 1639-1644.
- [109] K. Sardar, C.N.R. Rao, *Solid State Science* 7 (2005) 217-220.
- [110] Y.G. Cao, X. Chen, Y.C. Lan, J.Y. Li, Y. P. Xu, T. Xu, Q. L. Liu, J.K. Liang, *J. of Crystal Growth*, 213 (2000) 198-202.
- [111] Y. Ma, K. Huo, Q. Wu, Y. Lu, Y. Hu, Z. Hu, Y. Chen, *J. mater. Chem.* 16 (2006) 2834-2838.
- [112] S.X. Lu, Y.H. Tong, Y.C. Liu, C.S. Xu, Y.M. Lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fan, *J. of Phys. And Chem. Of Solids* 66 (2005) 1609-1613.
- [113] C. Xu, L. Xue, C. Yin, G. Wang, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 198 (2003) 329-335.
- [114] M. Lie, B. Song, X. Guo, Y.F. Guo, P.G. Li, W.H. Tang, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 195-200.
- [115] D. Chen, J. Wang, D. Xu, Y. Zhang, *Vacuum*, (2008) 1-4.
- [116] K. Abe, S. Nonomura, S. Kobayashi, M. Ohkubo, T. Gotoh, M. Nishio, S. Nitta, S. Okamoto, Y. Manemitsu, *Journal of Non-Crystalline Solids* 227-230 (1998) 1096-1100.
- [117] Z.Q. Yao, Y.Q. Li, J.X. Tang, W.J. Zhang, S.T. Lee, *Diamond & Related materials*, 17 (2008) 1785-1790.

- 
- [118] G.I. Prinz, A. Ladenburger, M. Schirra, M. Feneberg, K. Thonke, R. Sauer, *J. Appl. Phys.* 101 (2007).
- [119] V. Ligatchev, T.K.S. Wong, S.F. Yoon, J.A. Rusli, *Diamond & Related materials*, 12 (2003) 1897-1902.
- [120] A. Olszyna, J. Siwiec, R. Dwilinski, M. Kaminska, J. Konwerska-Hrabowska, A. Sokolowska, *Materials Science and Engineering B50* (1997) 170-173.
- [121] J. Siwiec, A. Sokolowska, A. Olszyna, R. Dwilinski, M. Kaminska, J. Konwerska-Hrabowska, (1998).
- [122] J. Sun, J. Wu, H. Ling, W. Shi, Z. Ying, F. Li, *Phys. Lett. A* 280 (2001) 281-385.
- [123] J. Ballato, J.S. Lewis III, P. Holloway, *MRS Bull.* 24, 51 (1999).
- [124] A.J. Steckl, R. Birkhahn, *Appl. Phys. Lett.* 73, 1700 (1998).
- [125] M. Thaik, U. Hömmerich, R.N. Schwartz, R.G. Wilson, J.M. Zavada, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2641.
- [126] J. Steckl, M. Garter, R. Birkhahn, J. Scofield, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 2450.
- [127] H.J. Lozykowski, W.M. Jadwisienczak, I. Brown, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 1129.
- [128] A. Kumar, H.L. Chan, J.J. Weimer, L. Sanderson, *Thin Solid Films*, 308/309 (1997) 406.
- [129] G. Giardini, A. Mele, T. D. palma, C. Flamini, S. Orlando, R. Teghil, *Thin Solid Films* 295 (1997) 77.
- [130] N. Tanaka, H. Okano, T. Usuki, K. Shibata, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 5249.
- [131] R. Weingärtner, O. Erlenbach, A. Winnacker, A. Welte, I. Brauer, H. Mendel, H.P. Strunk, C.T.M. Ribeiro, A.R. Zanatta, *Opt. Mater.* 28 (6-7) (2006) 790.
- [132] J.-W. Lim, W. Takayama, Y.F. Zhu, J.W. Bae, J.F. Wang, S.Y. Ji, K. Mimura, J.H. Yoo, M. Isshiki, *Curr. Appl. Phys.* 7 (2007) 236.
- [133] S.B. Aldabergenova, M. Albrecht, H.P. Strunk, J. Viner, P.C. Taylor, A.A. Andreev, *Mater. Sci. Eng. B* 81 (1-3) (2001) 144.
- [134] K. Gurumurugan, *Appl. Phys. Lett.* 74 (20) (1999) 3008.
- [135] A.R. Zanatta, *Appl. Phys. Lett.* 82 (9) (2003) 1395.
- [136] V.I. Dimitrova, P.G. Van Pattern, *Appl. Surf. Sci.* 175/176 (2001) 480.
- [137] A.R. Zanatta, C.T.M. Riberio, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2005) 8 .
- [138] A.R. Zanatta, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003).
- [139] F. Lu, R. Carius, A. Alam, M. Heuken, A. Rizzi, Ch. Buchal, *Thin Solid Films* 425 (2003) 171-174.
- [140] F.S. Liu, Q.L. Liu, J.K. Liang, J. Luo, H.R. Zhang, B.J. Sun, G.H. Rao, *J. Appl. Phys.* 99 (2006).
- [141] R.G. Wilson, R.N. Schwartz, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, N. Newman, M. Rubin, T. Fu, J.M. Zavada, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 8.
- [142] X. Wu, U. Hömmerich, J.D. MacKenzie, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, R.G. Wilson, R.N. Schwartz, J.M. Zavada, *Journal of Luminescence*, 72-74 (1997) 284-286.
- [143] X. Wu, U. Hömmerich, J.D. Mackenzie, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, R.N. Schwartz, R.G. Wilson, J.M. Zavada, *Appl. Phys. Lett.*, 70 (1997) 16.
- [144] J.D. MacKenzie, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, U. Hömmerich, X. Wu, R.N. Schwartz, R.G. Wilson, J.M. Zavada, *J. of Crystal Growth*, 175/176 (1997) 84-88.
- [145] S. Coffa, F. Priolo, G. Franzo, V. Bellani, A. Carnera, C. Spinella, *Phys. Rev. B* 48 (1994) 11 782.
- [146] P.N. Favennec, H. L'Haridon, D. Moutonnet, Y.L. Guillo, *Electron. Lett.* 25 (1989) 718.
- [147] G.N. van den Hoven, PhD Thesis, University of Utrecht, The Netherlands (1996).
- [148] R.A. Hogg, K. Takahei, A. Taguchi, *J. Appl. Phys.* 79, (1996) 8682.
- [149] F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa, A. Polman, S. Libertino, R. Barklie, D. Carey, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 3874.
- [150] J.C. Oliveira, A. Cavaleiro, M.T. Vieira, L. Bigot, C. Garapon, B. Jacquier, J. Mugnier, *Opt. Mater.* 24 (2003) 321-325.
- [151] J.C. Oliveira, A. Cavaleiro, M.T. Vieira, L. Bigot, C. Garapon, B. Jacquier, J. Mugnier, *Thin Solid Films*, 446 (2004) 264-270.





# **Chapitre II**

## **Techniques expérimentales**

## Avant propos

Les techniques de dépôts qui permettent d'obtenir des couches minces sont nombreuses: ablation laser, sol-gel, électrodéposition, anodisation... parmi celles-ci, celles qui opèrent en phase gazeuse sous vide sont plus proches de nos préoccupations.

Comme nous l'avons présenté au chapitre I, de nombreux procédés de dépôt ont été utilisés pour traiter la synthèse du nitrure d'aluminium.

Les techniques CVD (ou Chimique en Phase Vapeur) sont des procédés qui font intervenir le dépôt d'éléments produits par une réaction chimique à partir de réactifs dont l'un d'eux a été vaporisé. Ce sont des méthodes très flexibles. Elles permettent d'obtenir des couches denses avec des vitesses de dépôt très élevées et sont de ce fait des méthodes très répandues dans l'industrie. Elles permettent de couvrir des objets de géométrie complexe. On couvre ainsi toutes les surfaces de l'objet et notamment les murs ou parois d'un puits. Cet avantage est exploité pour réaliser l'enrobage ou le gainage de composants en électronique. Peu de travaux ont abordé le cas du dépôt de l'AlN par CVD [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Les méthodes présentent certains inconvénients: les constituants de la phase gazeuse peuvent réagir avec d'autres éléments en présence (substrat chauffé, autres constituants de la phase gazeuse...) et mener à des produits non désirés, les températures mises en œuvre sont toujours élevées ...

Des techniques de dépôt sont basées sur le principe de l'évaporation ou la pulvérisation de matériaux qui se condensent ensuite et sont regroupées sous l'appellation PVD (Physical Vapor Deposition). Ces techniques d'élaboration mènent quant à elles à des dépôts "directionnels": on ne tapisse pas les parois parallèles au flux des espèces. Bien qu'existant depuis plus longtemps, le terme PVD semble avoir été originellement donné par les auteurs Powell, Oxley et Blocher dans leur livre en 1966 [7]. De nos jours, les techniques PVD ont une place de choix très complémentaire aux techniques CVD en particulier pour la microélectronique. En effet, alors que les méthodes CVD sont des méthodes hautes températures (substrat à 150 - 2000°C), les méthodes PVD permettent quand à elles de traiter des surfaces à basses températures (température ambiante ou température contrôlée un peu plus haute). Cet atout remarquable permet de traiter des surfaces qui ne peuvent supporter la température pour diverses raisons. C'est le cas des aciers ou des alliages de titane qui subissent des transformations de phase au-delà de certaines températures, de composants présentant des fonctions électroniques diodes... ou encore des matériaux présentant des températures de fusion basses: les polymères. Au vu de l'énergie apportée lors de ces procédés, les procédés PVD sont des techniques de dépôt qui permettent aussi d'élaborer toute une gamme de matériaux qui sont hors équilibre thermodynamique ... Les dépôts obtenus sont denses et relativement durs en général grâce aux petites tailles de grains. Les applications des revêtements PVD sont extrêmement variées: protection des surfaces, décoration, optique, électronique (barrières thermiques ou électriques), technologie des mémoires (CD, DVD etc.) ou optoélectronique.

Dans ces techniques PVD, les matériaux sont soit évaporés (éjectés par effet thermique) soit pulvérisés (éjectés par effet balistique).

Dans les techniques de type évaporation, le matériau peut être chauffé par effet Joule ou bombardement électronique, chauffage R.F., arc, laser. Quelques travaux ont abordé la synthèse du nitrure d'aluminium par évaporation, en particulier par ablation laser [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14] ou MBE (*Molecular Beam Epitaxy*: Epitaxie par jets moléculaires) [15, 16, 17, 18]. Ces techniques basées sur l'"évaporation thermique-condensation" (assistées ou non plasma) sont cependant peu répandues dans l'industrie. L'ablation laser par exemple produit des dépôts qui présentent des gouttelettes, sans compter que l'homogénéité des films élaborés par cette technique n'est pas satisfaisante sur de grandes surfaces. La MBE, de son côté, est industriellement difficile à mettre en œuvre à cause des vides résiduels très poussés qu'elle

nécessite du fait de vitesses de dépôts très faibles, cette technique a de surcroît pour inconvénient une contamination par le dégazage des parois chauffées par le chauffage nécessaire à l'évaporation. Aujourd'hui, seules les entreprises de microélectronique exploitent les avantages de la MBE pour le contrôle de couches extrêmement fines (inférieur à la couche atomique) pour la réalisation de multicouches ou de dispositifs nanométriques.

Les techniques de type pulvérisation de cible se prêtent beaucoup mieux à une utilisation en milieu industriel. Ces techniques se basent sur l'éjection d'atomes d'un matériau grâce au bombardement de particules énergétiques. Ces particules étant ioniques positives, on parle de pulvérisation cathodique. Ces techniques pulvérisation-condensation (assistées ou non plasma), peuvent être réactives ou non réactives. Dans la technique non réactive, un matériau A est pulvérisé pour déposer A. Dans la technique réactive, A est pulvérisé et réagit avec un élément B (en général pas sur la surface de condensation) pour réaliser un film  $A_xB_y$ . L'élaboration d'un dépôt de nitrure de métal à partir d'une cible de ce même nitrure pose quelques problèmes: il suppose la fabrication préliminaire de la cible et la pulvérisation d'un matériau isolant (plus difficile à mettre en œuvre que celle d'un conducteur). Il est beaucoup plus aisé d'utiliser le métal pur comme cible pour bénéficier de sa conduction lors de la fabrication de la décharge et d'introduire le métalloïde sous forme de gaz ( $N_2$ ). En pulvérisation cathodique, l'utilisation des magnétrons (utilisation d'un champ magnétique) dont la mise en œuvre est très simple permet de travailler dans des conditions de pression faibles et d'élaborer des dépôts plus denses et plus homogènes qu'avec des méthodes évaporatives. On verra dans ce chapitre que le plasma peut être généré et entretenu soit par une décharge cathodique continue ou pulsée, soit par une décharge R.F. La pulvérisation en mode R.F. conduit à des vitesses de dépôts inférieures au mode D.C., la pulvérisation se réalisant sur une demi-période. C'est aussi une méthode plus délicate à mettre en œuvre industriellement dans le cas où il faut traiter différents types de charges (accord d'impédance variables selon les différents types) mais elle présente des atouts incontestables: c'est une technique qui permet de déposer une très grande variété de matériaux: métaux bien sûr, mais aussi et surtout les isolants. Lors de la pulvérisation d'une cible isolante, la pulvérisation R.F. permet en effet de s'affranchir des instabilités électriques générées et permet donc le dépôt de n'importe quel matériau à température ambiante. C'est une méthode de dépôt extrêmement versatile et c'est la raison principale pour laquelle le laboratoire s'est équipé de cette technique.

Ce travail de thèse a été réalisé sur un réacteur de pulvérisation cathodique magnétron R.F. Ce chapitre présente en détail la technique de pulvérisation cathodique.

## Références

- [1] G. Wang, B. Wang, A. Huang, S. Xu, M. Zhu, B. Wang, H. Yan, , Mater. Lett. 58 (2004) 2486-2488
- [2] A. P. Huang, G. J. Wang, S. L. Xu, M. K. Zhu, G. H. Li, B. Wang, H. Yan, Materials Science and Engineering B, 107 (2004) 161-165
- [3] G. Y. Meng, S. Xie, D. K. Peng, Thin Solid Films, 334, 1-2 (1998) 145-150
- [4] Z. Pajkic, M. Willert-Porada, Surface and Coatings Technology, 203, 20-21 (2009) 3168-3172
- [5] G.-S. Chung, K.-S. Kim, Microelectronics Journal, 39, 12, (2008) 1405-1407
- [6] S. Shimada, M. Yoshimatsu, H. Nagai, M. Suzuki, H. Komaki, Thin Solid Films, 370, 1-2, (2000) 137-145
- [7] C. F. Powell, J. H. Oxley et J. M. Blocher, Vapor Deposition, Wiley, New York, (1966)
- [8] P. Verardi, M. Dinescu, C. Gerardi, L. Mirengi, V. Sandu, Applied Surface Science, 109-110 (1997) 371-375
- [9] J. Meinschien, F. Falk, H. Hobert, H. Stafast, Applied Surface Science, 138-139 (1999) 543-548
- [10] N. Laidani, L. Vanzetti, M. Anderle, A. Basillais, C. Boulmer-Leborgne, J. Perrière, Surface and Coatings Technology, 122, 2-3 (1999) 242-246
- [11] A. Basillais, C. Boulmer-Leborgne, J. Mathias, J. Perrière, Applied Surface Science, 186, 1-4, (2002) 416-422
- [12] J. Günster, R. Görke, J. G. Heinrich, R. Souda, Applied Surface Science, 173, 1-2, (2001) 76-83

- [13] Ravi Bathe, R. D. Vispute, Dan Habersat, R. P. Sharma, T. Venkatesan, C. J. Scozzie, Matt Ervin, B. R. Geil, A. J. Lelis, S. J. Dikshit, R. Bhattacharya, *Thin Solid Films*, 398-399 (2001) 575-580
- [14] J. Keckes, S. Six, W. Tesch, R. Resel, B. Rauschenbach, *Journal of Crystal Growth*, 240, 1-2 (2002) 80-86
- [15] M. Katsikini, E. C. Paloura, T. S. Cheng, C. T. Foxon, *JAP* 82 (1997) 1166
- [16] T. D. Moustakas, E. Iliopoulos, A. V. Sampath, H. M. Ng, D. Doppalapudi, M. Misra, D. Korakakis, R. Singh, *J. of Crystal Growth*, 227-228 (2001) 13-20
- [17] D. Doppalapudi, R. Mlcak, J. Chan, H. Tuller, A. Bhattacharya, T. Moustakas, *Materials Research Society Symposium - Proceedings* 798 (2003) 403-408
- [18] C. Yu, D. Jena, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 955 (2006) 75-78

## 2.1 Elaboration : Procédé de dépôt du nitrure d'aluminium

### 2.1.1 Pulvérisation cathodique: principe et évolution menant aux variantes technologiques

#### 2.1.1.1 Principes et généralités

La pulvérisation cathodique est une technique ancienne qui est née au milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle [1]. C'est un procédé de dépôt qui utilise l'énergie cinétique d'ions ( $\approx 0.1$  à  $2$  keV) créés par une décharge électrique dans un gaz de faible pression ( $\approx 1$  Pa) pour casser les liaisons atomiques entre les atomes d'un matériau massif qui est porté à un potentiel négatif (cathode). Ce matériau qui subit le bombardement des ions est appelé cible. L'application d'une différence de potentiel entre cette cible et les parois d'un réacteur (figure 2.1) provoque le déplacement d'électrons qui ionisent les atomes d'un gaz neutre raréfié et produit un gaz partiellement ionisé que l'on appelle plasma. Les gaz utilisés pour la pulvérisation ne doivent si possible pas intervenir dans le processus de fabrication du composé. C'est pour cette raison qu'on utilise les gaz neutres: He, Ne, Ar, Kr et Xe. L'argon est le plus souvent choisi grâce à son faible coût. Pour qu'il y ait dépôt il faudra que les ions possèdent des énergies supérieures aux énergies "seuils de pulvérisation" des matériaux constituant la cible. Ils sont par exemple entre  $15$  et  $30$  eV pour les métaux.

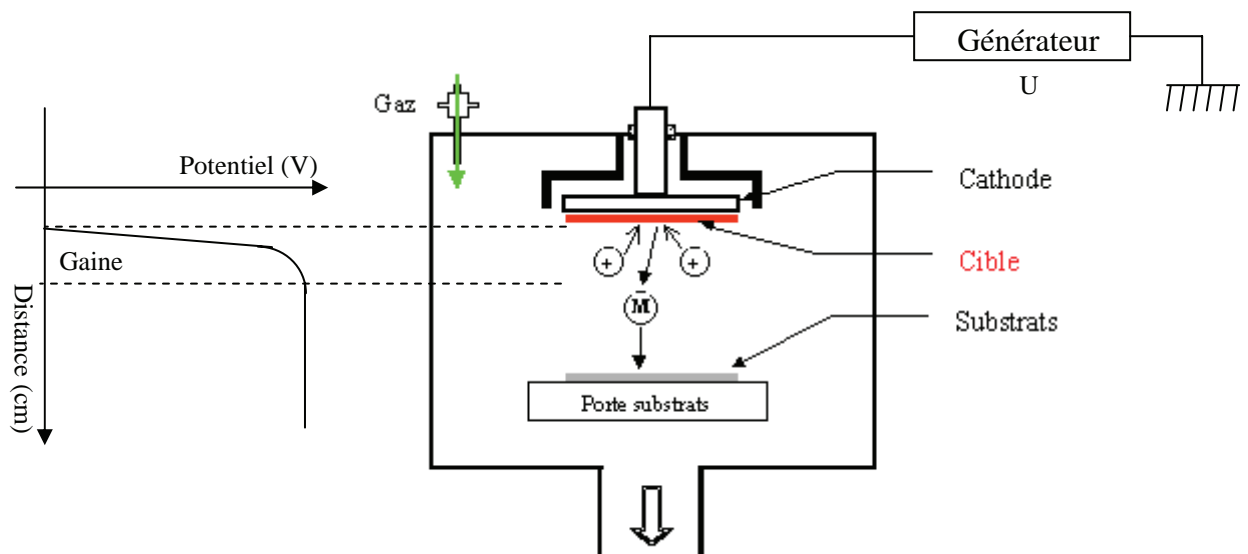


FIG. 2.1 – Schéma de principe du procédé de pulvérisation cathodique. La gaine a une épaisseur de quelques  $\lambda_D$  ( $\lambda_D$  étant la longueur de Debye, longueur au dessus de laquelle le plasma est globalement neutre électriquement.)

Le plasma contient des ions ( $Ar^+$ ) qui sont accélérés dans la gaine cathodique vers la cible à pulvériser. Selon l'énergie dont ils disposent lors de leur impact sur la cible ils ne provoquent pas les mêmes événements (voir figure 2.2).

Sur la figure 2.2, on observe qu'à faible énergie, sous le seuil de déplacement sur la surface ( $E < E_d$ ), l'espèce s'adsorbe sur la cible; entre l'énergie seuil de déplacement sur la surface  $E_d$  et l'énergie seuil de pulvérisation  $E_p$  les ions ont juste suffisamment d'énergie pour percuter certains atomes dans le volume et provoquer quelques déplacements atomiques. Le régime de pulvérisation est atteint lorsque les ions dépassent le seuil  $E_p$ . Au-delà de l'énergie seuil

d'implantation  $E_i$ , les ions s'implantent dans le matériau et au-delà d'une dizaine de keV, si les ions incidents sont beaucoup plus lourds que les atomes de la cible: la quasi-totalité des

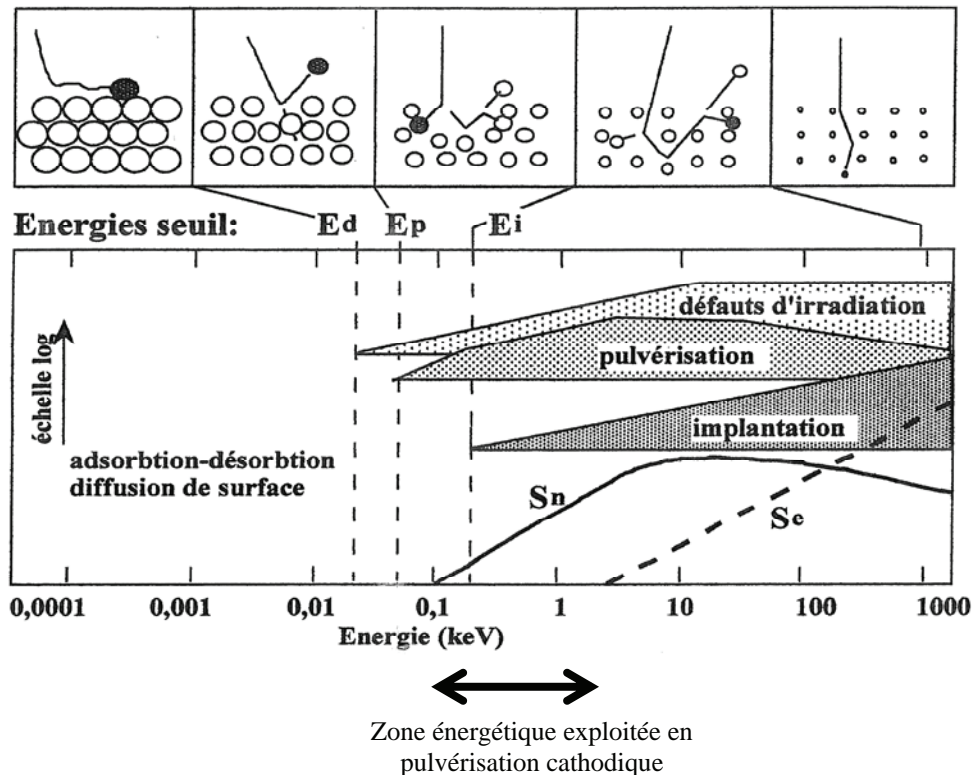


FIG. 2.2 – Mécanismes élémentaires intervenant lors de l'interaction d'un ion avec une surface solide. **Ed**: Energie seuil de déplacement, **Ep**: Energie seuil de pulvérisation, **Ei**: Energie seuil d'implantation, **Sn**: Ralentissement nucléaire, **Se**: Ralentissement électronique.

atomes situés dans la zone d'interaction de l'ion est mise en mouvement: on assiste à une élévation de température considérable autour des points d'impact: on parle de *thermal spike* ou de régime de pointe si les ions sont plus légers, ils subissent moins de chocs et vont s'implanter profondément. En pulvérisation cathodique on utilise classiquement des ions ayant environ quelques 100 eV à 1 keV. Avec de telles énergies, les ions participent d'abord sur une première épaisseur de quelques dizaines de nm, à une cascade collisionnelle dans la cible: les chocs permettent alors d'éjecter les atomes de la cible par transfert d'énergie suite à des collisions élastiques. Ces ions incidents s'implantent dans une couche plus profonde lorsqu'ils ont perdu toute leur énergie. L'énergie apportée par les ions est dissipée dans les collisions mais surtout par la génération de phonons dans le réseau cristallin qui provoque un échauffement conséquent de la cible nécessitant alors un refroidissement afin d'éviter sa fusion et son évaporation. Les espèces pulvérisées sont majoritairement des espèces neutres sous forme atomique, les espèces ionisées représentant environ 1% du volume des espèces quittant la cible. Elles sont pulvérisées avec une distribution angulaire possédant une symétrie de révolution dont l'axe est centré au milieu de la cible. Les espèces disposent alors d'une énergie cinétique de quelques électronvolts à quelques dizaines d'eV selon les conditions de dépôt (contre  $\approx 0.1$  eV dans l'évaporation thermique), voir figure 2.3. Cette figure montre la quantité d'énergie des espèces pulvérisées en fonction de l'énergie des ions incidents (ici pulvérisation de cuivre par du krypton). On peut voir qu'une augmentation de l'énergie des ions incidents  $E_{Kr}$  ne change pas beaucoup la quantité d'énergie la plus probable des ions

pulvérisés  $E_{Cu}$  (le maximum de la courbe est à peine augmenté). Par contre elle modifie très nettement le nombre d'espèces éjectées et leur distribution énergétique. Un doublement de l'énergie des ions incidents double grossièrement la quantité d'atomes éjectés (la surface sous la courbe à 80 eV, respectivement 150 eV est grossièrement 2 fois plus petite que la surface sous la courbe à 150 eV et 300 eV respectivement; puis cela s'atténue avec l'énergie des ions incidents croissant). La seconde conséquence est que les espèces éjectées ont une énergie plus grande: par exemple pour  $E_{Kr} = 80$  eV, l'énergie maximale des atomes de cuivre est 7 eV, si  $E_{Kr} = 300$  eV, l'énergie maximale des atomes de cuivre est de 25 eV. On verra plus loin que la modification de l'énergie des ions incidents peut se faire en changeant la puissance de l'onde électrique appliquée entre les électrodes. Le taux de pulvérisation des espèces  $\gamma$  dépend directement du rapport des masses des atomes incidents et pulvérisés et de l'énergie des ions incidents et va de 1 à quelques unités selon les conditions. Les espèces pulvérisées fabriquent une vapeur dont les atomes sont projetés et condensés sur toutes les surfaces placées sur leur parcours (dont le substrat).

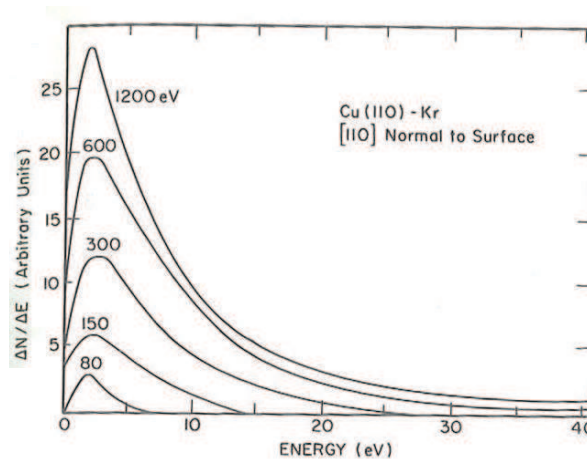


FIG. 2.3 – Distribution énergétique des atomes éjectés lors de bombardement par un faisceau d'ions (ici éjection d'atomes de cuivre par un faisceau de  $Kr^+$ ) [2]

Les vitesses de trempes atteintes alors sont extrêmement élevées [3]. Elles permettent de piéger et figer sur une surface froide les éléments incidents. Comme on le verra plus en détail au chapitre III, les espèces se condensant posséderont ou non le cas échéant assez d'énergie cinétique pour diffuser superficiellement sur cette surface (cette énergie pour la diffusion peut être apportée par chauffage annexe du substrat) [4]. Ces techniques de dépôt permettent ainsi d'élaborer des matériaux "métastables" dont on peut pousser l'étendue des solutions solides en dehors des diagrammes de phases classiques. On parle de sursaturation (concentration supérieure à celle qui devrait être).

Les techniques de pulvérisation permettent en général de réaliser des dépôts très denses et d'une épaisseur uniforme. Elles se prêtent bien aux dépôts de substances réfractaires (à haute température de fusion), aux corps composés, aux alliages ou aux dépôts de phases métastables.

Cette technique qui utilise donc ici 2 électrodes est dite technique « diode ». Elle présente de nombreuses variantes et évolutions. Nous en présentons ici les principales avec les différentes améliorations qu'elles apportent pour la qualité du procédé et des dépôts. Notre synthèse s'est fortement inspirée des 2 références suivantes [5, 6].

### **2.1.1.2 Pulvérisation non réactive (de corps purs ou de composés) ou réactive**

La pulvérisation non réactive consiste à transférer le corps pur de la cible pour le condenser sous forme de film sur un substrat (réalisation d'électrodes métalliques en électronique) par une pulvérisation sous plasma de gaz neutre. Si la cible est un alliage ou un composé, on parle alors de pulvérisation non réactive de composé. Dans ce cas, les masses et les taux de pulvérisation  $\gamma$  des éléments constituant les composés n'étant pas identiques, les compositions cibles-condensats sont différentes. Lorsqu'on dépose par exemple des composés contenant un métalloïde (O, N ou C), les dépôts obtenus sont généralement sous stœchiométriques en O, N ou C. Il sera nécessaire de tenir compte de ce décalage de composition pour obtenir des stœchiométries désirées. Lorsque l'on introduit dans l'enceinte un gaz (par exemple  $N_2$ ) qui réagit avec les atomes pulvérisés (par exemple Al) et participe au dépôt en tant qu'élément constitutif (par exemple AlN) on parle de pulvérisation réactive. Cela peut être l'oxygène pour la fabrication d'oxydes, de  $CH_4$  pour la fabrication de carbures ou comme dans notre cas d'azote pour obtenir des nitrures. Ce gaz ( $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$ ) est ajouté au gaz neutre plasmagène utilisé pour la pulvérisation. Cette technique pallie les inconvénients cités plus haut de dépôts réalisés directement avec comme cible le matériau que l'on souhaite déposer (pulvérisation de composé). La pression partielle de gaz réactif dans le gaz inerte influence directement la stœchiométrie des films déposés.

### **2.1.1.3 Pulvérisation triode**

Les plasmas générés en pulvérisation cathodique diode nécessite des pressions fortes pour que l'ionisation ait lieu. Différentes évolutions technologiques ont été proposées pour palier cet inconvénient. Des montages possédant un système de production d'électrons supplémentaires à proximité de la cible (mode triode) permet d'augmenter les taux de pulvérisation du gaz plasmagène. Mais cette technique a perdu tout intérêt avec la mise au point de la technique magnétron.

### **2.1.1.4 Pulvérisation magnétron**

Les effets des trajectoires des électrons autour des lignes de champ magnétique étaient déjà connus quand Penning publia son travail sur les magnétrons [7]. Les électrons confinés par combinaison des champs électriques et magnétiques (suivant des forces de Lorentz) sont piégés le long des lignes de champs (figure 2.4) et conduisent à des plasmas de densités très supérieures à ceux qui n'utilisent pas de champ magnétique (augmentation d'un facteur 3). Ces plasmas appelés "décharges de Penning" permettent de générer ici des plasmas de haute densité près de la cible pulvérisée grâce à l'utilisation d'aimants placés judicieusement.



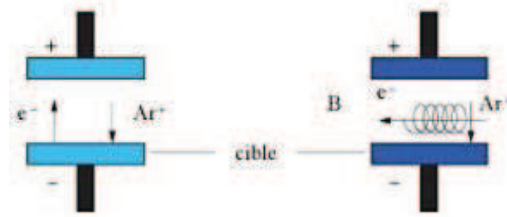


FIG. 2.4 – Diagramme schématisant le phénomène de pulvérisation avec et sans magnétron.

Cette évolution technologique permet de travailler à de plus faibles pressions, à de plus faibles tensions et conduit à des taux de pulvérisation plus forts. Dans les années 70, 80 d'autres améliorations géométriques jouant sur la forme de la cible (S-gun: cylindrique, hémisphérique, planaire) ont été apportées et ont ainsi favorisé les premières applications industrielles de la technique [8, 9, 10, 11].

Parmi les évolutions technologiques, on distingue les magnétrons équilibrés et les non équilibrés ou asymétriques. Les magnétrons équilibrés ("*balanced magnetron*") présentent des lignes de champs magnétiques se refermant à proximité de la cible. Ceci a pour conséquence de localiser le plasma au voisinage du matériau pulvérisé. Ceci est obtenu par exemple par des pôles Nord, Sud en opposition et d'égale intensité (Figure 2.5). Le plasma étant confiné près de la source, ceci peut entraîner une mauvaise ionisation du gaz réactif injecté dans l'enceinte. Afin d'accroître l'ionisation sans pour autant perdre les avantages du magnétron, les ingénieurs proposèrent de déséquilibrer délibérément le magnétron ("*unbalanced magnetron*", en utilisant par exemple un pôle nord supérieur au pôle sud ou avec des aimants orientés dans la même direction (afin d'ouvrir les lignes de champ magnétique) permettant ainsi à des espèces chargées de s'échapper de la zone située juste au dessus de la cible afin d'alimenter le plasma (voir figure 2.6b et c par comparaison avec 2.6a qui est équilibré).

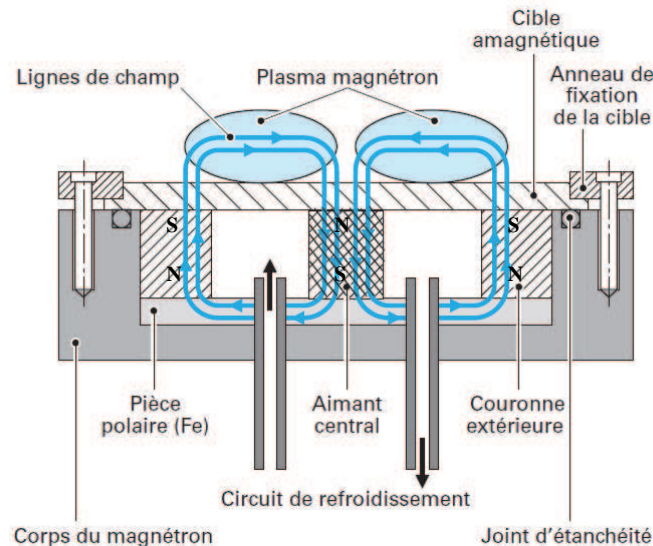


FIG. 2.5 – Diagramme en coupe d'une cible circulaire équipée d'un magnétron (cas de notre réacteur) avec visualisation des lignes de champ magnétiques, et localisation de la densification du plasma (bleu pale). Tiré de Techniques de l'ingénieur, Référence M1654 [6].

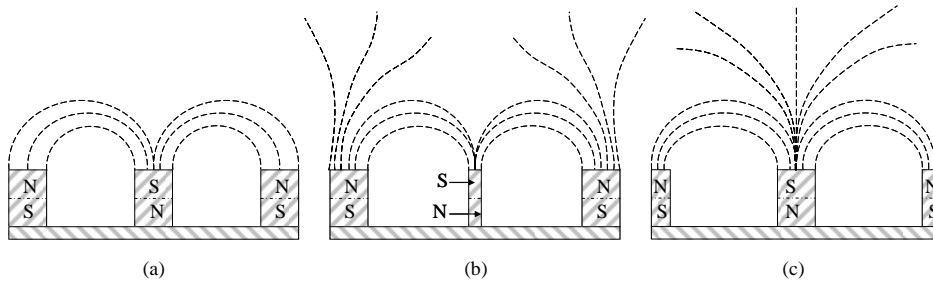


FIG. 2.6 – Configurations possibles des magnétrons. Les lignes pointillées sont les lignes de champ magnétiques. (a) Equilibré, (b) et (c) Déséquilibrés. [12]

Lors de l'utilisation de magnétrons, on constate comme indiqué en figure 2.7 que la localisation du plasma entraîne une érosion préférentielle de la cible. Un magnétron mobile cylindrique obtenu grâce à la rotation d'aimants à l'arrière de la cible, proposé dans un brevet en 1982 permet de résoudre ce souci et d'éroder les cibles de manière homogène. Elle permet aussi de pulvériser périodiquement les zones où des diélectriques qui empoisonnent la cible auraient pu se déposer. Certains systèmes ont aussi utilisé la mobilité des substrats, mais cette technique reste anecdotique [13].

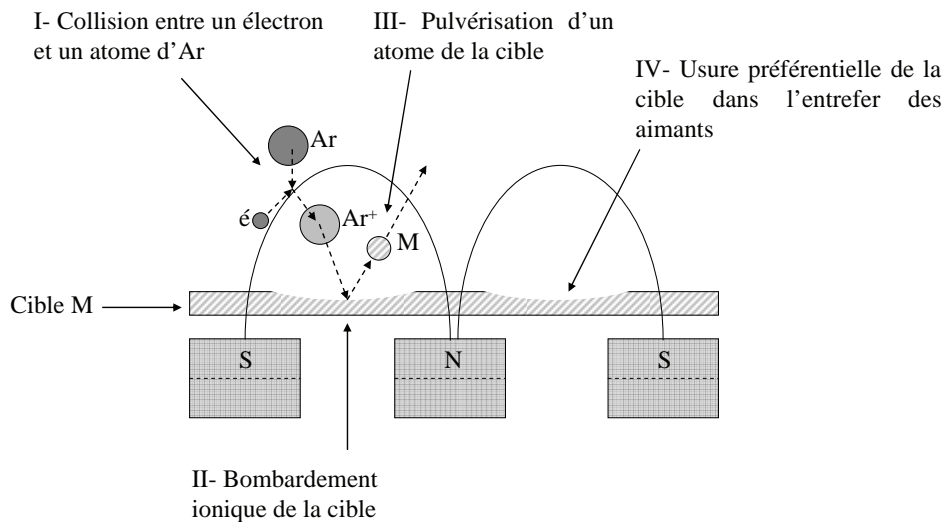


FIG. 2.7 – Schéma montrant la géométrie d'érosion préférentielle de la cible. [12]

On montre en figure 2.8 deux exemples de ligne de production industrielle.



FIG. 2.8 – a/ Exemple de réacteur de dépôt industriel pour l'industrie de l'automobile (*Sichuan Goldstone Orient New Material Equipment Co., Ltd., Chine*).



FIG. 2.8 – b/ Exemple de ligne de production industrielle de pulvérisation magnétron pour l'industrie du verre (ETA Film Technology Inc., Taiwan).

### 2.1.1.5 Pulvérisation en mode DC (Planar Diode Sputtering)

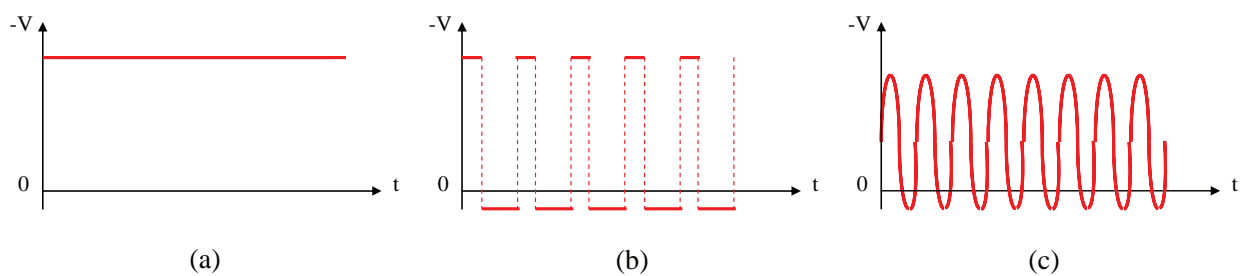


FIG. 2.9 – Régime de polarisation possible d'une cible pulvérisée (a) courant continu, (b) courant continu pulsé, (c) radiofréquence. [12]

En pulvérisation cathodique, un signal est appliqué entre la cathode (cible) et l'anode (le réacteur). En mode DC l'anode est placée à la masse, et la cathode à un potentiel continu négatif (figure 2.9a). Le substrat est en général isolé de l'anode. Le plasma est en un point à un potentiel  $U_p$ . Toute surface connectée à la masse, introduite dans le plasma, engendre une perturbation électrique et la formation d'une gaine électrostatique. Toute surface isolée électriquement introduite dans le plasma prendra la valeur du potentiel flottant à cet endroit. L'équilibre électrique est obtenu parce que les courants ionique et électronique sont égaux. Les électrons (très mobiles) étant plus rapides que les ions (lourds), la surface (cathode = cible) se charge à un potentiel inférieur à celui du plasma: on appelle ce potentiel le potentiel flottant. L'épaisseur de la gaine du substrat dépend de la tension du substrat  $U_s$  et de la pression de travail du plasma. Pour que le procédé fonctionne, c'est-à-dire pulvérisation de la cathode par des ions, il faut que la cible soit conductrice. Cette technique ne peut pas déposer de matériau isolant (ou diélectrique).

### 2.1.1.6 Pulvérisation en mode pulsé (AC) et en mode RF

En mode DC, la cible peut être la cause d'instabilités électriques qui se traduisent par des arcs électriques préjudiciables au procédé. Cela peut se produire dans le cas où la cible est isolante ou quand une couche de contamination diélectrique se forme autour des zones pulvérisées. Du fait de l'isolation électrique, des charges positives s'accumulent, et repoussent les ions de pulvérisation avant que celle-ci se décharge par claquage. Les soucis encourus sont: projection de débris qui s'ils sont sur le substrat peuvent modifier les modes de croissance, détérioration du réacteur... et interruption de la pulvérisation.

Une des solutions pour palier ce problème est d'utiliser une polarisation continue pulsée à moyenne fréquence (10 à 100 kHz) (voir figure 2.9b). Pendant le temps de polarisation négative, les ions  $\text{Ar}^+$  chargent positivement la cible, lorsque le signal est coupé les électrons viennent neutraliser cette charge. La fréquence du signal est à choisir judicieusement pour que les phénomènes gênants n'aient pas le temps d'avoir lieu.

Une seconde solution pour palier ces soucis est d'utiliser des plasmas ionisés par une décharge électromagnétique RF (voir figure 2.9c). L'avantage majeur de ce mode est que la polarisation RF conduit à une auto-polarisation  $U_{\text{auto-c}}$  de la cible. Lors d'une excitation sinusoïdale, par exemple, le flux de cations incidents sur la cathode durant une demi-période est inférieur au flux d'électrons qui chargent la surface pendant la demi-période opposée. Le régime stationnaire mène à une auto-polarisation  $U_{\text{auto-c}}$ .  $U_{\text{auto-c}}$  est une fonction qui dépend de la tension imposée par le générateur. Les surfaces (cathode) subissent un potentiel composé d'une composante continue (auto-polarisation) et d'une composante alternative. Les cations ne sont globalement affectés que par la valeur moyenne de cette tension (négative en raison de la taille relative de la cathode par rapport à l'anode). L'énergie des ions dépend donc de la pression et du rapport des aires des électrodes. Le plasma est un réservoir d'ions, leur énergie à l'impact est fonction de la valeur de la tension d'autopolarisation.

L'atout majeur de ce mode de polarisation réside dans le fait qu'un réacteur de pulvérisation cathodique RF a la capacité de déposer n'importe quel matériau solide (conducteur, isolant, semiconducteur). On peut techniquement choisir n'importe quelle fréquence dans la gamme au dessus de la fréquence de plasma ionique (de l'ordre du MHz)[14], mais pour ne pas interférer avec d'autres ondes (notamment dans des domaines de longueurs d'onde réservés pour les communications aéronautiques ou maritimes), les instances (*U.S. Federal Communications Commission*) attribuent à ce procédé le droit d'utiliser la valeur de 13.56 MHz dans des buts commerciaux. Historiquement, la combinaison de cette technique à la pulvérisation DC a permis les premiers dépôts de films cermets [15]. Les décharges radio-fréquence sont aujourd'hui couramment utilisées dans de nombreuses applications industrielles en particulier dans l'industrie microélectronique.

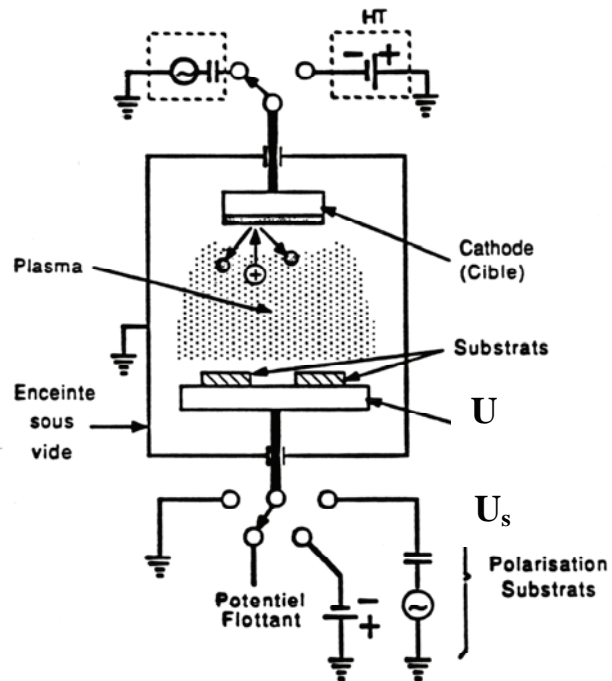
On pourra se référer à Chapman 1981 pour plus de détails sur les décharges [16].

### 2.1.1.7 Pulvérisation polarisée ou *Bias sputter deposition*

On peut laisser le substrat au potentiel flottant, ou bien le gérer (voir figure 2.10). On appellera  $U_s$  le potentiel du substrat. Il peut être forcé à la masse  $U_s = 0 \text{ V}$ , ou porté à un signal fixe ou variable. L'application d'une telle tension capte une fraction des ions présents dans le plasma (ions du gaz neutre plasmagène, provenant de la cible, et du gaz réactif si c'est le cas). Les ions peuvent alors gêner la formation du dépôt et peuvent aller jusqu'à s'insérer dans le dépôt s'ils possèdent assez d'énergie. Leur énergie est transférée par chocs mécaniques aux différents atomes présents sur le film en cours de cristallisation, ou déjà cristallisés. Au

mieux ils ne modifieront que l'état de contraintes dans les films ou les orientations cristallines des films, au pire ils gêneront la formation des phases stables du produit, et désordonneront la microstructure du film déposé (tendance à "amorphiser" les morphologies). Aux très fortes énergies, les espèces rétrodiffusent (*backscattering*) et repulvérisent des éléments du dépôt.

FIG. 2.10 – Schéma d'un réacteur de pulvérisation cathodique indiquant les diverses possibilités de polarisation de la cible et du substrat.



Cette technique sera utilisée par un expérimentateur qui voudra gérer la morphologie ou la densité des films.

### 2.1.1.8 Pulvérisation IPVD (ou HIPIMS, HPPMS)

IPVD: Ionized Physical Vapor Deposition, HIPIMS: High Power Impulse Magnetron Sputtering, HPPMS: High Power Pulsed magnetron Sputtering

Dans un procédé magnétron classique, il y a transfert d'espèces neutres de la cible vers le substrat. Il est alors difficile de maîtriser la condensation des atomes. Les atomes qui s'adsorbent sur la surface du substrat ne peuvent se déplacer que grâce à l'énergie cinétique ou thermique qu'ils peuvent avoir lors de cette condensation. Pour se donner la possibilité de mieux contrôler cette condensation, on peut chercher à ioniser les éléments incidents. Ainsi, par exemple, il deviendrait possible de déposer ces espèces sur les parois d'un puits ou de gérer par une polarisation du substrat la croissance cristalline elle-même du composé.

Pour ce faire, on cherchera à ioniser les éléments soit par un plasma additionnel créé dans l'enceinte sur le parcours de ces atomes quittant un magnétron de type classique, soit par des pics de puissance sur l'alimentation du magnétron lui-même.

Dans la technique IPVD, l'ionisation des espèces métalliques est réalisée par un plasma "annexe" qui ionise les atomes par effet Penning. Ce plasma additionnel peut être réalisé par une boucle inductive RF intérieure ou extérieure à l'enceinte entre la cible magnétron et le substrat.

Dans la technique HIPIMS ou HPPMS, on applique des impulsions de forte puissance directement sur la cathode magnétron afin de densifier le plasma et créer ainsi une ionisation de la vapeur pulvérisée directement dans le plasma magnétron. De cette manière, on peut

atteindre de très fortes densités électroniques: de  $10^{13}$  -  $10^{14}$  cm<sup>-3</sup> à comparer aux  $10^{10}$  -  $10^{11}$  cm<sup>-3</sup> du magnétron classique. De plus, le caractère impulsionnel de ce type de décharge évite une trop grande élévation de température du système magnétron [17, 18, 19].

### **2.1.1.9 Justification du choix de la technique de dépôt**

Il y a beaucoup de variétés de réacteurs de pulvérisation cathodique et nous nous sommes limités ici aux déclinaisons qui nous ont paru importantes à connaître pour cette étude. Ce chapitre bibliographique n'est pas exhaustif, d'autres subtilités techniques existent. D'autres réacteurs contiennent plusieurs cibles "*dual-anode magnetron*" avec des alternances de polarité (inversion des anodes et cathodes). D'autres encore proposent de combiner la pulvérisation cathodique avec d'autres techniques de dépôts. La technique de dépôt par arc permet par exemple d'améliorer l'adhésion de films grâce à un flash juste avant les dépôts par pulvérisation. La pulvérisation ionique, en faisant intervenir un faisceau d'ions ou un canon d'ions bombardant soit la cible soit le film en fabrication, a aussi été utilisée.

La méthode de dépôt que nous utilisons est la pulvérisation cathodique réactive magnétron RF C'est une méthode qui permet de pulvériser quasiment tous les matériaux, en particulier les isolants. Mode de dépôt très stable elle ne possède pas les instabilités de la pulvérisation cathodique magnétron DC en condition réactive (instabilité électrique et instabilité du régime de pulvérisation). Elle est par ailleurs très flexible, et c'est une technique sur laquelle toute innovation est facilement transférable au milieu industriel.

Par ailleurs, la possibilité de déposer les films sur des substrats à basse température est très avantageuse pour déposer sur les matériaux thermiquement fragiles: les polymères, les diodes, des microsystèmes sophistiqués (par exemple *Surface Acoustic Waves devices*). Cela évite par ailleurs les phénomènes de dilatation thermique différentiels entre substrats et dépôts lors du refroidissement post-dépôt pouvant mener à des écaillages, des décohésions ou à la destruction des multicouches.

Le laboratoire possède un réacteur de pulvérisation magnétron RF, sur lequel le travail de thèse présenté ici a été réalisé, cette technique a été choisie pour un certain nombre de possibilités qui sont précisées dans ce chapitre.

### **2.1.2 Dispositif expérimental: élaboration du nitrure d'aluminium**

Le réacteur que nous avons utilisé est un prototype de pulvérisation cathodique réactive magnétron RF conçu et réalisé au laboratoire. Un schéma est présenté en figure 2.11a et b, une photographie en figure 2.11c. On retrouve les principaux composants de la technique pulvérisation cathodique présentés précédemment.

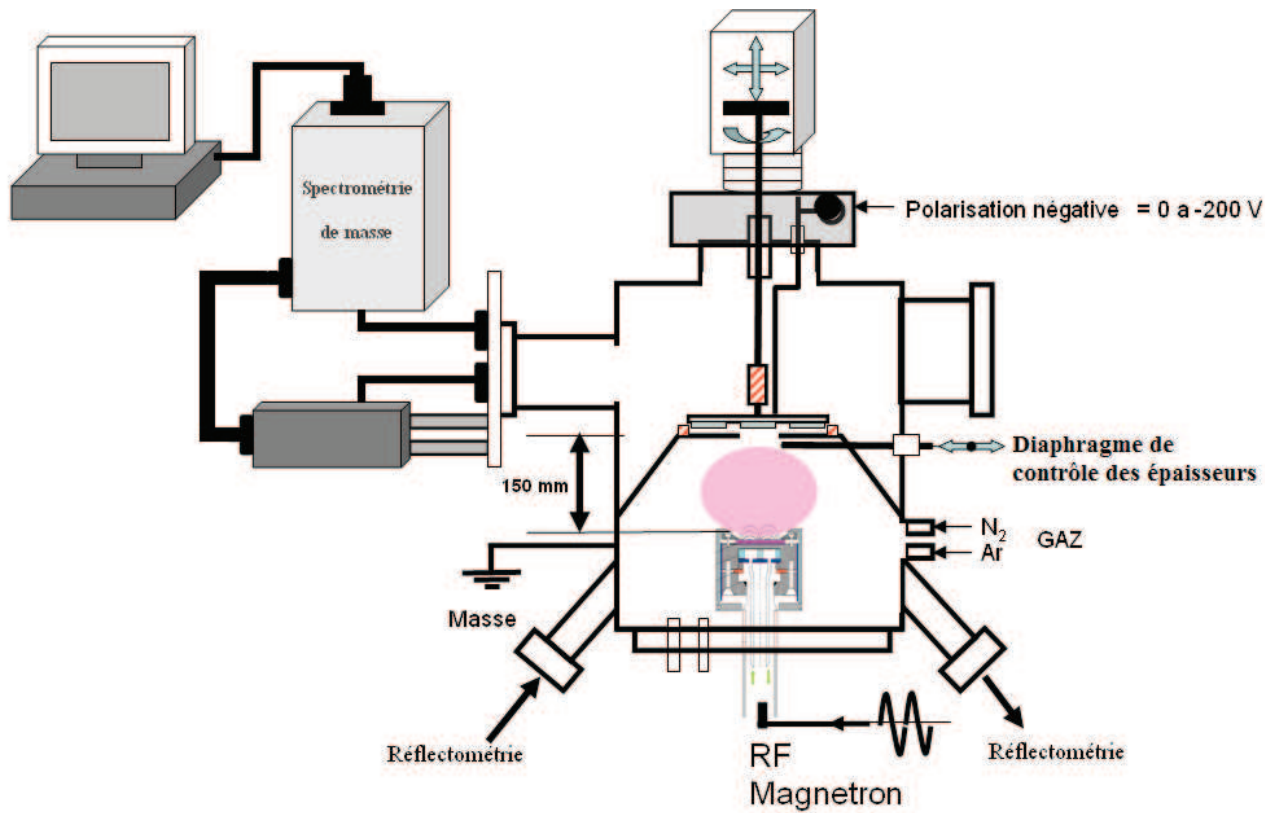


FIG. 2.11a – Schéma du réacteur de pulvérisation cathodique réactive RF fonctionnant sous ultra-vide.

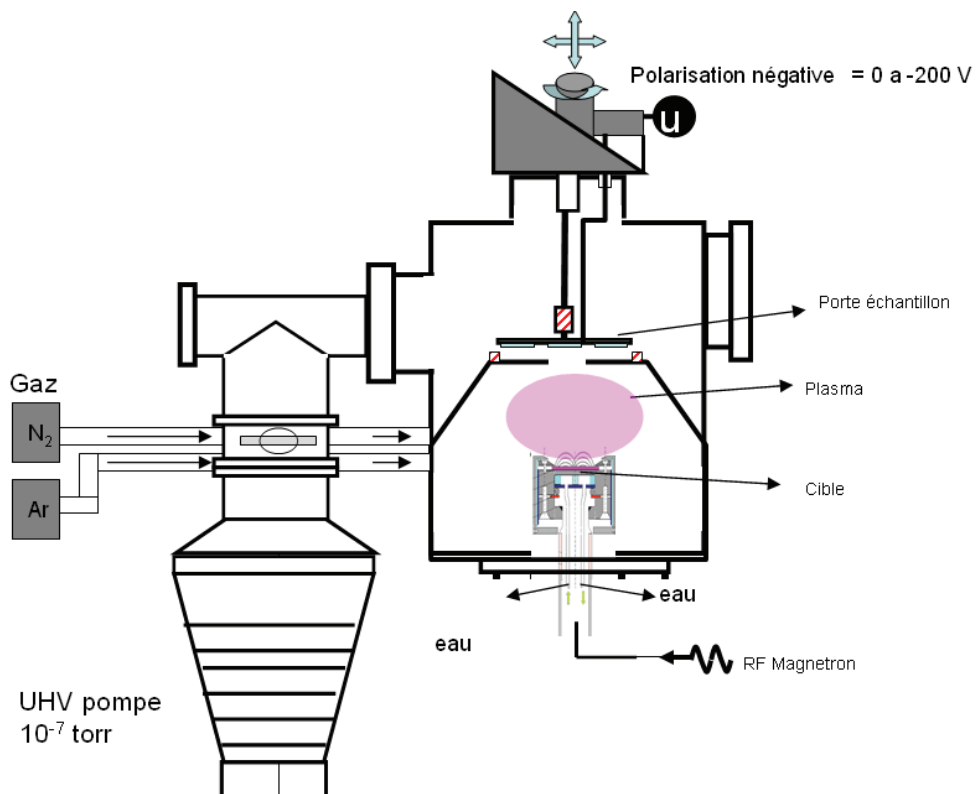


FIG. 2.11b – Schéma du système de pompage du réacteur de pulvérisation cathodique réactive RF fonctionnant sous ultra-vide.



FIG. 2.11c – Photographie du réacteur de pulvérisation cathodique réactive RF fonctionnant sous ultra-vide (boîtier d'alimentation du magnétron absent).



### 2.1.2.1 Gestion de l'atmosphère

Comme nous l'avons vu précédemment (Chapitre I), l'AlN a une enthalpie de formation  $\Delta H_f^{\circ}$  AlN wurtzite valant - 318 kJ/mol [20]. Hors l'enthalpie de formation de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est très inférieure ( $\Delta H_f^{\circ}$   $\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = - 1672$  kJ/mol,  $\Delta H_f^{\circ}$   $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma = - 1655$  kJ/mol, [38]). Donc, en présence d'oxygène, l'aluminium fabriquera préférentiellement des liaisons Al-O plutôt que des liaisons Al-N. Les différents procédés de synthèse du nitrure d'aluminium doivent donc éviter la présence de l'oxygène. L'équipe a par ailleurs démontré l'effet important de l'oxygène sur la morphologie des films [ref 21, voir résumé en 3.4] et il est connu pour avoir un rôle sur la photoluminescence de films AlN dopés aux terres rares. L'éviction de l'oxygène est la raison principale pour laquelle nous avons soigné la qualité du vide résiduel dans l'enceinte du réacteur. Les vides résiduels obtenus en routine sur notre réacteur sont autour de  $p_{\text{vr}} \approx 10^{-6}$  Pa ( $\approx 10^{-8}$  torr,  $\approx 10^{-8}$  mbar). La spectrométrie de masse (installée en permanence sur le réacteur) réalisée à ces pressions nous informe que les molécules résiduelles sont essentiellement de l'eau, l'oxygène se trouvant à des pressions résiduelles inférieures au moins d'un facteur 10 ( $< 10^{-9}$  torr). Si on suppose que l'oxygène a une pression partielle égale à un dixième de la pression résiduelle et que le coefficient de collage de la molécule est de 1 sur la surface, cela veut dire qu'il faut environ 1000 s pour obtenir une couche monoatomique d'oxygène sur la surface. Les vitesses de dépôts obtenues avec notre réacteur sont de l'ordre de 0.34 Å/s (pour une puissance de 300W). Les paramètres a et c de la maille hexagonale de l'AlN étant respectivement égaux à 3.1 Å et 4.9 Å, une monocouche d'AlN Wurtzite (100)  $\perp$  perpendiculaire au substrat se dépose en environ 10 s et en environ 16 s pour un AlN Wurtzite (200)  $\perp$ . Avec une telle qualité de vide on peut donc s'attendre à obtenir des quantités d'oxygène de l'ordre du pourcent dans les films (10/1000).

Ce vide est obtenu grâce à un groupe de pompage comportant un pompage primaire puis un pompage secondaire. Le premier est réalisé par une pompe à palettes. Le système de pompage secondaire est constitué d'une pompe à diffusion et d'un piège à azote liquide. Un étuvage de 48h grâce à un cordon chauffant installé tout autour du réacteur permet de désorber une partie des molécules d'eau adsorbées sur les surfaces internes du réacteur lors de ses ouvertures à l'atmosphère. La mesure du vide primaire sur le système de pompage est assuré par une jauge Pirani sur la gamme  $10^{-2}$  -  $10^4$  Pa ( $10^{-4}$  -  $10^2$  torr). Dans le réacteur, on mesure le vide primaire avec une jauge capacitive MKS Baratron (gamme de pression  $10^{-2}$  -  $10^4$  Pa ( $10^{-4}$  -  $10^2$  torr) et le vide secondaire avec une jauge Bayer-Alpert sur la gamme  $10^{-8}$  -  $10^{-1}$  Pa ( $10^{-10}$  -  $10^{-3}$  torr) ces jauges ont toutes été étalonnées grâce à une jauge de type MacLeod [22] gamme de mesure du MacLeod =  $10^{-2}$  -  $10^3$  Pa ( $10^{-4}$  - 10 torr).

L'azote nécessaire pour l'élaboration du nitrure d'aluminium est apporté par l'insertion d'azote  $\text{N}_2$  gazeux dans le réacteur. Le gaz plasmagène choisi est l'argon. On notera  $p_{\text{N}_2}$  la pression partielle de  $\text{N}_2$ , p la pression totale de travail du plasma. Des débitmètres volumiques MKS permettent de contrôler le débit des gaz sur une gamme de 10 ou 50 sccm (1 sccm =  $1\text{cm}^3/\text{min}$ ). Ces débitmètres sont asservis par un boîtier de contrôle. On notera  $\alpha$  le rapport entre le débit d'azote et la somme des débits d'azote et d'argon. Lors des dépôts, l'atmosphère est régénérée par l'entrée des gaz et pompée grâce à une vanne de laminage (ou d'étranglement). Cette vanne est placée entre le réacteur et le système de pompage secondaire et permet de régler le débit de pompage par laminage. Elle permet le flux des gaz et permet d'obtenir des pressions utilisables pour les dépôts dans une gamme de 0.1 - 5 Pa [ $1.5 \cdot 10^{-3}$  -  $50 \cdot 10^{-3}$  Torr].

L'application du signal R.F sur le mélange de gaz raréfié à la pression p entre 0.15 et 5 Pa génère un plasma. En effet, le plasma ne peut être obtenu qu'à partir d'une certaine pression

minimale. Par ailleurs, une trop forte pression provoque des instabilités dans le plasma, responsables d'inhomogénéités dans les films déposés. Au vu des pressions de travail du plasma, c'est la jauge Baratron qui permettra de surveiller la pression du plasma (ou pression de dépôt).

### 2.1.2.2 Cible d'aluminium sur un magnétron

L'aluminium nécessaire à la formation de l'AlN est apporté par pulvérisation d'une cible en aluminium pur (figure 2.12). Cette cible est une pastille en forme de disque de diamètre 6 cm (comme en figure 2.12 a) placée sur un bloc magnétron comme en figure 2.13.

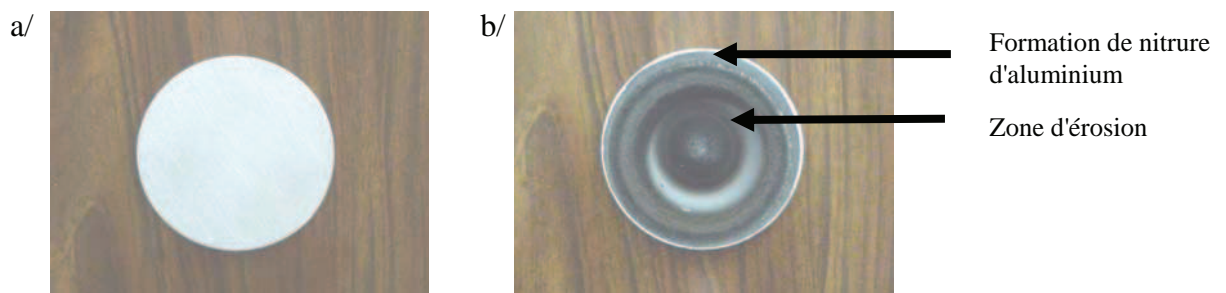


FIG. 2.12 – Photographies d'une a/ cible neuve d'aluminium, b/ cible érodée d'aluminium (elles ont des diamètres de 6 cm). On constate sur les bords externes tout autour de la zone pulvérisée des dépôts gris qui sont du nitrure d'aluminium.

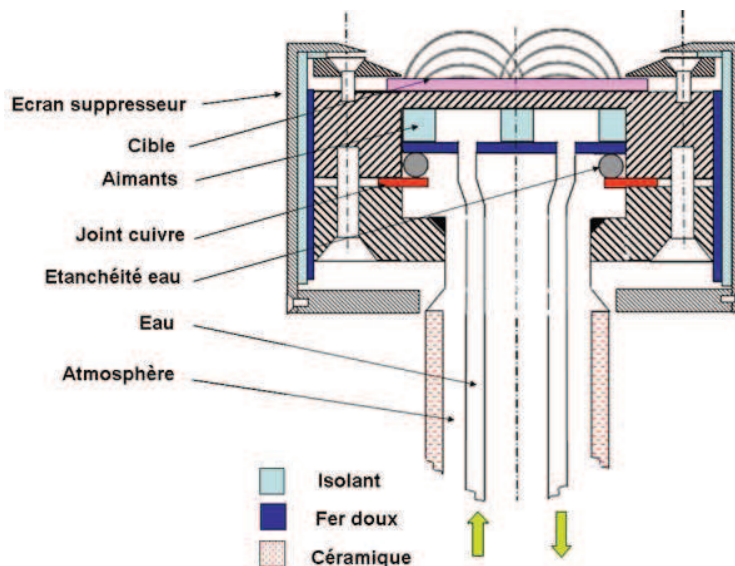


FIG. 2.13 – Coupe du bloc magnétron installé sur le réacteur utilisé pour réaliser les dépôts, montrant le circuit de refroidissement, l'écran supprimeur.

Le magnétron utilisé dans cette étude est équilibré comme représenté en figure 2.5 et 2.6a. Et son usure préférentielle comme présenté en figure 2.7 se voit nettement sur une cible usagée (cf. figure 2.12b).

Une feuille de graphite la sépare du bloc sous jacent qui est en inox afin d'optimiser la transmission thermique. Le bloc contient les aimants du magnétron en  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  dont les

champs permanents valent 0.4 Tesla pour celui du centre, 0.5 Tesla pour les aimants externes. Les rayons de Larmor  $r_L$  (donnés par Eq. 4) sont alors de  $\approx 67$  microns à 0.2 mm pour les électrons et quelques cms pour  $Ar^+$ .

$$(II.1) \quad r_L = \frac{\sqrt{2m_0E_c}}{B\sqrt{q}}$$

Ou	$m_0$	Masse au repos de l'espèce considérée (kg)
	$E_c$	Energie cinétique de l'espèce (eV)
	$B$	Champ magnétique (T)
	$q$	Charge de l'espèce considérée (C)

Ce bloc magnétron est refroidi par un circuit d'eau. Il a par ailleurs dû être équipé d'un écran supprimeur en aluminium pour éviter la pollution par le Fe de l'inox (voir figure 2.13). Cet écran a permis de supprimer un plasma annexe défavorable au procédé se formant sur les côtés sous le magnétron. En effet, sans cet écran, le plasma présent dans cette zone inférieure du réacteur pulvérisait les surfaces en présence et enrichissait le plasma d'espèces atomiques polluantes non désirables.

### 2.1.2.3 Porte échantillon, substrats

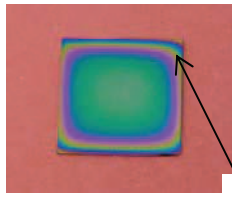


FIG. 2.14 – Photographie de la plateforme support des substrats. Ici on peut voir six substrats de silicium prêts pour le dépôt.

Les substrats sont fixés sur une plateforme circulaire (voir figure 2.14) donnant la possibilité de placer 6 échantillons. Cette plateforme est vissée dans le réacteur sur un axe dont on contrôle la rotation  $\theta$ , la hauteur  $z$ , ainsi que les axes horizontaux  $x$  et  $y$ . Cette plateforme se place au dessus d'une plaque possédant une fenêtre avec un diaphragme que l'on peut ouvrir et fermer par un bras manipulateur. Cette fenêtre a été placée exactement sur l'axe de symétrie de la cible de manière à obtenir des dépôts les plus homogènes possibles. L'ouverture du diaphragme permet le dépôt, la fermeture permet de stabiliser le plasma sans faire de dépôt. Le porte substrats est isolé électriquement du bâti. Lorsqu'il n'est pas laissé au potentiel flottant, il peut être délibérément porté pendant la décharge à un potentiel choisi si nécessaire ( $U_s = 0-800V$ ). Les substrats utilisés dans ce travail sont des morceaux de 2 cm x 2 cm découpés dans des wafers de silicium polis miroir. Sauf cas spécifique, on a choisi des *wafers* bon marché: plaques de Si orientées [001] de dopage n dopés As de résistivité 0.004 - 0.005  $\Omega\text{cm}$ . Le substrat étant placé légèrement en retrait de la fenêtre (voir figure 2.15b), on peut s'attendre à des effets d'ombrage sur les bords de l'échantillon qui font que les dépôts réalisés ont un profil d'épaisseur autour d'une zone centrale où l'on observe des franges interférentielles typiques (voir figure 2.15a) de la diminution d'épaisseur sur les bords d'un

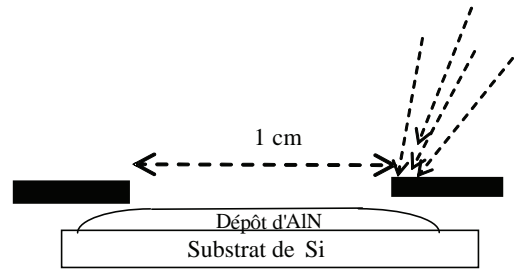
plateau homogène (couleur verte). La photographie d'un dépôt typique se trouve en figure 2.15a un schéma en coupe en figure 2.15b.

a/



Franges  
interférentielles

b/



c/

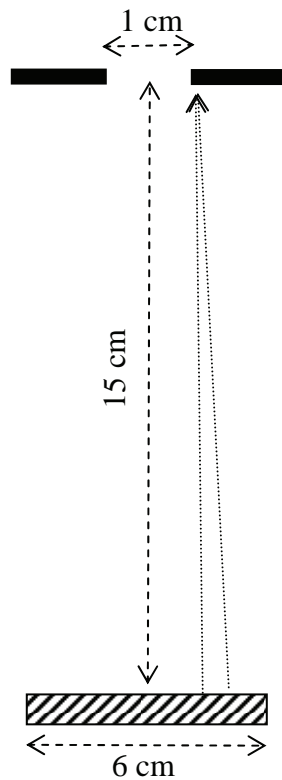


FIG. 2.15 – a/ Photographie d'un dépôt typique d'AlN sur un substrat de silicium réalisé avec notre réacteur, on peut voir la zone centrale (verte) qui correspond à un plateau d'égale épaisseur et les franges d'interférence où l'épaisseur du dépôt diminue. b/ Schéma en coupe du profil d'épaisseur d'un dépôt typique (on a exagéré l'épaisseur du film pour souligner le propos), visualisation de la fenêtre (en noir) et des trajectoires des espèces qui ne peuvent participer au dépôt provoquant le phénomène dit d'ombrage par la fenêtre. c/ Schéma à l'échelle montrant l'angle solide des espèces qui s'arrêtent sur le bord de la fenêtre et sont des contributions manquantes à l'élaboration du film sur les bords de celui-ci.

### 2.1.2.4 Générateur radio-fréquence

Le générateur de puissance à la fréquence de 13.56 MHz est connecté à la cible (1<sup>ère</sup> électrode), la masse reliée au bâti (2<sup>ème</sup> électrode). Les générateurs R.F. sont équipés d'une boîte d'accord afin de transmettre une puissance maximale à la décharge (figure 2.16).

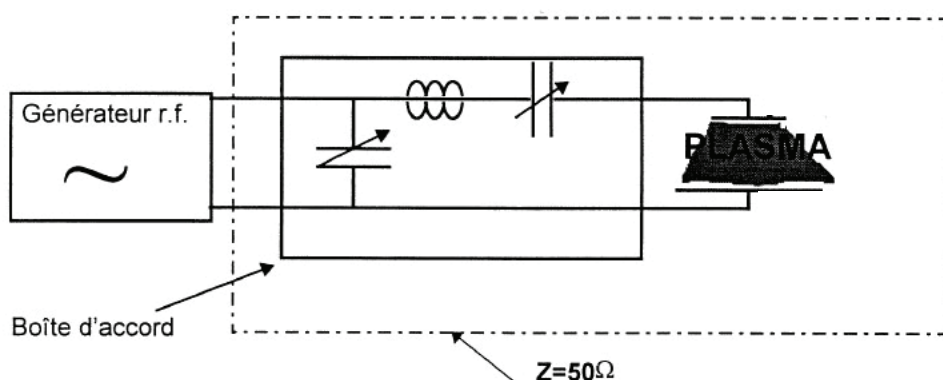


FIG. 2.16. – Schéma de principe d'un générateur RF et d'une boîte d'accord [23].

L'application du signal RF sur le mélange de gaz raréfié génère le plasma. Le générateur délivre une puissance notée  $W$  qui est le produit d'une tension  $U$  et d'un courant  $I$ , multipliée par le cosinus du déphasage entre les deux signaux électriques:  $\cos \phi$ . Il est impossible de piloter séparément le courant  $I$ , la tension  $U$  et le déphasage entre les deux signaux. Nous verrons cependant dans cette étude l'effet d'une modification de puissance sur les morphologies des films.

Tout au long de ce travail; nous avons utilisé deux générateurs de puissance. Le premier générateur de marque Dressler modèle Integro 133 a une gamme de puissance allant de 0 à 300 W. Le second générateur de marque Advanced Energy, VM 1000A possède une gamme de puissance supérieure allant 0 à 1000 W. Les dépôts réalisés avec le second générateur ont tous été déposés à la valeur nominale de 300 W. La comparaison des vitesses de dépôts des films réalisés selon les mêmes consignes entre les 2 générateurs nous ont prouvé que le second magnétron développait un meilleur couplage (ou accord d'impédance) avec le réacteur que le premier, résultant visiblement en des puissances surfaciques très supérieures. Afin d'ajuster les données nous avons fait correspondre les puissances de ces deux générateurs pour obtenir la même vitesse de dépôt (voir chapitre III, §3.7).

### 2.1.2.5 Diagnostic in-situ: épaisseur des films par interférométrie par réflexion

Le réacteur est équipé d'un système de contrôle de l'évolution de l'épaisseur du film par réflectométrie. La réflectométrie in situ est un diagnostic optique spectroscopique permettant de suivre durant la croissance d'un dépôt transparent ou peu absorbant, différents paramètres; optiques, morphologiques et géométriques caractéristiques du film en cours d'élaboration.

Son principe, illustré figure 2.17, est particulièrement simple et est basé sur les phénomènes interférentiels ayant lieu durant la réflexion d'un faisceau lumineux d'intensité constante sur un substrat se recouvrant d'un film mince d'épaisseur  $h$  croissante au cours du temps (mesure des vitesses de dépôt). Il est appliqué ici au diagnostic in situ en temps réel dans une enceinte de dépôt plasma réactif. Ce plasma est lui même lumineux à certaine longueur d'onde. La source du réflectomètre étant modulée à une fréquence imposée par l'expérimentateur, le signal enregistré par le système ne prendra pas en compte les photons issus du plasma.

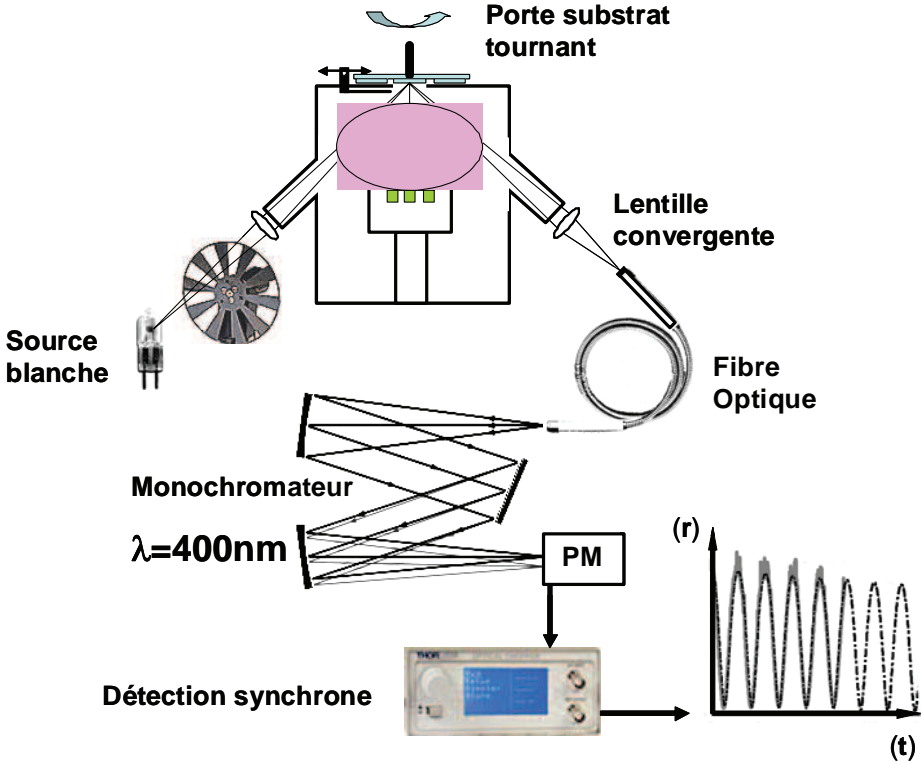


FIG. 2.17 - Schéma de principe du diagnostic in situ par réflectométrie

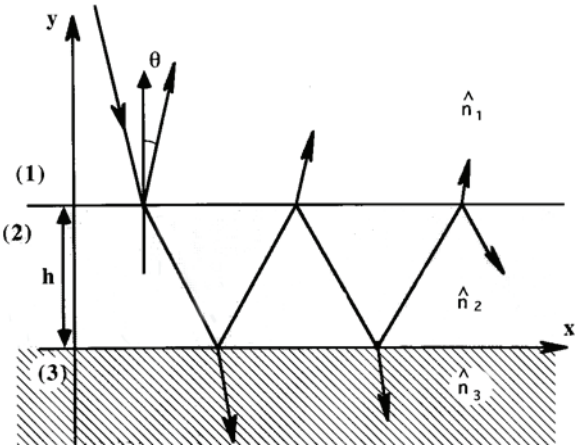


FIG. 2.18 - Schéma du phénomène interférentiel dans un film d'épaisseur  $h$  et d'indice complexe  $\hat{n}_2$ .

A chaque instant du processus de dépôt, le rayonnement réfléchi  $R_\lambda(t)$  à une longueur d'onde  $\lambda$  donnée passe par des minima/maxima que l'on enregistre. Ils sont liés aux réflexions multiples dans la couche d'épaisseur  $h(t)$ , comme le montre la figure 2.18.

Connaissant par ailleurs les indices optiques du matériau déposé  $\tilde{n}_2$  et du substrat  $\tilde{n}_3$  on peut établir l'évolution au cours du temps de l'accroissement d'épaisseur  $h(t)$  [24, 25]. En première approximation ( $\theta = 0$  et dépôt transparent) deux maxima de  $R_\lambda(t)$  sont distants de  $\Delta h = \lambda/2n_2$  avec  $n_2$  la partie réelle de l'indice complexe  $\tilde{n}_2$  du matériau déposé.

Une courbe typique enregistrée est montrée en figure 2.19. Elle est enregistrée à la fois sur une table traçante et numériquement. Comme présenté au chapitre I, l'indice  $n$  de l'AlN dépend de sa morphologie mais si l'on considère un indice approximatif égal à 2 pour  $\lambda = 400\text{nm}$ , une oscillation complète correspond à 100 nm d'épaisseur. La courbe est consultable à tout moment pendant le dépôt et permet donc d'observer l'évolution de l'épaisseur du film.

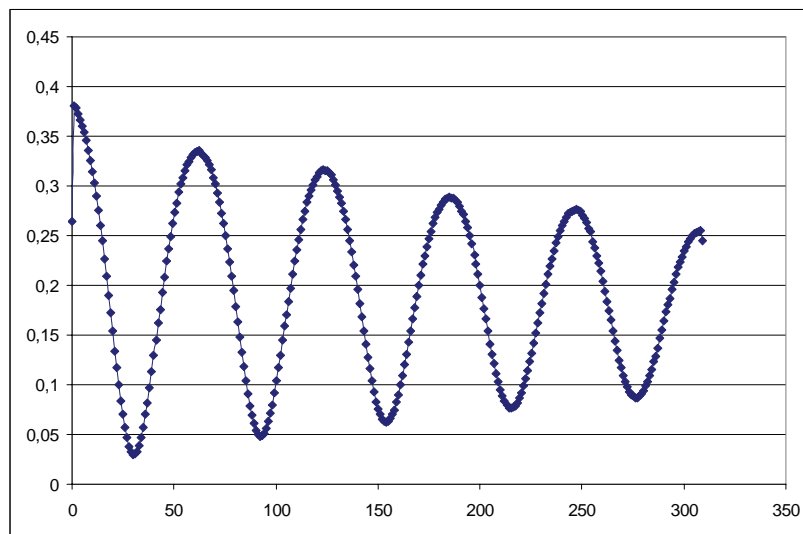


FIG. 2.19 – Exemple d'enregistrement de réflectométrie. Enregistrement de réflectométrie, évolution de  $R = I_r / I_0$  durant la croissance d'un film AlN de 500 nm (300W, 0.5Pa,  $\alpha = 1$ )

### 2.1.2.6 Procédure de dépôt

Les étapes d'une procédure standard de dépôt sont:

- Nettoyage des substrats de silicium

Les substrats sont d'abord dégraissés dans de l'acétone dans un cristalliseur dans un bac à ultrasons. Ils sont ensuite déposés sur un papier ne produisant pas de fibres ni poussière (type Wattman) pour sécher. Ils sont ensuite rincés dans du méthanol. Puis déposés à nouveau sur un papier pour séchage. Le procédé est renouvelé si le substrat présente la moindre trace.

- Fixation des substrats sur le porte échantillon, et chargement dans le réacteur

6 substrats sont fixés sur le porte échantillon par soudage de lames fines métalliques.

- Réglage du porte échantillon pour diagnostic in-situ

Une fois le porte échantillon mis en place, le réglage de la position de la plateforme doit être fait en z, x et y afin d'assurer la captation du signal lumineux réfléchi par la fibre optique. Ce réglage se fait en suivant le signal obtenu sur un oscilloscope.

- Vide, étuvage

Un premier pompage est réalisé grâce au circuit primaire. Dès que le vide atteint  $10^{-1}$  Pa ( $10^{-3}$  mbar ou torr), on bascule en pompage secondaire. Dès que l'on atteint  $10^{-6}$  mbar ou torr, on étuve le réacteur sous pompage secondaire durant 48 h. Un piège à azote liquide permet la condensation des huiles de pompes.

La composition du vide résiduel est vérifiée par spectrométrie de masse.

- Choix de la polarisation du porte échantillon, application (à la masse ou potentiel non nul)

- Injection des gaz  $N_2$  et Ar, choix des débits et de la proportion de  $N_2$  dans Ar ( $\alpha$ )  
Les gaz sont injectés dans le réacteur par le biais de débitmètres contrôlés par un boîtier de contrôle. On choisit les valeurs des débits des deux gaz (Ar et  $N_2$ ) et on règle la pression par l'ouverture ou la fermeture progressive de la vanne diaphragme située entre le réacteur et le pompage secondaire.

- Choix de la puissance du générateur, allumage générateur RF, allumage plasma.  
On obtient typiquement un plasma tel que montré par la photographie en figure 2.20.

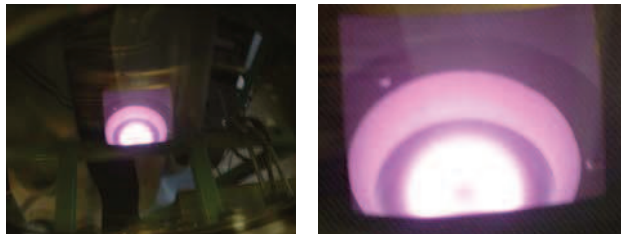


FIG. 2.20 – Photographie montrant le plasma généré à partir du mélange Ar +  $N_2$  dans le réacteur à travers un hublot.

- Pré-pulvérisation de la cible

Avant chaque série de dépôt on pulvérise la cible sans déposer durant  $\frac{1}{2}$  h afin de nettoyer la cible de la couche native systématique d'alumine formée sur la cible en aluminium suite à son exposition à l'atmosphère. Avant chaque dépôt, cache fermé, on stabilise le plasma (environ  $\frac{1}{4}$  d'h) pour éviter les phénomènes transitoires liés à l'allumage du plasma. C'est aussi pour bénéficier de l'effet "getter" de l'aluminium pour l'oxygène.

- Dépôt

Démarrage de l'enregistrement des données de réflectométrie. Ouverture manuelle et nette du cache. Le dépôt commence.

- Suivi de l'épaisseur, enregistrement des données et arrêt du dépôt

Le nombre d'oscillations est directement proportionnel à l'épaisseur du film. Elles peuvent être lues sur la table traçante ou sur l'interface graphique. Dès que l'épaisseur requise est obtenue, on arrête le dépôt en fermant le cache.

- Arrêt de la décharge (coupure de la tension et du gaz)

- Ouverture du réacteur après réalisation de 6 échantillons: remise à la pression atmosphérique et déchargement

On présente en figure 2.21, l'aspect typique d'un porte échantillon contenant 6 substrats traités sur lesquels des films d'AlN ont été déposés.



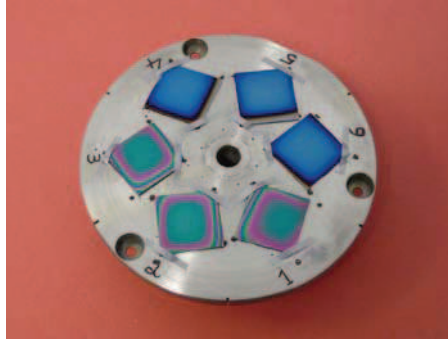


FIG. 2.21 – Photographie de la plateforme support des substrats après dépôt.

### 2.1.2.7 Pulvérisation, Formation et dépôt de l'AlN

L'application d'une différence de potentiel entre les parois du réacteur et la cible dans une atmosphère raréfiée du mélange de gaz argon + azote conduit à la création d'un plasma.

Les ions  $Ar^+$  générés dans le plasma bombardent la cible, et la présence du champ magnétique du magnétron accroît localement la densité du plasma au dessus de la cible (voir sur la figure 2.20, on devine une couleur plus soutenue). Les ions  $Ar^+$  ont alors une énergie de 0.1 à 2 keV. L'énergie de liaison des atomes d'aluminium dans le métal pur est 3.05 eV, et le seuil de pulvérisation de l'aluminium pour des ions  $Ar^+$  est de  $E_p=15$  eV. Le taux de pulvérisation  $\gamma$ , fonction des masses relatives des atomes incidents et pulvérisés est égal ici à 1.03 (pour des énergies de pulvérisation de 500 eV). Les atomes de métal (Al) sont alors expulsés de la cible et forment une vapeur métallique d'aluminium. Ces atomes ont alors une énergie moyenne de l'ordre de 5 à 10 eV.

Il est relativement délicat de savoir où se forment les liaisons Al-N. En effet, sur les bords de la cible on peut constater après pulvérisation la formation de nitrures prouvant que l'AlN peut se former à ce niveau du réacteur (voir figure 2.12b montrant la présence de nitrures). On peut cependant supposer que si des molécules d'AlN se formaient sur la zone de pulvérisation, elles seraient aussitôt cassées par la pulvérisation des ions  $Ar^+$ .

Par ailleurs, on peut considérer que le libre parcours moyen des espèces neutres Al peut être donné par le calcul de physique statistique classique pour les gaz parfaits (voir Eq. 2.3). Au vu des pressions de plasma utilisées (0.15 – 5 Pa) le libre parcours moyen des espèces donne 1 cm pour la plus forte pression et une trentaine de cm pour la plus faible.

$$(II .2) \quad \nu = \frac{kT}{\sqrt{2\pi}d^2 p}$$

$\nu$	Libre parcours moyen des espèces
k	Constante de Boltzman
T	Température (T = 298 K)
d	Diamètre des molécules présentes ( $d_{Al} = 286$ pm)
p	Pression du plasma

La distance cible-substrat choisie dans le réacteur est de 15 cm. La pression en dessous de laquelle les atomes parviennent sans collision et donc sans perdre d'énergie est donc de 0.03 Pa. Au dessus de cette valeur les atomes d'Al subiront statistiquement plusieurs chocs et perdront de l'énergie. On pourra même atteindre des régimes dit de *thermalisation* où l'énergie des atomes arrivant à la surface est de l'ordre du dixième d'eV. Pour des pressions

faibles (en dessous de 0.3 Pa), les atomes d'Al arrivent directement sur le substrat et on peut supposer que les liaisons Al-N se forment après l'adsorption et l'éventuelle diffusion de surface des espèces Al et N. On peut raisonnablement considérer que le nitrure d'aluminium se forme à la surface du substrat. Les conditions de réaction et surtout la morphologie des films vont cependant dépendre de l'énergie des ions  $Ar^+$ , de l'énergie des neutres Al, et de l'énergie des espèces  $N^*$ ,  $N$ ,  $N^{2+}$  et  $N^+$  etc ...

L'énergie des espèces pourra être modifiée en jouant sur la pression de travail du plasma, la puissance du magnétron et l'application d'une différence de potentiel entre la masse et le substrat. D'un point de vue pratique il est impossible de découpler le flux et l'énergie des espèces créées dans le plasma en jouant uniquement sur la puissance.

L'application d'une polarisation sur le substrat permet de piloter l'accélération des espèces chargées ( $Ar^+$  et  $N^+$ ) vers le substrat. Ainsi, une modification de polarisation du substrat permettra d'attirer des cations avec plus d'énergie: les espèces apportant de l'azote vont augmenter le rendement de la réaction donnant AlN, mais les ions  $Ar^+$  dont les effets balistiques sont plus efficaces du fait de leur masse plus importante gêneront à trop forte énergie la formation des phases stable du produit.

### 2.1.2.8 Banc de recuit pour traitement thermique ex-situ

Les traitements thermiques ont pu être réalisés jusqu'à la température de 600 °C sur un banc de recuit expérimental monté au sein de l'équipe (voir figure 2.22). Ce banc est constitué d'une enceinte inox équipée d'un pompage à diffusion permettant d'atteindre des vides de  $10^{-6}$  torr ( $10^{-4}$  Pa). Ce montage permet de faire des traitements thermiques à cette qualité de vide ou sous atmosphère contrôlée (par exemple azote).

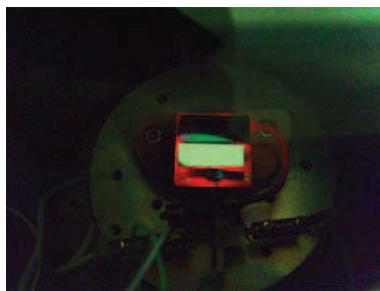
L'échantillon à traiter est collé sur une plateforme en alumine qui est chauffée par effet Joule (chaufferette alimentée en courant). La température de la plateforme est mesurée grâce à un thermocouple placée au sein de la plateforme. Une photographie en fausses couleurs permet de voir très clairement l'échantillon sur la plateforme (rouge).



a /



b /



c/

Fig. 2.22 a/ Vue d'ensemble du banc de traitement thermique b/ Vue du porte échantillon, c/ Photographie du porte échantillon (fausses couleurs).

Lorsque les traitements thermiques à des températures supérieures se sont avérés nécessaires, ceux-ci ont été réalisés dans un four à recuit rapide.

### Four à recuit rapide (RTA)

Le traitement dans un four à recuit rapide (*RTA-Rapid Thermal Annealing*), est un procédé utilisé notamment dans la fabrication des composants à semiconducteurs. Les traitements thermiques peuvent servir à activer des dopants, relaxer des contraintes, diffuser des matériaux à l'interface, cristalliser une couche amorphe, etc... L'échantillon est placé sur un support en SiC, l'ensemble étant chauffé par des lampes à infrarouges. Deux rangées de lampes fournissent l'énergie nécessaire pour chauffer l'échantillon. Les parois du four sont couvertes par un revêtement réflecteur qui limite les pertes thermiques et améliore l'uniformité de la température pendant le recuit.

Les températures sont ajustables de l'ambiante et 1300 °C avec des vitesses de montée de 1 °C / s à 400 °C / s. Le contrôle de température est réalisé par thermocouples et pyrométrie.

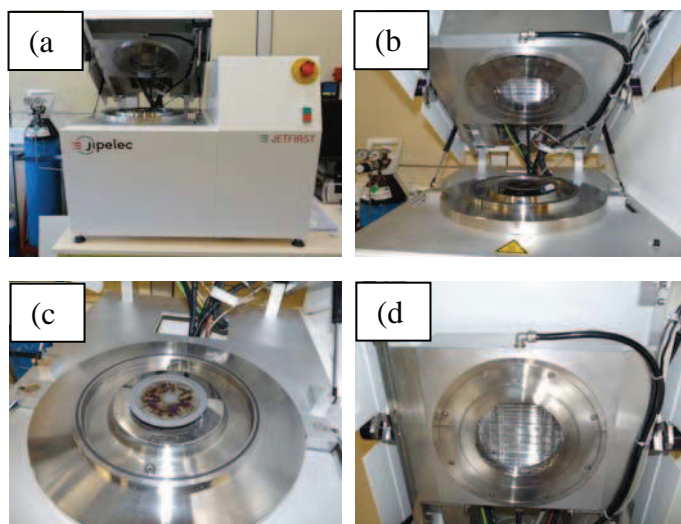


FIG. 2.23 - Photographies du four de recuit rapide (RTA), a) RTA vue d'ensemble, b) four ouvert, c) porte échantillon en quartz et système de lampes inférieures, d) système de lampes supérieures

### 2.1.2.9 Paramètres expérimentaux influents

Les caractéristiques (nature, morphologie, densité ou épaisseur) des revêtements déposés par pulvérisation cathodique dépendent essentiellement des conditions opératoires: pression de travail, caractéristiques électriques de la décharge, matériau pulvérisé, géométrie du magnétron, dimensions et orientations relatives du substrat et de la cible, température du substrat... Le nombre de paramètres à contrôler font de cette technique une technique relativement complexe mais très intéressante car tous ses paramètres permettent de jouer sur la croissance et la microstructure des films.

Dans le cas du réacteur de pulvérisation réactive magnétron RF utilisé dans cette étude, certaines conditions opératoires sont fixées. Nous listons ici les paramètres expérimentaux influents et mettons en valeur ceux qui sont variables dans le cas de notre réacteur. Nous ne nous focaliserons ensuite (chapitre III) que sur l'effet des paramètres dont nous pouvons modifier la valeur.

- La température du substrat  $T_s$
- La nature du substrat
- La distance substrat – cible: fixée ici à 15 cm, les dimensions du substrat fixés ici à 2 cm x 2 cm (l'orientation du substrat par rapport à la l'axe de la cible: substrat parallèle à la cible et dans l'axe de symétrie de la cible magnétron)
- La polarisation du substrat ( $U_s$ )
- La pression de travail ( $p$ ) (et la pression du vide résiduel  $p_{vr}$ )
- La composition de l'atmosphère du plasma ( $\alpha$ = débit  $N_2$ / (débits  $N_2 + Ar$ ))
- La puissance RF injectée dans la décharge ( $W$ ). La forme du magnétron (fixe dans notre réacteur) et le rapport des surfaces cathode - anode fixe, le BIAS ou autopolarisation de la cible  $U_{auto-c}$ , la tension  $U$ , le courant  $I$ , le  $\cos \Phi$  lié au générateur
- Le temps de dépôt

### Conclusion

Ce rappel de l'évolution de la technique de pulvérisation cathodique nous a permis de souligner les atouts de la pulvérisation magnétron cathodique réactive en mode radio-fréquence par rapport aux autres déclinaisons de ce mode de dépôt. Nous avons ensuite présenté le réacteur prototype mis au point au laboratoire et listé les paramètres expérimentaux accessibles sur notre réacteur.

## 2.2 Caractérisations

### 2.2.1 Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Dans ce travail, les observations MET (ou TEM pour *Transmission Electron Microscopy*) ont été réalisées au Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses de la Faculté des Sciences, (responsable Dr. J. Ghanbaja) sur un microscope Philips CM20 travaillant à une tension d'accélération de 200 kV. La Microscopie Electronique en Transmission est une microscopie qui utilise les électrons et exploite les processus de diffusion élastique des électrons avec la matière. L'avantage majeur de cette microscopie est de pouvoir donner une visualisation directe de l'échantillon avec un pouvoir de résolution de quelques Angströms et ce, combinée à son espace de Fourier par l'enregistrement des clichés

de diffraction correspondants. On peut obtenir sur le même matériau et lors de la même analyse la morphologie adoptée par les grains, leur taille et leur structure cristallographique. Lorsqu'en plus, le microscope est équipé d'une technique d'analyse chimique (exploitation de processus de diffusion inélastique), on dispose alors d'un outil puissant de caractérisation des matériaux. Le microscope du service où nous avons pratiqué les analyses est équipé de la technique de caractérisation chimique EDSX (Energy Dispersion Spectroscopy of X-rays), que nous présenterons plus loin. Nous ferons ici quelques rappels extraits d'ouvrages de référence. [26, 27, 28].

Un microscope électronique en transmission est composé des éléments suivants:

- Une source d'électrons (canon à électrons ou cathode) sous la forme d'un filament ou cristal porté à un haut potentiel négatif. Un cylindre "Wehnelt" permet d'extraire un fin faisceau d'électrons.
- Des lentilles condenseur afin de focaliser le faisceau sur l'échantillon
- D'une lentille objectif qui est la lentille principale du microscope et qui conditionne sa résolution
- De deux diaphragmes: le diaphragme objectif ou diaphragme de contraste: placé dans le plan focal et du diaphragme de sélection d'aire placé dans le plan image combiné avec le plan de l'échantillon
- D'un jeu de lentilles dites intermédiaires utilisées pour projeter soit le plan focal ou le plan image dans un plan dans lequel a été installé un écran fluorescent sensible aux électrons.

Lorsqu'on projette le plan focal sur l'écran on est en mode diffraction appelé de cette manière car la lentille « objectif » concentre les faisceaux électroniques diffractés par les cristaux dans ce plan. Les faisceaux se retrouvant dans un même point étaient parallèles à la sortie de l'échantillon et correspondent aux faisceaux diffractés (selon la loi de Bragg) par une seule famille de plans cristallographiques. Lorsqu'on projette le plan image combiné au plan objet de la lentille objectif sur l'écran on est en mode image.

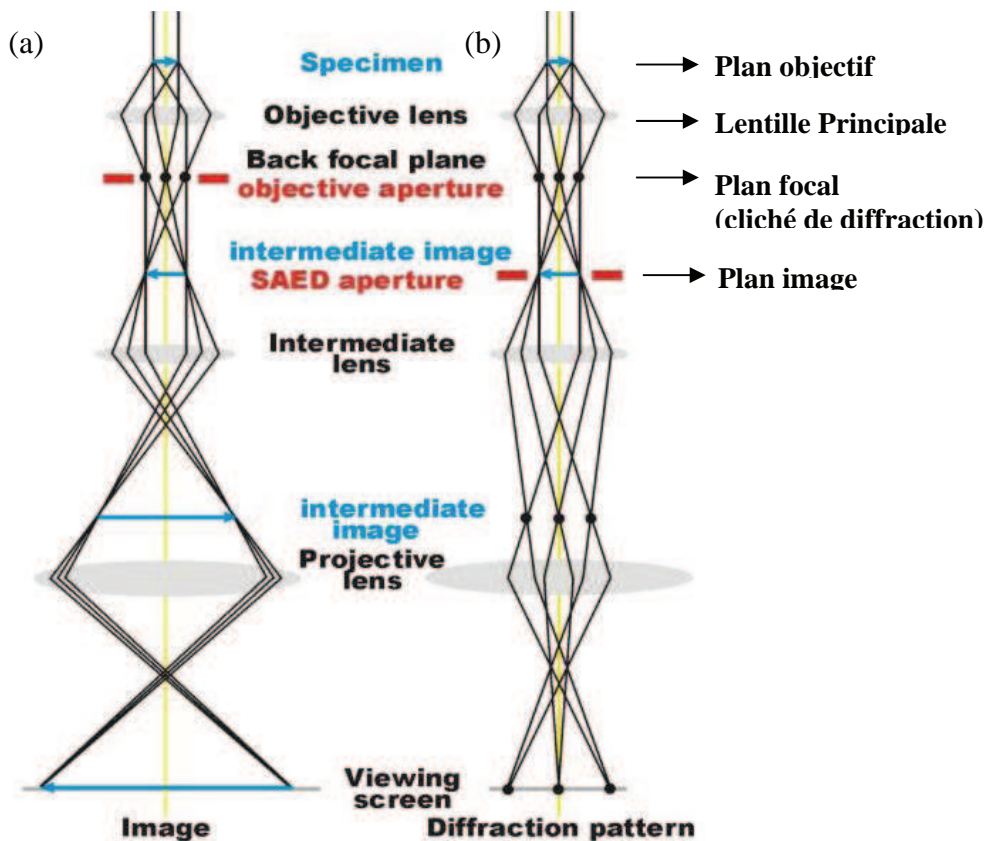


FIG. 2.24 - Schéma d'un microscope électronique en transmission. a/ Mode Image, b/ Mode diffraction.

### Mode Image

Si on n'installe aucun diaphragme le long de la colonne en mode image, l'image formée ne dépend que la densité électronique de l'échantillon traversé. C'est une image en transparence. Les zones épaisses et plus denses donc plus lourdes seront les zones foncées. On observera du contraste dit de Z (du numéro atomique) ou d'épaisseur. L'image est cependant très bruitée car elle utilise tous les faisceaux: diffractés ou non. Pour améliorer ce contraste et la qualité de l'image, on peut réduire le nombre de faisceaux utilisés pour former l'image. En effet, les lentilles électroniques sont loin d'être parfaites et introduisent de nombreux aberrations (géométriques -ex: astigmatisme-, chromatiques, de charge d'espace etc...). Plus ces faisceaux sont nombreux, plus les déphasages d'erreurs seront divers et moins bonne sera l'image.

### Mode en Champ Clair (Bright field: BF)

La première possibilité est de n'utiliser que le faisceau transmis. Le diaphragme de contraste est placé autour de l'axe optique et écarte tous les faisceaux diffractés. Le contraste obtenu sera un contraste de Z combiné à un contraste de diffraction. Si, comme c'est la majorité des cas dans ce travail, on étudie un polycristal, le cliché de diffraction contient beaucoup de spots, le diaphragme en sélectionnant que le faisceau transmis, dans l'image les grains qui apparaîtront en clair sont les grains qui ne diffractent pas. Le "vide" ou le trou de l'échantillon ne diffractant pas, il apparaîtra en clair: d'où l'appellation de champ clair. Cette technique d'imagerie permet donc de "voir" la forme et la taille des grains d'un polycristal.

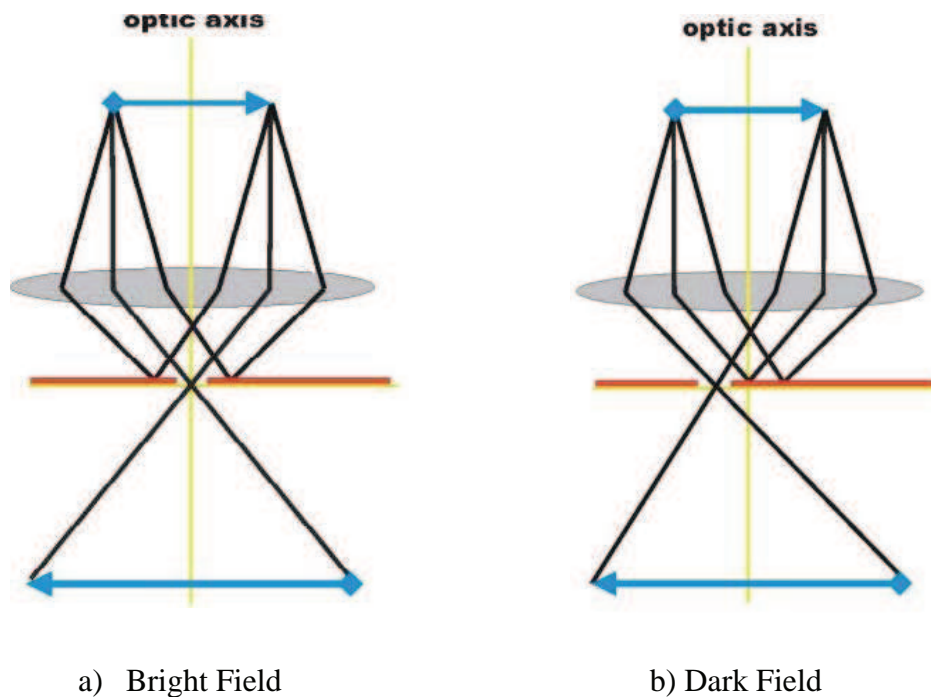


FIG. 2.25 - Mode Image (a) Champ Clair ou Bright field (BF) (b) Champ sombre ou Dark field (DF)

### Mode en Champ Sombre (Dark field: DF)

La deuxième possibilité est de n'utiliser qu'un faisceau diffracté sélectionné par le diaphragme de contraste. Ce mode donne en général de meilleurs résultats en termes de contraste que le mode en champ clair pour identifier la forme et la taille des grains lors de l'étude de polycristaux, car la probabilité que des grains du polycristal soient en position de diffraction est plus faible que ce celle où ils ne diffractent pas. Là où l'image superposera plusieurs grains en *bright field* elle n'en présentera aucun ou un seul en *dark field*. On peut alors les séparer les uns des autres et mieux identifier leur morphologie. Cela est d'autant plus avantageux que quasiment tous nos échantillons étaient "électroniquement" relativement épais et ce par nécessité des mesures physiques en photoluminescence. C'est donc selon ce mode que la majorité des images MET de ce travail ont été fabriquées. Pour information c'est ce mode combiné à une condition de diffraction 2 ondes que l'on utilise habituellement pour caractériser les défauts des monocristaux: défauts planaires (fautes d'empilement, macles ...), dislocations ...

### Mode diffraction en sélection d'aire

Le plan de diffraction contient des spots qui, comme on l'a expliqué, sont chacun le résultat de la diffraction de Bragg d'une famille de plans cristallographiques. On rappelle la loi de Bragg.

$$(II.3) \quad 2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda$$

Ou

$d_{hkl}$  : distance inter-réticulaire du plan hkl considéré

h,k,l : indices de Miller du plan diffractant

$\theta$  : Angle de Bragg: moitié de l'angle entre le faisceau incident et diffracté

n : l'ordre de diffraction  
 $\lambda$ : longueur d'onde du faisceau incident

En notant D la distance entre la tâche centrale et la tâche associée à la réflexion des plans hkl sur le cliché de diffraction, et L la distance entre l'écran et l'objet étudié, ce qu'on appelle par ailleurs la longueur de caméra, on obtient la relation :

$$(II.4) \quad \frac{D}{L} = \tan 2\theta_{hkl}.$$

Dans l'approximation où  $\theta_{hkl}$  est très faible ( $\lambda$  vaut quelques pico mètres) on a:

$$(II.5) \quad d_{hkl} \approx \frac{L\lambda}{D}.$$

Le produit  $L\lambda$  est ce qu'on appelle la constante K du microscope. Elle dépend directement des paramètres d'utilisation du microscope. Quasiment tous les clichés de diffraction de cette étude ont été enregistrés avec  $L = 1\text{m}$ . La constante K correspondante vaut alors  $49,6 \text{ \AA}\cdot\text{mm}$ .

L'analyse des clichés de diffraction permet donc de remonter aux distances interréticulaires des plans cristallographiques présents dans l'échantillon. Ce mode peut donc renseigner, à la manière de l'étude d'un cliché de diffraction X, sur la nature des phases en présence dans la zone sélectionnée par le diaphragme de sélection d'aire. Dans le cas de polycristaux, le cliché de diffraction typique obtenu est celui de la figure 2.26a, tandis que le cliché typique d'un monocristal (en axe de zone) est montré en figure 2.26b. Si on étudie un polycristal et que l'on veut identifier les phases en présence, il sera plus judicieux de maximiser le nombre de grains en position de diffraction afin d'enregistrer la totalité des anneaux correspondant aux structures en présence. Le diaphragme utilisé sera alors le plus grand disponible sur le microscope. On notera que se passer de diaphragme n'est pas pertinent car les faisceaux les plus éloignés de l'axe optique sont ceux qui subissent les aberrations chromatiques les plus fortes.

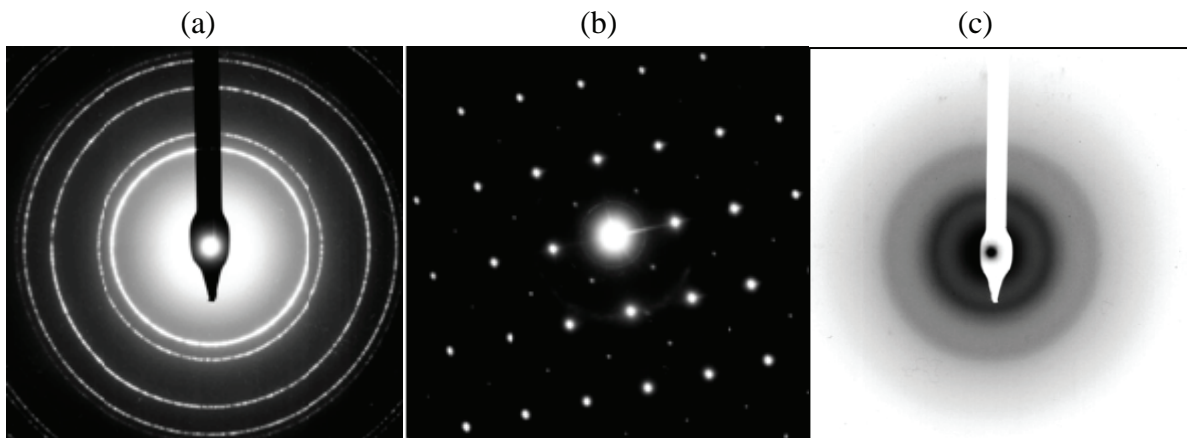


FIG. 2.26 - Cliché de diffraction électronique typique d'un (b) monocristal en axe de zone (a) d'un matériau polycristallin (c) d'un matériau amorphe.

Le mode de diffraction est aussi très intéressant pour renseigner sur le degré de cristallisation d'un matériau, comme montré plus haut, on différencie bien un monocristal d'un polycristal, un solide amorphe présentera lui un cliché de diffraction comme celui de la figure 2.26.c. Il est constitué du spot transmis et d'un ou deux anneaux diffus. Là où la diffraction



des rayons X présentera des clichés de diffraction similaires pour un polycristal faits de nanograins et un matériau amorphe (pics de diffraction élargis), la diffraction des électrons quant à elle permet de séparer les deux morphologies. Dans ce travail, on a surtout utilisé le mode diffraction pour vérifier que les films élaborés n'étaient bien tous constitués que de nitrure d'aluminium. On donne en figure 2.27 le cliché de diffraction théorique de la würtzite AlN.

### Cliché de diffraction attendu pour la würtzite AlN

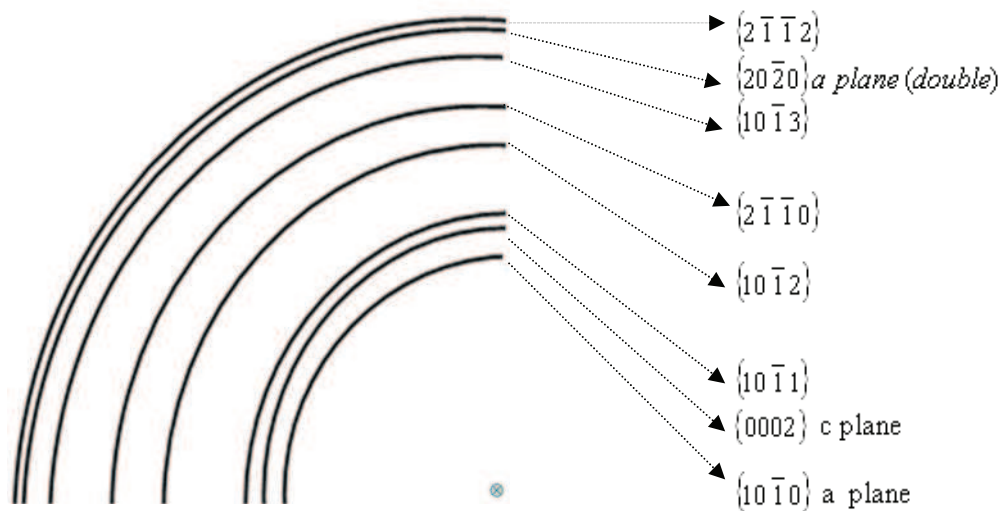


FIG. 2.27 - Raies de diffraction attendues pour la phase würtzite P63mc (186) AlN selon la fiche jcpds N°25-1133. Pour une simplification de la présentation on ne présente que le quart du cliché de diffraction théorique. Le spot transmis est au centre des cercles (symbolisé par le réticule). On rappelle que pour les structures cristallographiques hexagonales le 3<sup>ème</sup> indice de Miller est égal à l'opposé de la somme des deux premiers indices. Cette notation aide au repérage des plans symétriques.

Vu les teneurs envisagées de dopage en erbium (pas plus que quelques %), on ne s'attend pas à voir de signature en diffraction d'une phase riche en erbium, dans l'hypothèse où il devrait y en avoir une.

### Préparation des films minces par la technique du microclivage.

La MET se pratiquant au travers des échantillons, il est nécessaire que les échantillons observés soient transparents aux électrons. L'épaisseur limite moyenne est de 200 nm. Cette épaisseur est légèrement supérieure dans le cas de matériau dont la densité électronique moyenne est faible comme c'est le cas de l'AlN.

La technique choisie pour préparer les échantillons a été le microclivage. Cette technique consiste à faire un prélèvement de copeaux de matière par rayure du dépôt élaboré grâce à une pointe diamant. Une grille de microscopie est posée sur les copeaux qui restent collés au film de formvar ou carbone amorphe (selon la grille utilisée) de la grille. Les copeaux fabriqués par cette technique ont la forme de quartiers ou de coins et le microscopiste peut alors trouver sur la grille soit des morceaux posés sur la tranche ou debout. Les prises de vue sur des morceaux sur la tranche permettent ce qu'on appelle des vues de dessus de l'échantillon (*top views*) perpendiculaires à la direction de croissance ou des vues transverses

(*cross section views*) qui permettent de suivre l'évolution de la morphologie des grains le long de l'axe de croissance.

### 2.2.2 Diffraction des rayons X (DRX, XRD)

La diffraction des rayons X est une technique d'étude des matériaux basée sur l'interaction des rayons X avec des plans atomiques cristallographiques. Cette technique non destructive informe sur la cristallographie du matériau. Elle permet de connaître les distances moyennes entre les plans atomiques denses, de déterminer les orientations inconnues de monocristaux, d'étudier les textures des matériaux (texture = distribution d'orientation de grains non aléatoires) et de remonter à des tailles moyennes de grains.

Un plan (hkl) d'un cristal peut diffracter des rayons X car sa distance interréticulaire est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde des rayons X (quelques Angstroms). Celui-ci va diffracter quand la loi de Bragg est satisfaite (équation II.3, voir paragraphe sur la MET).

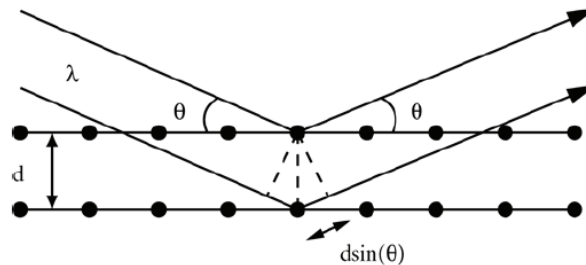


FIG. 2.28 - Schéma illustrant la loi de Bragg.

De nombreux montages de diffraction des rayons X existent, ce en fonction de ce qu'on veut mesurer. Les films de nitrure d'aluminium étant texturés; pour comparer les échantillons entre eux, nous avons opté pour une géométrie de diffraction qui s'affranchit de la texture des échantillons.

Les expériences ont été réalisées au service X-Gamma de l'IJL (Responsable Dr Pascal Boulet) de l'Institut Jean Lamour. Le montage qui a été utilisé dans cette étude est un diffractomètre 4 cercles en géométrie dite Eulérienne (le schéma reprend les notations angulaires). Il permet d'enregistrer toutes les diffractions possibles dans la demi-sphère au dessus de l'échantillon. Le film est tourné en continu selon  $\omega$  et on enregistre un diffractogramme pour différents  $\chi$  ( $\chi$  est l'inclinaison du plan de diffraction par rapport à la surface du film) en faisant varier l'angle d'incidence en correspondance avec le détecteur suivant une configuration  $\theta - \theta$ .  $\chi$  varie ici dans cette étude de  $5^\circ$  à chaque fois de  $0$  à  $85^\circ$  et les clichés dit "détecturés" sont la somme de tous les clichés obtenus.

## Diffractomètre 4 cercles

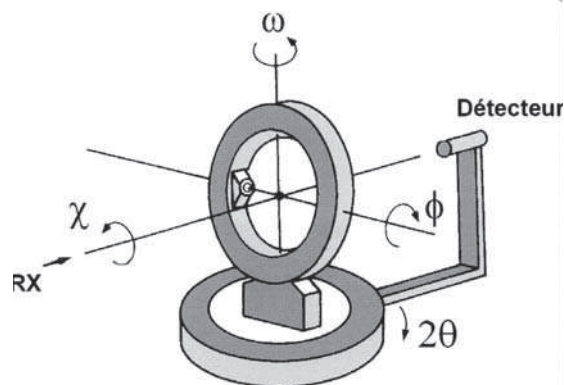


FIG. 2.29 - Configuration géométrique du diffractomètre 4 cercles utilisé pour enregistrer les clichés DRX "détexturés".

De cette manière on obtient bien un cliché qui enregistre toutes les diffractions possibles d'un film éventuellement texturé sans en occulter comme dans les cas: de clichés obtenus en configuration classique Bragg-Brentano  $\theta - 2\theta$  (ou seuls les plans parallèles à la surface ne sont enregistrés sur le diffractogramme) ou de clichés obtenus en configuration rasante (ou seuls les plans faisant quelques degrés à  $30^\circ$  avec la surface du film ne sont enregistrés). [29, 30]

### 2.2.3 Spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford (RBS)

Les expériences ont été réalisées à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg par Jean-Jacques Grob.

Cette méthode d'analyse par faisceau d'ions est très utilisée en sciences des matériaux. Elle repose sur la diffusion élastique d'un ion incident sur l'atome cible avec conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement du système projectile - cible. On détermine le nombre et l'énergie des ions rétrodiffusés après interaction avec l'échantillon. On peut ainsi remonter aux masses atomiques et aux concentrations élémentaires en fonction de la profondeur d'échantillon sondé. La technique RBS est idéale pour doser les éléments lourds présents sous forme de traces dans une matrice légère.

Des particules « sondes »  $\text{He}^+$  ou  $\text{H}^+$  sont généralement utilisées avec des énergies de l'ordre de 100 keV à quelques MeV. Un dispositif RBS est généralement constitué d'une source d'ions, d'un accélérateur d'ions capable d'accélérer les particules jusqu'à des énergies de quelques MeV et d'un détecteur capable de mesurer l'énergie des ions rétrodiffusés.

Le principe de cette technique repose sur l'utilisation du phénomène de diffusion élastique que subissent les particules incidentes lorsqu'elles pénètrent dans le champ coulombien des noyaux contenus dans la cible. L'énergie des particules rétrodiffusées à un angle donné dépend principalement de la perte d'énergie des particules lors de leur passage dans l'échantillon (aussi bien à l'aller qu'au retour) et de la perte d'énergie des particules lors de la collision elle-même qui dépend principalement de la masse de l'atome cible et de celle

du projectile. Lorsqu'un ion de masse M1, de charge Z1 et d'énergie E0 interagit avec un noyau de masse M2 (Z2), il diffuse élastiquement dans une direction donnée (dépend du paramètre d'impact), avec l'énergie E1 < E0 car le noyau cible recule avec une énergie de recul Er. Pour un angle de détection donné, E1 est donc entièrement déterminée par E0, M1 et M2. La mesure de E1 permet donc l'identification du noyau diffuseur par la détermination de M2. Le nombre de rétrodiffusions provoquées par un même élément contenu dans la cible dépend de la concentration de cet élément dans l'échantillon et de la section efficace de diffusion. Si les sections efficaces de diffusion sont connues, la technique permet de déterminer la concentration des éléments chimiques présents, avec une sensibilité de 0.1 at%.

#### 2.2.4 Spectroscopie par dispersion d'énergies des photons X (EDSX)

L'EDSX (*Energy Dispersive Spectroscopy of X-rays*) est une technique analytique qui permet d'accéder aux éléments constituant la cible. Le couplage de cette technique à un microscope électronique en transmission permet d'avoir des informations à l'échelle du nanomètre.

La précision des mesures est de l'ordre de 10 % des valeurs mesurées, et le seuil de détection est 0.5 % (massique) [31]. Les analyses EDSX ont été réalisées au Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses X, Faculté des Sciences, Responsable Dr. J. Ghanbaja, sur un spectromètre Princeton Gamma-Tech (PGT) monté sur le microscope Philips CM20 cité plus haut avec une fenêtre de détection des rayons X ultra-fine. Les analyses ont été réalisées en mode nanosonde avec une taille de faisceau focalisé d'environ 10 nm. Alors que l'imagerie et la diffraction électronique reposent sur la physique des processus d'interactions élastiques entre les électrons incidents et le matériau, l'EDSX exploite elle les événements inélastiques. Les électrons du faisceau électronique transfèrent une partie de leur énergie aux atomes de la cible. Si cette énergie est suffisante, on assiste à l'éjection des électrons des couches profondes. L'atome se retrouve dans un état excité. Le retour à l'état fondamental (désexcitation) a lieu lorsqu'un électron d'une couche supérieure vient combler l'électron éjecté en respectant le principe d'exclusion de Pauli. L'atome se retrouve ainsi avec un excédent d'énergie qu'il évacue soit sous forme d'un photon X soit sous forme d'un électron Auger. L'énergie du photon X est caractéristique de l'atome percuté et l'intensité du pic est fonction du nombre de cet atome présent dans le matériau analysé. On peut donc faire une analyse chimique qualitative (nature des atomes présents) et quantitative en pondérant avec les rapports de rendement atomiques. Ces rapports de rendement atomiques sont à déterminer pour chaque nouvel atome analysé. Une calibration est donc nécessaire.

La relation de proportionnalité suivante est respectée par les concentrations et les intensités mesurées.

$$(II.6) \quad \frac{C_A}{C_B} = K_{AB} \frac{I_A}{I_B}$$

Avec

C<sub>A</sub>: concentration massique de l'élément A

C<sub>B</sub>: concentration massique de l'élément B

I<sub>A</sub>: intensité du pic de l'élément A

I<sub>B</sub>: intensité du pic de l'élément B

K<sub>AB</sub>: coefficient de Cliff Lorimer qui dépend de plusieurs paramètres physiques.

Pour un échantillon contenant n éléments, les concentrations massiques peuvent être obtenues en résolvant le système de n équations à n inconnues.

$$(II.7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{C_A}{C_B} = K_{AC} \frac{I_A}{I_C} \\ \frac{C_B}{C_C} = K_{BC} \frac{I_B}{I_C}, \\ \dots\dots\dots, \\ \sum_i^n C_i = 1 \end{array} \right.$$

Par convention les analystes chimiques de l'EDSX prennent 1 pour le coefficient du silicium. Il s'agit alors de déterminer de proche en proche les coefficients  $K_{AB}$  des autres éléments. Cela se fait grâce à une calibration par l'analyse de matériaux standards (comme cela se fait en microsonde). Le logiciel associé au système d'analyse traite alors les spectres bruts enregistrés, utilise sa base de données contenant les coefficients de Cliff Lorimer déterminés à l'aide des standards, résout l'équation citée plus haut et délivre la composition. L'erbium n'étant pas un atome très étudié, le service de la faculté n'avait jamais eu à calibrer le rendement de cet atome. Nous avons calibré le coefficient de Cliff Lorimer de l'erbium: nous avons utilisé l'oxyde d'erbium  $Er_2O_3$  dont la composition est stable du fait qu'il s'agit d'un composé défini et obtenu une valeur de 5. Cette valeur a ensuite été confirmée par deux analyses indépendantes faites par deux techniques d'analyse chimiques différentes.

Deux échantillons d'AlN dopés à l'erbium ont dans un premier temps été envoyés pour analyse par RBS dans un laboratoire à Strasbourg (voir précédemment). Les compositions obtenues par EDSX (avec le coefficient obtenu par la méthode précédente) et par la technique RBS ont été listées dans le tableau 2.1.

Nom de l'échantillon	Echantillon 1 (48_5)	Echantillon 2 (49_1)
EDXS	$Al_{41} N_{56.6} Er_{1.7} O_7$	$Al_{43.2} N_{48} Er_{0.6} O_{8.2}$
RBS	$Al_{43} N_{49} Er_{1.4} O_{6.6}$	$Al_{42.5} N_{52} Er_{0.5} O_5$

TAB. 2.1 – Valeurs des compositions obtenues par deux méthodes d'analyses différentes de deux échantillons AlN dopés par de l'erbium.

Dans un deuxième temps, nous avons élaboré un échantillon suffisamment épais (épaisseur > 1  $\mu m$ ) que nous avons fait analysé conjointement en EDSX sur le MET et en microsonde de Castaing (Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses X, Faculté des Sciences). Les échantillons de calibration étaient cette fois: ErSiNi, Si et  $Al_2O_3$ .

Nom de l'échantillon	Echantillon 3
EDXS	$Al_{43.1} N_{43.9} Er_{6.2} O_{6.8}$
Microsonde de Castaing	$Al_{44.2} N_{42.4} Er_{5.9} O_{7.5}$

TAB. 2.2 – Compositions d'un film obtenus par deux techniques différentes (composition en atomique %).

Ces deux confirmations nous ont permis de valider les résultats obtenus par EDSX. Cette détermination a fait l'objet d'une partie d'un travail publié [32]. Nous avons donc utilisé ce coefficient de 5 pour toutes les analyses EDSX présentées dans cette étude.

Conclusion : Calibration de l'EDSX pour l'erbium :  
Détermination du coefficient de Cliff-Lorimer: valeur = 5.

### 2.2.5 Caractérisation in situ des films par interférométrie in situ par réflexion (RI)

Pour suivre in-situ la croissance et l'épaisseur de nos films d'AlN par réflectométrie (voir paragraphe 2.1.2.5) il était nécessaire de connaître l'évolution des indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour les différents types d'échantillons dopés et non dopés avec l'erbium. Pour ce faire, un film multicouche d'AlN pur composé de deux couches: la première colonnaire classique, la seconde avec une morphologie nanogranulaire a été utilisé. La figure 2.30 montre bien sur l'image MET d'une coupe transverse du film (figure 2.30a) la croissance cristalline classique du dépôt initial (cliché de diffraction 2.30c), puis la croissance d'un dépôt très désordonné (cliché de diffraction 2.30b).

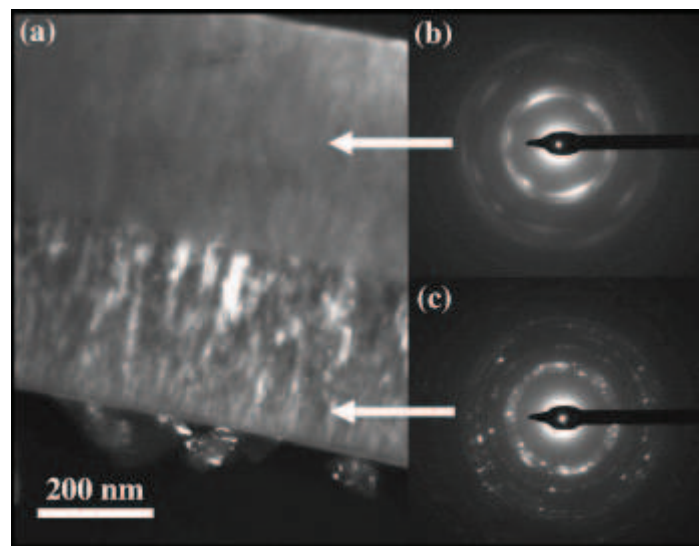


Figure 2.30 - Images de microscopie électronique en transmission d'un multicouche AlN cristallisé et AlN nanogranulaire. a/ champ sombre d'une coupe transverse, en bas la couche cristallisée, en haut la couche nanogranulaire, b et c / clichés de diffraction des deux couches.

La figure 2.31 montre quant à elle l'évolution de la réflexion spéculaire R enregistrée à  $\lambda = 400$  nm au cours de la croissance de cette multicouche en fonction de son épaisseur. Cet enregistrement montre bien des comportements optiques différents. Pour calculer l'évolution théorique de cette réflexion de manière à utiliser la réflectométrie comme moyen de

diagnostic, la connaissance des indices de réfraction de  $n$  et  $k$  a été nécessaire. Ces valeurs ont été obtenues par ellipsométrie spectroscopique (valeurs mentionnées sur la figure 2.31, voir bibliographie, paragraphe 1.3.1). Nous avons par ailleurs vérifié que le dopage par l'erbium avait un impact négligeable sur l'allure de ces courbes. Lors d'un dépôt, la lecture du nombre d'oscillations permet (en fonction de la morphologie que l'on dépose) de connaître l'épaisseur du film en cours de croissance.

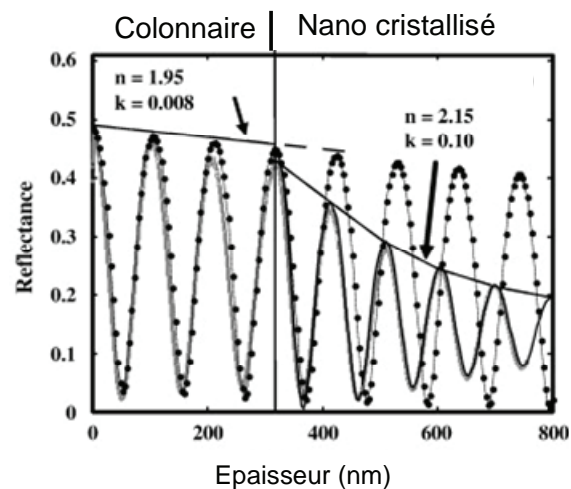


Figure 2.31 - Courbe de réflectométrie obtenue durant le dépôt d'un film de nitrure d'aluminium composé de deux couches successives de morphologie différente (colonnaire et nanogranulaire).

## 2.2.6 Spectroscopie de Photoluminescence.

### Spectroscopie de photoluminescence continue

#### Principe

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une technique qui permet de caractériser les centres optiquement actifs dans un matériau. La figure 2.32 illustre son principe de fonctionnement. Un film mince, caractérisé par une densité  $N$  de centres optiquement actifs et une section efficace d'absorption  $\sigma$ , est excité avec un flux de photons  $\Phi$  de longueur d'onde  $\lambda_{exc}$ .

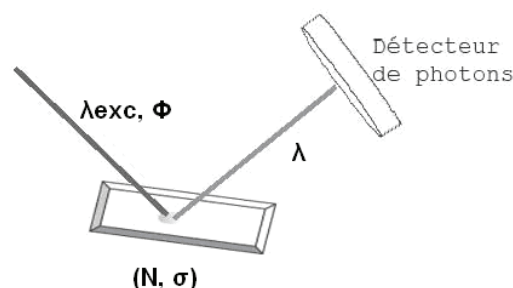


FIG. 2.32 - Schéma général du fonctionnement de la spectroscopie de photoluminescence.

Ces centres optiquement actifs vont être excités puis vont se désexciter avec un temps caractéristique  $\tau$  en émettant des photons avec une longueur d'onde  $\lambda$ . L'intensité de la lumière émise par l'échantillon est alors collectée grâce à un système de détection de photons.

En PL continue, on mesure l'intensité de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde des photons émis.

Au laboratoire, nous disposons de deux dispositifs de mesure de photoluminescence, présentés dans la suite.

### 2.2.6.1 Dispositifs de mesure de la photoluminescence dans le visible

**Dispositif 1** — Le premier dispositif permet de mesurer la photoluminescence continue dans le domaine visible. La source d'excitation est une lampe à vapeur de mercure de puissance 200 W. La lumière émise par cette lampe est filtrée à l'aide d'un miroir dichroïque et d'un monochromateur permettant de sélectionner la longueur d'onde d'excitation. On travaille habituellement avec les raies 313 nm (3,96 eV) et 334 nm (3,71 eV) du mercure. La lumière d'excitation est ensuite focalisée sur l'échantillon placé dans une enceinte à travers une fenêtre en silice fondue avec une faible absorption de l'excitatrice et du signal de l'échantillon. Cette enceinte réalisée au laboratoire permet de faire des mesures en température de 77 K à 800 K.

Le signal de luminescence de l'échantillon est analysé à l'aide d'un monochromateur possédant une tourelle à trois réseaux de 150, 300 et 1200 traits/mm, tous blazés à 500 nm (2,48 eV). Le système de détection est une caméra CCD (Charge Coupled Device) de 1024 par 256 canaux, refroidie à 140 K et ayant une forte sensibilité. La gamme spectrale des mesures s'étend de 400 à 950 nm en raison des limites imposées par les réseaux et le détecteur. L'avantage du détecteur multicanal est de pouvoir enregistrer en une seule acquisition toute la gamme spectrale avec le réseau 150 traits/mm et d'avoir un très bon rapport signal/bruit. Le dispositif de mesure a été précisément étalonné à l'aide d'une source à filament de tungstène.

Les spectres présentés dans ce travail de thèse ont été obtenus avec le réseau 150 traits/mm.

### 2.2.6.2 Dispositif de mesure de la photoluminescence dans le visible et le proche infra rouge

**Dispositif 2** — Le dispositif 2 permet de faire des mesures de PL continue dans le visible et dans le domaine proche et moyen infrarouge (500 nm – 1700 nm). De plus, il est équipé de lasers pulsés permettant de faire de la PL résolue en temps (Fig. 2.33).

Pour les expériences de PL continue, l'excitation utilisée est la raie 325 nm (3,81 eV) d'un laser à gaz He-Cd avec une puissance moyenne de 30 mW. Des filtres neutres de différentes densités optiques sont utilisés pour faire varier la puissance.

Pour les expériences de PL résolue en temps, le laser utilisé est un YAG:Nd<sup>3+</sup> triplé en fréquence offrant une longueur d'onde d'émission à 355 nm (3,49 eV). La fréquence de répétition est égale à 10 Hz et la largeur des impulsions est égale à 20 ns. L'énergie d'une impulsion peut être modifiée de 10 µJ à 10 mJ.



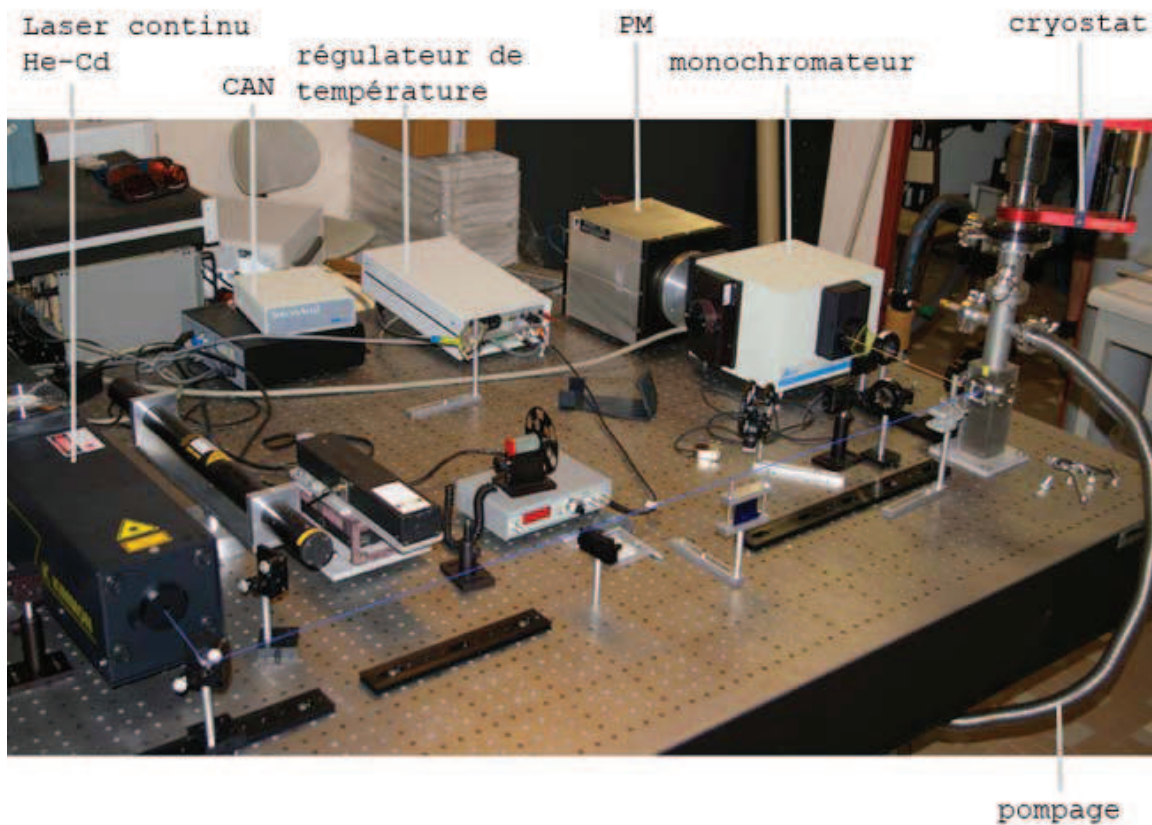


FIG. 2.33 - Dispositif expérimental permettant de faire des mesures de PL continue ou résolue en temps dans les domaines visible et infrarouge.

Le spectrographe est identique à celui du dispositif 1 mais il comprend un réseau à 600 tr/mm, blazé à 500 nm, et un réseau à 600 tr/mm, blazé à 1  $\mu\text{m}$ , permettant de couvrir la gamme de longueur d'onde 400 nm - 2  $\mu\text{m}$ .

Le détecteur est un photomultiplicateur (PM) à photocathode InP/InGaAs refroidi à 190 K avec un temps de montée de 3 ns. En PL continue, le courant délivré par le PM traverse une résistance qui joue le rôle d'intégrateur. On peut choisir les valeurs de résistances de 50  $\Omega$ , 1 k $\Omega$ , 100 k $\Omega$  et 1 M $\Omega$ . La tension aux bornes de la résistance est ensuite envoyée à un convertisseur analogique numérique CAN. L'intensité de PL mesurée est d'autant plus grande que la résistance est grande (loi de la forme  $U = RI$ ). On choisit donc la résistance de 1 M $\Omega$  pour les mesures de PL continue, l'objectif étant d'obtenir le maximum de PL. En PL résolue en temps, une faible valeur de résistance doit être utilisée car, sinon, le temps mesuré est celui imposé par la résistance et la capacité du PM. En effet, la réponse du PM est proportionnelle au temps caractéristique d'un condensateur ( $\tau = RC$ ). Plus la résistance est grande, plus  $\tau$  est grand. Par contre, le choix d'une faible résistance conduit à une faible intensité de PL. Les mesures en PL résolue en temps sont donc très délicates de ce point de vue. Nous utilisons un oscilloscope numérique placé à la sortie du détecteur et l'acquisition du signal de PL de l'échantillon se fait en moyennant plusieurs centaines de spectres. Cette moyenne permet d'obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant.

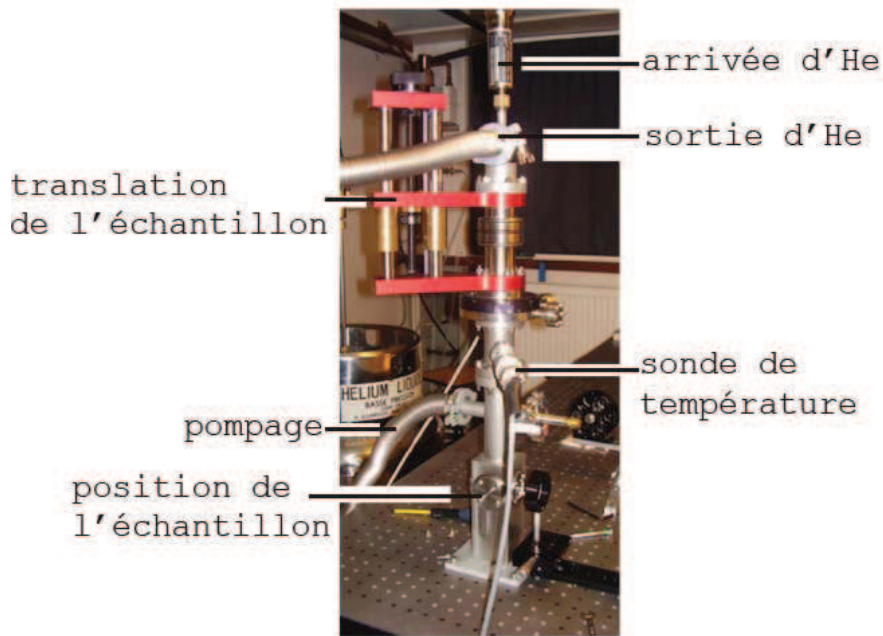


FIG. 2.33 - Photographie du cryostat.

Pour les mesures aux basses températures, nous disposons d'un cryostat conçu et réalisé au laboratoire (Figure 2.33). Le refroidissement est réalisé à l'aide d'une circulation d'hélium ou d'azote. L'échantillon est placé sur un doigt froid en cuivre entouré d'un écran froid qui permet de porter l'échantillon jusqu'à 5 K. La température de l'échantillon est régulée à l'aide d'un élément chauffant.

## Références

---

- [1] W. R. Grove, Phil. Trans. Roy. Soc. London, 142 87 (1852)
- [2] R. V. Stuart, G. K. Wehner, Trans. 9th Natl. Vacuum Symp., (1962) 160
- [3] A. R. Miedema, Z. Metallkunde, Journal de Physique IV, 69, (1978) 287.
- [4] J. Mimault, T. Girardeau, Ph. Goudeau et K. Reklouï, Colloque C3, supplément au Journal de Physique III, (1995)
- [5] D. M. Mattox, The Foundations of Vacuum coating technology, Noyes publication/William Andrew Publishing, ISBN 0-8155-1495-6, 2003
- [6] A. Billard et F. Perry, Techniques de l'ingénieur, référence m1654, pulvérisation cathodique en atmosphère neutre, 2005
- [7] F. M. Penning, Physica 3 (1936) 873
- [8] P. J. Clarke U.S Patent.616.450 (26 Oct. 1971)
- [9] D. B. Fraser, ChaptII-2 dans Thin Films Processes, Edité par John L. Vossen et Werner Kern, Academic Press (1979)
- [10] J. F. Corbani, U.S. Patent 3.378.085 (15 Avril 1975)
- [11] J. S. Chapin, U.S. Patent 4.166.018 (28 Aout 1979)
- [12] R. Nouar. PhD Thèse, "Etude et réalisation de couches minces à caractère magnétique par pulvérisation cathodique magnétron. Application pour des capteurs de type GMI", N° d'ordre: 107, (18 Nov 2009)
- [13] Iseki, H. Maeda, T. Itoh, Vacuum, 82 (2008) 1162-1167
- [14] R. L. Cormia "Method for Coating a Substrate" US Patent #4046659 (Sept. 6, 1977)
- [15] J. Hohenstein, J. Vac. Sci. Technol. 5 (2) (1968) 65
- [16] B. Chapman, Glow discharge Processes, Jonh Wiley and Sons, (1981)
- [17] G. Greczynski, L. Hultman, Vacuum 84 (2010) 1159–1170
- [18] U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A. P. Ehiasarian , J. T. Gudmundsson, Thin Solid Films 513 (2006) 1–24.
- [19] V. Kouznetsov, K. Macak, J. M. Schneider, U. Helmersson, I. Petrov, Surface & Coatings Technology, 122 (1999) 290–293.
- [20] J.A.N.A.F., Thermodynamical Tables, J. Phys. Chem. Ref. data 14 (Suppl.1) (1985) 160
- [21] V. Brien, P. Pigeat , Journal of crystal growth, 310, 16 (2008) 3890-3895
- [22] D. Perrillat-Amédé, Mesure du vide, Techniques de l'ingénieur R2050, 10 juillet 1996T.
- [23] C. Schaffnit, Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 20 Septembre 1996 (No: 96 INPG 0125)
- [24] M. Born, E. Wolf, Principles of optics-Pergamon, Oxford (1970)
- [25] O. S. Heavens, Optical properties of Thin Solid Films, Butterworths, London (1955)
- [26] P. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.B. Pashley, M.J. Whelan , Eds. Robert E. Krieger Publishing Co. Electron Microscopy of thin crystals (1977).
- [27] D.B. Williams, C.B. Carter Transmission Electron Microscopy, Eds. Plenum Press (1996).
- [28] C. Colliex., la Microscopie électronique Presses universitaires de France, N° 1045, ISBN 978-2-1304-8665-7 (1998).
- [29] Scintag, chapter 7: Basic of X-Ray diffraction, 2008 25 and C. Suryanarayana, M. G. Norton, X-Ray Diffraction a Practical Approach, (1998) 270.
- [30] D. Cullity, Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley publishing company, inc. (1956).
- [31] J.P. Eberhart "Analyse structurale et chimique des matériaux", Dunod (1989).
- [32] V. Brien, P. Miska, H. Rinnert, D. Genève, P. Pigeat, Materials Science and Engineering B 146 (2008) 200-203.



# **Chapitre III**

## **Obtention de différentes morphologies d'AlN et AlN dopé Er**

## Avant Propos

Dans ce chapitre sont exposés nos résultats expérimentaux qui aboutiront à:

- l'élaboration de différentes morphologies de dépôt AlN pur
- l'élaboration de films AlN dopés par de l'erbium ceci de manière contrôlée
- l'élaboration de films AlN:Er avec différentes morphologies de la matrice AlN.

On a vu dans le chapitre bibliographique (Chapitre I), que la majorité des études menées sur AlN visaient plus particulièrement l'élaboration d'AlN possédant le moins de défauts possibles et donc se rapprochant de l'AlN monocristallin. Aucune étude n'avait été entreprise pour réaliser au contraire des films d'AlN avec des degrés de cristallisation plus faibles bien contrôlé et bien caractérisé en vue d'étudier leurs propriétés optiques. Quelques travaux avant nous ont mis en évidence l'importance de ces microstructures sur les propriétés optiques de AlN:Er. Dans ces travaux, des échantillons de nitrure d'aluminium présentés comme "amorphes" (d'après des analyses RAMAN ou de diffraction des rayons X) ont été étudiés seuls ou en comparaison avec des échantillons cristallisés [1, 2, 3].

Dans ce chapitre on présentera donc nos résultats "procédé" qui aboutiront à la réalisation de différentes morphologies, ces dernières étant obtenues directement durant la phase de dépôt. Ces protocoles ont été publiés et ont été repris récemment par un industriel dans le cadre d'une étude ANR visant à densifier des dépôts de nitrures pour limiter l'oxydation et la contamination par le carbone de surfaces portées à température moyenne. Pour obtenir ces résultats, nous avons été amenés à intervenir sur plusieurs paramètres "procédé", que l'on sait avoir un effet sur la "qualité" des films réalisés (voir chapitre II):

- La température du substrat (T)
- La nature du substrat
- La polarisation du substrat ( $U_s$ )
- La pression de travail (p) (et la pression du vide résiduel  $p_{vr}$ )
- La composition de l'atmosphère plasma ( $\alpha = d_{N_2} / (d_{N_2} + d_{Ar})$  d étant un débit)
- La puissance RF du générateur injectée dans la décharge (W)

## Références

- [1] A.R. Zanatta, C.T.M. Ribeiro, J. Appl. Phys. 98 (2005) 1-8.  
[2] F.S. Liu, Q.L. Liu, J.K. Liang, J. Luo, H.R. Zhang, B.J. Sun, G.H. Rao, J. Appl. Phys. 99 (2006).  
[3] V.I. Dimitrova, P.G. Van Pattern, H.H. Richardson, M.E. Kordeschc, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 478-479.

### 3.1 Germination, croissance des couches: modèles génériques de morphologies obtenues par pulvérisation cathodique

Lorsqu'un atome arrive sur une surface, et se condense, il perd la composante de vitesse perpendiculaire à celle-ci. Si ses autres composantes sont nulles, ou faibles et que le substrat ne lui apporte pas d'énergie (température faible), il ne possèdera pas l'énergie nécessaire à la diffusion de surface, énergie qui lui aurait permis de se placer dans la position stable d'un puits de potentiel. S'il ne désorbe pas, il fait alors partie du dépôt dans une position qui n'est pas nécessairement adapté au motif sous jacent. Avec peu d'énergie (et/ou à basse température de substrat), les atomes se condensent sur le film sans diffusion superficielle (cf. figure 3.1 a) les atomes incidents ne se déplacent que très peu sur la surface et restent à proximité de leur lieu d'impact avant d'être ensuite recouverts: la croissance du film se fait alors avec des défauts de croissance (fautes d'empilement, lacunes), seuls quelques zones sont cristallisées correctement, la morphologie du film présentera des petits grains.

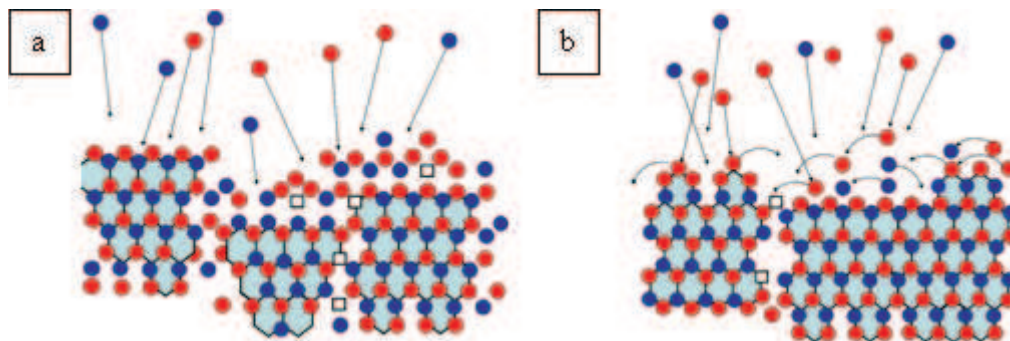


FIG. 3.1: Schémas montrant la croissance d'un film dans deux cas selon la quantité d'énergie des atomes incidents. a) Cas sans diffusion de surface: Création de petites cristallites, b) Cas avec diffusion de surface: création de grosses cristallites.

A plus haute énergie (apportée soit grâce à l'énergie cinétique initiale de l'atome incident soit par une température suffisante du substrat), l'atome possèdera une énergie de diffusion suffisante pour migrer vers un site de moindre énergie (comme un nucleus ou des positions cristallographiquement plus stables) et fabriquer une liaison (cf. figure 3.1 b). Les modes de diffusion des atomes en surface sont décrits par des ouvrages de référence [1]. La figure 3.2 montre les différents mécanismes atomiques suivant lesquels la diffusion peut se faire sur et dans le film, lorsqu'une énergie suffisante est apportée aux atomes. La morphologie présentera des grains plus importants. Lorsque les atomes diffusent à la surface, selon la nature du matériau que l'on dépose et les conditions de dépôt, on distingue trois grands modes de croissance.

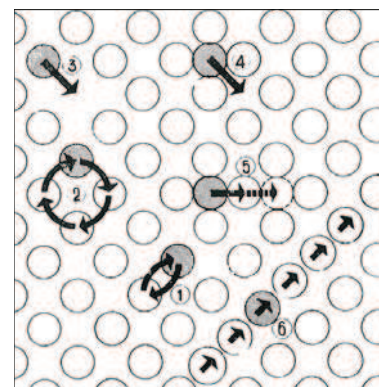


FIG. 3.2 - Schéma des principaux mécanismes de diffusion possible lorsque les atomes incidents possèdent de l'énergie cinétique ou lorsque de l'énergie est apportée par chauffage [4]. Ces mécanismes se produisent en surface et /ou en volume. 1) échange direct, 2) échange cyclique, 3) lacunaire, 4) interstitiel direct, 5) interstitiel indirect, 6) interstitiel indirect diagonal ("crowdion").

Ces modes de croissance sont classés selon le mode d'assemblage de volumes élémentaires (cf. figure 3.3 et 3.4). Dans le mode de croissance Volmer-Weber; des îlots se forment et c'est leur coalescence qui va former un film. Dans le mode Frank van der Merwe les films se forment couche atomique par couche atomique et le mode Stranski-Krastanov décrit un mode où co-existent les 2 modes d'assemblage précédents.

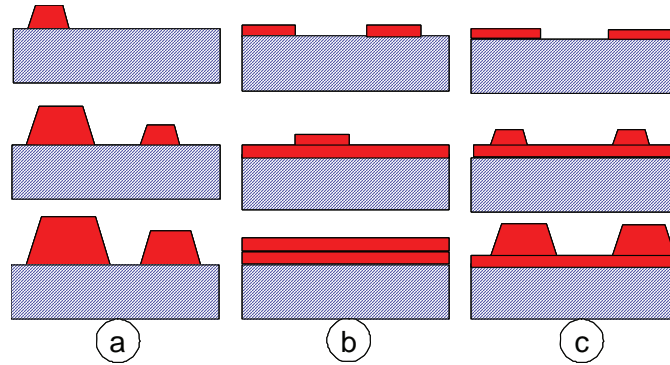


FIG. 3.3 - Coupes transverses de films montrant les trois modes primaires de croissance de films sur un substrat lorsque les atomes incidents ont la possibilité de diffuser en surface (a) Volmer-Weber (formation d'îlots en trois dimensions), (b) Frank-van der Merwe (couche par couche), et (c) Stranski-Krastanov (un mélange des deux précédents modes: couche + îlots).

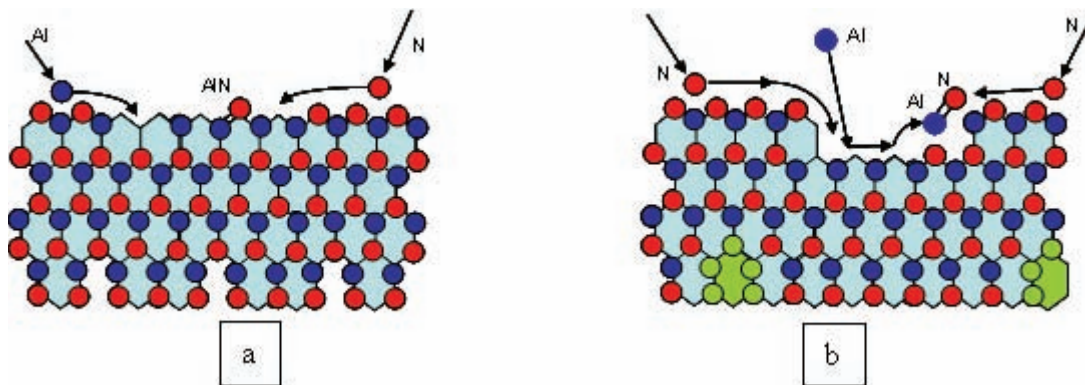


FIG. 3.4 - Schémas montrant la croissance d'un film avec diffusion atomique superficielle selon leur mode. a) Croissance du film couche par couche quasi épitaxiale de type Frank-van der Merwe, b) Croissance du film par îlot (nés de germes en vert ici présents en surface du substrat) dite de type Volmer-Weber.

A plus haute énergie, les espèces peuvent aussi diffuser en volume (selon les mêmes types de mécanismes que présentés en surface en figure 3.2), elles viennent corriger des défauts de croissance et peuvent réduire le nombre des joints de grains. Les grains obtenus sont alors encore plus importants.

L'énergie des espèces constitutives du film venant se condenser sur le substrat est donc un paramètre très important à gérer pour contrôler la mise en place d'une morphologie particulière lors de la croissance d'un composé. Tout phénomène physique modifiant cette énergie va donc influencer fortement les morphologies des films élaborés. Dans un réacteur de pulvérisation cathodique cette énergie peut être modifiée par différents facteurs (voir le chapitre II). Ces différents facteurs sont: la puissance  $W$  du générateur RF, la pression de travail, composition du plasma, la température du substrat. La morphologie des films va aussi dépendre du flux des espèces incidentes. Ce flux est aussi modifié par des paramètres qui modifient l'énergie: la puissance magnétron, la pression du plasma et la composition du gaz.



Par ailleurs, un éventuel bombardement ionique du substrat par l'usage d'un canon à ions ou comme sur notre réacteur par l'application d'une polarisation du substrat pourra apporter de l'énergie cinétique aux espèces constituantes par effet balistique et modifier la mise en ordre des atomes. Il apparaît donc que plusieurs paramètres expérimentaux peuvent intervenir directement ou indirectement sur les grandeurs physiques importantes pour la croissance des films, en particulier la quantité d'énergie à disposition des atomes qui constitueront le dépôt.

L'influence croisée de certains paramètres expérimentaux a été étudiée et les résultats de la littérature sont présentés ici.

La microstructure (ou morphologie) des films monophasés de métaux purs élaborés par pulvérisation magnétron a été d'abord décrit par le modèle dit SZM "Structure Zone Model" de Movchan and Demchishin [2] puis par Thornton [3] pour la pulvérisation non réactive de métaux (voir figure 3.5). A titre indicatif, on a rajouté sur ce diagramme, les axes de température pour l'aluminium métallique et le nitrure d'aluminium. Ces modèles traduisent la corrélation entre la morphologie des films, la température de dépôt et la pression d'argon (l'argon étant le gaz plasmagène). Ces modèles ont été élaborés par compilation de nombreux travaux et montrent que la morphologie de croissance des films est très sensible à ces paramètres de dépôt. Les interprétations se basent sur deux phénomènes atomiques élémentaires: la diffusion de surface et de volume et ce en fonction de la température. On sait en effet que la diffusion (surfactive ou volumique) est un phénomène thermiquement activé, les coefficients de diffusion suivent des lois d'Arrhénius de la forme:

$$(III.1) \quad D = D_0 \exp(-Q/RT)$$

Avec	D	Coefficient de diffusion (m <sup>2</sup> /s)
	D <sub>0</sub>	Coefficient pré-exponentielle ou facteur de fréquence (m <sup>2</sup> /s)
	Q	Energie d'activation (J/mol)
	R	Constante des gaz parfait (= 8.314 J/mol. K)
	T	Température (K)

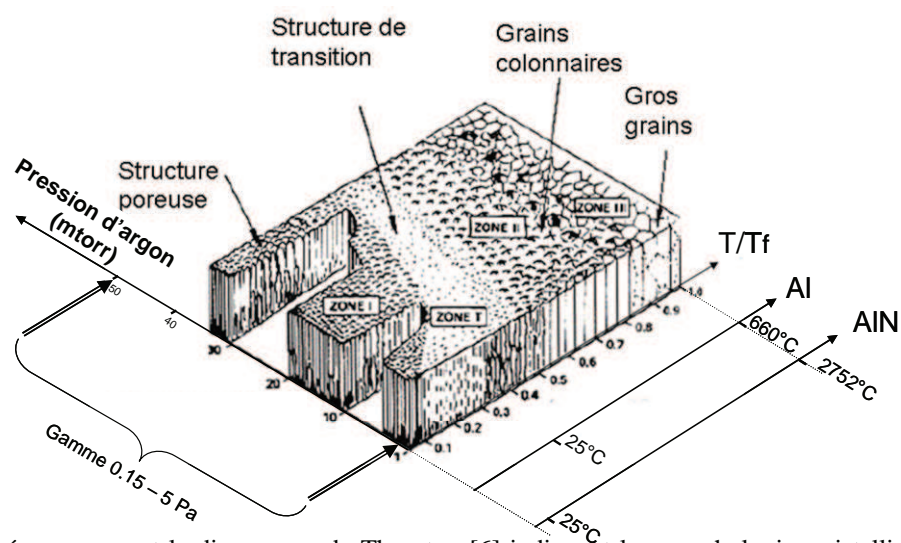


FIG. 3.5 - Schéma reprenant le diagramme de Thornton [6] indiquant les morphologies cristallines d'un film métallique obtenu par pulvérisation non réactive en fonction de la pression de l'argon et de la température du substrat. Tf est la température de fusion du composé considéré

Le diagramme de la figure 3.5 montre qu'en deçà d'une première limite en température (cette limite étant fonction de la pression et des autres paramètres augmentant l'énergie cinétique des ions incidents) on a une zone I, où les films sont décrits comme poreux. Au-delà de  $0.5 - 0.6 T_f$  on trouve la zone II dans laquelle les grains sont colonnaires dits non poreux, puis une zone III (au-delà de  $\approx 0.8 T_f$ ) où les grains sont plus gros. Entre la zone I et II, il y a une zone de transition dite T. Dans la zone I, il n'y a pas de diffusion de volume, le composé se construit par diffusion superficielle (proportionnelle à leur énergie cinétique) des atomes incidents; les grains sont colonnaires et poreux. Dans toutes les autres zones, les films obtenus présentent des morphologies plus denses. Dans la zone T les grains sont fins (ou amorphisés). Dans la zone II, les grains se construisent grâce à une diffusion surfacique supérieure à celle de la zone I, ils sont colonnaires et denses. Dans la zone III, la température élevée permet aux atomes de diffuser dans toutes les directions et mènent comme indiqué précédemment à la formation de grains équiaxes (dont les dimensions sont les mêmes dans toutes les directions), grâce notamment à de la recristallisation.

Le diagramme de Thornton décrit de façon générale la morphologie de films métalliques, sans être prédictif à 100 %. Ces descriptions restent indicatives car des écarts sont fréquents selon le matériau déposé et les conditions utilisées, d'autant que le composé auquel on s'intéresse dans cette étude n'est pas métallique et que les énergies d'activation de diffusion ne sont pas du même ordre de grandeur.

Nous retiendrons cependant qu'au vu de la température de fusion de l'AlN ( $T_f$  de l'AlN  $\approx 3025$  K [4]), la réalisation de dépôt à température ambiante correspond à un rapport de  $300$  K /  $3025$  K  $\approx 0.1 T_f$ . On place sur le schéma, à titre indicatif, la gamme de pression de  $0.15$  à  $5$  Pa ( $1.5 - 50$  mtorr) qui est la gamme d'existence du plasma dans le réacteur de pulvérisation magnétron utilisé dans cette étude pour déposer de manière réactive le nitrure d'aluminium. Le modèle de Thornton prévoit donc que la morphologie du film déposé à température ambiante est a priori plutôt poreuse et faite de grains colonnaires et ce sur toute la gamme de pression accessible avec notre réacteur. L'augmentation de température dans ce diagramme peut s'interpréter aussi comme une augmentation d'énergie des espèces incidentes. Ainsi, si le dépôt est réalisé à température ambiante avec une énergie supérieure, on peut "lire" les morphologies attendues dans la zone de transition voire dans la zone de grains colonnaires. Nous verrons ce qu'il en est dans ce chapitre.

Dans notre étude, nos substrats ne seront pas chauffés afin de conserver la possibilité de réaliser des films AlN insérables dans des microsystèmes ne supportant pas la température. Par ailleurs nous ne cherchions pas à réaliser des films AlN à gros grains colonnaires déjà très étudiée dans la littérature (pour leurs applications piézoélectriques), au contraire nous chercherons à trouver des paramètres "procédés" tels que des structures nanométriques de AlN puissent apparaître et étudier ainsi plus particulièrement l'influence de ces nanostructures sur les propriétés optiques de ces films (Chapitre IV).

En conclusion, hormis l'aspect réactivité des espèces incidentes (dont les taux relatifs des ions et azote atomique) et l'aspect géométrique des flux (effets d'ombrage), l'énergie des espèces incidentes est cruciale dans les phénomènes de croissance d'une morphologie.

Or cette énergie est liée à des paramètres « procédé » que nous allons choisir de manière à obtenir les morphologies désirées.

### 3.2 Influence de la température du substrat durant le dépôt

Comme nous l'avons vu précédemment, les films élaborés avec peu d'oxygène sont faits de grains colonnaires pouvant correspondre à la zone I du diagramme de Thornton pour les métaux purs. Dans cette zone, les adatoms diffusent en surface. Nous avons choisi de diminuer cette diffusion de surface en jouant sur la température de dépôt afin de « figer » les espèces incidentes, espérant ainsi obtenir de nouvelles morphologies se démarquant de celles obtenus de manière récurrentes par cette méthode: à savoir les morphologies colonnaires de texture [0001] et notées c (ici c-AlN voir chapitre I , § 1.2.3).

Nous avons donc mis en place un système de circulation d'azote liquide derrière le substrat afin de refroidir l'échantillon (77K, cf. figure 3.6).

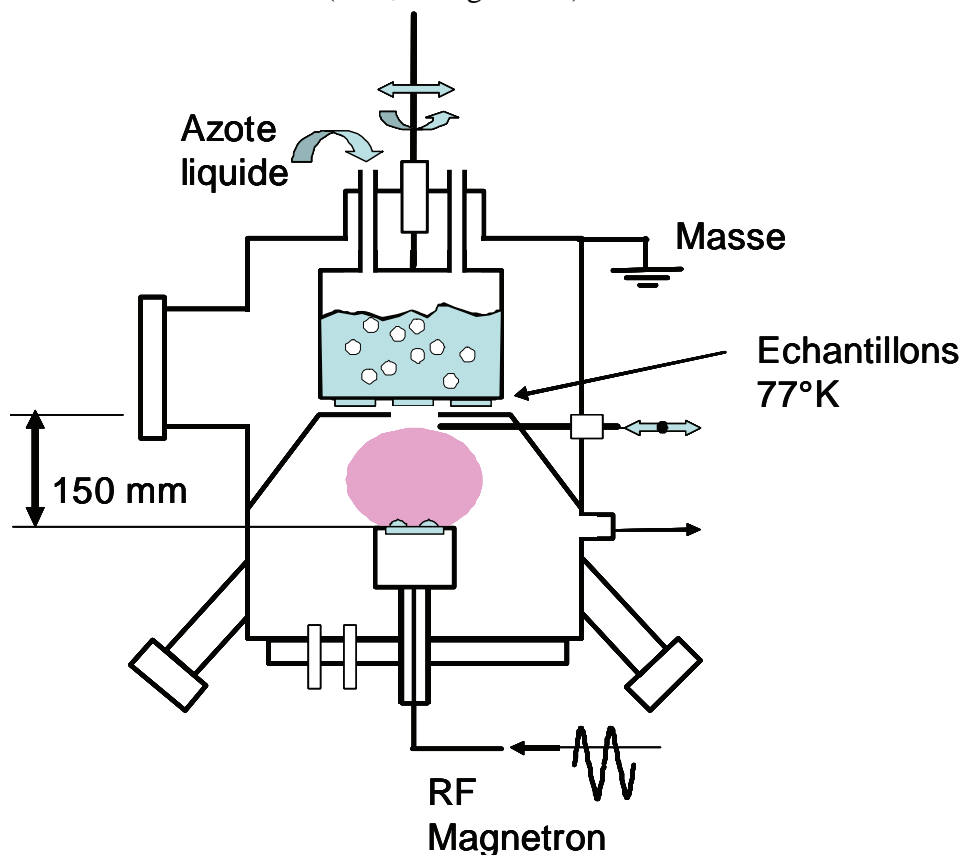


FIG. 3.6 – Schéma du réacteur équipé du système de refroidissement de la plateforme support des échantillons.

Pour un investissement expérimental assez lourd les morphologies observées sur des dépôts réalisés dans ces conditions ne se sont malheureusement pas révélées significativement différentes de celles observées à 300 K. La figure 3.7 (a et b) montre ainsi deux micrographies MET prises sur deux dépôts: l'un élaboré à 300K, le second à 77K pour les conditions de dépôt suivantes:  $W = 250$  W,  $p = 0.54$  Pa (5.4 mtorr),  $\alpha = 75$  %. La morphologie cristalline est de même nature, les grains sont colonnaires dans les deux cas. On note juste une légère diminution de la largeur des colonnes à 77 K (d'un facteur grossièrement égal à 2 pour une épaisseur de 200 nm). Bien sûr, on a vérifié que le cliché de diffraction était celui de la

structure würtzite de l'AlN dans les deux cas (Figure 3.7.c): on reconnaît les anneaux caractéristiques de la würtzite (à comparer avec le § 2.2.1).

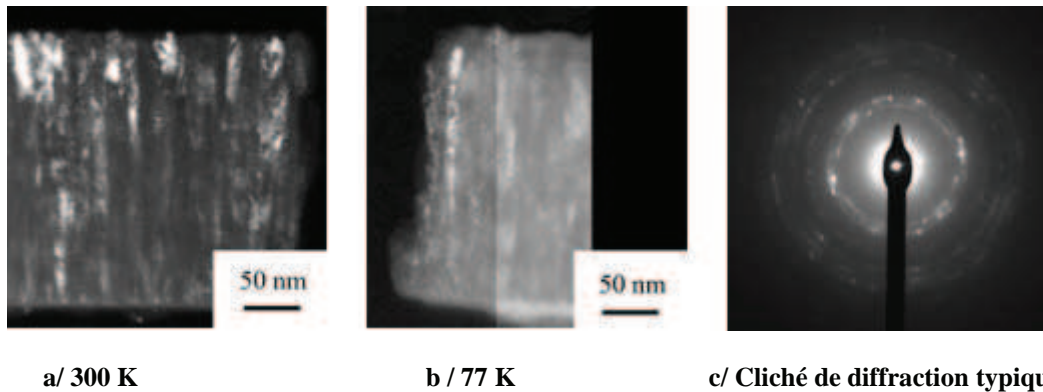


FIG. 3.7 - Micrographies MET (en champ sombre) montrant que le refroidissement du substrat de 300K à 77K a un effet très faible sur la morphologie cristalline du dépôt de nitrure d'aluminium. Les deux films présentent des grains colonnaires.  $W = 250 \text{ W}$ ,  $p = 0.54 \text{ Pa}$  (5.4 mtorr),  $\alpha = 75 \%$ .

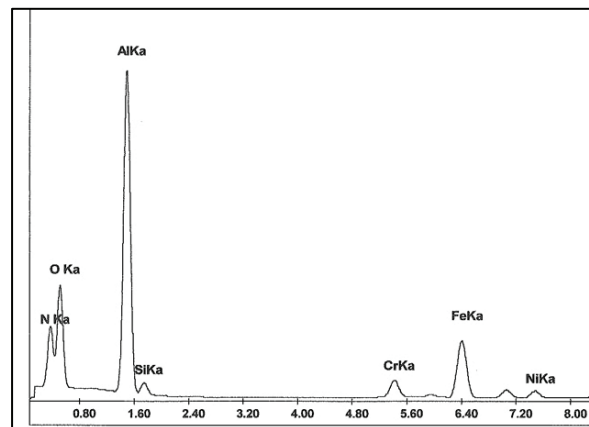
Nous avons considéré cet effet trop faible pour retenir le refroidissement à 77K comme paramètre influent pour obtenir de nouvelles morphologies. Nous n'avons par ailleurs pas cherché à chauffer nos substrats ceci dans le but spécifique de favoriser un procédé de dépôt pouvant permettre à l'avenir le dépôt d'AlN sur des matériaux thermiquement fragiles (intégration de nos dépôts dans des microsystèmes). Comme déjà annoncé précédemment, on a choisi de réaliser nos dépôts à température ambiante.

L'élévation de température de nos échantillons durant les dépôts a été mesurée. Sous diverses conditions expérimentales, la température de nos substrats est toujours restée inférieure à 70°C.

En conclusion : Choix de la température des dépôts = Température ambiante

### 3.3/ Elimination de la contamination des films

FIG. 3.8 - Spectre EDSX typique obtenu sur les films contaminés par les métaux constituant l'enceinte de dépôt. Ces analyses EDSX ont été calibrées de manière classique (voir chapitre II).



Rarement abordé de façon approfondie dans la littérature, la composition des films, et en particulier la contamination de ceux-ci, est pourtant un point très important. Ces compositions ont été déterminées avec précision tout au long de nos essais.

Les analyses chimiques (faites par EDSX) des premiers dépôts de nitrure d'aluminium réalisés avec ce type de réacteur ont montré que ceux-ci contenaient des traces de chrome, de fer et de nickel dans les proportions suivantes  $Fe_{66}Cr_{24}Ni_9$  (un exemple typique de spectre est donné en figure 3.8). Cette composition correspond à la composition d'un acier inox. Ceci nous indique qu'il y a contamination, et qu'elle est due à une pulvérisation de l'écran supprimeur en acier ou de l'enceinte elle-même. Ces observations nous ont amené à faire des modifications sur notre système magnétron.

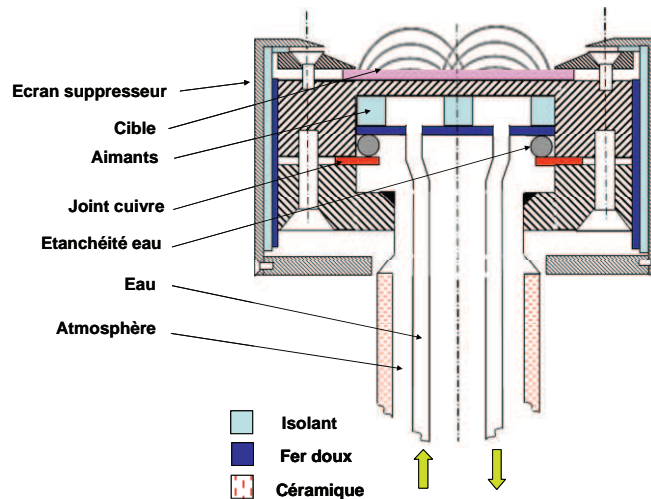
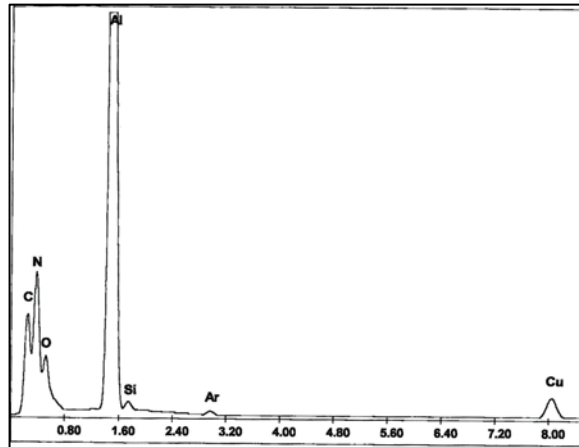


FIG. 3.9 - Schéma du magnétron modifié avec écran supprimeur en aluminium et jupe extérieure de fer doux pour guider les lignes de champ magnétique.

Une protection en fer doux a été placée à l'extérieur du magnétron pour éviter la sortie de lignes de champ magnétique vers l'extérieur (voir schéma en figure 3.9) et éviter ainsi la formation d'un plasma sur les faces latérales de la cathode. D'autre part, on a réalisé un nouvel écran supprimeur en aluminium. Cet écran supprimeur isolé électriquement a été mis en contact électrique avec l'alimentation RF du magnétron, de cette manière, si une pulvérisation par les ions  $Ar^+$  venait à se produire sur l'écran supprimeur (ou anneau de garde), les atomes éjectés pourraient participer à la formation du dépôt. Toute la tête du magnétron et son écran en aluminium font alors office de cathode et participent à la pulvérisation d'aluminium.

Les films ont alors présenté des spectres du type de celui présenté en figure 3.10.

FIG. 3.10 - Spectre EDSX typique obtenu sur les films après installation de l'écran supprimeur en aluminium. Les traces de contamination par les éléments de l'acier ont disparu, la présence de cuivre est due à la grille d'analyse utilisée pour la microscopie (l'EDSX étant pratiquée sur un MET). Ces analyses EDSX ont été calibrées de manière classique (voir chapitre II).



Installation d'un écran supprimeur en aluminium et d'une pièce en fer doux; pour éliminer la formation du plasma latéral et la pulvérisation de l'écran en acier dans le but de dépolluer les films d'AlN des éléments métalliques Fe, Cr et Ni.

### 3.4 Etude de l'influence de la pression et la puissance $W$ menant à la mise en évidence du rôle de l'oxygène

Une étude antérieure à ce travail a précisé l'influence croisée des paramètres pression ( $p$ ) et puissance RF ( $W$ ) [5]. Les autres paramètres expérimentaux ont été fixés par ailleurs: température de dépôt (300 K), ratio pour la composition des gaz ( $\alpha = 0.5$ ), pas de polarisation de l'échantillon ( $U = 0$  V) et les substrats utilisés sont des wafers de silicium dopés orientés [001]. Des échantillons ont été réalisés pour différents couples ( $p, W$ ) mentionnés par des croix sur le schéma en figure 3.11.a. Sur cette figure on a fait figurer des courbes schématiques indiquant les vitesses de dépôt constantes. Elles déterminent 4 zones dans lesquelles on a fait figurer un schéma du type de morphologie observé par microscopie électronique en transmission. A titre indicatif on a fait mention aux deux extrémités d'une flèche suivant les vitesses de dépôt décroissantes, les taux d'oxygène mesurés par EDSX dans les films. Les morphologies observées dans les quatre zones sont présentées figure 3.11.b, c, d et e. Les figures 3.11. b, c et d présentent le montage tridimensionnel de photographies MET prises en champ clair et sombre (coupes transverses et vues de dessus) montrant les morphologies cristallines des films. b: Zone 1: Morphologie de type colonnaire, c: Zone 2: films contenant des grains de forme allongée: bâtonnets, d: Zone 3; films constitués de nano grains équiaxes. La figure 3.11.e montre la vue de dessus des films de structure amorphe de la zone 4 attestée par les anneaux diffus de la diffraction électronique placée en insert. On note sur ce diagramme que, comme sur le diagramme de Thornton la morphologie des films est d'autant plus désordonnée que la pression de travail est élevée. Ce désordre est aussi

inversement proportionnel à la puissance RF injectée. Cela peut sembler correspondre à un phénomène de "givrage" des atomes incidents qui posséderaient moins d'énergie cinétique quand la puissance RF est faible (situation des atomes incidents de faible énergie: § 3.1 figure 3.1) même si l'on sait qu'en général on considère que cette corrélation ( $W_{RF}$ /énergie des atomes) est insignifiante [6]. Néanmoins, on sait que le Bias d'auto polarisation est d'autant plus négatif que la puissance RF injectée est élevée. L'énergie des ions  $Ar^+$  de pulvérisation est alors plus élevée. Sous l'impact d'ions  $Ar^+$  plus énergétiques, l'énergie des atomes pulvérisés ne varie pratiquement pas et reste toujours avec un maximum aux alentours de 10 eV (cf. figure 3.12, identique à figure 2.3, en 2.1 chapitre II). Toutefois, le nombre d'atomes éjectés possédant une énergie plus importante est plus élevé (ce nombre peut être représenté par la zone hachurée sur la figure 3.12 lorsqu'on compare l'effet d'une énergie incidente de 150 à 600 eV par exemple). Le nombre d'atomes d'aluminium énergétiques arrivant sur la surface du substrat est donc plus important lorsque la puissance  $W$  augmente. Les atomes d'Al qui se condensent auront d'autant moins la possibilité de se déplacer sur le film en formation que la puissance RF injectée sera faible.

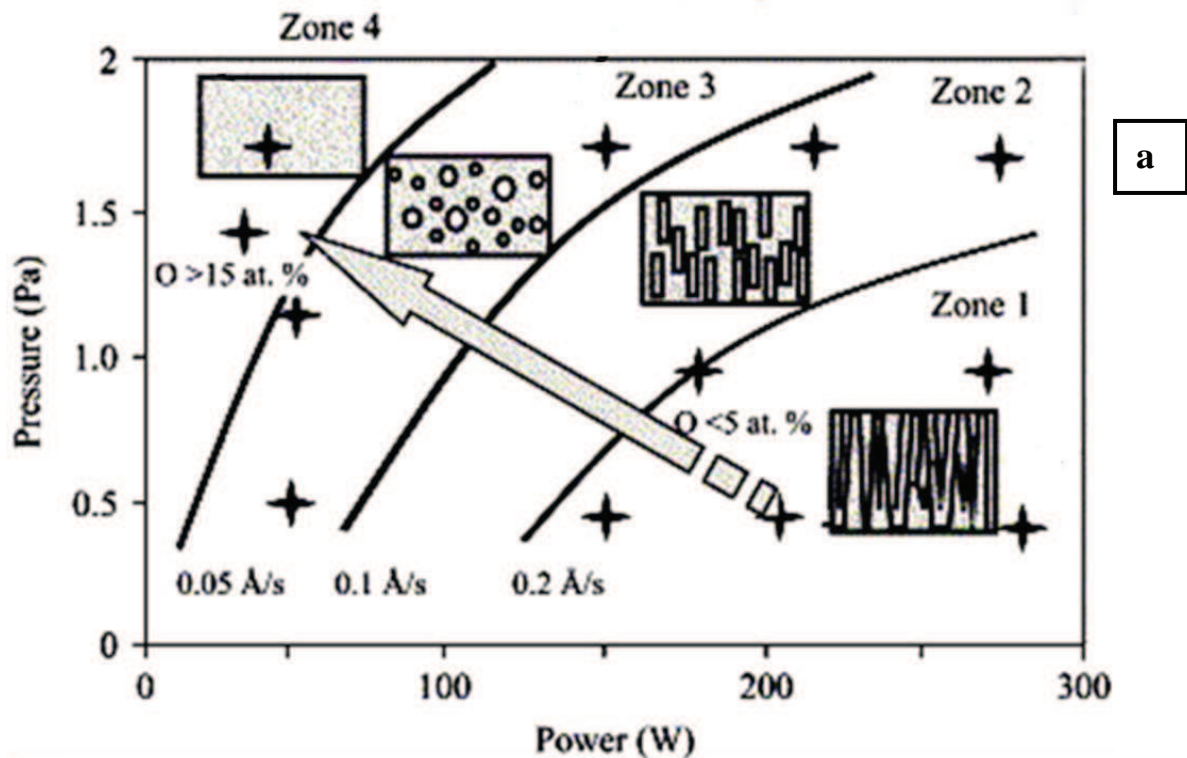


FIG. 3.11 - a/ Schéma indiquant le type de morphologie cristalline de films AlN par PVD magnétron RF obtenus sur notre enceinte à température ambiante, en fonction de la pression et de la puissance RF injectée.

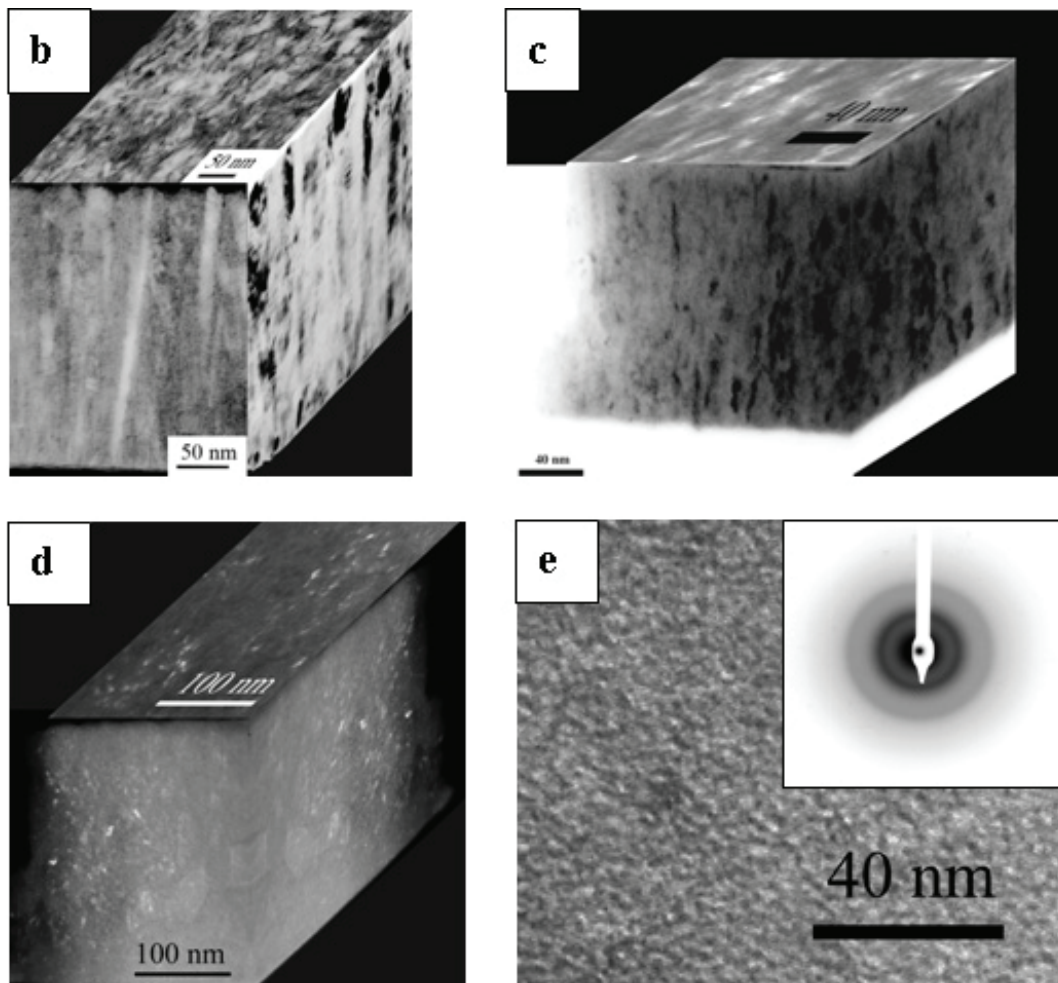


FIG. 3.11 - b,c,d,e/ Photographies MET prises en champ clair ou sombre montrant les morphologies cristallines des films dans les quatre zones (b/ Zone 1, c/ Zone 2, d/ Zone 3, e/ Zone 4).

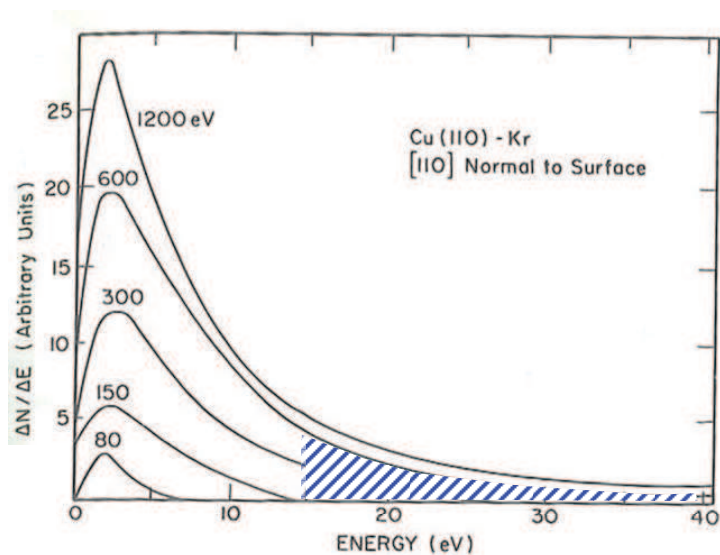


FIG. 3.12 – Distribution énergétique des atomes éjectés lors de bombardement par un faisceau d'ions (ici éjection d'atomes de cuivre par un faisceau de Kr<sup>+</sup>) [7]



Cependant, une interprétation plus pertinente de cette "amorphisation" vers les puissances faibles et fortes pressions observée dans cette étude [8] est que la contamination par l'oxygène (H<sub>2</sub>O résiduel) est d'autant plus importante que la vitesse de dépôt est faible (Figure 3.11.a, en zone 4, O > 15 at. %). De fait à 10<sup>-7</sup> torr, 0.1 couche d'oxygène se condense par seconde, chiffre à comparer au 0.02 « couches » de Wurtzite se déposant à la vitesse de 0.05 A/s par seconde mesurée dans la zone 4. Cette "amorphisation" semblerait donc plutôt corrélée à la contamination par l'oxygène liée aux faibles vitesses de dépôts.

Une étude complémentaire a donc été entreprise pour préciser le rôle de l'oxygène sur la nature de la morphologie du film AlN obtenu [8].

Pour deux types de conditions expérimentales (p, W) choisies respectivement dans la zone 1 (p<sub>1</sub>, W<sub>1</sub> = 0.5 Pa, 200 W) et zone 4 (p<sub>2</sub>, W<sub>2</sub> = 1.5 Pa, 50 W) des films contenant différents taux d'oxygène ont été élaborés. Les observations des structures en imagerie et diffraction (électrons, rayons X) ont permis de montrer que les films contenant jusqu'à 30 % d'oxygène conservent la structure cristalline wurtzite. On montre, figure 3.13, les images et les clichés de diffraction MET obtenus sur des coupes transverses d'échantillons contenant 5 at. % d'oxygène (figure 3.13.a et b), entre 15 et 30 at. % (figure 3.13. c et d) et enfin pour des taux supérieurs à 40 at. % (figure 3.13 e et f). On a pu déduire pour ces échantillons que l'oxygène se trouvait forcément en volume, et non aux joints de grains, car la migration de cet atome est rendue impossible par la faible température choisie pour la synthèse. Ces insertions ou substitutions s'accompagnant de la création de lacunes (défauts électroniques), provoquent au fur et à mesure de la quantité insérée, des ruptures d'épitaxies de plus en plus probables et nombreuses. Avec l'augmentation de la contamination par l'oxygène, les colonnes se raccourcissent, puis la croissance de grains légèrement désorientés par rapport aux grains sous-jacents augmente de façon conséquente la densité de joints de grains. On atteint alors vers 15 à 30 % d'oxygène une morphologie nano granulaire. Pour 50 % d'oxygène les films sont amorphes.

Ces deux études nous permettent de conclure qu'il est donc très important de s'affranchir de la présence l'oxygène durant le dépôt, si l'on veut à l'avenir contrôler les morphologies de nos films d'AlN. Ceci nous a amené à prendre un certain nombre de précautions opératoires. Un vide résiduel de 10<sup>-5</sup> Pa (10<sup>-7</sup> torr) s'est révélé insuffisant pour éviter la contamination de nos films par l'oxygène. Nos dépôts ont des lors tous été réalisés à partir d'un vide avec une pression partielle d'oxygène inférieure à 10<sup>-7</sup> Pa (10<sup>-9</sup> torr, mesurée par spectrométrie de masse). Les gaz utilisés ont été choisis d'une grande pureté afin d'éliminer toute trace d'oxygène et d'eau: pureté de l'argon = 99.999 at. %, pureté de l'azote = 99.999 at. %. Les conduites d'alimentation gaz ont été purgées et étuvées. La pureté de la cible d'aluminium a été vérifiée par différentes analyses chimiques (EDSX, Spectrométrie Auger). La figure 3.14.a montre le spectre obtenu par EDSX. Le petit pic d'oxygène correspond à une composition de 2 at. %.

La composition des films a été vérifiée par EDSX. On obtient de manière reproductible dans ces conditions, des contenances aux alentours de 5 at. % (cf. figure 3.14.b). Ces analyses EDSX ont été calibrées de manière classique et vérifiées par RBS (chapitre II).

Un protocole expérimental rigoureux a été mis en œuvre pour minimiser la présence d'oxygène dans nos dépôts.
--

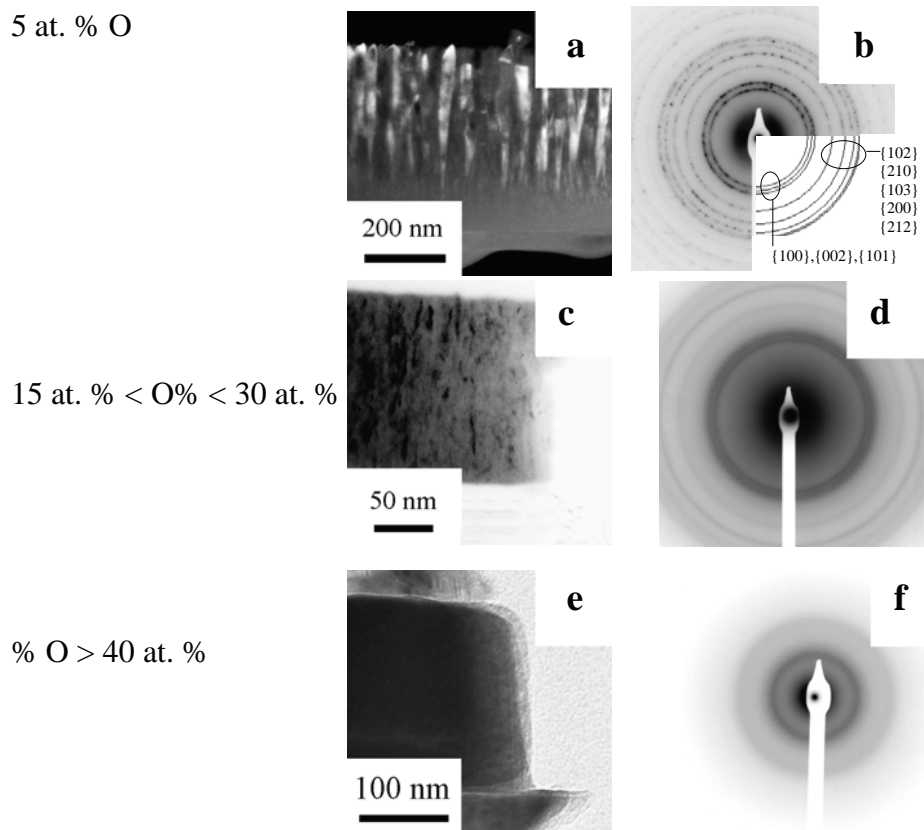


FIG. 3.13 : Perte de la cristallinité d'AlN par insertion ou substitution progressive de O dans la würtzite. a, c et e / Micrographies MET (en champ sombre pour a et champ clair pour c et e); b, d et f/ Clichés de diffraction montrant que la structure würtzite est conservée jusque 30 % d'O puis montrant le passage à une structure amorphe pour des contenances supérieures à 40 %.

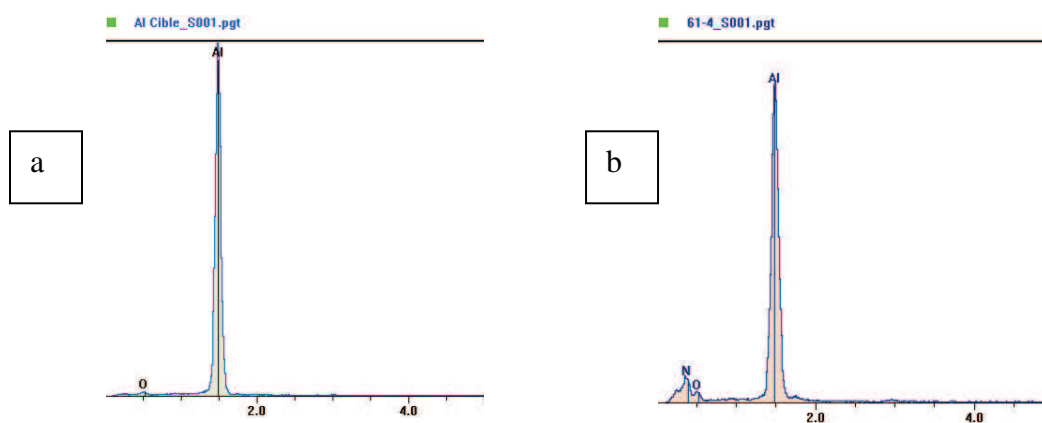


Fig. 3.14. - Analyse EDSX réalisée sur un prélèvement fait a/ sur une cible d'aluminium ). % atomique d'O  $\approx$  2 %, b/ fait sur un film d'AlN typique de cette étude (AlN non dopé ici, W= 300 W, p = 0.4 Pa). % atomique d'O  $\approx$  5 %.

### 3.5 Influence de la pression sur la morphologie

D'après les modèles SZM établis pour des pulvérisations non réactive de métaux et présentés au début de ce chapitre, la qualité des couches déposées par pulvérisation magnétron est sensible à la pression de travail (i.e. la pression du plasma pendant le dépôt) [9]. La pression de pulvérisation détermine en effet le flux et l'énergie des espèces neutres quittant la cathode pulvérisée. Plus la pression est forte et plus les flux de particules sont élevés. Le nombre de chocs que subit une espèce dans le plasma dépend de la pression mais également de la distance entre la cible et le substrat (voir figure 3.14). Le réacteur que nous possédons ne permet pas de faire varier cette distance fixée à 15 cm. Pour de faibles pressions, les particules ont des parcours moyen  $\lambda$  importants et arrivent sur le substrat avec l'énergie qu'ils avaient en quittant la cible. Si la distance cible-substrat est supérieure à  $\lambda$ , lorsque  $p$  augmente, la probabilité que les particules subissent un choc augmente. Les particules perdent alors de l'énergie. Pour de très hautes pressions, on peut arriver à une situation où les espèces arrivent avec une d'énergie négligeable (on parle de alors de « thermalisation »). L'énergie des particules baisse avec l'augmentation de la pression.

La gamme de pression dans laquelle on peut obtenir un plasma stable est 0.15 Pa – 5 Pa ( $1.5 - 50 \cdot 10^{-3}$  mbar). En dessous, il n'y pas assez d'atomes ou molécules pour créer un plasma, au dessus, la densité du plasma mène à des distorsions responsables d'inhomogénéités dans les films déposés [10]. Le libre parcours moyen des espèces sur cette gamme de pression varie de 1 pour  $p = 5$  Pa à 30 cm pour  $p = 0.15$  Pa (voir chapitre II, § 2.1.2.7).

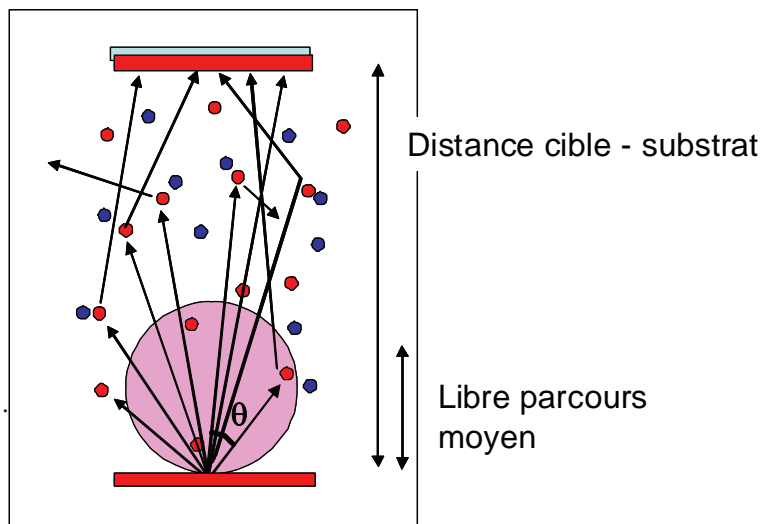


FIG. 3.15 - Schéma des événements liés au libre parcours moyen des atomes pulvérisés vers un substrat

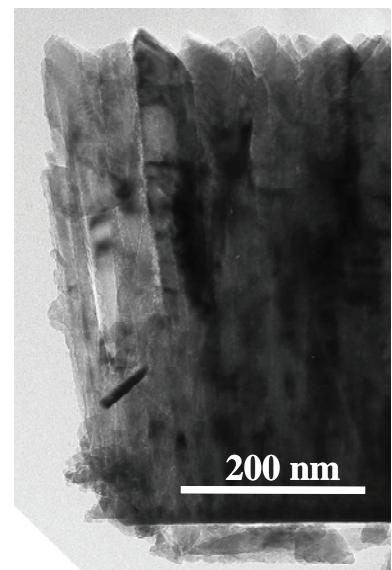


FIG. 3.16 - Image MET obtenue sur un film d'AlN déposé à  $W = 300W$ ,  $p = 0.5$  Pa,  $\alpha = 1$ . Champ clair d'une vue transverse.

Les rares travaux qui ont étudié l'effet de la pression sur la morphologie des films de nitrure d'aluminium élaborés par pulvérisation magnétron R.F notent que la stœchiométrie n'est pas modifiée par variation de la pression [11], mais comme attendu la vitesse de dépôt diminue avec l'accroissement de la pression [12]. Nous avons confirmé cette observation [13]. Xu et al. constatent une évolution de la texture des films avec la pression [14], ce qui correspond à la situation commentée paragraphe 3.1 figure 3.1.a, (l'énergie des espèces est diminuée par le nombre de collisions). Pour une puissance de 50 W,  $\alpha = 50 \%$ ,  $T_s = 25^\circ\text{C}$ , et une distance cible-substrat de 4 cm, les basses pressions mènent à une texture (002), les pressions intermédiaires à des films non texturés, les hautes pressions à une texture (100) et les plus fortes pressions à une diminution de la cristallisation (amorphisation) [17]. Ces observations sont aussi relevées dans les travaux déposant le nitrure d'aluminium en mode DC où, à forte pression, des orientations cristallines (100) et (110) sont les plus souvent observées [15]. De même, à faible pression, peu de collisions se produisent, les espèces incidentes ont alors plus d'énergie et cela favorise la formation de cristallites préférentiellement orientées (002) [17, 16, 17, 18, 19, 20, 21]. Les collisions diminuent l'énergie des espèces. La maille würtzite AlN possède des liaisons Al-N de deux types (2 distances avec 2 énergies, les liaisons de type B1 et de type B2: voir chapitre I, § 1.1). En fonction des gammes énergétiques disponibles pour les espèces incidentes, on favorise la croissance de liaison B1 ou B2 perpendiculairement à la surface du substrat pour obtenir des textures particulières.

On choisira de travailler à pression fixée de 0.5 Pa (environ  $5 \cdot 10^{-3}$  torr – 5 mbar) c'est-à-dire à une pression totale de gaz du plasma respectant la croissance (002) avec une vitesse de dépôt raisonnable ( $0.35 \text{ \AA/s}$ ). A cette vitesse, une monocouche AlN selon c se déposera en 7 s. A cette pression, les espèces arrivant sur le substrat ont un libre parcours moyen d'environ 9 cm (voir schéma figure 3.15), et possèdent donc lors de leur condensation quasiment toute l'énergie qu'ils avaient en partant de la cible.

La figure 3.16 montre sur une image MET la forme et la taille des grains dans les films que nous avons réalisés sous 300W, 0.5 Pa,  $\alpha=1$ .

<p>Après un travail bibliographique, on choisit une pression de travail égale à 0.5 Pa (<math>5 \cdot 10^{-3}</math> mbar ou <math>5 \cdot 10^{-3}</math> torr).</p>
--

### 3.6 Composition de l'atmosphère plasma

En pulvérisation réactive de matériaux purs, à une pression donnée, la composition de l'atmosphère plasma qui est directement liée au ratio  $\alpha$  (débit de gaz réactif / (débit de gaz plasmagène + débit de gaz réactif)) et dans une moindre mesure au lieu d'injection de ces gaz par rapport à la zone magnétron et au pompage, est un paramètre très important quant aux caractéristiques des dépôts réalisés.

Des études antérieures sur les caractéristiques de dépôts AlN par PVD magnétron, dont une a été menée au laboratoire [18, 22] sur l'influence de la composition de l'atmosphère plasma nous ont permis de choisir pour notre étude un rapport  $\alpha = d_{N_2} / (d_{N_2} + d_{Ar})$  (avec  $d_{N_2}$  et  $d_{Ar}$  les débits respectifs d'azote et d'argon) égal à 50 %. Pour cette valeur du rapport  $N_2 / N_2 + Ar$ , les films de nitrure d'aluminium sont réalisés à une vitesse de dépôt convenable, ils sont stœchiométriques avec des cristallites colonnaires bien orientées (002) perpendiculairement au substrat, ceci avec un minimum de contraintes mécaniques intrinsèques.

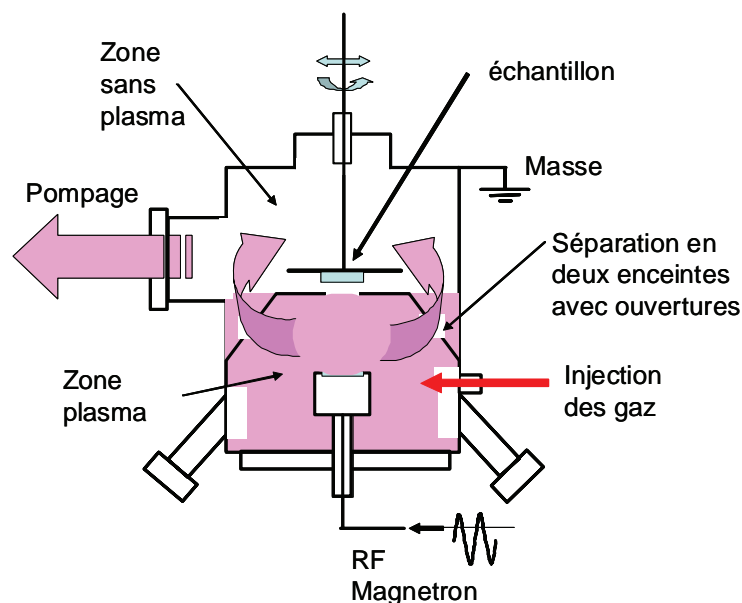


FIG. 3.17 - Schéma du réacteur sur lequel les dépôts de l'étude ont été réalisés. Visualisation du lieu d'insertion des gaz par rapport à la cible.

Sur la figure 3.17 on a schématisé les principes techniques choisis (ouverture de pompage et emplacement des introductions gazeuses) pour réaliser une bonne répartition des gaz dans la zone plasma / dépôt.

Après un travail bibliographique, on choisit un rapport  $\alpha = \text{débit de gaz réactif} / (\text{débit de gaz plasmagène} + \text{débit de gaz réactif})$  égal à 50 %.

### 3.7 Influence de la puissance "magnétron" sur la morphologie

La puissance affichée du générateur RF qui alimente le magnétron est un produit  $W = U.I.\cos\Phi$  exprimé en Watt (de 0 à 660 W pour notre matériel) dont on ne peut en général pas séparer les valeurs respectives de la tension et du courant.

Cette tension est une image du "bias" créé par l'autopolarisation d'une cible qui devient alors une cathode. On rappelle que la valeur de cette autopolarisation est liée au rapport surface cible cathode sur surface anodique. Ce rapport inférieur à l'unité est la cause de l'apparition du bias négatif de la cible, bias qui permet alors d'attirer les ions argon pulvérisés. Plus la puissance augmente, plus la tension d'autopolarisation "vue" par les ions augmente. En conséquence, l'énergie des espèces pulvérisées suit la courbe de la figure 3.12 [10]. Cette courbe montre que si l'énergie des ions incidents double, le flux des espèces pulvérisées double (approximativement) ainsi que leur énergie maximale, ce qui a pour conséquence d'augmenter globalement l'énergie des espèces se trouvant au dessus de la valeur moyenne en énergie (cette valeur moyenne étant peu affectée).

Le courant quant à lui est une image du flux d'ions argon capté par l'autopolarisation. Si sa valeur n'est pas mesurable elle est toutefois liée à la puissance RF injectée. Plus  $W$  augmente, plus le courant  $I$  va augmenter. Par conséquent le nombre d'ions Argon augmente. La pulvérisation de la cible est plus importante (taux ou rendement de pulvérisation de l'aluminium  $Y = 1,05$ ), la vitesse de dépôt augmente donc avec la puissance RF affichée  $W$  par le générateur.

Pour résumer, l'augmentation de la puissance va donc affecter à la fois la distribution énergétique des espèces pulvérisées (via  $U$ ) et leur flux (via  $U$  et  $I$ ). A puissance croissante, les espèces ont un flux plus important et une grande proportion de ces espèces possède beaucoup plus d'énergie cinétique (voir courbe figure 2.3). Cet aspect énergétique est souvent négligé et peu considéré dans la littérature privilégiant l'aspect du flux qui a un impact plus évident sur les films, à savoir la vitesse de dépôt [9].

Si on se place à faible pression, comme on le préconise plus haut (§ 3.4), le faible nombre de collisions sur le trajet des espèces n'affectera pas les quantités d'énergie et on peut s'attendre avec l'augmentation de  $W$  à une augmentation de l'énergie cinétique des espèces s'adsorbant à la surface de nos échantillons.

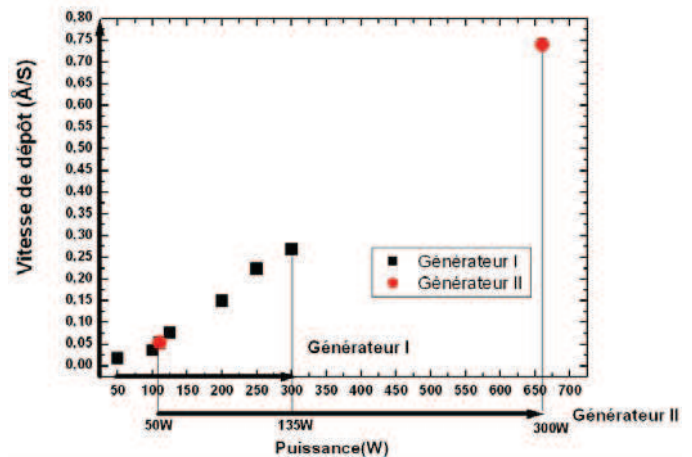
Une puissance RF magnétron  $W$  plus forte augmente la vitesse de dépôt (flux des espèces se condensant) ainsi que l'énergie cinétique des atomes pulvérisés (possibilité de diffuser en surface du dépôt) modifiant en conséquence la morphologie cristalline des films.

On a donc étudié l'influence de la puissance magnétron sur les morphologies cristallines des films de nitrure d'aluminium à faible pression  $p = 0.5$  Pa, pour un ratio  $\alpha = 0.5$ , sans polariser le substrat  $U_s = 0$  V (influence de la polarisation étudiée de façon indépendante en 3.8).

Dans un premier temps, l'utilisation de deux générateurs différents avec la difficulté énoncée précédemment (impossibilité technique de connaître  $U$ ,  $I$  ou  $\Phi$  précisément) nous a amené à proposer un calcul empirique simple pour trouver une équivalence de puissance entre les deux générateurs. Nous proposons ici de faire correspondre les puissances en se basant sur

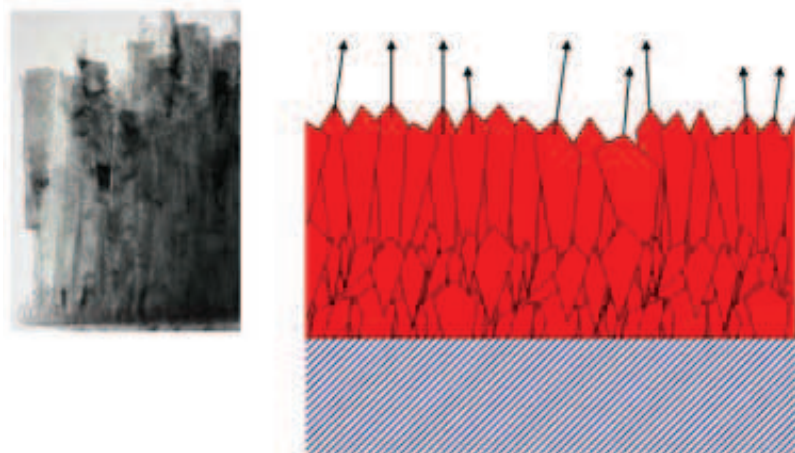
les vitesses de dépôts obtenues sur les échantillons en supposant un rapport linéaire entre les vitesses de dépôts (ou les flux correspondant) et la puissance du magnétron (voir figure 3.18). Cela nous a permis de constater qu'une consigne de 300W avec le générateur noté II correspondait à une puissance de 660 W du générateur noté I. Toutes les indications de conditions expérimentales dans cette étude tiennent compte de cette équivalence.

FIG. 3.18 : Vitesse de dépôt à 0.5 Pa en fonction des puissances de deux générateurs utilisés dans cette étude. Nous proposons ici un calcul empirique qui permet d'estimer une valeur équivalente de puissance en conservant comme référence de mesure les puissances utilisées avec le premier générateur noté I.



Nous avons réalisé des films d'AlN avec des puissances comprises entre 50 W et 660W. Quelle que soit la puissance utilisée, tous les films présentent la morphologie classique colonnaire orienté (002) (voir figure 3.19) généralement décrite dans la littérature (films les plus cristallisés possibles de manière à exploiter au mieux les propriétés piézoélectriques de l'AlN pour des applications dans les dispositifs à ondes acoustiques de surface). Cette morphologie macroscopique est le résultat d'un mode de croissance de type Van der Drift faisant suite au modèle de croissance à une échelle plus petite décrit en 3.1. [23]. Les grains possédant la plus grande vitesse de croissance perpendiculairement à la surface du film prennent le pas sur les autres. C'est pour cette raison que la texture privilégiée est ici (002), elle correspond aux plans les plus denses de la structure würtzite.

Figure 3.19 - a / Morphologie typique colonnaire des films élaborés avec  $p = 0.5$  Pa,  $\alpha = 0.5$ ,  $U_s = 0$  V. W variable de 50 à 660 W, b/ Schéma de la croissance correspondant à un mode de croissance de type VanderDrift.



Nous présentons en figure 3.20 les micrographies obtenues par MET sur des microclivages réalisés sur les films déposés à 50, 300 et 660 W. L'observation par MET révèle que tous les films sont très denses et ont une porosité négligeable.

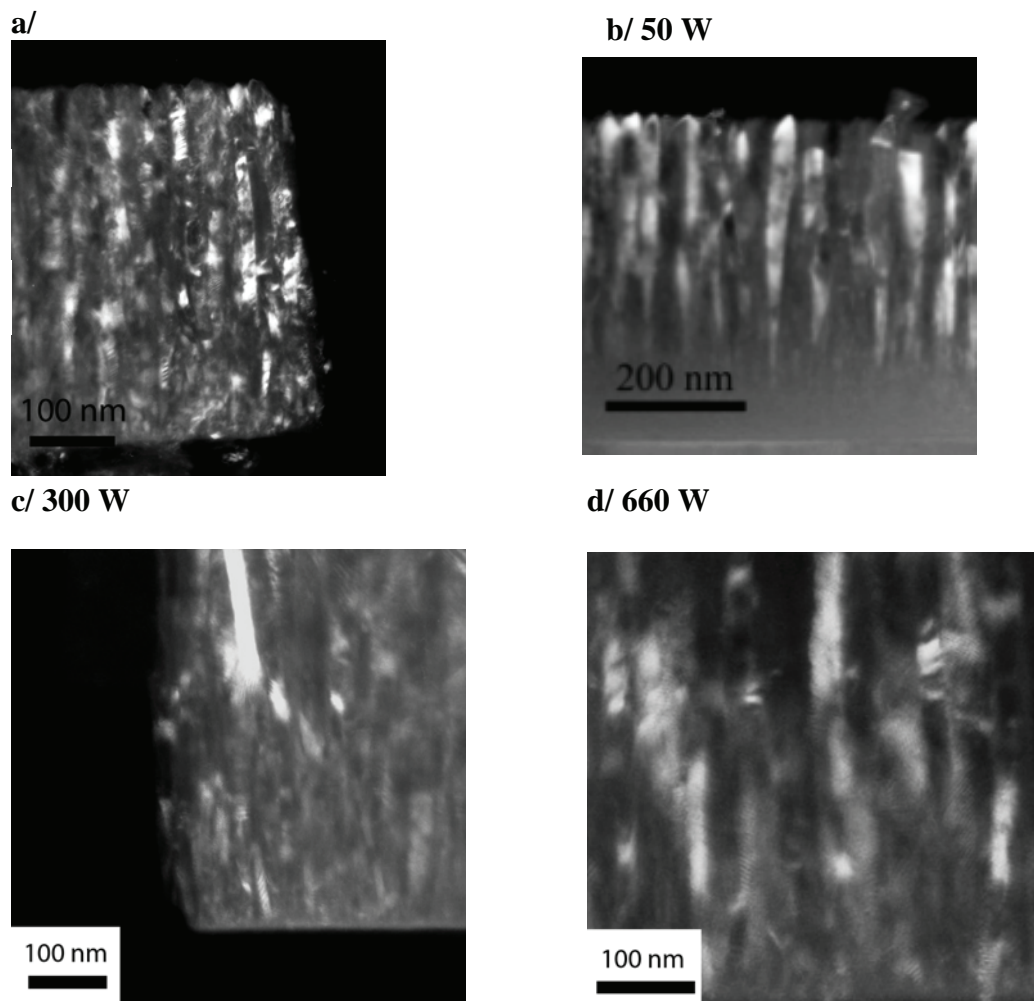


Figure 3.20 - Morphologies colonnaires des films élaborés avec  $p = 0.5$  Pa,  $\alpha = 0.5$ ,  $U_s = 0$  V. a/ Vue globale typique en vue transverse sur toute l'épaisseur de l'échantillon, b/  $W = 50$ , W, c/  $W = 300$  W, d/  $W = 660$  W.

On ne distingue à priori pas de différence entre les micrographies. Elles ont toutes l'aspect de films colonnaires comme montré en 3.20a. Cependant on note une légère évolution de la taille des colonnes (voir figures 3.20b à 3.20 d). La largeur moyenne des colonnes augmente en effet légèrement avec l'augmentation de la puissance. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'énergie des atomes d'aluminium incidents augmente avec la puissance, ce qui augmente leur diffusion de surface et mène à la construction de plus grosses cristallites (situation 3.1.b § 3.1). La largeur des grains augmente avec l'épaisseur du film. Pour comparer les films entre eux, on choisit de mesurer la largeur moyenne  $\delta$  qu'atteignent les grains à l'épaisseur 300 nm. La figure 3.21.a résume ces mesures et la figure 3.21b donne la courbe obtenue pour des échantillons réalisés entre 50 et 660 W. Cette évolution semble linéaire.

Nous avons par ailleurs étudié en détail les premiers stades de développement des couches. Ce travail nous a permis de confirmer l'existence d'une couche amorphe ou nanogranulaire de quelques nanomètres d'épaisseur (mentionnée dans la littérature). Cette



couche peut être interprétée comme une couche d'adaptation entre le substrat et le dépôt pour les films colonnaires (Figure 3.22a).

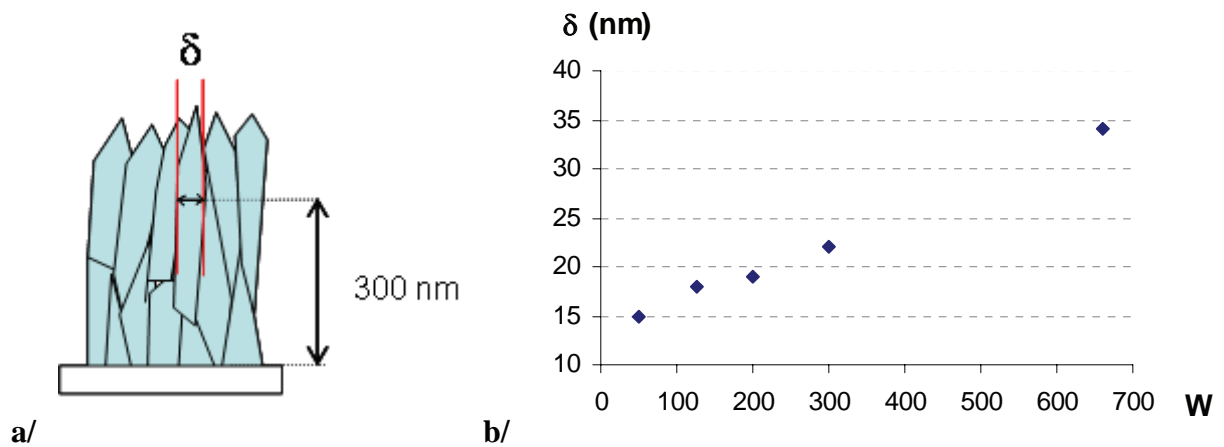


FIG. 3.21 - a/ Schéma montrant comment on mesure  $\delta$  la largeur moyenne des grains. b/ Largeur moyenne de colonne  $\delta$  en fonction de la puissance  $W$ .

Des profils de concentration réalisés par microsonde Auger montrent que le silicium peut diffuser dans la couche d'AlN sur 5 à 10 nm (figure 3.22b). La figure 3.23 schématise le mécanisme de germination des cristallites au sein de cette couche amorphe.

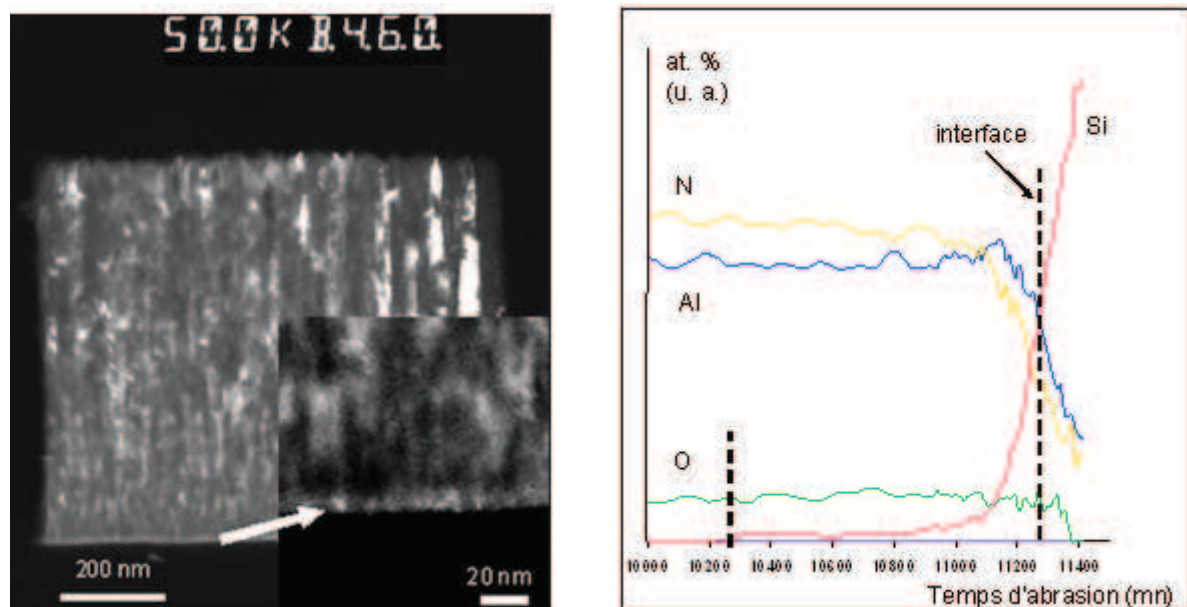
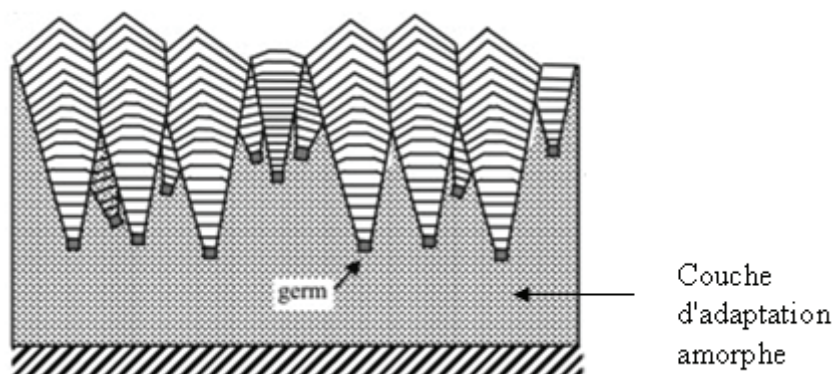


FIG. 3.22 - a / Dépôt d'AlN cristallisé colonnaire (002) de 660 nm réalisé sur Silicium pour  $W = 300W$ ,  $p = 0.5$  Pa,  $\alpha = 0.5$ . Microscopie électronique d'une lame transverse en fond noir. Mise en évidence d'une zone amorphe d'épaisseur 15 nm à l'interface avec le silicium, b / Profil de concentration obtenue par Spectrométrie Auger autour d'une interface AlN / Silicium (en fonction ici du temps d'abrasion). Mise en évidence d'une très faible diffusion du silicium dans AlN.

FIG. 3.23 - Schéma de la germination des premiers grains dans la couche d'adaptation amorphe.



### 3.8 Influence de la polarisation sur la morphologie

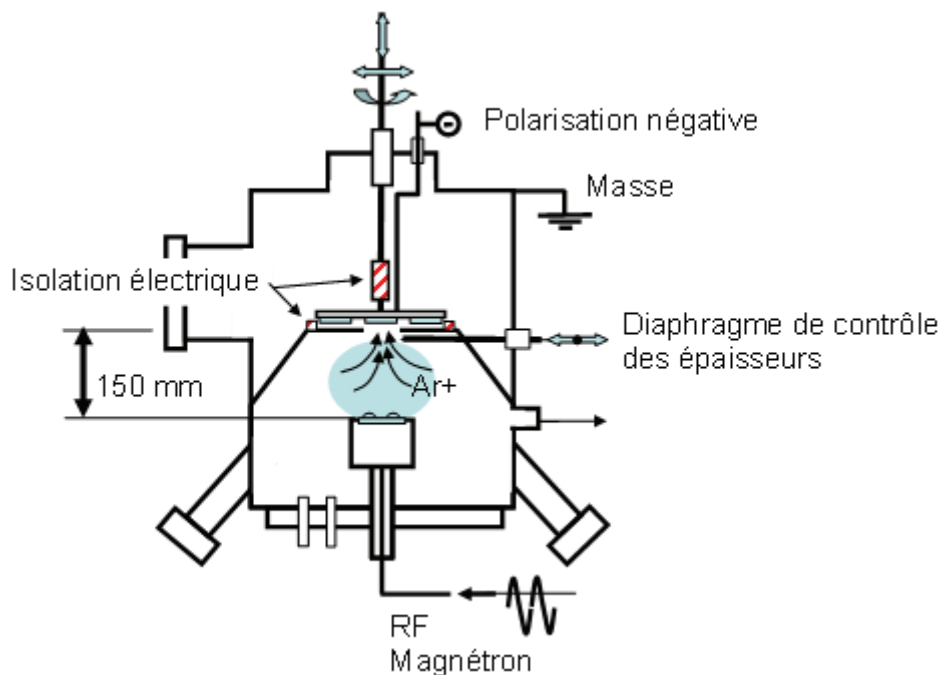


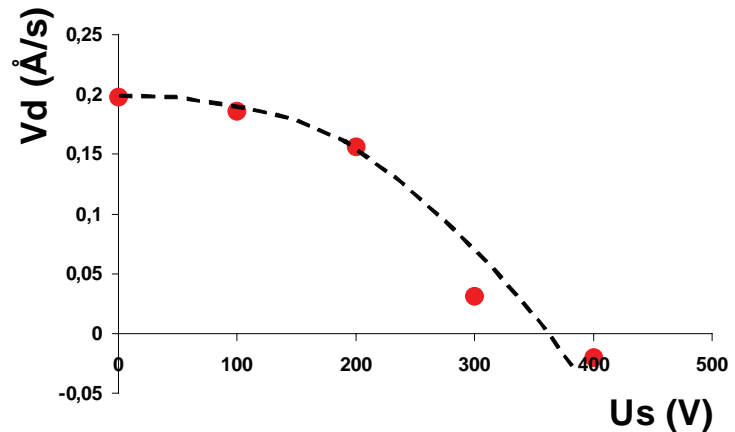
FIG. 3.24 - Schéma du réacteur mettant l'accent sur l'installation permettant la polarisation de la plateforme support des échantillons.

Dans le § 3.4.4 précédent nous avons établi que la nanostructuration des morphologies n'est pas causée par la diminution de la puissance ou l'augmentation de la pression (paramètres qui ne modifient en fait que la taille des colonnes). Il devenait nécessaire de trouver une autre méthode que celle de l'introduction d'oxygène dans AlN pour obtenir des morphologies autres que les morphologies colonnaires classiques.

Dans ce but, au vu de travaux antérieurs [24], on a testé l'application d'une polarisation négative de la plateforme support des substrats telle qu'elle a été présentée en 2.1.1.7, chapitre II (figure 3.23). Pour  $W = 300$  W,  $p = 0.5$  Pa, et  $\alpha = 0.5$  les valeurs de  $U_s = 0, 100, 200, 300$  et  $400$  Volts ont été testées et une courbe d'évolution de la vitesse de dépôt à été

tracée (Figure 3.25). On observe alors que jusqu'à 100 Volts, la vitesse de dépôt n'est pas affectée par le bombardement des ions  $Ar^+$ . A partir de 300 volts l'énergie des ions devient suffisante pour causer une re-pulvérisation qui diminue la vitesse de dépôt. A partir de 400 volts, le bombardement est tellement énergétique qu'il n'y plus dépôt mais décapage de l'échantillon (d'où le positionnement d'un point avec une vitesse négative pour le figurer en figure 3.25).

FIG. 3.25 - Vitesse de dépôt  $V_d$  en fonction de la tension de polarisation



Les films ainsi obtenus ont été caractérisés par MET sur des microclivages. La figure 3.26 montre les détails de la morphologie de films AlN / Silicium obtenus sous 0, -100 et -200 V. La variation d'une polarisation négative ( $U_s$ ) du substrat (à pression de 0.5 Pa et une puissance de 250 W, et ratio  $\alpha = 0.5$ ) permet d'obtenir des films nano colonnaires ( $U_s = 0$  V, confirmation des résultats précédents figure 3.26 a) et des films nanogranulaires équiaxes (-200 V ou -300 V, figure 3.26 c) en passant par des films nano colonnaires perturbés (films constitués de grains colonnaires courts ou bâtonnets dont la croissance a été interrompue, figure 3.26 b) pour l'application d'une tension de -100 V. La longueur de ces « bâtonnets » diminue progressivement avec l'augmentation de la polarisation négative des substrats pour atteindre des tailles nanométriques (3 nm) et former ainsi des grains équiaxes ( $U_s = -200$  V,  $U_s = -300$  V). La nature nanogranulaire (et non amorphe) des films est confirmée par les anneaux fins observés en diffraction électronique (voir cliché de diffraction en figure 3.26 c). A partir de  $U_s = -300$  V, les vitesses de dépôts sont beaucoup plus faibles. A -400 V, il n'y a plus de dépôt.

Le bombardement du dépôt en cours de fabrication par des ions  $Ar^+$  collectés par l'application de la tension négative sur le substrat gêne la croissance classique des cristallites (002) et mène à des ruptures de croissance dans le mode Van der Drift. Des reprises de croissance se font, avec de nouveaux germes. Il en résulte que les largeurs et les longueurs des colonnes diminuent avec l'augmentation de la tension (absolue) jusqu'à obtenir des grains dont la largeur est équivalente à la hauteur (grains équiaxes).

Par la suite, l'élaboration de films nanogranulaires se fera avec la valeur de polarisation de -200V, et ce même pour des puissances  $W$  supérieures. Cette valeur permet d'obtenir une morphologie cristalline se démarquant bien de la morphologie colonnaire et ce avec une vitesse de dépôt raisonnable, ce qui n'est plus le cas à -300 V (voir figure 3.25).

On note que les morphologies colonnaires (avec en surface des cônes qui sont les têtes des cristallites Würtzite) ont une rugosité supérieure aux morphologies nanogranulaires équiaxes dont la rugosité reflète dans ce cas la taille de grains. Des observations par AFM (microscopie à force atomique) ont confirmé (voir figure 3.27) la décroissance de la RMS

des films en fonction de la valeur de la tension de polarisation négative (on montre ici les images obtenues pour les valeurs  $U_s = 0$  et  $U_s = -200$  V).

La réalisation de ces films AIN de structure très désordonnée par application d'une polarisation négative ( $U_s$ ), nous a permis de mettre en évidence le caractère très lisse des surfaces de ce type d'échantillon ( $RMS < 4$  nm, Figure 3.27). A partir de notre travail, des films cristallisés colonnaires AIN piézoélectriques avec en surface un film très mince d'AIN désordonné ou nanogranulaire dense et à surface lisse ont été obtenus par dépôt PVD magnétron RF directement sur des films diamant rugueux (collaboration Equipe 105 « Micro- et nano systèmes », IJL). Une telle méthode de lissage peut dès lors être avantageusement utilisée pour diminuer la rugosité élevée des films piézo-électriques cristallisés AIN. Cette technique simple, souple, plus rapide et à faible cout par rapport aux méthodes classiques de lissage (par abrasion) permettra l'élaboration sur ces sandwiches AIN /diamant la réalisation d'IDT sub-micronique [25].

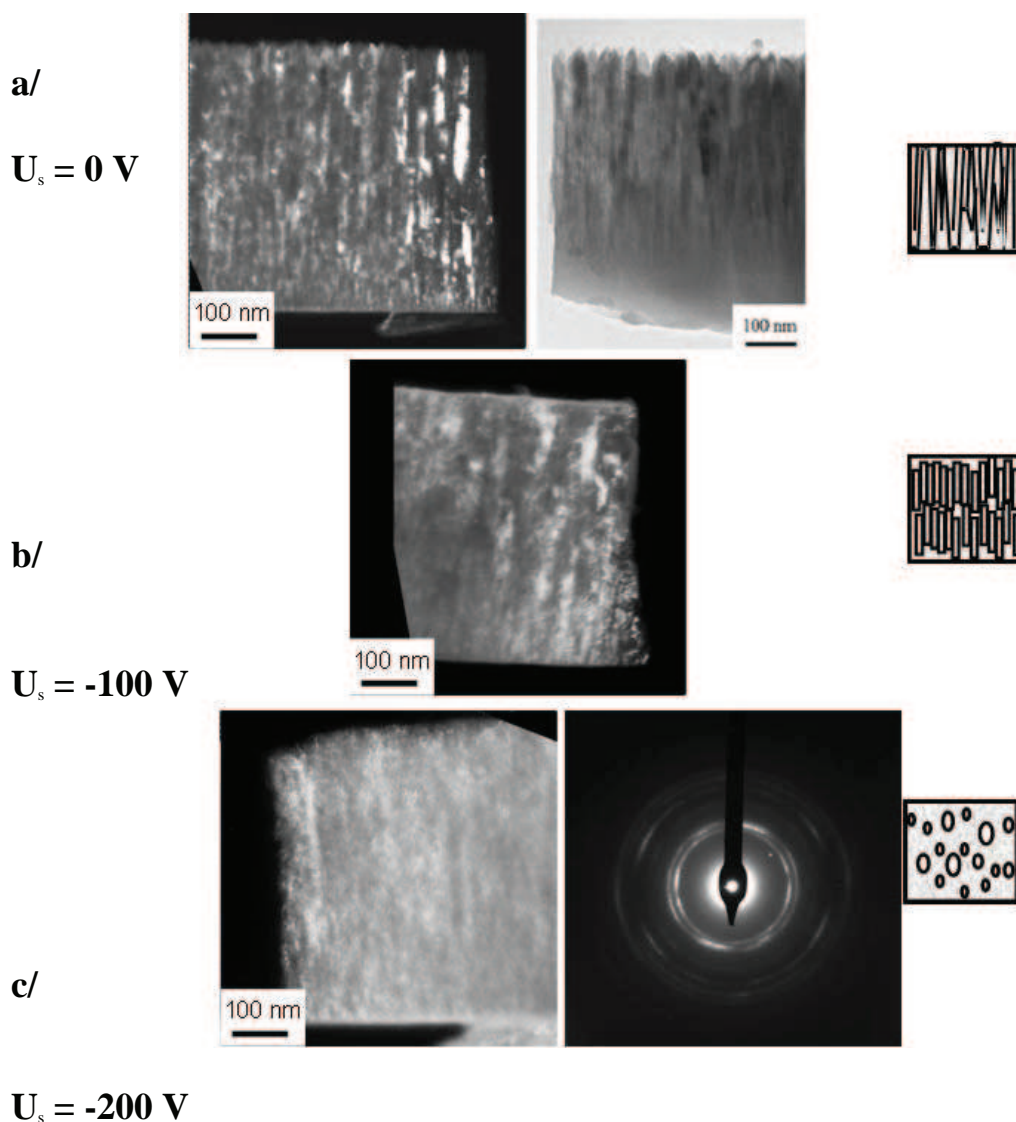


FIG. 3.26 - Coupes transverses obtenues par MET sur des microclivages de films déposés à  $W = 250$  W,  $p = 0.5$  Pa et  $\alpha = 0.5$ . a/  $U_s = 0$  V (à gauche champ sombre, à droite champ clair): morphologie cristalline colonnaire. b/  $U_s = -100$  V (champ sombre) c /  $U_s = -200$  V (à gauche champ sombre, à droite cliché de diffraction).

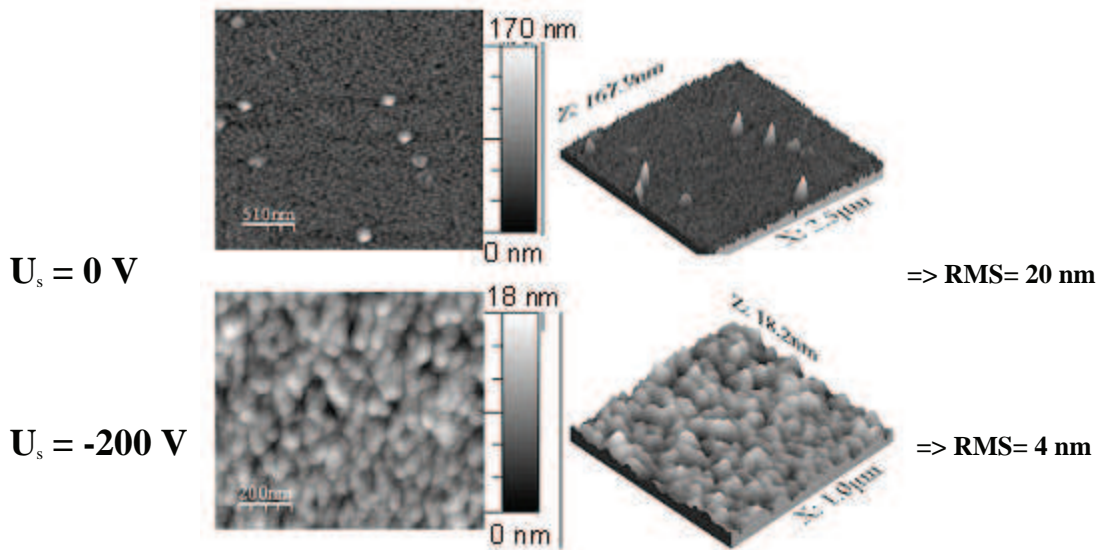
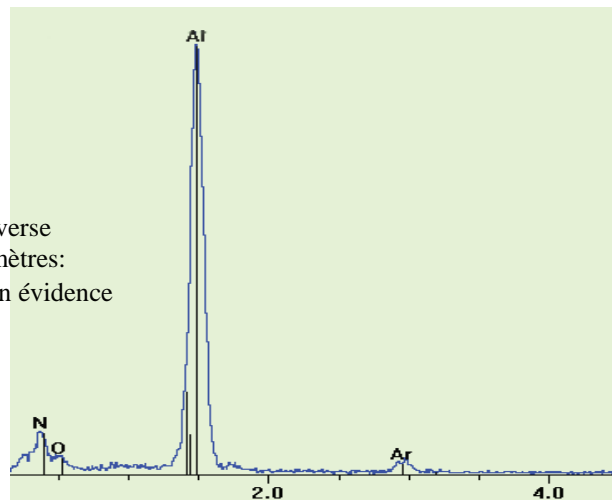


FIG. 3.27 - Images de surface AFM des échantillons AlN préparés avec  $W = 250$  W,  $p = 0.5$  Pa,  $\alpha = 0.5$  a)  $U_s = 0$  V a). Rugosité RMS moyenne de 20 nm. b)  $U_s = -200$  V, Rugosité RMS moyenne de 4 nm.

Lors de l'utilisation de la polarisation du substrat pour désordonner la morphologie cristalline, nous avons constaté que le bombardement du dépôt par les ions entraîne une faible insertion des ions dans les films (moins de 0.5%, voir figure 3.28) sans altérer la stoechiométrie du film. Cette présence d'argon est un indicateur du bon fonctionnement du système de polarisation.

FIG. 3.28 - Spectre EDSX obtenu sur une lame transverse d'un dépôt AlN nanogranulaire réalisé avec les paramètres:  $W = 250$  W,  $p = 0.5$  Pa,  $\alpha = 0.5$ ,  $U_s = -200$  V. Mise en évidence de traces d'oxygène (2 at %) et d'argon (0.4 at %)



L'application d'une différence de potentiel entre l'enceinte et le porte substrat permet donc d'obtenir un ensemble de morphologies dont le désordre est croissant: en partant du film nano colonnaire jusqu'au nano granulaire équiaxe, en passant par le nano colonnaire interrompu (grains en forme de bâtonnets). L'application de la tension a donc été utilisée pour obtenir de nouvelles morphologies dopées et étudier leur influence sur la photoluminescence de l'erbium (voir chapitre IV).

La polarisation du substrat  $U_s$  permet de désordonner une morphologie cristallisée colonnaire ( $U_s = 0$  V) et permet d'obtenir de nouvelles morphologies cristallines, notamment la morphologie nanogranulaire équiaxe ( $U_s = -200$  V).

### 3.9 Influence de la température du traitement thermique postérieur au dépôt

Il faut distinguer l'influence de la température du substrat pendant le dépôt (déjà commenté plus haut) et l'influence de la température utilisée durant un traitement thermique ultérieur post dépôt (recuit).

Durant un recuit postérieur au dépôt, la morphologie et les propriétés des matériaux peuvent évoluer. Activant les possibilités de diffusion des éléments et des défauts au sein des matériaux, la température et la durée d'un recuit permettent de modifier la nature des phases cristallines, la taille des grains (recristallisation), la composition aux joints de grains, le taux de dislocations, la rugosité... Toutes les conséquences et les modèles liés aux phénomènes de diffusion à la base de toutes ces modifications sont largement décrits dans des ouvrages de références [4]. Ces recuits seront utilisés dans notre étude pour en particulier modifier la réponse optique des films AlN:Er. Nous avons étudié l'influence de ces recuits sur les matériaux dont la photoluminescence a été étudiée dans ce travail.

Nous avons recuit des échantillons de morphologie colonnaire et nanogranulaire équiaxe à deux températures pour les mêmes périodes de temps (90 min). Le recuit à 600°C s'est fait sous atmosphère d'argon, celui à 1000°C sous azote. Nous avons ensuite observé des coupes transverses de chacun des films par MET. Quel que soit le type de recuit, aucun changement n'a pu être observé sur les morphologies colonnaires (pas de changement de la forme des grains ni de leur taille: en particulier de leur largeur). On présente en figure 3.29 les images obtenues sur les morphologies nanogranulaires équiaxes. Elles démontrent que les morphologies restent nanogranulaires. Le recuit à 600 °C (même quand on monte la durée de traitement à 6 jours) ne modifie pas la taille moyenne des grains qui reste à environ 2 nm. Les images enregistrées pour l'échantillon recuit à 1000°C semblent quant à elles donner des tailles de grains légèrement supérieures. Il faut cependant prendre cette image avec prudence car le prélèvement sur lequel on a enregistré cette image est plus épais que les autres prélèvements. Des mesures supplémentaires seraient à réaliser afin de confirmer cette observation. De plus le cliché de diffraction détexturé (voir explication au chapitre II, § 2.2.2) réalisé sur le film recuit à 1000°C donne un diffractogramme cumulé strictement identique à celui obtenu pour le film AlN dopé non recuit (similaire à la figure présentée plus loin figure 3.40).

Les recuits ne modifient donc pas la morphologie de manière significative sur les observations par MET. Nous verrons dans le chapitre IV que le recuit de cette morphologie a par contre un impact fort sur l'intensité des pics de PL des ions Er<sup>3+</sup>. Nos études par microscopie électronique ne permettent malheureusement pas de mettre en évidence une éventuelle différence de localisation des atomes d'erbium. On verra dans l'étude de l'influence du dopage (3.11) que des cartographies STEM-EDX (Scanning Transmission Electron Microscopy – EDX) ne le permettent pas non plus.

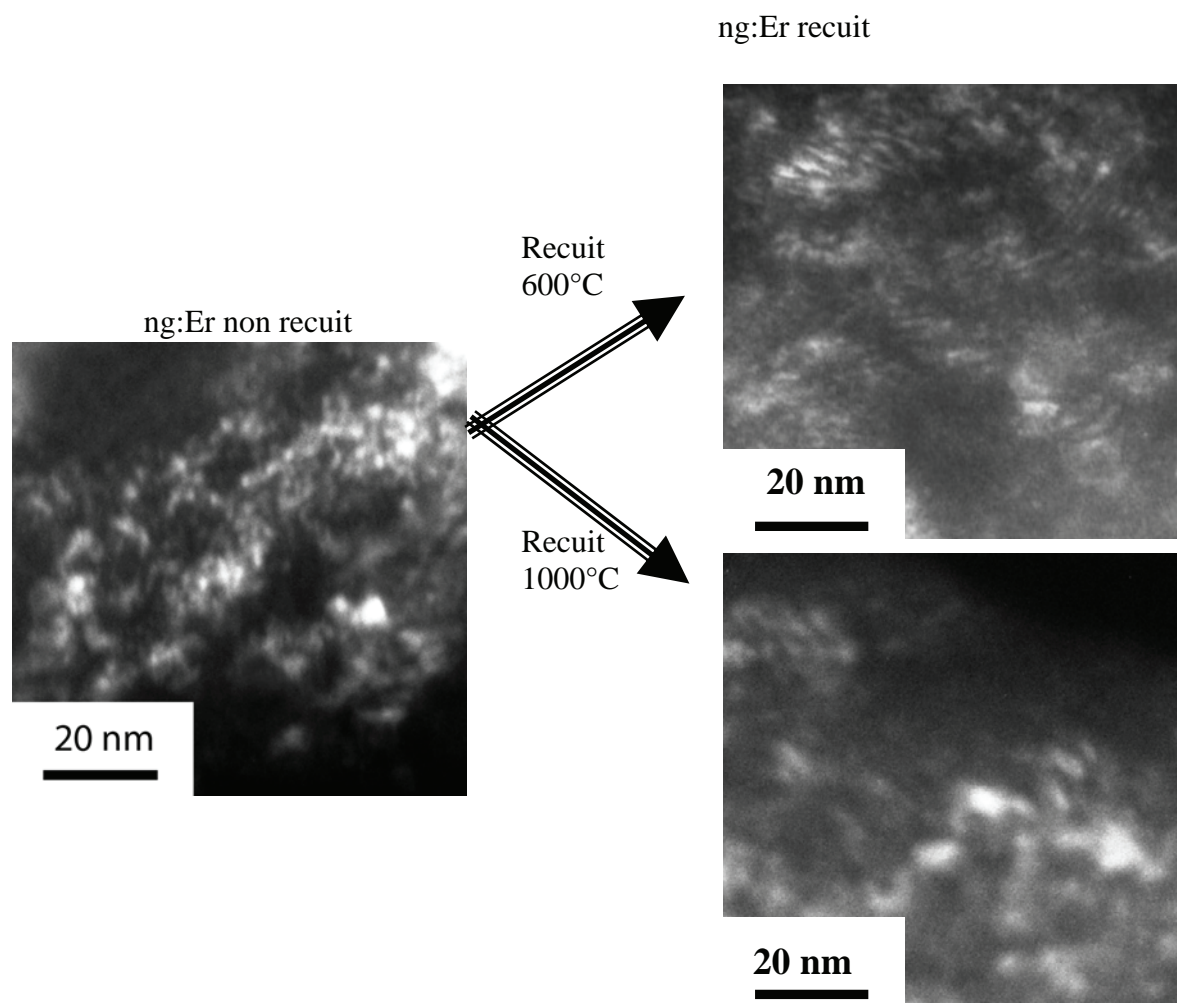


Figure 3.29 - Images MET obtenues en champ sombre sur films AlN dopés à 1% at. d'Er de morphologie ng nanogranulaire équiaxe: colonne de gauche film non recuit, colonne de droite: les films recuits. On montre l'influence de deux températures de recuits.

Le traitement thermique des échantillons (90 min 600°C ou 5 min 1000°C) ne modifie pas la morphologie nanogranulaire équiaxe des échantillons observée par MET conventionnelle. On verra qu'il sera cependant utilisé pour "activer" la photoluminescence des films (chapitre IV).

### 3.10 Influence de la nature du substrat sur le dépôt AlN

On sait l'influence de la nature du substrat sur les propriétés d'un film déposé par PVD (comme pour les autres techniques de dépôt). Suivant le matériau du substrat ces films peuvent ne pas adhérer, peuvent présenter des couches d'interface de cristallographie différente de celle du dépôt dans son épaisseur, peuvent présenter des couches d'interdiffusion pour des températures de dépôts élevées.

Dans notre travail ce sont les caractéristiques électriques et optiques de nos substrats qui sont intervenues dans le choix des matériaux des substrats considérés. En effet, le besoin de caractériser certains de nos films par transmission optique et par FTIR (Spectroscopie par transformée de Fourier dans le domaine infra-rouge) a nécessité l'élaboration de nos dépôts sur des substrats transparents dans le visible et/ou contenant de faibles densités de porteurs.

Nous avons donc testé différents substrats: deux types de wafers de silicium (le type I dopé n avec As, résistivité = 0.004 – 0.005 ohm m, le type II non dopé ou intrinsèque de résistivité > 200 ohm m) et des lames de verre.

Comme nous l'avons vu précédemment, nous avons utilisé différentes puissances  $W$  et différentes valeurs de polarisation du substrat  $U_s$  afin d'obtenir des morphologies cristallines variées. Dans un premier temps, on a testé les conditions d'obtention de morphologies colonnaires sur des substrats de verre: ( $W = 300W$ ,  $p = 0.5$  Pa,  $U_s = 0$  V). Aucune différence de morphologie n'a pu être décelée sur les dépôts d'AlN cristallisés sur verre (observations par imagerie conventionnelle MET, champs clairs et sombres à fort grandissement  $\times 88$  k).

Par contre aucun dépôt d'AlN nanogranulaire n'a pu être obtenu par polarisation négative sur les substrats de verre. La tension négative visant à capturer sur l'échantillon des ions  $Ar^+$  du plasma n'est pas présente sur la surface de dépôt. Une électrode métallique annexe disposée sur la lame de verre est alors nécessaire pour mettre le dépôt de nitrure d'aluminium nanogranulaire sous tension.

Nous avons ensuite choisi différentes conditions expérimentales, à plusieurs valeurs de la tension de polarisation ( $U_s$ ) et différentes valeurs de puissances RF ( $W$ ) et pressions de travail ( $p$ ) pour déposer sur les deux types de silicium, en plaçant des électrodes métalliques annexes (voir figure 3.30).

La figure 3.31 compile les images de microscopies électroniques (champ sombres) effectuées sur des microclivages de ces deux catégories d'échantillons réalisés. Aucune différence structurale n'a pu être mise en évidence par MET entre des films AlN de morphologie colonnaire ou nanogranulaire équiaxe réalisés sur Silicium dopé et non-dopé. Cette observation a donc permis l'étude FTIR des différentes cristallographies d'AlN élaborées dans cette étude (résultats non présentés dans ce travail mais soutenus lors du Mastère II de N. Tranvouez réalisé dans l'équipe V. Brien, P. Pigeat [1]).



FIG. 3.30 - Substrats de verre placés ici au dessus de substrats de silicium avec électrodes métalliques

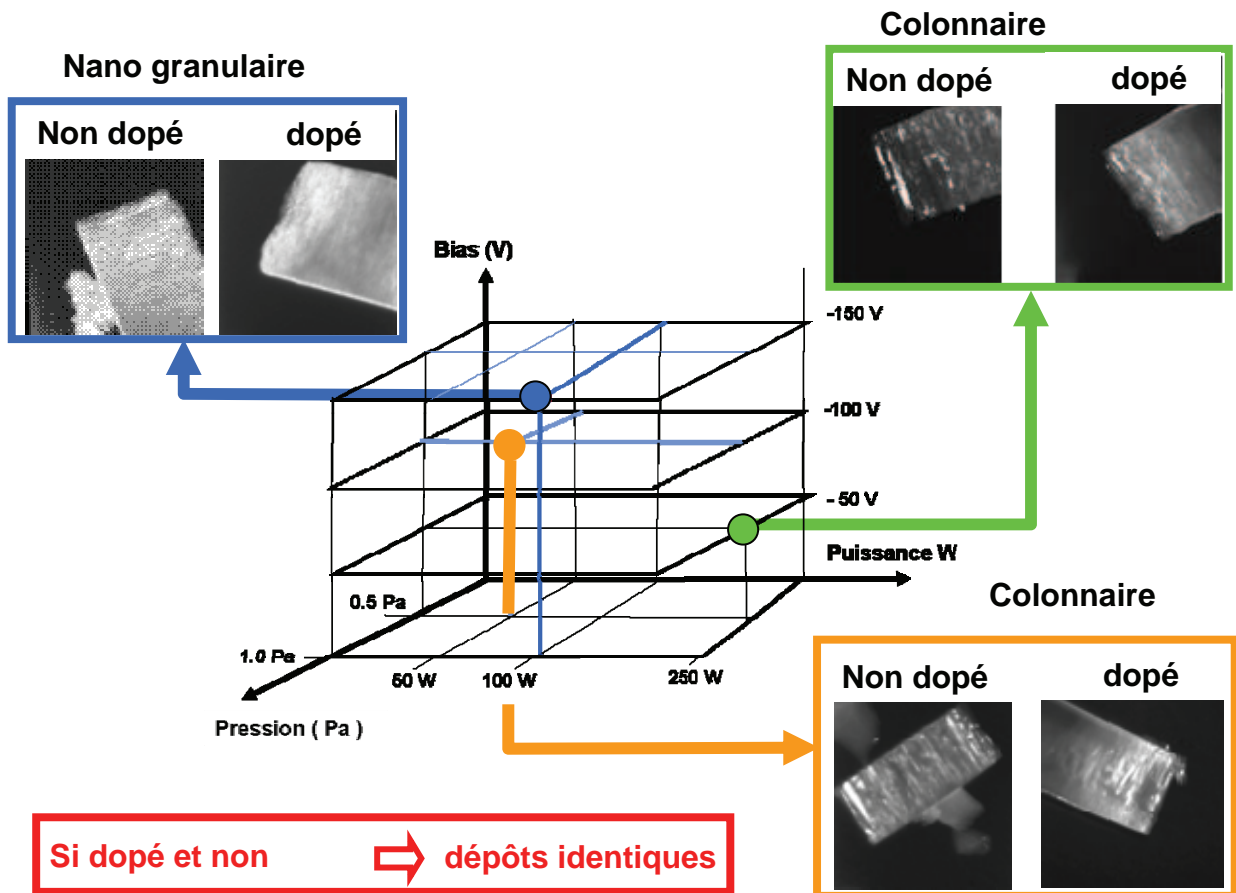
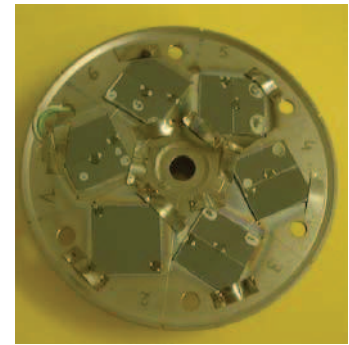


FIG. 3.31 - Comparaison des morphologies cristallines obtenues avec des substrats de silicium de deux résistivités différentes. Diagramme 3D figurant les conditions de dépôts, et images MET en champ sombre réalisées sur des coupes transverses.

La réalisation de films colonnaires AlN sur silicium non dopé (intrinsèque) ne pose aucun problème. Pour la réalisation de films nanogranulaires AlN, on fixe les substrats isolants de silicium non dopé grâce à des lames métalliques qui jouent le rôle d'électrode. Les dépôts d'AlN sur Si ou sur verre sont suffisamment conducteurs pour qu'un champ électrique puisse être appliqué, les charges électriques étant évacuées à la masse par les électrodes métalliques.

La plupart des échantillons d'AlN de cette étude, dopés ou non par de l'erbium ont été réalisés sur des substrats de silicium non dopés (résistivité > 200 ohm m).

L'utilisation d'électrodes métalliques pour maintenir les échantillons a permis d'utiliser la polarisation même avec substrats plus résistifs.  
A conditions expérimentales données, on peut obtenir de façon indifférente les mêmes morphologies quel que soit le substrat:

- Substrat de Si de deux types:
  - dopé n avec As, résistivité = 0.004 – 0.005 ohm m
  - non dopé ou intrinsèque, résistivité > 200 ohm m
- Substrat de verre.

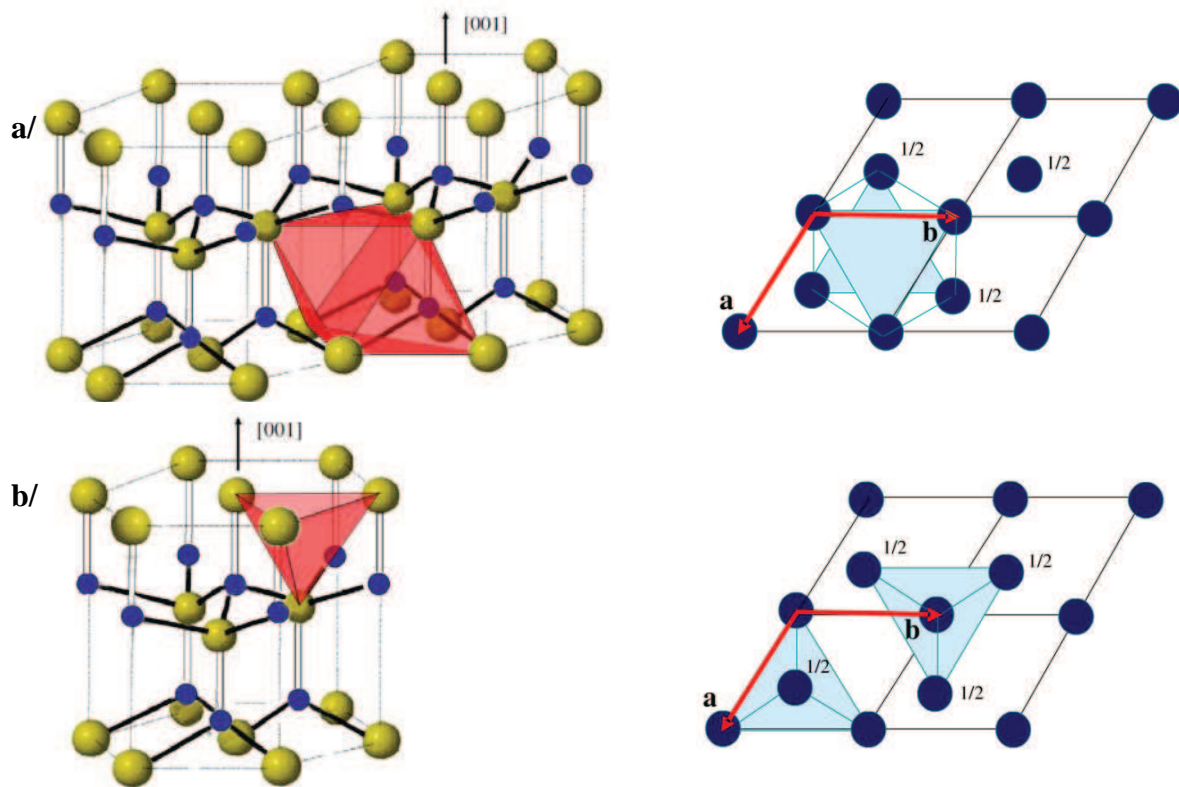
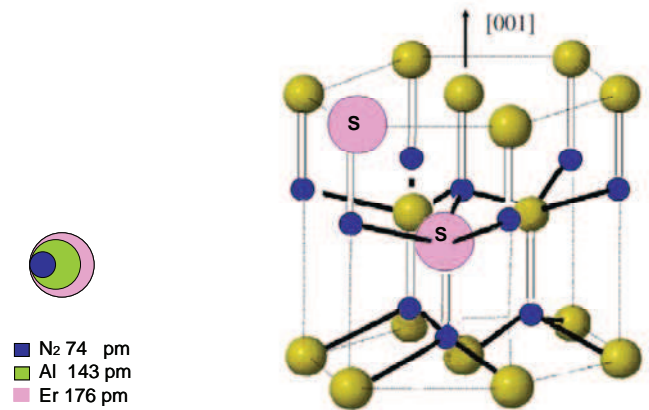
### 3.11 Dopage du nitrure d'aluminium par l'erbium

Pour étudier la photoluminescence des terres rares (ici l'erbium) au sein d'une matrice grand gap de différentes morphologies (ici l'AlN), on a cherché une méthode permettant de réaliser et maîtriser la concentration d'un dopage dans les dépôts réalisés sur notre enceinte PVD ne possédant qu'un seul magnétron. Nous avons vérifié que les structures morphologiques originales de la matrice AlN obtenues et décrites précédemment n'ont pas été modifiées par la présence du dopant.

#### Nécessité d'avoir des concentrations variables

On sait qu'au delà de certaines concentrations, les terres rares forment des précipités dans les matrices dans lesquelles elles sont insérées. Ces précipités apparaissent en raison des seuils de solubilité des terres rares dans les matrices hôtes et des effets stériques liés au diamètre important de l'atome d'erbium. En effet, le rayon atomique de l'erbium est de 176 pm comparé aux 143 pm de l'aluminium et aux 74 pm de l'atome d'azote (figure 3.32).

**FIG. 3.32** - Structure AlN Würtzite, dans laquelle on a substitué 2 atomes d'aluminium par 2 atomes d'erbium noté S. On a fait figurer le rapport réel entre les tailles des atomes.



**FIG. 3.33** - Sites possibles d'insertion pour un atome dans la maille würtzite AlN. a/ les sites octaédriques constitués de deux pyramides à base carrée b/ les sites tétraédriques (pyramides à base triangulaire).

Dans la structure AlN Würtzite existent un certain nombre de sites octaédriques ou tétraédriques pouvant accueillir des atomes en insertion (voir figure 3.33). Cependant, au vu des tailles relatives des atomes (Al, N et Er), l'atome d'erbium se placera préférentiellement en substitution de manière à déformer la maille le moins possible. Cette substitution se fera à la place d'atomes d'aluminium (voir figure 3.32) et non d'azote de façon à conserver la stabilité électrique. La limite de solubilité de l'élément inséré qui dépend de la matrice varie pour l'erbium de un millième de % dans GaAs à quelques % dans des verres fluorés ou des sulfures de lanthane gallium. Au-delà de ces concentrations, il peut y avoir formation d'agrégats qui

sont alors défavorables aux mécanismes de luminescence car ils accroissent les interactions de type ion-ion (au sein d'un même agrégat ou entre agrégats) au détriment d'interactions matrice-ion [26].

Ce phénomène sur lequel on reviendra au chapitre IV est appelé "concentration quenching". Il existe une concentration optimale pour laquelle la photoluminescence est la plus forte, et la recherche de cet optimum fera l'objet d'une étude spécifique (cf. Chapitre IV).

La pulvérisation magnétron permet de disperser des atomes au-delà des seuils de solubilité, dans ce travail on a cherché à élaborer des films de nitrure d'aluminium avec des contenances d'erbium variables pour déterminer la valeur optimale de dopage pour la photoluminescence. Les résultats de photoluminescence (PL) sont exposés au chapitre IV. On verra qu'un optimum de PL sera obtenu pour un taux de dopage égal à 1 at.%. Des lors pour la suite de notre travail des échantillons à taux fixe = 1 at.% seront systématiquement réalisés.

Nous présentons ici les protocoles mis en œuvre pour réaliser: 1/ des séries de films dopés avec des contenances variables et 2/ des séries de films dopés avec une contenance fixée et reproductible. Nous avons réalisé deux types de cibles. Sur le premier type (type I) (pour obtenir des quantités variables), nous avons recouvert des surfaces de la cible en aluminium par des lames d'erbium (jusqu'à un tiers de la surface pulvérisée voir figure 3.33). Sans varier les autres paramètres expérimentaux, des dépôts successifs ont été réalisés.

Au fil de ces dépôts, on observe une pulvérisation beaucoup plus importante de l'erbium. Cette abrasion préférentielle diminue progressivement le rapport des surfaces  $S_{Er}$  sur  $S_{Al}$  sur la cible composite ( $S_{Er}$  et  $S_{Al}$  étant les surfaces des 2 matériaux inclus dans la zone d'abrasion indiquée sur la figure 3.34, en rouge). Cette chute progressive du rapport  $S_{Er}/S_{Al}$  au fur et à mesure des dépôts, nous a permis de réaliser des films contenant de 18 at. % d'erbium jusqu'à des valeurs non détectables par l'EDSX ( $< 0.2$  at. %). Ces échantillons nous ont permis de déterminer l'influence du taux de dopage par l'erbium de AlN sur les propriétés de photoluminescence du composé (chapitre IV).

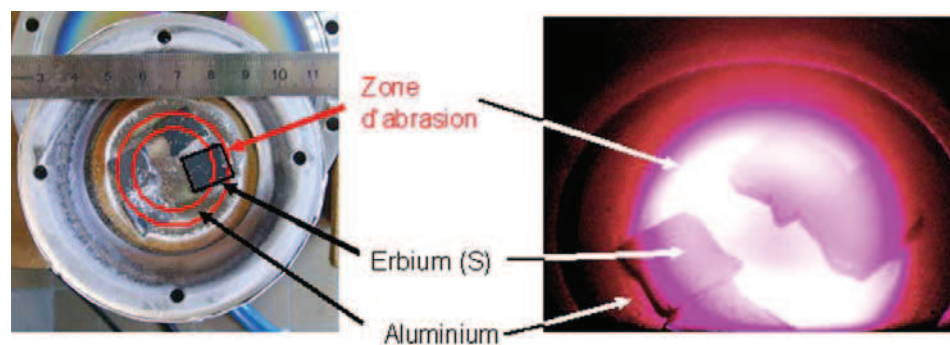


FIG. 3.34 - Photographies de la cible composite Al + Er de type I utilisée dans cette étude pour calibrer la quantité de dopage par l'erbium des films de nitrure d'aluminium et pour obtenir des films de contenance variable en erbium. (A gauche: cliché indiquant les surfaces relatives  $S_{Er}$  et  $S_{Al}$ , A droite: cliché pris durant le dépôt).

Le taux de pulvérisation de l'erbium étant différent de celui de l'aluminium, nous avons mesuré la contenance d'erbium obtenue dans le premier dépôt d'une série variable (par EDSX calibrée en RBS, voir chapitre II). Le rapport des surfaces  $S_{Er}/S_{Al}$  ayant été mesuré hors réacteur avant le premier dépôt, nous avons pu calibrer le rapport  $S_{Er}/S_{Al}$ . En supposant la

proportionnalité entre le rapport  $S_{Er}/S_{Al}$  et le pourcentage d'erbium dans les films, nous avons estimé une taille de secteur d'erbium pouvant conduire à des dépôts de la contenance voulue. On présente en figure 3.35 ce second type de cible (type II): à savoir une cible composite Al + Er où l'erbium se présente sous forme d'un secteur. Les morceaux d'erbium n'étant pas en contact franc dans le cas d'une cible de type I (figure 3.34), la température de l'erbium est alors beaucoup plus importante que celle de l'aluminium et le taux de pulvérisation de l'erbium dans le cas de la cible de type II (figure 3.35) s'en trouvera modifié. La prédiction de la concentration pour un rapport  $S_{Er}/S_{Al}$  donné est donc grossière et quelques cibles de type II avec des secteurs de dimensions différentes ont été nécessaires pour obtenir le taux de dopage de 1 at. %.

Ces essais ont abouti à la réalisation d'une cible d'aluminium pur comprenant après emboutissage un secteur d'erbium de  $4^\circ$  (Figure 3.35) et ont permis d'obtenir des films AlN:Er qui présentaient tous une concentration constante de 1 at. % d'erbium (analyse chimique faite par EDSX).

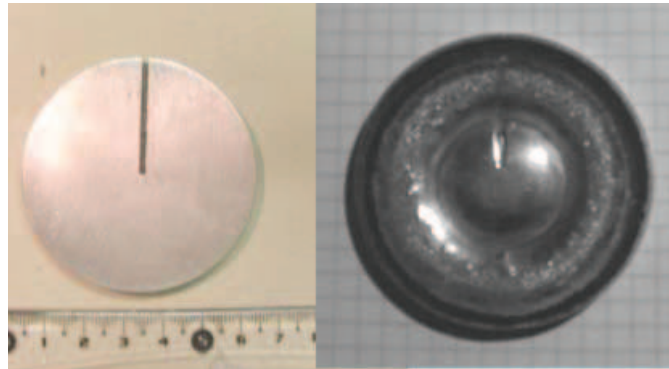


FIG. 3.35 - Photographies de la cible composite Al + Er de type II utilisée dans cette étude pour obtenir des films de contenance fixe en erbium. A gauche: cliché pris sur une cible neuve avant le premier dépôt, A droite: cliché pris sur une cible usagée, montrant un taux de pulvérisation équivalent entre les deux éléments de la cible (Al, Er).

L'emboutissage de ce secteur d'erbium de la même épaisseur que la cible d'erbium permet de mettre ce secteur à l'équilibre thermique avec le reste de la cible d'Aluminium (le taux de pulvérisation sans être égal à celui de l'Al est alors peu différent et l'érosion de la cible est alors pratiquement homogène (figure 3.35).

### **Influence du dopage sur la morphologie cristalline**

Comme nous l'avons vu, différents types de morphologies AlN sont réalisables par pulvérisation magnétron RF. Parmi, ces morphologies, nous en sélectionnerons certaines pour l'étude de photoluminescence. Du fait de l'importance de la morphologie des dépôts d'AlN contenant le dopant erbium, il était important de vérifier que le dopage par la terre rare ne modifiait pas les morphologies répertoriées précédemment [11].

Nous avons étudié l'influence du dopage par l'erbium sur les deux morphologies cristallines sélectionnées dans le cadre de l'étude de photoluminescence présentée au chapitre IV: à savoir la morphologie dite colonnaire noté **ncol** et la morphologie nanogranulaire équiaxe noté **ng** et en présentons ici les résultats.

### Influence du dopage sur la morphologie cristalline colonnaire ncol

Des films AlN:Er de morphologie colonnaire ont été réalisés avec différentes valeurs de dopage et des films AlN contenant de 0 à 6 % at. d'erbium ont été caractérisés par MET pour évaluer l'influence de ce dopage sur les morphologies cristallines de la matrice AlN. Deux séries ont été réalisées à deux puissances différentes dans les mêmes conditions expérimentales ( $p = 0.5 \text{ Pa}$ ,  $U = 0 \text{ V}$ ,  $\alpha = 50\%$ ).

La figure 3.36 présente les morphologies des films AlN et AlN:Er préparés à 300 et 660W sans erbium et respectivement avec 6 ou 3.6 % d'erbium (à titre d'exemple). On constate sur ces micrographies qu'il est impossible de déceler une modification significative de la morphologie. Le même résultat est obtenu quelle que soit la teneur du dopage sur les valeurs étudiées (seule la micrographie enregistrée lors des analyses de l'échantillon le plus dopé est présentée). Les largeurs des colonnes ont été mesurées sur les images MET en champ sombre obtenues sur des coupes transverses des films et la valeur moyenne obtenue pour chaque échantillon est donnée dans le tableau 3.1.

<b>%Er W</b>	0 %	1 %	1.7 %	2.8 %	3.6 %	6 %
300W $\bar{l}$	22 nm	-	-	-	-	25 nm
660 W $\bar{l}$	34 nm	31 nm	35 nm	37 nm	34 nm	-

Tableau 3.1 - Essais réalisés pour étudier l'influence du dopage sur la morphologie colonnaire. Largeur moyenne de colonnes mesurée sur images MET en champ sombre.

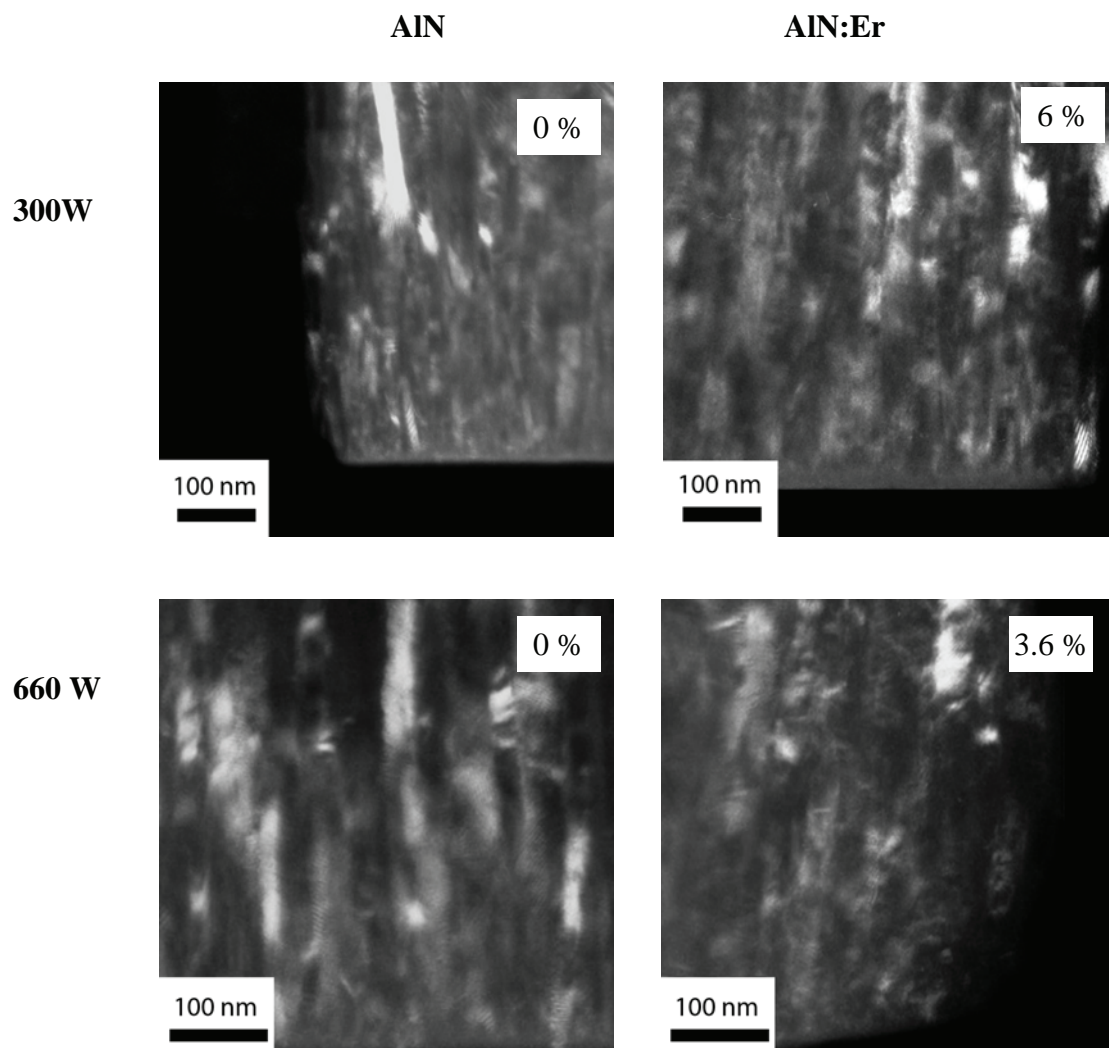


Figure 3.36 - Images MET obtenues en champ sombre sur: colonne de gauche les films **ncol** colonnaire AlN non dopés, colonne de droite: les films dopés. La puissance utilisée pour l'élaboration et, la quantité de dopant mesurée par EDSX sont indiquées sur la figure (% atomique d'erbium).

Nous avons par ailleurs réalisé des clichés de diffraction des rayons X "détectés" (voir méthode de détectation au chapitre II en 2.2.2). Nous avons enregistré les clichés sur les morphologies AlN colonnaires non dopées et dopées à 1 at. % d'erbium ainsi que sur un substrat de silicium typique utilisé pour les dépôts.

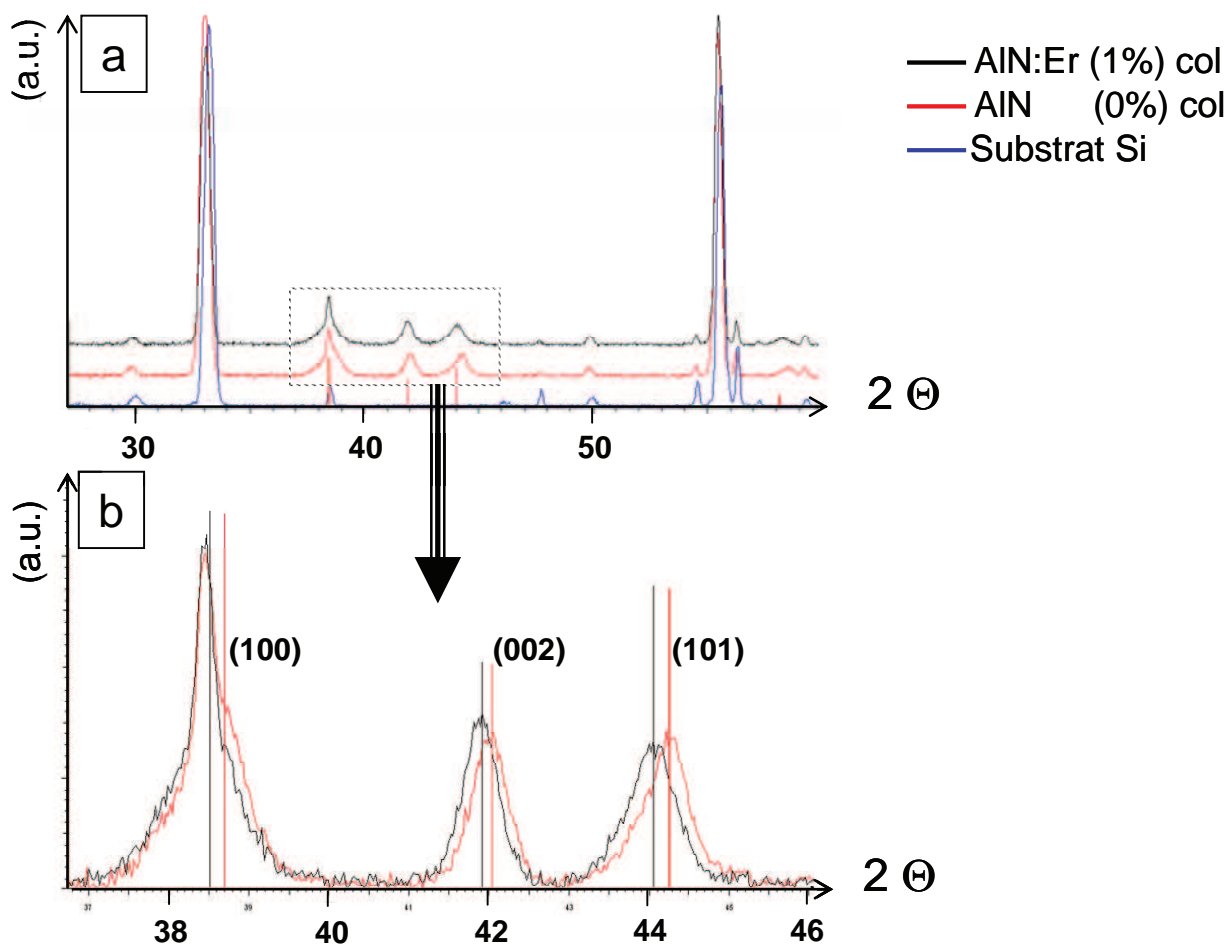


FIG. 3.37 - Clichés de diffraction détectés obtenus sur des films de morphologie colonnaire montrant l'influence du dopage à 1 at. % d'erbium. a/ Vue d'ensemble du diffractogramme b/ Zoom de a sur les 3 pics principaux de la würtzite AlN (Longueur d'onde des rayons X = 0.178889 nm).

La figure 3.37 montre les clichés détectés obtenus ainsi que l'influence du dopage à 1 at. %. La figure 3.37a présente une vue d'ensemble et permet d'identifier les pics qui proviennent du silicium sous-jacent (diffractogramme du silicium pur enregistré dans les mêmes conditions expérimentales). Ce diffractogramme contient des pics  $K_\alpha$  et  $K_\beta$  du silicium, le pic à  $33^\circ$  correspond à la première harmonique de la raie (004) du silicium, ainsi que quelques pics satellites dus la raie  $K_\alpha$ . La figure 3.37b agrandit la partie du diffractogramme où on peut voir les pics principaux de la phase hexagonale du nitrure d'aluminium : [100], [002] et [101]. On peut constater que le cliché cumulé du film dopé est le même que celui du film non dopé avec un petit décalage des pics vers les bas angles avec dopage. On note que quelque soit l'échantillon, le pic du silicium se trouve au même endroit, et que par contre les pics correspondant à la würtzite sont décalés. Ce décalage permet d'évaluer l'augmentation des paramètres de maille de la würtzite AlN: on obtient  $a = 0.311$  nm et  $c = 0.498$  nm pour la morphologie colonnaire non dopée et  $a = 0.313$  nm et  $c = 0.500$  nm pour la morphologie colonnaire dopée à 1% d'erbium. De plus, ce décalage des pics ne peut pas être interprété ici comme la conséquence d'un état de contraintes. En effet, dans le cas de la présence de contraintes, le décalage des pics (proportionnel à la valeur de la contrainte), évolue de façon continue en fonction de  $\sin^2(\chi)$ . Cela n'a pas été observé ici.



On peut en conclure que le dopage des films de morphologie colonnaire conduit à l'augmentation des paramètres de maille d'environ 0.5 % (respectivement 0.6 % pour a et 0.4 % pour c). On peut donc penser que ces distorsions pourraient provenir de la présence de l'erbium dans la maille (en insertion ou en substitution) et qu'à ces taux de dopage, les atomes d'erbium ne sont pas localisés aux joints de grains. Il faudrait confirmer cette interprétation par des mesures similaires sur les échantillons dopés à plus forte concentration d'erbium. Les images obtenues par STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) quant à elles, confirment par ailleurs la bonne répartition de la terre rare en épaisseur (figure 3.38).

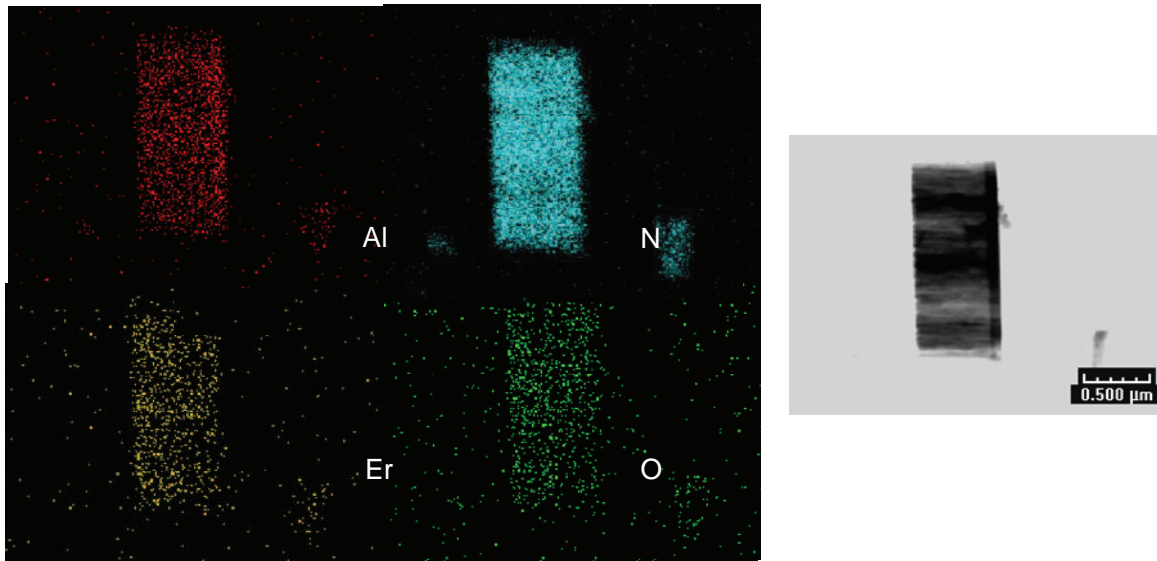


FIG. 3.38 - Images obtenues en balayage au MET sélectionnant les seuils énergétiques des rayons X des différents éléments constituant le film: Al, N, Er et O, permettant ainsi de visualiser la localisation des différents éléments (ici sur un échantillon contenant 6 at. % d'erbium). A droite, l'image correspondante enregistrée dans des conditions de champ clair.

### **Influence du dopage sur la morphologie cristalline nanogranulaire équiaxe ng**

Des films AlN et AlN:Er de morphologie nanogranulaire équiaxe ont été réalisés contenant 0 et 1 at. % d'erbium. Ces films ont été caractérisés par MET pour évaluer l'influence du dopage sur cette morphologie. Les films ont été réalisés en utilisant les conditions expérimentales ( $W = 660$  W,  $p = 0.5$  Pa,  $U = -200$  V,  $\alpha = 50\%$ ).

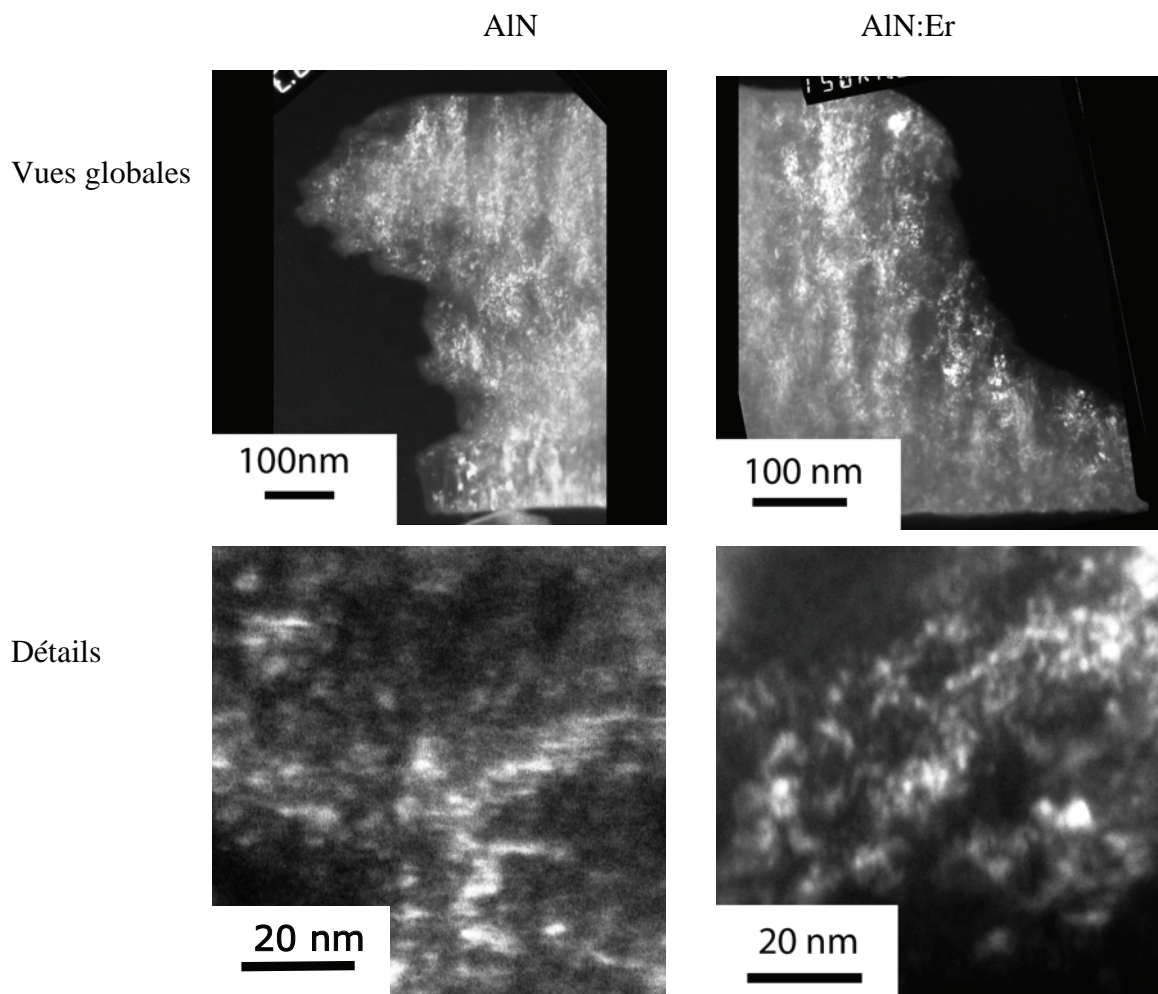


Figure 3.39 - Images MET obtenues en champ sombre sur des films nanogranulaires équiaxes **ng**: à gauche film AlN non dopé, à droite: film AlN:Er dopé à 1 % atomique d'erbium. (Conditions d'élaboration  $W = 660$  W,  $U = -200$  V,  $p = 0.5$  Pa,  $\alpha = 50\%$ ).

La figure 3.39 présente les deux images obtenues sur des coupes transverses des films. Avec le dopage à 1 at. %, la morphologie reste nanogranulaire et la taille moyenne des grains est équivalente (taille moyenne de 2 nm).

Les clichés de diffraction des rayons X ne donnent avec cette taille de grains quasiment pas de signal (cf. les flèches sur la figure 3.40) et permettent d'illustrer à titre indicatif que certaines morphologies peuvent paraître amorphes aux rayons X alors qu'elles sont en fait nanogranulaires avec de petites tailles de grains. Le film nanogranulaire dopé donne le même diffractogramme.

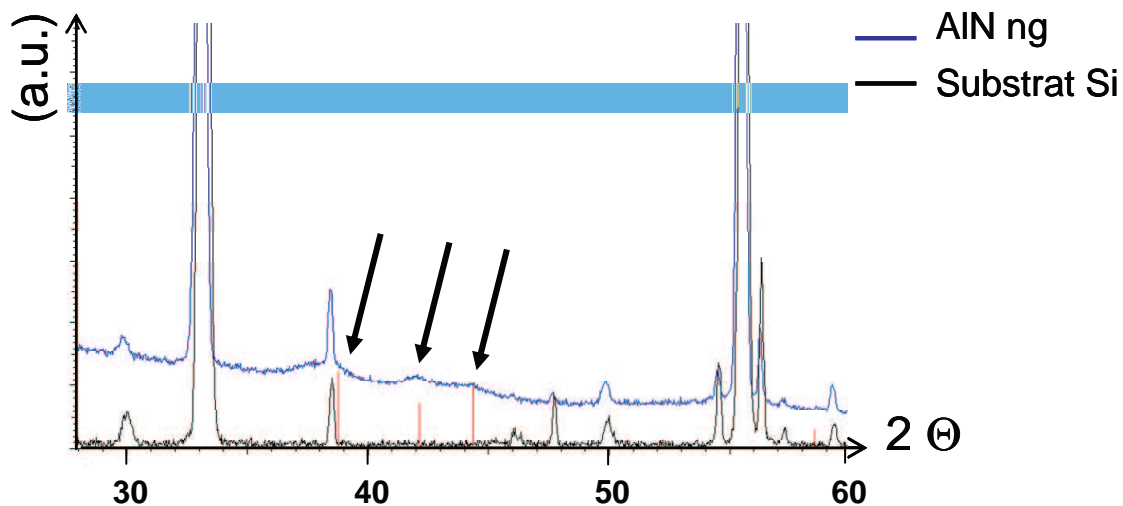


Figure 3.40 - Clichés de diffraction détexturés obtenu sur le film de morphologie nanogranulaire équiaxe (non dopé) et sur le substrat observé dans les mêmes conditions d'enregistrement. On a indiqué la localisation des faibles pics provenant du film.

On peut conclure que la morphologie nanogranulaire équiaxe n'est pas modifiée par le dopage.

La morphologie des films de nitrure d'aluminium, nanogranulaire équiaxe ou colonnaire dopé par de l'erbium, n'est pas modifiée par le dopage sur la gamme testée ici, à savoir jusqu'à 6 %.

### 3.12 Choix des échantillons pour les caractérisations de photoluminescence et définition d'un paramètre $F_c$ (fraction cristalline) : image de la cristallinité des films

1/ Nous avons étudié la photoluminescence en fonction de la concentration d'erbium dans les films.

2/ Nous avons choisi d'étudier la photoluminescence en fonction de la puissance du magnétron. Ayant mesuré une évolution pour un taux de 0.5 at. %, nous avons conforté le résultat en le mesurant pour une deuxième valeur de dopage d'erbium (1.5 at. %).

Les échantillons étudiés ici ont été réalisés avec les conditions expérimentales suivantes:  $p = 0.5$  Pa,  $\alpha = 0.5$ ,  $U_s = 0$  V.  $W = 50$  W, 125 W, 200 W et 300 W et pour les valeurs de dopage 0.5 at. % et 1.5 at. %.

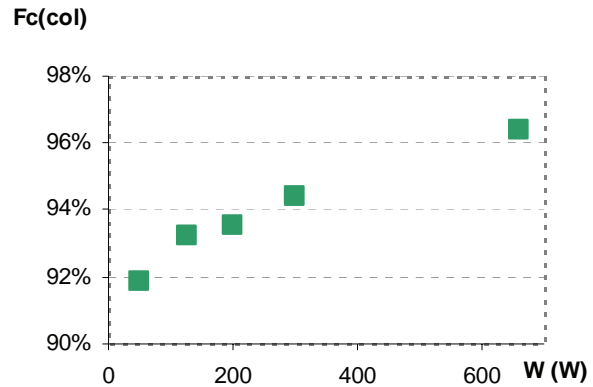
Suite aux interprétations des comportements optiques observés et commentés chapitre IV, nous avons été amenés à définir pour une morphologie donnée de cristallite, un ratio  $F_c$ , qui donne une image de la proportion d'atomes que l'on peut considérer en volume (ou cristallisés) sur la proportion des atomes en surface ou participant à des joints de grains. Pour faire on posera plusieurs hypothèses. On prendra pour épaisseur de "peau"  $e_p$  du grain une demi-maille de la maille würtzite AlN, et on assimilera la forme des grains des films colonnaires à des cylindres pour le calcul de leur volumes.  $F_c$  s'exprime alors en fonction de

$\delta$ , largeur moyenne des colonnes, et de l'épaisseur de peau  $e_p$  selon la morphologie. L'expression est donnée ci-dessous pour la morphologie colonnaire  $F_c(\text{col})$ .

$$(III.2) \quad F_c(\text{col}) = 1 - \frac{1 - 4[(\delta/2) - e_p]^2}{\delta^2}$$

La figure suivante 3.41 donne la valeur de  $F_c$  en fonction de la puissance, les valeurs moyennes ont été mesurées comme présenté au § 3.7, figure 3.21.

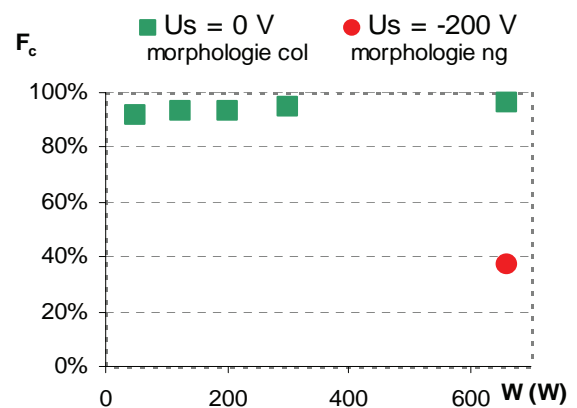
Figure 3.41 - Evolution du rapport volume / surface  $F_c$  pour la morphologie colonnaire avec l'augmentation de la puissance ( $p = 0.5 \text{ Pa}$ ,  $\alpha = 0.5$ ,  $U_s = 0 \text{ V}$ )



3/ Nous avons par ailleurs étudié l'influence de la morphologie sur la PL visible et infra-rouge (voir chapitre IV). Nous avons choisi la morphologie nanocolonnaire élaborée à  $W = 660 \text{ W}$ ,  $p = 0.5 \text{ Pa}$ ,  $\alpha = 0.5$ ,  $U_s = 0 \text{ V}$  et nanogranulaire équiaxe  $W = 660 \text{ W}$ ,  $p = 0.5 \text{ Pa}$ ,  $\alpha = 0.5$ ,  $U_s = -200 \text{ V}$ . Ce choix correspond pour la morphologie colonnaire, à celle qui mène à une PL maximale. La morphologie nano granulaire est élaborée à partir des mêmes conditions mais avec l'application d'une polarisation. Le rapport  $F_c$  a été aussi calculé en assimilant les nanograins équiaxes à des sphères. Il est donné par la relation (III.3). On prend les mêmes critères pour l'épaisseur de peau, et la taille moyenne mesurée des grains  $\delta$  égale à environ 2 nm. La figure 3.42 reprend la figure 3.41 sur laquelle on a placé le point correspondant à la morphologie nanogranulaire.

$$(III.3) \quad F_c(\text{ng}) = \left(1 - 2\frac{e_p}{\delta}\right)^3$$

Figure 3.42 - Evolution du rapport volume / surface  $F_c$  pour les morphologies colonnaires et nanogranulaire avec l'augmentation de la puissance ( $p = 0.5 \text{ Pa}$ ,  $\alpha = 0.5$ ,  $U_s = 0 \text{ V}$ )



## Références

---

- [1] Y. Adda et J. Philibert, Tome I et II, La diffusion dans les solides, Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires, I.N.S.T.N., Presses Universitaires de France, (1966) 25.
- [2] B.A. Movchan, A.V. Demchishin Fizika Metall. 28 (1969) 83.
- [3] J.A. Thornton, Ann. Rev. Mater. Sci. 7 (1977) 239.
- [4] H.A. Wriedt, ASM International, 1996, CRC Handbook of chemistry and Physics: a reference book of chemical and physical data, Collection CRC Handbook, Edition Cleveland Ohio: CRC Press C 1977, Edited by CRC press inc., ISBN: 08493004806.
- [5] V. Brien, P. Pigeat, J. of Crystal Growth, 299 (2007) 189-194.
- [6] A. Billard et F. Perry, Techniques de l'ingénieur, référence m1654, pulvérisation cathodique en atmosphère neutre.
- [7] R.V. Stuart, G.K. Wehner, Trans. 9th Natl. Vacuum Symp., (1962) 160.
- [8] V. Brien, P. Pigeat. J. of Crystal Growth 310 (2008) 3890-3895.
- [9] J.A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol., 11 (1974), 666.
- [10] T. Adam, J. Kolodzey, C.P. Swann, M.W. Tsao, J.F. Rabolt, Applied Surf. Sci. 428 (2001) 175-176.
- [11] T.P. Drüsedau, T. Neubert, A.N. Panckow, Surface Coating and Technology, 164 (2003) 163-164.
- [12] T.P. Drüsedau, J. Bläsing, Thin Solid Films, 377-378 (2000) 27-31.
- [13] V. Brien, P. Pigeat. J. Crystal Growth, 299 (2007) 189-194.
- [14] X.H. Xu, H.S. Wu, C.J. Wang, Z.H. Jin, Thin Solid Films 388 (2001) 62.
- [15] M.B. Assouar, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, "Etude de dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW) à structure multicouche nitrure d'aluminium / Diamant: Croissance de matériaux en couches minces et technologie de réalisation", 3/12/2001.
- [16] H.L. Kao, P.J. Shih, C-H. Lai, Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999) 1526.
- [17] B. Wang, Y.N. Zhao, Z. He, Vacuum, 48 (1997) 427.
- [18] H.C. Lee, K.Y. Lee, Y.J. Yong, J.Y. Lee, G.H. Kim, Thin Solid Films, 271 (1995) 50
- [19] M. Penza, M.F. De Riccaedis, L. Mirengi, M.A. Tagliente, E. Verona, Thin Solid Films, 259 (1995) 154.
- [20] G.L. Huffman, D.E. Fahline, R. Messier, L.J. Pilione, J. Vac. Sci. Technol. A, 7 (1989) 2252.
- [21] F.S. Ohuchi, P.E. Russel, J. Vac. Sci. Technol. A 5 (1987) 1630.
- [22] H. Cheng, H.S. Sun, P. Hing, Thin Solid Films, 434 (2003) 112.
- [23] A. Van der Drift, Philips Res. Rep., 22 (1967) 267.
- [24] P. Pigeat, T. Easwarakhanthan, Thin Solid Films, 516 (2008) 3957-3964.
- [25] P. Pigeat, P. Miska, J. Bougdira, T. Easwarakhanthan, 18 (2009) 1393-1400.
- [26] A.J. Kenyon, Progress in quantum electronics, 26 (2002) p. 236.



# Chapitre IV

## Spectroscopie de photoluminescence

## 4.1. Influence des conditions de préparation sur la luminescence des films d'AlN dopés Er.

### 4.1.1. Transitions radiatives des ions Er<sup>3+</sup>.

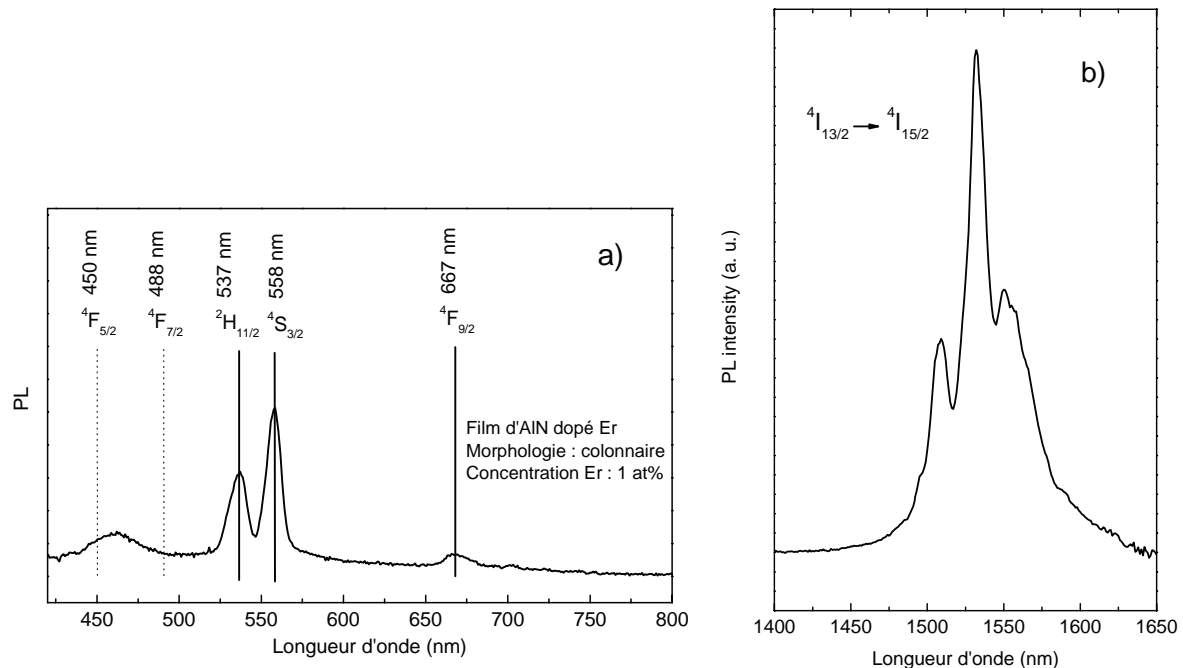


FIG. 4.1 – Spectres caractéristiques de photoluminescence d'un film d'AlN de morphologie colonnaire, dopé avec 1 at. % d'Er, (a) entre 400 et 800 nm suite à une excitation à 313 nm, et (b) entre 1400 et 1650 nm, suite à une excitation à 325 nm.

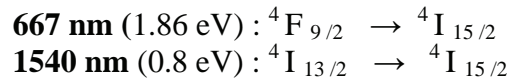
La Figure 4.1 (a) montre les spectres caractéristiques de photoluminescence (PL) dans le domaine visible et proche infrarouge d'un film élaboré sur notre réacteur. Les spectres sont enregistrés à température ambiante. Deux dispositifs expérimentaux différents sont utilisés, l'un pour la gamme [400 - 800nm] l'autre pour le domaine [1400 – 1650 nm]. Pour la mesure de la PL dans le domaine visible, l'excitation des échantillons est obtenue par une lampe spectrale à vapeur de mercure, dont les raies à 313 (4 eV) et 334 nm (3,7 eV) sont sélectionnées. Les mesures de PL dans le proche infrarouge sont obtenues par excitation des échantillons avec un laser He-Cd à 325 nm (3,8 eV). Les dispositifs expérimentaux sont détaillés dans la partie « techniques expérimentales » au chapitre II de ce manuscrit. Rappelons que la détection dans le domaine visible est obtenue à l'aide d'un détecteur CCD à silicium. Un photomultiplicateur (PM) à photocathode en InGaAs permet de mesurer le domaine proche infrarouge. Celui ci permet également de détecter la lumière à partir de 400 nm. Le détecteur CCD étant plus sensible que le PM dans le domaine visible, le choix a été fait de présenter dans ce manuscrit les spectres obtenus par le PM uniquement dans la gamme [1400-1650 nm].

Les spectres montrent différentes contributions qu'il est possible d'attribuer aux transitions radiatives de l'ion Er<sup>3+</sup>. Comme le montre le diagramme d'énergie de la Fig 4.2., et en accord avec plusieurs résultats de la littérature [1], les pics de luminescence peuvent être attribués aux transitions suivantes :

$$537 \text{ nm (2.32 eV)} : {}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$$

$$558 \text{ nm (2.22 eV)} : {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$$





La transition de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  à 558 nm a été utilisée par plusieurs auteurs dans le but de réaliser des lasers fonctionnant dans le vert. Dans ce cas l'ion est inséré dans une matrice d'oxyde et est généralement excité de façon résonnante à 800 nm (1,6 eV) ou 980 nm (1,3 eV), ce qui donne respectivement lieu à une absorption sur les niveaux  ${}^4I_{9/2}$  ou  ${}^4I_{11/2}$ . Un processus d'up-conversion permet de promouvoir l'ion  $\text{Er}^{3+}$  sur le niveau  ${}^4S_{3/2}$ . La luminescence à 1,5  $\mu\text{m}$  est la transition caractéristique de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ , fortement utilisée dans le domaine des télécommunications optiques. C'est majoritairement cette transition qui sera étudiée dans ce travail.

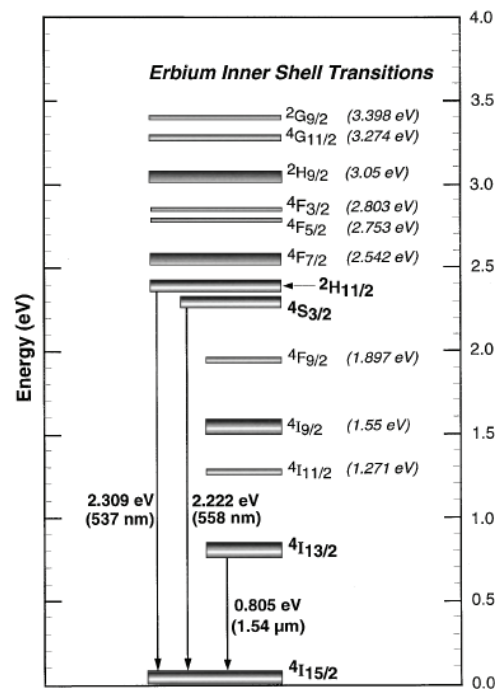


FIG 4.2 - Diagramme des transitions de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  [1,2]

Le spectre de luminescence montre également la présence d'une bande large centrée à 460 nm avec une largeur à mi-hauteur de 30 nm environ. Cette contribution ne peut pas être attribuée à des transitions entre niveaux d'énergie des ions  $\text{Er}^{3+}$ , comme le montre la figure 4.1., où sont représentées les transitions possibles dans ce domaine spectral. L'origine de cette luminescence sera discutée dans la suite de ce chapitre.

Afin de pouvoir comparer les intensités entre le visible et le proche infrarouge, un spectre présenté ci-dessous montre le signal émis par un échantillon sur tout le domaine spectral [400-1650 nm]. Ce spectre est obtenu avec le photomultiplicateur. Il montre clairement que le signal émis par l'échantillon à 1,5  $\mu\text{m}$  est de l'ordre de deux ordres de grandeur supérieur à celui obtenu dans le domaine visible.

Ce spectre montre également la présence de la transition  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , donnant lieu à une émission à 990 nm (1.25 eV).

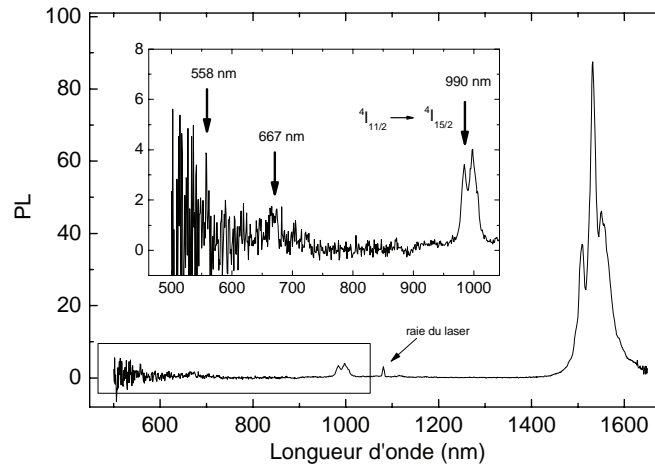


FIG. 4.3 – Spectre caractéristique d'un film d'AlN de morphologie colonnaire, dopé avec 1 at. % d'Er entre 400 et 1650 nm. Le film mesuré est celui présenté sur la figure 4.1.

#### 4.1.2. Influence de la concentration en erbium

L'augmentation de la concentration en erbium est un moyen évident qui permet d'améliorer l'émission de lumière liée au dopage, chaque ion dopant étant potentiellement un centre émetteur de photons. Cependant l'augmentation de la concentration induit des effets qui peuvent conduire à une diminution du rendement d'émission. Ainsi au delà d'une certaine concentration deux effets majeurs peuvent conduire à une diminution de la luminescence.

Le premier est lié aux processus de transfert de l'énergie entre deux ions dopants. En effet deux ions dopants de la même terre rare peuvent échanger l'énergie d'excitation. Ainsi un ion  $\text{Er}^{+3}$  excité sur le niveau  $^4\text{I}_{13/2}$  peut revenir au fondamental de façon non radiative en transférant l'énergie à un deuxième ion proche voisin, ce dernier passant alors du fondamental au premier niveau excité. L'interaction mise en jeu est coulombienne et une interaction de type dipôle-dipôle est souvent proposée pour expliquer ces transferts d'énergie entre ions. Cette interaction a une dépendance spatiale en  $1/r^6$ , où  $r$  est la distance entre ions. Quand la concentration en dopant augmente,  $r$  diminue, et ce transfert non radiatif diminue le temps de vie de l'état excité et la luminescence du dopant. Une augmentation de la concentration en dopant diminue, dans ce cas, le rendement d'émission radiatif.

Une trop importante concentration en dopant peut également conduire à la limite de solubilité de celui ci dans la matrice hôte. Ainsi des clusters peuvent se former et des phases particulières peuvent apparaître. Ces agrégats augmentent la probabilité d'interactions ion-ion, ou forment des composés de terre rare qui ne sont pas optiquement actifs, et qui réduisent l'efficacité de luminescence. Ainsi, des agrégats d'Er dans la silice sont formés pour des concentrations de l'ordre de 1 at.% [3]. De même, dans GaN, au delà de 2 %, l'Eu forme une phase EuN qui limite la luminescence de l'Eu à 622 nm [4].

Avant d'étudier les processus de luminescence dans  $\text{AlN:Er}^{3+}$ , nous nous sommes intéressés à l'influence de la concentration en Er sur les propriétés d'émission optique. La concentration en ions dopants a été modifiée, pour des films déposés avec une puissance magnétron égale à 300 W, sans polarisation du substrat. La méthode permettant de modifier cette concentration est donnée dans la partie expérimentale, au chapitre III. La concentration a été déterminée par les techniques EDSX et RBS. Une variation de la quantité d'erbium de 0,5 à 3,6 at.% a été obtenue. Les spectres de luminescence de ces films dans les domaines visible et proche infrarouge sont respectivement représentés sur les figures 4.4a) et 4.4b).

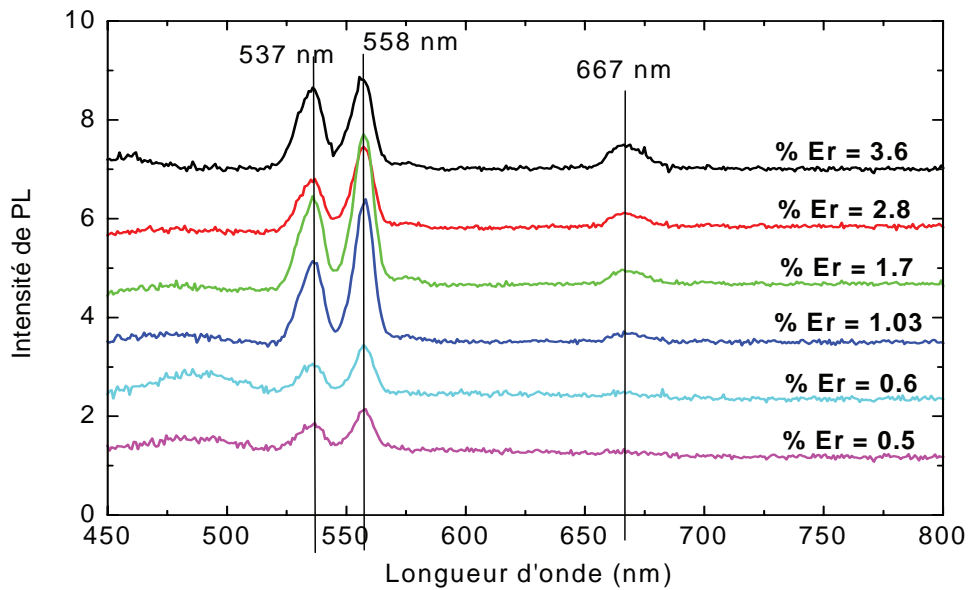


FIG. 4.4.a) – Spectres de luminescence dans le domaine visible de films d'AlN préparés avec une puissance magnétron de 300 W, dopés avec différentes concentrations en Er.

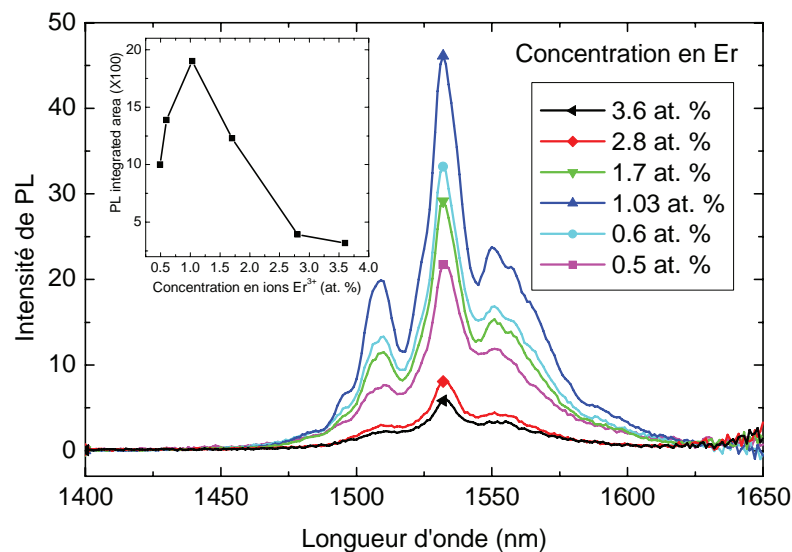


FIG. 4.4.b) – Spectres de luminescence à 1,5  $\mu\text{m}$  de films d'AlN préparés avec une puissance magnétron de 300 W, dopés avec différentes concentrations en Er.

Les résultats de photoluminescence confirment l'existence d'un optimum dans la concentration de dopant. Cet optimum se situe au voisinage de 1 at. %, comme le montre l'insert de la figure 4.4. b). L'intensité de photoluminescence à 1,54  $\mu\text{m}$  est en effet une fonction croissante de la concentration en Er jusqu'à environ 1 at. %. Au-delà de cette valeur, l'intensité de photoluminescence décroît rapidement avec la concentration de l'erbium. L'augmentation de l'intensité de PL jusqu'à 1 at. % est attribuée à une augmentation du nombre d'ions optiquement actifs. Dans cette gamme de concentration, l'intensité de PL est approximativement proportionnelle au nombre d'atomes Er. Pour des concentrations

supérieures, la diminution de l'intensité de la photoluminescence est attribuée aux interactions entre ions  $\text{Er}^{3+}$ , ou à la formation de clusters d'Er. Ceux-ci, s'ils existent, sont probablement d'une taille inférieure à 3 nm car il n'a pas été possible de les mettre en évidence par microscopie électronique à transmission. Des mesures d'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) pourraient être intéressantes pour étudier l'environnement chimique proche des ions Er afin d'étudier l'existence d'une phase de nitrure d'Er par exemple, qui pourrait jouer un rôle dans la diminution de la PL.

Dans la suite nous étudierons majoritairement des films d'AlN dopés avec 1 at. % d'Er.

### **4.1.3. Influence de la morphologie sur les propriétés de luminescence**

#### **4.1.3.1. Rôle de la puissance magnétron**

Comme il a été montré dans les chapitres précédents, il est possible d'obtenir des matériaux possédant une morphologie différente. Il est intéressant d'étudier l'influence de cette morphologie sur les propriétés de luminescence. En effet une modification morphologique, liée à une variation de la taille des colonnes, peut induire une modification de la localisation des ions dopants.

Si la localisation exacte des ions erbium dans la structure de l'AlN n'est pas connue, il est possible de prédire, en supposant une répartition aléatoire des ions dopants, que le nombre d'ions erbium insérés dans les colonnes est une fonction croissante de la taille de celles-ci. De plus, une diminution de la fraction volumique des joints de grains est attendue avec l'augmentation de la taille des colonnes (voir chapitre III, § 3.12). Les joints de grains, potentiels centres de recombinaison non radiatif, doivent influencer les propriétés de luminescence.

Nous présentons dans la suite l'influence de la morphologie, plus précisément de la taille des colonnes, sur les propriétés de luminescence continue. Comme démontré précédemment, la puissance magnétron utilisée permet de modifier la taille des colonnes. Ainsi nous avons utilisé les différentes valeurs de puissance magnétron suivantes, notées W : 50 W, 200 W, 300 W et 660 W. Rappelons que la taille des colonnes, notamment leur largeur, est une fonction croissante de la puissance magnétron.

Les mesures de PL ont été mesurées à température ambiante, dans le domaine visible ainsi que dans le domaine proche infrarouge. La figure 4.4. montre les spectres de PL pour les quatre puissances magnétron étudiées. La quantité d'erbium est de 1,5 at. %.

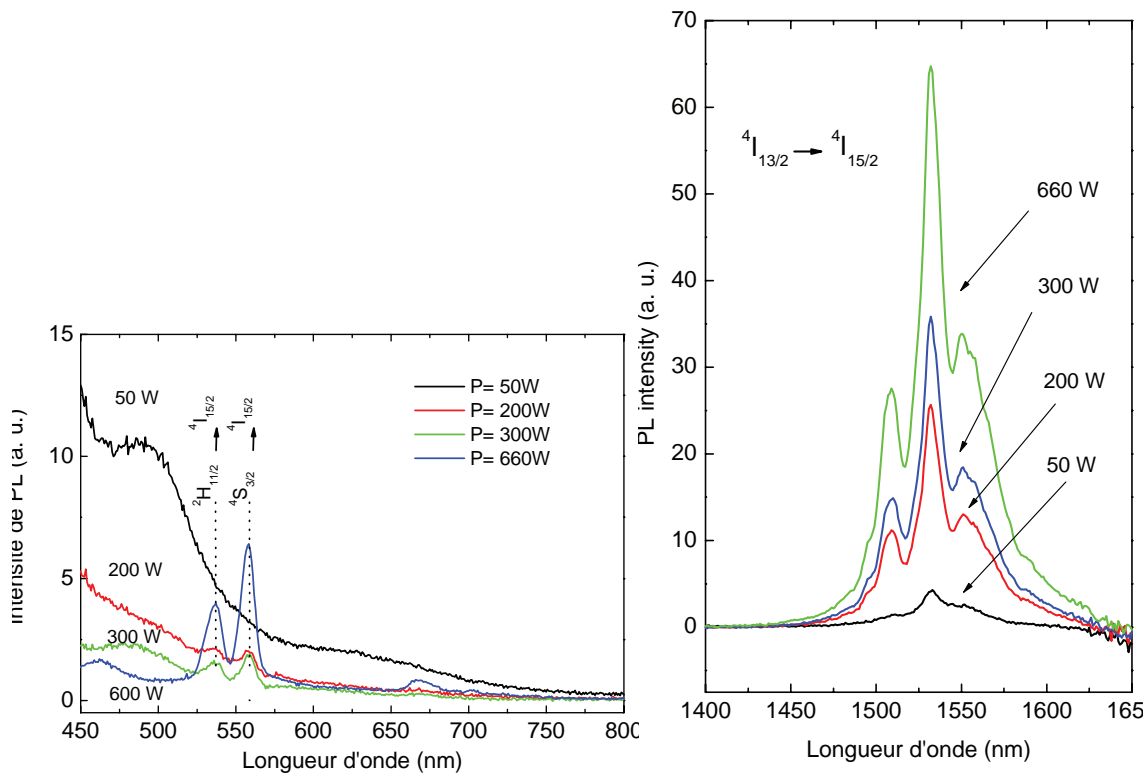


FIG. 4.5 – Influence de la puissance magnétron sur les spectres de luminescence des films d'AlN dopés avec 1,5 at. % d'erbium. Les spectres sont enregistrés à température ambiante.

Les spectres de la figure 4.5. montrent les différentes contributions présentées dans le paragraphe précédent.

Une large bande de PL est obtenue entre 450 et 500 nm. L'intensité de cette contribution est une fonction décroissante de  $W$ . L'intensité intégrée de cette bande décroît de plus de deux ordres de grandeur pour  $W$  variant de 50 W à 660 W. Cette bande a déjà été relatée dans différents travaux sur des films d'AlN mais il n'y a pas de consensus sur l'origine physique de ces transitions radiatives. Elle a été attribuée à l'existence de défauts natifs, à des lacunes d'azote, à la présence d'oxygène ou encore à des défauts d'interface [5, 6, 7]. Dans notre cas, la variation de l'intensité de PL de cette bande peut difficilement être attribuée à l'oxygène dans la mesure où l'étude de la composition chimique ne montre pas de variation significative de la composition en oxygène. Cette bande peut être interprétée par l'existence de transitions entre états électroniques situés dans la bande interdite de la matrice AlN. Il est bien connu qu'une structure amorphe ou désordonnée implique l'existence de queues de bande qui introduisent des états électroniques en bas de bande de conduction et haut de bande de valence. L'étude structurale démontre une augmentation du volume cristallisé avec  $W$  (voir figure 3.41, chapitre III), ce qui justifie l'attribution de cette bande à des défauts de structure liés à du désordre. Cette bande n'est pas bien définie, dans la mesure où sa position exacte et la forme de la contribution diffèrent d'un échantillon à l'autre. De plus, cette bande semble s'étendre à plus haute énergie, ce qui peut correspondre à des transitions entre états de queues de bande. En outre, le spectre de luminescence du film préparé avec  $W=50$  W montre un épaulement vers 620 nm. Compte tenu de l'épaisseur des films, qui est environ égale 500 nm, un phénomène d'interférence est certainement à l'origine de la modulation de cette bande large de PL. Ces phénomènes d'interférence contribuent également à expliquer les formes différentes de cette bande en fonction des échantillons, et de leur épaisseur [8].

Les bandes de PL liées aux transitions radiatives des ions  $\text{Er}^{3+}$  excités sur les niveaux  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$  et  $^4\text{I}_{13/2}$  vers le niveau fondamental  $^4\text{I}_{15/2}$  et donnant lieu aux émissions à 537, 558

et  $1,54 \mu\text{m}$  sont également fortement dépendantes de la morphologie des films. Pour le film préparé avec  $W=50 \text{ W}$ , les bandes du domaine visible sont absentes ou ont une intensité située en dessous du seuil de détection du dispositif de mesure de PL. La bande à  $1,5 \mu\text{m}$  est de très faible intensité. De façon significative, les contributions de PL liées à l'erbium sont une fonction croissante de  $W$ . Cette évolution a pu être confirmée pour d'autres concentrations en erbium. La figure 4.6. montre l'évolution de l'intensité de PL intégrée de la bande à  $1,5 \mu\text{m}$  en fonction de la puissance magnétron pour différentes concentrations en Er. Les résultats ont été pondérés par la concentration en dopant et montrent ainsi l'effet lié à la variation de la morphologie indépendamment de la concentration en erbium.

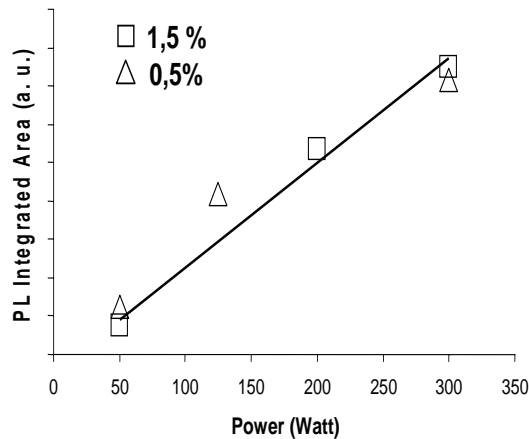


FIG. 4.6. – Intensité intégrée de PL à  $1,54 \mu\text{m}$  en fonction de la puissance magnétron pour deux concentrations en erbium.

Cette étude montre une augmentation d'un ordre de grandeur de la luminescence à  $1,5 \mu\text{m}$  pour une variation de  $W$  de  $50 \text{ W}$  à  $300 \text{ W}$ . Ce résultat, jamais montré dans la littérature pour le système  $\text{AlN:Er}^{3+}$ , a déjà été relaté dans d'autres systèmes pour lesquels la structure de la matrice hôte joue un rôle primordial. Ceci s'explique par deux raisons majeures. La première raison est liée à la probabilité de transition entre les états d'énergie de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ . Rappelons que les transitions entre les sous-états liés au couplage spin orbite provenant du même état  $^4\text{I}$  sont interdites en raison des règles de sélection sur le spin. Ces transitions peuvent toutefois être autorisées si les états électroniques ne sont pas purs ou si certaines perturbations sont appliquées. Dans ce cas la matrice hôte joue un rôle important en raison de la symétrie cristalline et des effets de champ cristallin. Sans que cette influence soit précisément connue dans le cas d'AlN, il est très probable que la morphologie et la structure joue un rôle clé sur l'intensité de PL des ions dopants.

De plus, comme il a déjà été précisé plus haut, la diminution du désordre liée à une plus grande fraction cristalline de la matrice, implique une diminution du nombre de joints de grains et des états électroniques dans la bande interdite de la matrice. Ces états électroniques peuvent donner lieu à une diminution de l'intensité de PL car ils peuvent être à l'origine de piégeage de paires électrons-trous ou de centres de recombinaison non radiative. Nous reviendrons sur ces hypothèses dans la suite de ce chapitre.

### 4.1.3.2. Influence de la polarisation du substrat

Afin de confirmer le rôle de la morphologie sur les propriétés de PL, nous avons étudié la luminescence de films préparés avec un substrat polarisé (ici 50 V). L'étude structurale a montré que l'utilisation d'une polarisation du substrat permettait de modifier le dépôt du film en supprimant la croissance des colonnes. Le film présente une morphologie nanogranulaire. Les spectres ci-dessous, figure 4.7., comparent le film colonnaire, obtenu avec une puissance magnétron de 50 W et le film à morphologie nanogranulaire préparé avec une polarisation négative du substrat de 200 V. Dans le domaine visible, le film nanogranulaire montre une bande de luminescence large vers 500 nm, moins intense que celle du film colonnaire. Le spectre présente deux pics étroits qui correspondent à des raies du mercure, qui proviennent de l'excitatrice. Il faut préciser que le film nanogranulaire présente une adhérence faible sur le substrat et diffuse très fortement la lumière, en particulier la source d'excitation. En dépit du filtrage des raies UV de la lampe à vapeur de mercure, les raies « parasites » de la source sont présentes sur le spectre. Il ne s'agit donc pas des raies de l'erbium, qui ne sont pas mesurables. Dans le domaine du proche infrarouge, les résultats démontrent que le film nanogranulaire présente une luminescence encore inférieure à celle du film colonnaire préparé avec  $W=50$  W. Ce résultat est donc en bon accord avec l'évolution présentée dans le paragraphe précédent. Le film nanogranulaire est plus désordonné encore que les films colonnaires les moins cristallisés. L'influence du désordre cristallographique sur les propriétés de PL est donc bien confirmée.

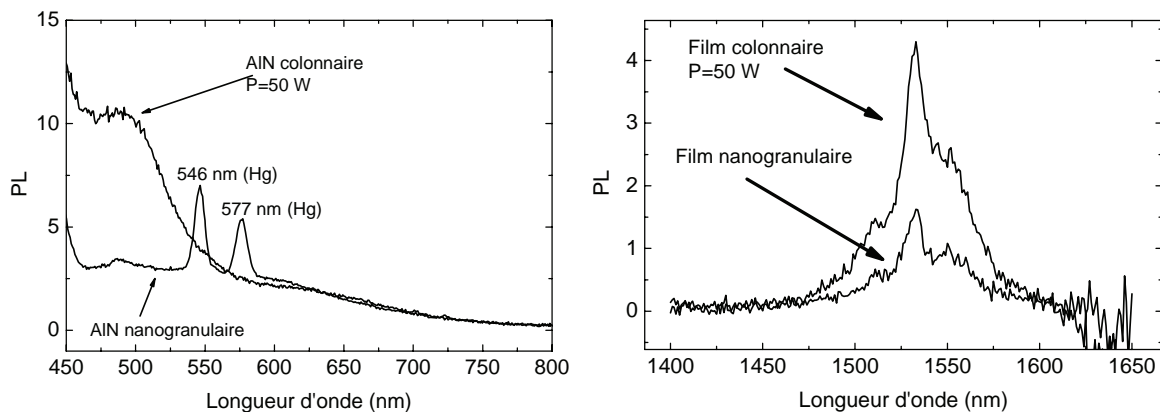


FIG. 4.7 – Spectres de luminescence dans le domaine visible et proche infrarouge de films AlN:Er<sup>3+</sup>, mesurés à 300 K, d'un film de morphologie colonnaire et d'un film de morphologie nanogranulaire.

### 4.1.4. Influence des traitements thermiques

De façon assez générale, et sans que cela soit toujours le cas, les traitements thermiques sous gaz ou sous vide conduisent à une amélioration des rendements de luminescence car ils contribuent à diminuer le nombre de centres non radiatifs en supprimant les défauts tels que des liaisons pendantes par exemple. Dans le cas particulier des matrices dopées, le traitement thermique peut également favoriser l'activation optique des dopants en créant des liaisons chimiques ou des groupements mettant en jeu le dopant qui sont à l'origine de la levée des règles de sélection strictes sur les transitions radiatives des ions. Les traitements thermiques permettent également la diffusion des ions, ce qui peut conduire à la formation d'agrégats, néfastes à la luminescence ou à la localisation des ions dans des sites préférentiels favorables à la luminescence.

De nombreux auteurs ont démontré l'augmentation de la PL des ions de terres rares (Tb, Ho, Eu, Dy, Sm, Tm, Er) dans une matrice d'AlN [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16] ou d'Er

dans GaN [17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27], d'Eu dans GaN [28], de Tb dans GaN [11], ou de Tm dans GaN [29]. Les effets de la structure et de la morphologie sur les propriétés optiques d'émission ont été soulignés par plusieurs auteurs comme Weingärter et al. [14] Ils montrent que la température de recuit optimale est respectivement égale à 900 °C et 1100°C pour les films d'AlN dopés avec Eu et Tb. Aldabergenova et al. obtiennent une PL maximale pour un recuit à 900 °C dans le système AlN:Ho. L'augmentation de la PL est attribuée à une meilleure cristallisation des films, présentant avant recuit une faible fraction volumique cristalline.

L'étude présentée précédemment montre le rôle important joué par la morphologie de la matrice AlN sur les propriétés de luminescence des ions dopants. Afin d'améliorer les propriétés de PL des films, ceux-ci ont été soumis à un traitement thermique à 600 °C (sous Ar et pendant 1h30 min) et à 1000 °C (sous N<sub>2</sub> et pendant 5 min). La figure 4.8 montre les spectres de luminescence des films recuits et non recuits pour les différentes morphologies, colonnaire et nanogranulaire.

Dans le domaine visible, pour les deux morphologies, une augmentation similaire de la bande large de luminescence est observée vers 580 nm. Notons tout d'abord que la modulation de cette bande existe pour le film colonnaire et non pour le film nanogranulaire. Cette modulation est très probablement liée aux effets d'interférence. Ceux ci ne sont pas visibles dans le cas du film nanogranulaire en raison du décollement de la couche mince, ce qui supprime les réflexions multiples de l'émission de photons.

Compte tenu de la très forte stabilité de la structure würtzite de l'AlN, une modification des colonnes est peu envisageable à des températures de recuit de 600 °C. La microscopie électronique à transmission ainsi que les diagrammes de diffraction X ne montrent aucune modification significative. L'augmentation de la PL visible peut alors s'expliquer par une modification de l'arrangement des atomes dans les joints de grains conduisant à une modification des états électroniques dans le gap de la matrice. Ce résultat renforce l'idée que la bande large de PL est liée aux joints de grains et aux interfaces et non aux structures cristallisées. Concernant la PL de l'erbium dans le domaine visible, aucune modification significative liée au traitement thermique n'a pu être mesurée. Dans le cas du film à morphologie colonnaire, les contributions de l'Er à 536 et 557 nm sont présentes avec la même intensité pour les films recuits et non recuits. Dans le cas du film à morphologie nanogranulaire, aucune PL liée à l'Er n'est mesurée, même après traitements thermiques.



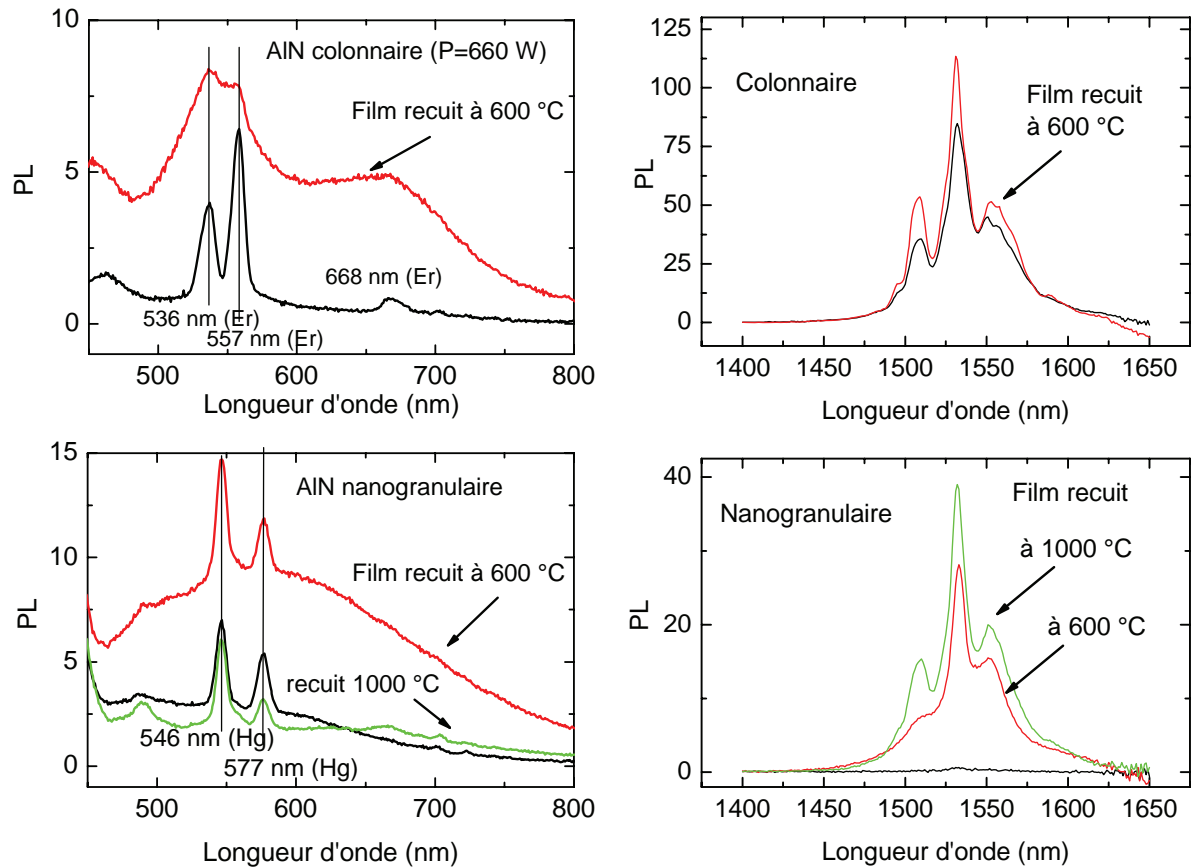


FIG. 4.8 – Spectres de luminescence dans le domaine visible et proche infrarouge de films  $\text{AlN:Er}^{3+}$ , mesurés à 300 K, de films de morphologie colonnaire ( $W=660$  W,  $U_s=0$  V,  $P=0.5$  Pa) et de films de morphologie nanogranulaire ( $W=660$  W,  $U_s=-200$  V,  $P=0.5$  Pa), non recuits et recuits à 600 °C. Un film nanogranulaire a été recuit à 1000°C.

Dans le domaine proche infrarouge, pour le film à morphologie colonnaire, une faible augmentation de la PL de l'erbium à 1,5  $\mu\text{m}$  est obtenue après traitement thermique à 600 °C. Compte tenu de la forte fraction cristalline de ce film, préparé avec une puissance magnétron de 660 W, et de la forte stabilité thermique de l'AlN, cette faible évolution des propriétés optiques n'est pas surprenante. En revanche, pour le film à morphologie nanogranulaire, une très forte amélioration des propriétés d'émission de l'erbium est obtenue à 1,5  $\mu\text{m}$ . Une augmentation d'un facteur 30 et 40 est respectivement atteinte pour un recuit à 600 et 1000 °C. La plus faible fraction cristalline dans les films nanogranulaires est un argument permettant de comprendre une plus forte modification des propriétés optiques dans ce type de films sous l'effet de recuits thermiques. Ces résultats suggèrent donc, en accord avec ceux du paragraphe suivant, que la morphologie et la fraction cristalline  $F_c$ , présentée au chapitre III, jouent un rôle majeur sur les propriétés d'émission de l'Er. Ceux ci permettent de proposer l'hypothèse selon laquelle les ions  $\text{Er}^{3+}$  doivent être localisés dans les parties cristallisées de la matrice pour émettre des photons. Ceci peut alors être corrélé aux effets de champ cristallin et à la symétrie du site qui permettent de lever les règles de sélection sur la transition « interdite »  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . De même, la localisation d'ions  $\text{Er}^{3+}$  dans les joints de grains est probablement peu favorable à une forte émission de PL en raison des défauts électroniques, susceptibles de créer des centres de recombinaison non radiatifs.

Une lecture plus approfondie des spectres de PL montre que la forme de la bande de PL à 1,5  $\mu\text{m}$  est différente en fonction de la morphologie, comme le montre la figure 4.9. Les spectres montrent trois structures principales à 1508, 1532 et 1552 nm qui proviennent des transitions entre les états multiplets  ${}^4I_{13/2}$  et  ${}^4I_{15/2}$ . Rappelons que ces deux états multiplets sont

respectivement dégénérés 14 et 16 fois. Le nombre de transitions obtenues est dépendante de la levée de dégénérescence de ces états et donc de la symétrie et du champ local. Le film colonnaire présente une contribution plus intense à 1508 nm que le film nanogranulaire. C'est l'inverse pour la contribution à 1552 nm. Cette différence de forme de pic peut s'expliquer par une variation de l'environnement chimique des ions  $\text{Er}^{3+}$  pour chacune des deux morphologies. L'effet de champ cristallin est faible dans le cas des terres rares ce qui induit une luminescence toujours située vers 1,5  $\mu\text{m}$  mais une modification de la structure de la bande d'émission peut s'expliquer par une variation du champ local. Dans le cas de la morphologie colonnaire, les ions  $\text{Er}^{3+}$  ont une forte probabilité de se trouver dans les colonnes alors que dans le cas de la morphologie nanogranulaire, les ions ont une forte probabilité de se trouver dans les joints de grains. Il faut également remarquer que le film nanogranulaire recuit à 1100 °C montre une luminescence qui est très proche, du point de vue de sa forme, de celle du film colonnaire non recuit. Ceci suggère que les ions  $\text{Er}^{3+}$  d'un film nanogranulaire recuit à 1100 °C ont un environnement local très similaire à celui des ions  $\text{Er}^{3+}$  dans un film colonnaire.

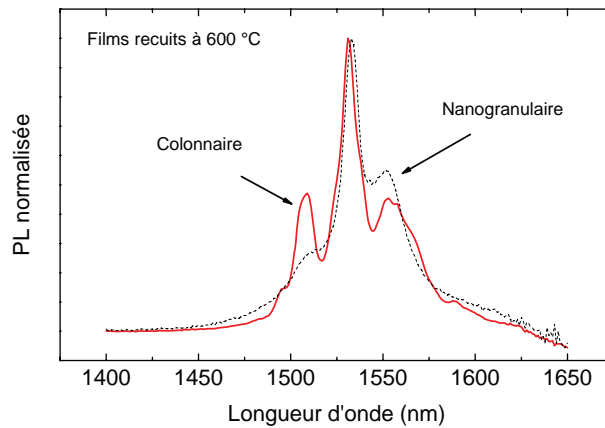


FIG. 4.9 – Comparaison des spectres de PL normalisés des films colonnaires et nanogranulaires recuits à 600 °C

## 4.2. Mécanismes de luminescence de l'Er à 1,5 $\mu\text{m}$

### 4.2.1. Mesures de PL dépendantes de la température

Dans de très nombreux matériaux semi-conducteurs dopés avec des terres rares, l'intensité de luminescence est un phénomène qui dépend de la température. De façon générale l'intensité de luminescence est une fonction décroissante de la température. Ce phénomène est appelé « temperature quenching ».

Le rôle de la température peut apparaître dans différentes étapes du mécanisme de luminescence. Tout d'abord rappelons que l'excitation de la terre rare peut se faire de façon directe, via une absorption suite à une excitation résonante avec un état électronique de l'ion dopant, ou de façon indirecte, via un état électronique de la matrice hôte. Les sources d'excitation utilisées dans notre étude sont non résonnantes avec les niveaux électroniques de l'erbium.

De nombreuses études portant sur les propriétés de luminescence de semi-conducteurs dopés avec des terres rares permettent de suggérer que l'excitation indirecte des ions dopants a lieu en deux étapes :

-la première est le piégeage d'une paire électron-trou (e-t) sur un état électronique localisé dans le gap de la matrice hôte, qui peut provenir du dopage. L'absorption du photon exciteur crée un électron et un trou libres. L'électron est piégé sur l'état électronique, qui devient chargé négativement ce qui permet le piégeage d'un trou et donc la formation d'une paire e-t localisée.

-la deuxième est la recombinaison non radiative de cette paire e-t et transfert de l'énergie vers l'ion dopant. Le schéma ci-dessous illustre les différentes étapes du mécanisme d'excitation indirecte de l'ion dopant conduisant à l'émission de photons par les ions. Le schéma montre un piégeage d'un électron mais le piégeage d'un trou peut se faire de façon similaire.

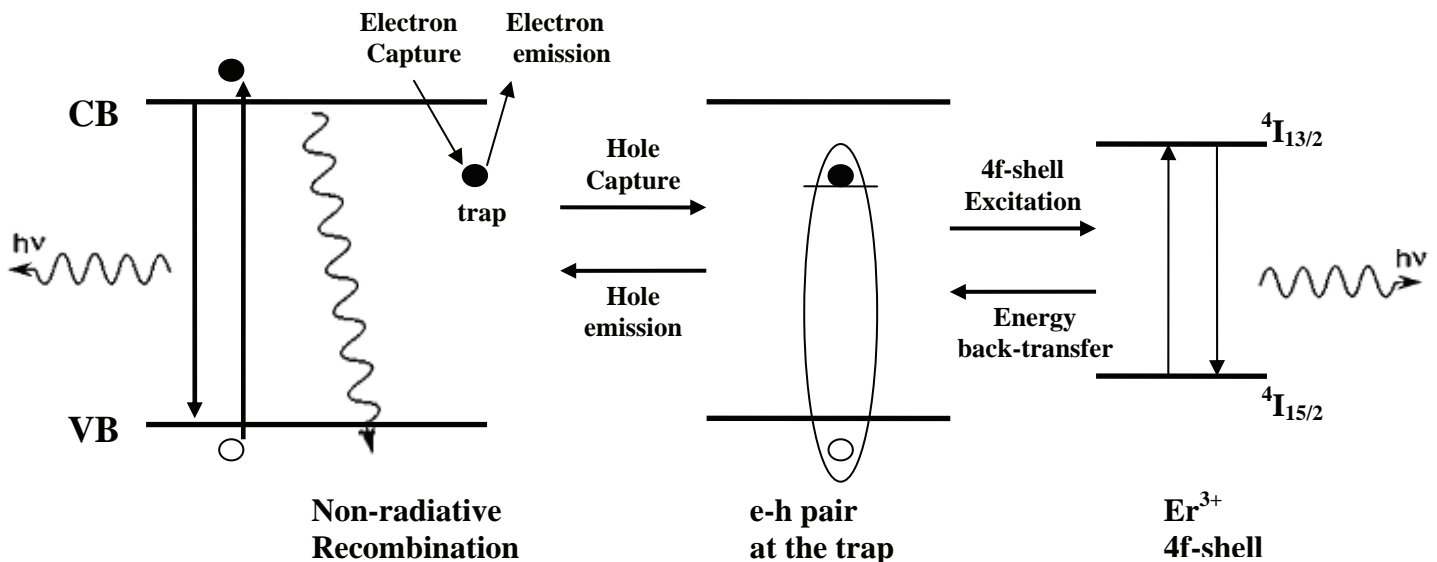


FIG. 4.10 – Schéma indiquant un mécanisme possible d'excitation indirecte des ions  $\text{Er}^{3+}$ .

La température peut jouer un rôle important sur le processus d'excitation. En effet l'énergie d'ionisation du piège à électron dépend de la matrice et du dopant. Si cette énergie est faible, un processus de dé-piégeage peut se produire. La paire e-t n'est plus localisée sur

l'état électronique, ce qui conduit à une perte d'excitation de l'ion dopant. Ce dé-piégeage est d'autant plus important que la température est élevée. De plus lorsque l'ion dopant est excité via cet état électronique, un processus d'excitation inverse peut se produire. Ce processus est généralement activé thermiquement car l'énergie de la transition mise en jeu par le dopant est inférieure à celle de la paire e-t. Une augmentation de la température permettra ou augmentera ce phénomène d'excitation inverse (appelé back-transfer) [30,31].

La température peut également avoir une influence sur le rendement d'émission des photons. En effet la désexcitation de l'ion dopant peut se faire de façon radiative ou être en compétition avec des chemins de recombinaisons non radiatifs tels que le back-transfer ou la capture de l'énergie via un défaut. Ces processus non radiatifs peuvent être activés thermiquement avec une énergie d'activation thermique caractéristique. Le rendement radiatif s'écrit :

$$\eta = \frac{W_r}{W_{\text{total}}} = \frac{W_r}{W_r + W_{nr}} = \frac{1 / \tau_r}{1 / \tau}, \quad (1)$$

où  $W_{\text{total}}$  caractérise le tau de désexcitation de l'ion et  $\tau$  le temps de vie associé. Le temps de déclin de luminescence résulte des contributions radiatives et non radiatives selon l'expression

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}, \quad (2)$$

où  $\tau$  est le temps de déclin de luminescence,  $\tau_r$  est le temps de vie radiatif et  $\tau_{nr}$ , le temps de vie non radiatif.

Une contribution non radiative activée thermiquement sera alors caractérisé de la façon suivante :

$$\frac{1}{\tau_{nr}} \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right), \quad (3)$$

où  $E$  est l'énergie d'activation des défauts. Le temps de déclin  $\tau$  s'écrit alors :

$$1/\tau = 1/\tau_r + \alpha \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (4)$$

et le rendement d'émission s'écrit:

$$\eta = \frac{1}{1 + \alpha \tau_r \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)} \quad (5)$$

L'influence de la température de mesure a été étudiée sur les films d'AlN:Er pour différentes valeurs de la puissance magnétron, c'est à dire pour différentes tailles de colonnes. La figure 4.11. montre les spectres de luminescence mesurés à 300 K et 77 K.

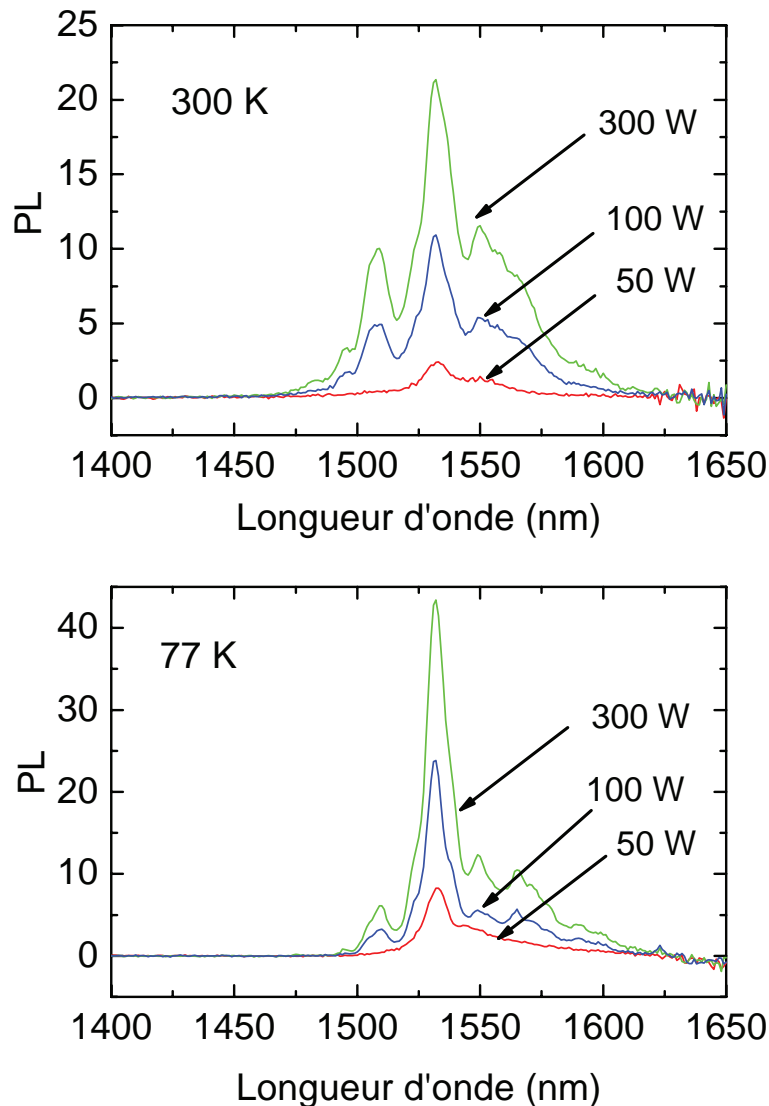


FIG. 4.11 – Spectres de luminescence à 300 K et à 77 K de films d'AlN:Er<sup>3+</sup> à morphologie colonnaire.

Globalement, la luminescence augmente environ d'un facteur 2 lorsque la température diminue de 300 à 77 K. Cet effet de « temperature quenching » est très faible comparé par exemple à celui obtenu dans le cas du silicium cristallin dopé avec de l'Er, pour lequel une diminution de l'intensité de PL de l'ordre de 3 ordres de grandeur est obtenue pour une variation de température de 77 à 300 K [32]. Ce faible effet lié à la température est un bon résultat, qui est attendu dans la mesure où des travaux ont montré que le phénomène de « temperature quenching » est d'autant plus faible que le gap du semi-conducteur est élevé [33]. Zanatta et al. ont caractérisé l'effet de la température par une température  $T_q$  pour laquelle l'intensité de luminescence est égale à 95 % de l'intensité maximale obtenue à basse température [30]. Ces travaux sont empiriques et montrent une corrélation linéaire entre l'effet de température et le gap optique du matériau. Cette évolution pourrait être liée à la position du niveau de piège et à son énergie d'ionisation qui serait plus grande pour les matériaux à grands gap.

Afin de mieux caractériser cette dépendance avec la température, nous avons mesuré les spectres de luminescence pour différentes températures et tracé l'intensité du maximum du

pic et l'aire intégrée en fonction de la température, pour les films préparés avec les puissances magnétron 50 W et 300 W. Ces résultats sont présentés sur la figure 4.12.

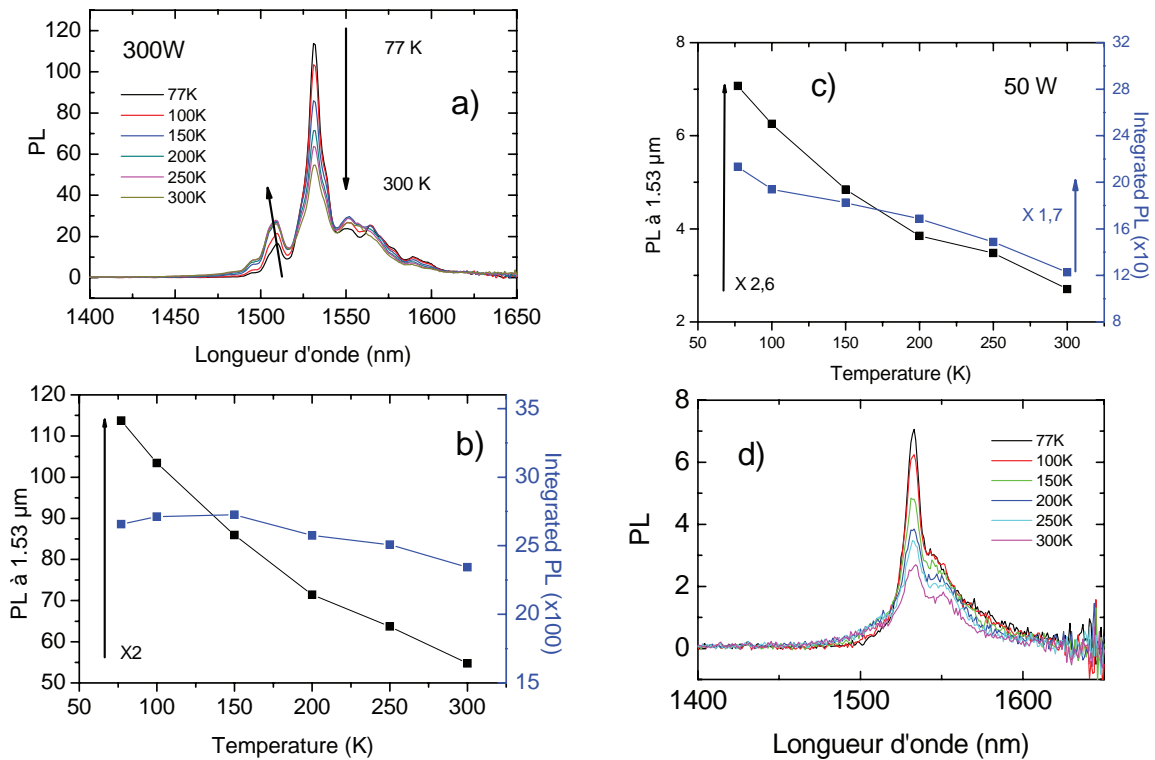


FIG. 4.12 – Influence de la température de mesures sur la luminescence de films d'AlN:Er<sup>3+</sup> préparés avec une puissance magnétron de 300 W et 50 W.

Dans le cas du film préparé avec W=300 W, l'intensité du maximum, situé à 1530 nm, diminue d'un facteur 2 entre 77 K et 300 K. Mais cette évolution est contraire pour la contribution à 1510 nm. L'intensité de cette bande augmente d'un facteur 1.7 lorsque la température augmente de 77 à 300 K. La contribution haute énergie de la bande de PL est plus importante à haute température. Cette évolution pourrait être liée à l'occupation des états multiplets  $^4I_{15/2}$  et  $^4I_{13/2}$ , qui dépend de la température.

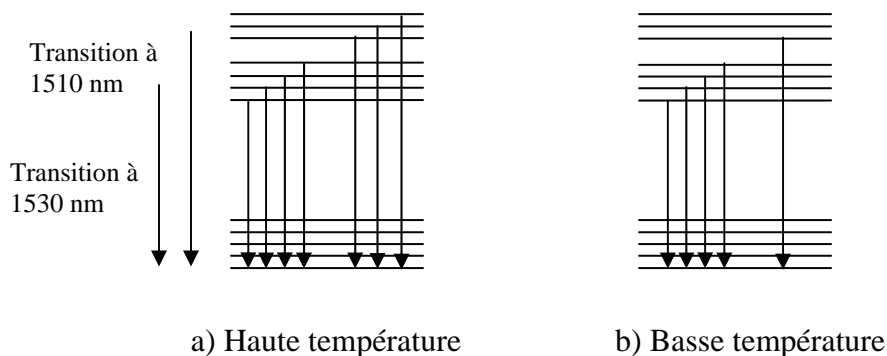


FIG. 4.13 – Schéma des transitions entre les états multiplets  $^4I_{13/2}$  et  $^4I_{15/2}$  indiquant l'influence de la température.

L'augmentation de l'intensité de luminescence de la contribution à 1510 nm lorsque la température augmente peut dans ce cas s'expliquer par une occupation plus importante des états de haute énergie à haute température, comme l'illustre le schéma de la figure 4.13.a.

Cela permet également d'expliquer le décalage en énergie de la bande à 1510 nm vers les grandes valeurs (donc de la longueur d'onde vers les faibles valeurs) quand la température augmente, comme l'indique la flèche sur la figure 4.12.a. La bande à 1530 nm ne se décale pas en énergie avec la température de mesure mais diminue en intensité.

Il est alors intéressant de remarquer que l'aire intégrée de la luminescence reste presque constante en fonction de la température, comme le montre la figure 4.12.b. L'effet de « temperature quenching » existe mais est en fait très faible. La modification du spectre est liée à une redistribution des états électroniques occupés sous l'effet de la température.

Dans le cas du film préparé avec une puissance magnétron de 50 W, il apparaît de nouveau que la forme du spectre est différente car la bande à 1510 nm n'est plus visible, ce qui traduit probablement l'existence d'un environnement chimique local différent. Dans le cas de ce film, la redistribution des états est faible et l'effet de « temperature quenching » est plus important que dans le cas du film préparé avec  $W=300W$ . Lorsque la température varie de 77 K à 300 K, l'intensité de luminescence diminue respectivement d'un facteur 1.7 et 1.1 pour les films préparés avec une puissance de 50 et 300 W. Même s'il est difficile d'interpréter de façon certaine l'origine de cet effet de « temperature quenching », il est probable que le film préparé avec une puissance de 50 W contienne plus de défauts localisés (structuraux ou chimiques) à l'origine de centres de recombinaison non radiatifs. Le plus fort effet de « temperature quenching » serait alors lié, non pas à l'excitation de la terre rare, mais à une compétition entre la recombinaison radiative et non radiative de l'Er. Dans ce cas, le temps de déclin de la luminescence devrait être plus court. Nous reviendrons sur cette hypothèse dans la suite. Il est possible de caractériser cet effet de température par une énergie d'activation. En utilisant la relation (5), et comme l'intensité de photoluminescence  $I_{PL}$  est proportionnelle au rendement  $\eta$ , on obtient :

$$r_{PL} = \frac{I_{PL}(77K)}{I_{PL}(T)} - 1 \approx \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (6)$$

La figure 4.14 montre l'évolution  $r_{PL}$  en fonction de  $1000/T$  et permet de calculer  $E$ . La valeur trouvée est de 75 meV ce qui est en bon accord avec la littérature. Zanatta et al. ont effectivement montré que l'énergie d'activation est inférieure à 100 meV. [30]

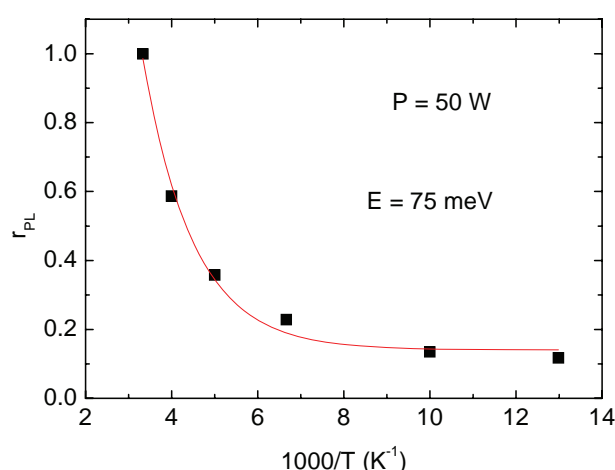


FIG. 4.14 – Mise en évidence d'une activation thermique dans le processus de luminescence.

## 4.2.2. Temps de vie de luminescence

Le temps de déclin de luminescence a été mesuré en excitant les échantillons avec un laser pulsé émettant à 355 nm (YAG :Nd<sup>3+</sup>, triplé en fréquence, 3,5 eV), ayant des durées de pulse de 10 ns. Nous avons utilisé un préamplificateur ayant une résistance de sortie de 1 k ohm, ce qui permet à notre dispositif de mesures d'avoir accès à des temps de déclin supérieur à 1  $\mu$ s. Pour des valeurs inférieures de temps de déclin, le temps mesuré sera celui du dispositif de mesure et non celui de l'échantillon.

Nous nous intéressons dans la suite à la mesure du temps de déclin de luminescence pour des films préparés avec une puissance magnétron de 660 W, 50 W et pour un film préparé avec une polarisation du substrat. Les films contiennent de l'ordre de 1 at. % d'erbium. L'objectif est d'étudier l'influence de la morphologie sur le temps de déclin de la luminescence.

Le schéma de la figure 4.10. peut être simplifié par un modèle faisant apparaître trois niveaux d'énergie, tels qu'ils sont représentés sur la figure 4.15. N<sub>d</sub> est le nombre d'états donneurs.

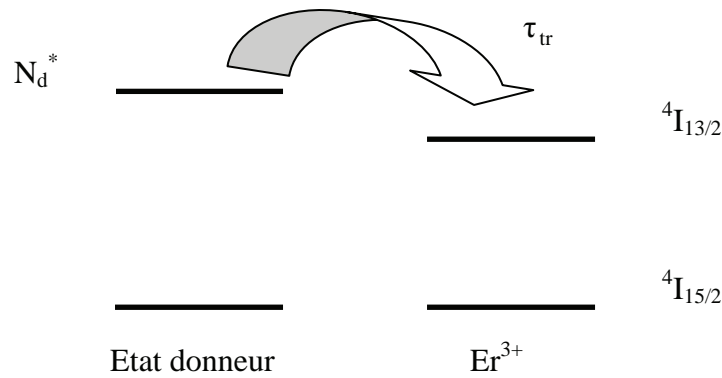


FIG. 4.15 – Modèle de transfert d'énergie mettant en jeu trois niveaux.

Rappelons les équations dynamiques permettant de modéliser, de façon simple, le processus de luminescence mis en jeu. On appelle respectivement  $N_{Er}$  et  $N_{Er}^*$  le nombre d'ions  $Er^{3+}$  optiquement actifs total et le nombre d'ions  $Er^{3+}$  dans l'état excité  $4I_{13/2}$ .  $\sigma_{Er}$ ,  $\tau_{Er}$  et  $\Phi$  sont respectivement les sections efficaces d'excitation effective de l'erbium, le temps de déclin de luminescence de l'erbium et le flux du laser excitateur. Dans le cas d'une excitation indirecte des ions erbium,  $\sigma_{Er}$  caractérise l'absorption par la matrice et le transfert de l'énergie vers les ions erbium.  $\sigma_{Er}$  dépend donc du nombre  $N_d^*$  d'états électroniques « donneurs » et de la probabilité de transfert de l'énergie qui s'exprime par un temps caractéristique  $\tau_{tr}$ .  $\tau_{Er}$  représente le temps de vie mesuré expérimentalement et tient compte des processus de recombinaison radiatif et non radiatifs. On a, avec des notations évidentes : (*rad* pour radiatif)

$$\frac{1}{\tau_{Er}} = \frac{1}{\tau_{Er}^{rad}} + \frac{1}{\tau_{Er}^{non-rad}} \quad (7)$$



L'équation dynamique qui régit l'évolution de la population des ions erbium dans l'état excité s'écrit :

$$\frac{dN_{Er}^*}{dt} = \sigma_{Er} \Phi (N_{Er} - N_{Er}^*) - \frac{N_{Er}^*}{\tau_{Er}} \quad (8)$$

En régime permanent,  $\Phi$  est constant dans le temps et représente le flux du laser continu. L'intensité de luminescence, en régime permanent, s'écrit :

$$I_{PL} = \frac{N_{Er}^*}{\tau_{Er}^{rad}} = \frac{1}{\tau_{Er}^{rad}} \frac{\sigma_{Er} \Phi \tau_{Er}}{1 + \sigma_{Er} \Phi \tau_{Er}} N_{Er} \quad (9)$$

Dans le cas d'une expérience de mesure de temps de déclin de luminescence, on utilise un laser pulsé, dont la durée de pulse est très courte devant le temps de déclin de luminescence. A  $t=0$ , le nombre d'ions  $Er^{3+}$  porté dans l'état excité est  $N_{Er}^*(0)$  et  $\Phi$  est nul. L'équation (8) devient :

$$\frac{dN_{Er}^*}{dt} = -\frac{N_{Er}^*}{\tau_{Er}} \quad (10)$$

L'intensité de luminescence dépendante du temps s'écrit alors :

$$I_{PL}(t) = \frac{N_{Er}^*(t)}{\tau_{Er}^{rad}} = \frac{1}{\tau_{Er}^{rad}} N_{Er}^*(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{Er}}\right) \quad (11)$$

Les mesures de déclin de luminescence sont présentées sur la figure 4.16 pour le film obtenu avec une puissance magnétron de 660 W. La simulation des mesures expérimentales avec une unique exponentielle ne donne pas de résultat satisfaisant. Un très bon accord est cependant obtenu avec deux exponentielles. Il faut préciser qu'un bon accord pourrait aussi être obtenu avec une fonction exponentielle étirée. La dépendance non mono-exponentielle peut s'expliquer par l'existence de différentes contributions dues à des ions  $Er^{3+}$  ayant des environnements différents pouvant modifier leur temps de déclin de luminescence. En particulier, l'existence probable de centres de recombinaison non radiatif donne lieu à des temps de vie non radiatifs qui dépendent des centres de piégeage de la luminescence. Les centres de défauts dans les joints de grains auront une probabilité de capture plus importante pour les ions  $Er^{3+}$  placés dans les joints de grains que pour les ions placés dans les colonnes d'AlN.

Par ailleurs, pour les temps très courts, la simulation du déclin de luminescence devrait prendre en compte le temps de montée de la luminescence. Si un processus de transfert de l'énergie entre un état donneur et les ions  $Er^{3+}$  existe, il introduit un retard dans l'excitation des ions  $Er^{3+}$  par rapport au pulse d'excitation laser. Citons par exemple le cas de la luminescence d'ions  $Er^{3+}$  sensibilisée par les nanocristaux de silicium (ncSi) dans les oxydes de silicium. Un transfert de l'énergie des ncSi vers les ions  $Er^{3+}$  a été démontré impliquant une excitation des ions  $Er^{3+}$  vers le niveau  $^4I_{9/2}$  [34]. La relaxation de l'état  $^4I_{9/2}$  vers l'état  $^4I_{13/2}$  a une durée caractéristique de 2  $\mu s$ , ce qui a pour effet d'augmenter les temps effectifs d'excitation des ions  $Er^{3+}$ . Dans ce cas le déclin de luminescence ne peut pas être caractérisé par une simple exponentielle puisqu'il faut tenir compte, dans les temps courts, du mécanisme d'excitation de la luminescence. Dans la mesure où les mécanismes d'excitation sont mal connus dans le cas d'AlN:Er<sup>3+</sup>, nous avons fait le choix de simuler les déclins de luminescence avec deux fonctions exponentielles et d'accorder une attention plus particulière aux temps longs, qui sont plus représentatifs du déclin de luminescence. Une étude des temps courts sera présentée ensuite.

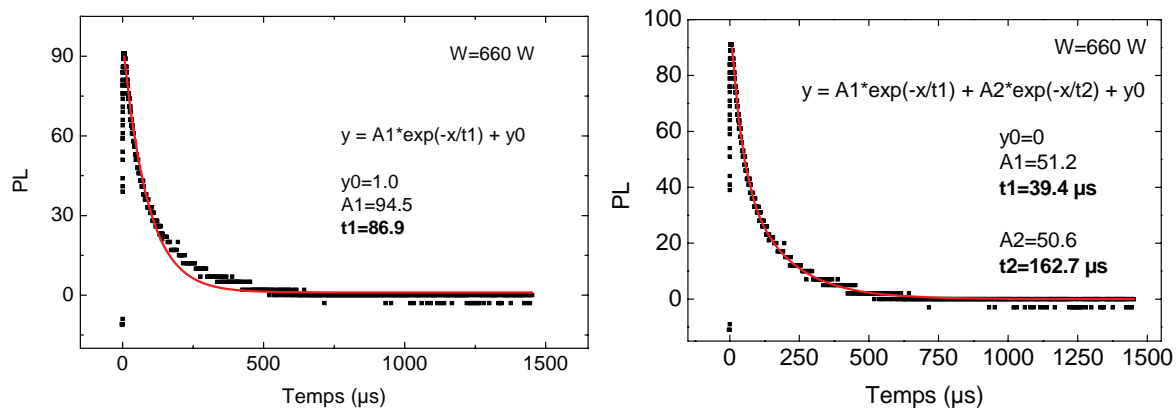


FIG. 4.16 – Déclin de luminescence du film d'AlN :Er préparé avec W=660 W. La simulation est respectivement obtenue avec 1 temps et 2 temps caractéristiques pour la figure à gauche et à droite.

Un temps de déclin de luminescence égal à 160  $\mu\text{s}$  a été obtenu par la simulation pour le film possédant les colonnes les plus grandes (W=660 W). Le film recuit à 600 °C présente le même déclin de luminescence. Wu et al. ont également obtenu une signature non mono-exponentielle dans le cas de films d'AlN dopés avec de l'erbium préparés par MBE à partir d'organométallique. Le déclin de luminescence est caractérisé par une décroissance rapide de l'ordre de 50  $\mu\text{s}$  suivi d'une décroissance plus lente avec un temps estimé à 0,8 ms. Leur étude montre par ailleurs qu'une excitation directe ou indirecte de l'erbium ne semble pas modifier ce temps de déclin [35,36]. Lu et al. ont obtenu des films d'AlN dopé par implantation de films d'AlN préparés par MOCVD, avec une concentration en Er variant de 0,2 à 1,5 at. %. Pour une concentration de 1 at. %, et pour des films recuits à 800 °C, le temps de déclin mesuré est égal à 0,6 ms [37]. Les valeurs de temps de déclin que nous obtenons sont plus faibles que celles trouvées dans la littérature. Une modification des temps de vie liée à des variations de temps de vie radiatif est peu envisageable pour une même matrice, car les sites de localisation de l'Er sont similaires. Une modification des temps de déclin pourrait en revanche être liée à la qualité cristalline des films, en raison de l'existence de joints de grains qui peuvent être à l'origine de centres non radiatifs. Dans le cas des films épitaxiés sur saphir, le temps de déclin est le plus élevé [38]. Le temps de déclin est plus faible dans le cas des films préparés par MOCVD et implantés [39]. Un recuit est d'ailleurs nécessaire dans ce cas pour obtenir la luminescence de l'erbium. Une évolution similaire est observée dans le cas de GaN dopé avec de l'erbium. Le déclin de luminescence est caractérisé par un temps de 1,5 ms dans le cas de films polycristallins [40] et de 0.2 ms dans le cas de films amorphes ou nanocristallins [41].

Afin de tester cette hypothèse, nous avons mesuré les temps de déclin de luminescence dans le cas des films colonnaires présentant une fraction volumique importante de joints de grains et dans le cas des films ayant une morphologie nanogranulaire. Il s'agit du film préparé avec une puissance magnétron de 50 W et de celui préparé avec une polarisation du substrat. Les déclins de luminescence sont présentés sur la figure 4.17. Le film préparé avec une puissance magnétron égale à 50 W possède un temps de déclin de luminescence de 66  $\mu\text{s}$ , soit environ 3 fois plus court que celui du film préparé avec 660 W (figure 4.17.a). Ceci montre l'influence de la morphologie sur le déclin de luminescence et suggère que le temps de déclin est une fonction croissante de la fraction cristalline, qui est corrélée à la taille des colonnes d'AlN. Dans le cas des colonnes de faible dimension, les joints de grains sont des sites préférentiels pour la capture non radiative de l'énergie. Cette diminution du temps de déclin permet d'expliquer partiellement la faible intensité de luminescence du film obtenu avec

W=50 W. En effet les résultats de luminescence continue présentés sur la figure 4.6. montrent que la luminescence du film préparé avec 50 W est 10 fois plus faible que celle obtenue pour le film préparé avec W=660 W. La relation (9) montre que l'intensité de luminescence est proportionnelle au temps de déclin. Ce résultat démontre le rôle joué par les processus non radiatifs sur l'émission de photons mais montre également que le non radiatif ne permet pas d'expliquer totalement la dépendance de la luminescence avec la morphologie. Les processus d'excitation et le nombre d'ions optiquement actifs sont donc probablement différents en fonction de la morphologie.

La dépendance du temps de déclin avec la morphologie est confirmée par l'étude du film à morphologie nanogranulaire, qui présente un temps de déclin 15 fois plus faible que le film préparé avec W=660 W. L'intensité de luminescence continue de ce film est 2 fois plus faible que celle du film préparé avec 50 W (Figure 4.7.) donc 30 fois plus faible que celle du film préparé avec W=660 W. Là encore les processus non radiatifs, à l'origine de la diminution du temps de déclin de luminescence, expliquent partiellement la diminution de l'intensité de luminescence.

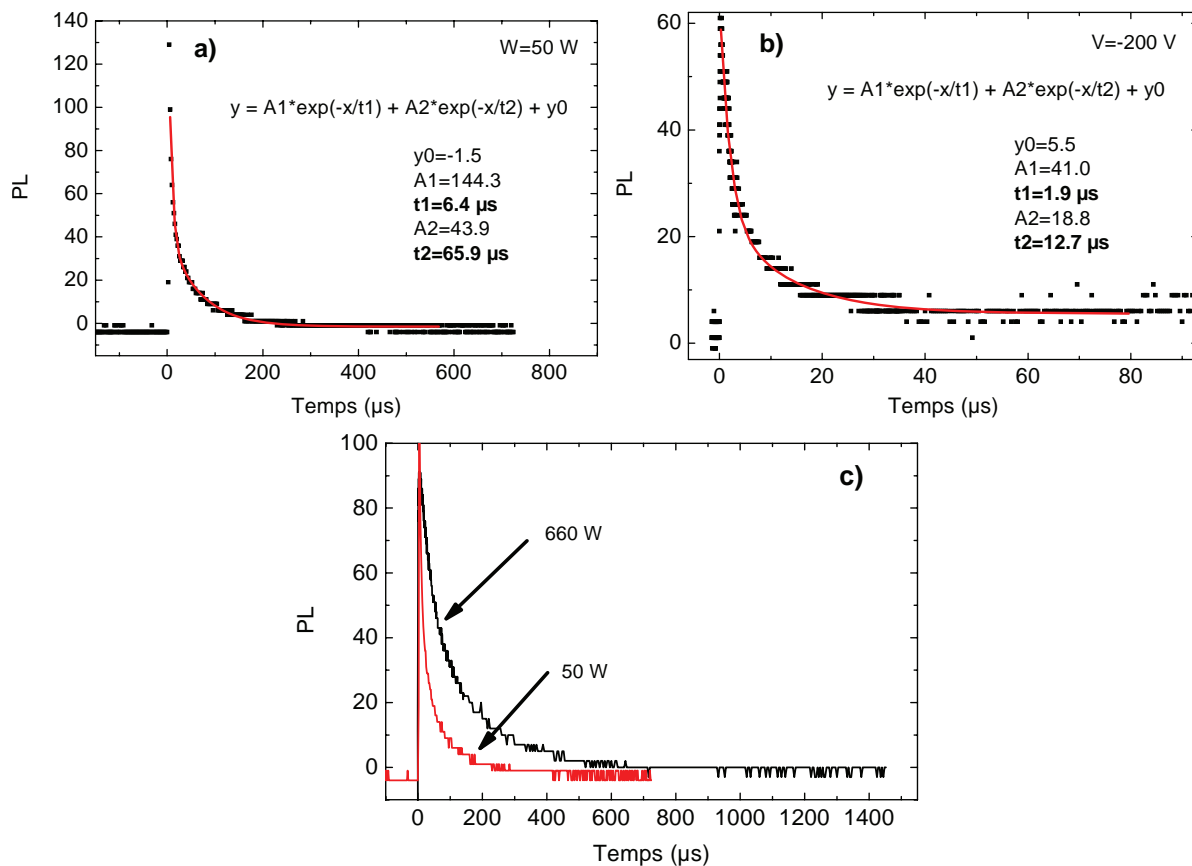


FIG. 4.17 – Déclin de luminescence des films d'AlN :Er préparé avec : a) W=50 W, b)  $U_s = -200 V$ . La figure c) permet de comparer les déclins de luminescence des films préparés avec des puissances magnétrons différentes.

Les traitements thermiques effectués ont permis d'augmenter l'intensité de luminescence des films d'AlN:Er, en particulier des films à morphologie nanogranulaire. Comme le montre la figure 4.18.a, dans le cas des films à morphologies colonnaires, obtenus avec W=660 W, le temps de déclin de luminescence varie très peu après un recuit à 600 °C, ce qui est cohérent avec la très faible variation de luminescence continue obtenue. En revanche, dans le cas du film à morphologie nanogranulaire, le temps de déclin de luminescence augmente très fortement d'environ un ordre de grandeur (figure 4.18.b). Rappelons que la luminescence du film non recuit est extrêmement faible et que le recuit à

1000 °C permet une augmentation de luminescence d'un facteur 50. Cette augmentation d'intensité émise s'explique donc majoritairement par une diminution des mécanismes non radiatifs, même si une augmentation du nombre d'ions optiquement actifs est également attendue.

L'étude des déclin de luminescence permet donc de mettre en évidence le rôle majeur joué par les centres non radiatifs. Les films présentant la plus grande fraction cristalline montre les meilleures intensités et les plus grands temps de déclin de luminescence. L'amorphisation et/ou la présence de joints de grains semblent être néfaste à la luminescence des ions dopants.

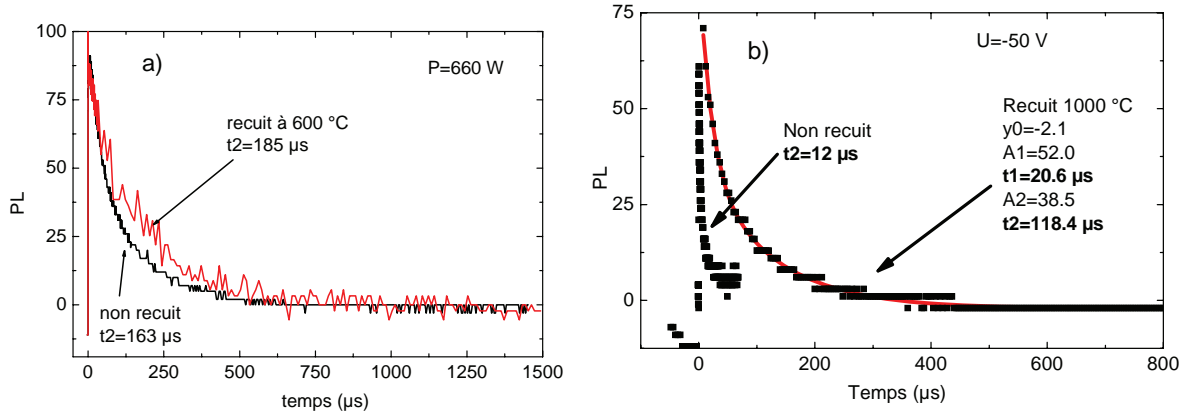


FIG. 4.18 – Influence des traitements thermiques sur le déclin de luminescence des films d'AlN:Er préparés avec : a) W = 660 W, b) U = -200V.

### 4.2.3. Mécanismes d'excitation

#### 4.2.3.1. Mesures en fonction de la puissance d'excitation

Les mesures en fonction de la température ainsi que les mesures de temps de déclin de luminescence ont permis d'obtenir des informations pertinentes sur les mécanismes de dé-excitation de l'erbium, en mettant en évidence la présence de transitions non radiatives et le rôle de la morphologie sur l'efficacité de luminescence. Ces mesures ont également montré que l'existence de transitions non radiatives ne pouvait expliquer que partiellement les différences de luminescence entre les échantillons. Rappelons que l'intensité de luminescence à 1,5 μm du film préparé avec une puissance magnétron de 50 W est 10 fois plus faible que celle obtenue pour le film préparé avec 660 W mais que le temps de déclin de luminescence est seulement trois fois plus faible.

Comme l'indique la relation (9), rappelée ci dessous, l'intensité de luminescence dépend également du nombre d'ions optiquement actifs, du temps de vie radiatif et de la section efficace d'excitation de l'erbium.

$$I_{PL} = \frac{1}{\tau_{Er}^{rad}} \frac{\sigma_{Er} \Phi \tau_{Er}}{1 + \sigma_{Er} \Phi \tau_{Er}} N_{Er}$$

Afin d'étudier les processus d'excitation, des mesures de la dépendance de la luminescence avec la puissance d'excitation ont été réalisées. Pour cela, nous avons utilisé des filtres neutres de densité optique différente permettant d'obtenir de 1 à 100 % de la puissance nominale du laser, égale à environ 30 mW, soit 0,96 W/cm<sup>2</sup>. La figure 4.19 montre la dépendance de l'intensité de luminescence mesurée à 1,54 μm avec la puissance du laser,

pour les films à morphologie colonnaire, non recuit et recuit à 600 °C, et à morphologie nanogranulaire. Il faut préciser que ce type de mesure ne peut être réalisé avec fiabilité que pour des films présentant une luminescence intense. En effet il est nécessaire d'avoir du signal pour des puissances d'excitation de l'ordre du mW. Le film nanogranulaire non recuit n'est mesurable que pour des puissances laser de l'ordre de quelques dizaines de mW.

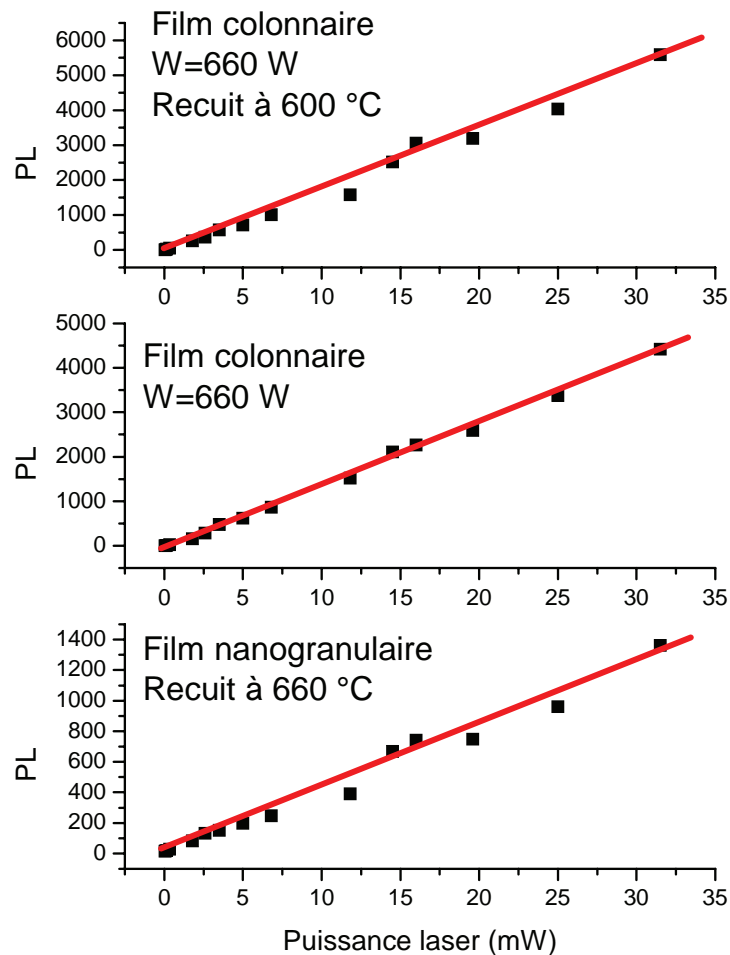


FIG. 4.19 – Influence de la puissance laser sur la luminescence des films à morphologie colonnaire et nanogranulaire.

Pour tous les échantillons, les mesures montrent une dépendance linéaire de l'intensité avec la puissance d'excitation. Pour toutes les puissances, on retrouve les résultats de la figure 4.8 indiquant que le film colonnaire non recuit est environ trois fois plus intense que le film nanogranulaire recuit à 600 °C. L'évolution linéaire, et donc non hyperbolique, peut être interprétée par le fait que le terme  $\sigma_{Er} \Phi \tau_{Er}$  est petit devant 1 et donc que  $\Phi \ll 1/\sigma_{Er} \tau_{Er}$ . Pour obtenir un comportement hyperbolique, il faudrait utiliser des puissances d'excitation supérieures. Sachant que le flux laser utilisé est de  $1,7 \times 10^{22} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  pour 30 mW et que le temps de déclin est de l'ordre de 100  $\mu\text{s}$ , cela signifie que la section efficace d'excitation est inférieure au moins d'un ordre de grandeur à  $6 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ . Hömmerich et al. ont mesuré la dépendance de la puissance sur la luminescence de l'erbium dans des films de GaN :Er [42]. Les résultats sont présentés sur le figure 4.20. La densité de puissance d'excitation que nous avons utilisée est de  $1 \text{ W/cm}^2$  pour une puissance laser de 30 mW. Avec cette gamme de

puissance, les mesures effectuées sur GaN:Er donnent également un comportement linéaire. Les mesures de puissance ne permettant pas de calculer la section efficace d'excitation mais montrent qu'avec les puissances utilisées, la saturation n'est pas atteinte.

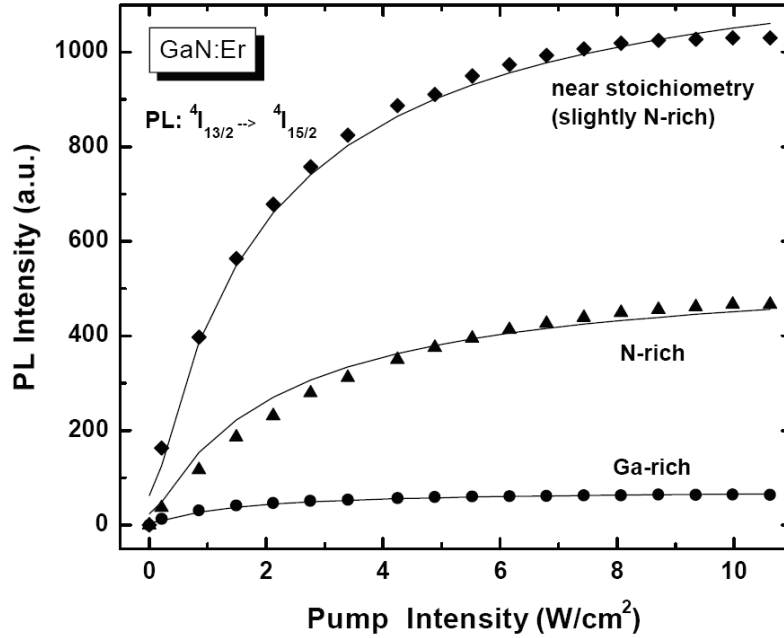


FIG. 4.20 – Influence de la puissance laser sur la luminescence de films de GaN:Er, par l'équipe de Zavada et al. [42]

#### 4.2.3.2. Mesures des temps de montée de la luminescence

Des informations sur le mécanisme d'excitation peuvent être obtenues en mesurant le temps d'établissement de la luminescence, juste après le pulse d'excitation laser. En effet dans un mécanisme d'excitation indirecte des ions, les différents processus permettant de porter les ions  $\text{Er}^{3+}$  sur le niveau  $^4I_{13/2}$  ont des temps caractéristiques qu'il est possible de mesurer par des expériences de luminescence résolues en temps, en s'intéressant aux temps courts.

Le modèle simple de couplage présenté précédemment sur la figure 4.15. est basé sur un système à trois niveaux, le fondamental, le niveau d'où provient le transfert de l'énergie et le niveau  $^4I_{13/2}$  de l'erbium. L'équation dynamique (8) ne tient pas compte de la dynamique du couplage. En effet cette équation considère que les ions  $\text{Er}^{3+}$  sont portés dans l'état excité avec une section efficace d'excitation  $\sigma_{\text{Er}}$  et que le processus d'excitation de l'ion erbium est instantané. Afin de tenir compte de la dynamique du transfert, et donc du temps d'établissement de la luminescence, il est impératif de faire apparaître dans les équations dynamiques le temps caractéristique de transfert de l'énergie  $\tau_{\text{tr}}$ .

Considérons alors que l'état électronique donneur peut relaxer soit indépendamment de l'ion erbium avec un temps caractéristique  $\tau_{\text{don}}^*$ , en émettant par exemple un photon ou à l'aide de recombinaisons assistées par des phonons, soit en transférant son énergie aux ions erbium. Le temps de vie de cet état donneur  $\tau_{\text{don}}$  s'exprime alors de la façon suivante :

$$\frac{1}{\tau_{\text{don}}} = \frac{1}{\tau_{\text{don}}^*} + \frac{1}{\tau_{\text{tr}}}. \quad (12)$$

En nommant  $g$  le taux de génération des états donneurs, la dynamique de l'état donneur s'écrit alors

$$\frac{dN_d^*}{dt} = g - \frac{N_d^*}{\tau_{don}^*} - \frac{N_d^*}{\tau_{tr}} \quad (13)$$

et l'équation dynamique décrivant la population des ions  $Er^{3+}$  dans l'état  $^4I_{13/2}$  s'écrit :

$$\frac{dN_{Er}^*}{dt} = \frac{N_d^*}{\tau_{tr}} - \frac{N_{Er}^*}{\tau_{Er}} \quad (14)$$

Cette relation est similaire à la relation (8) mais elle fait apparaître le terme  $N_d^*$  qui dépend du temps et qui représente la dynamique du transfert. La résolution de (13) donne :

$$N_d^*(t) = N_d^{*0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{don}^*}\right) \quad (15)$$

En considérant que  $\tau_{tr}$  est indépendant du nombre d'ions erbium dans l'état excité  $N_{Er}^*$ , ce qui est justifié par la dépendance linéaire avec la puissance d'excitation, et donc que  $\tau_{tr}$  est indépendant du temps, il est possible de résoudre l'équation (14) en utilisant l'équation (15). La solution est alors :

$$N_{Er}^*(t) = \frac{N_d^{*0}}{\frac{\tau_{tr}}{\tau_{don}^*} - \frac{\tau_{tr}}{\tau_{Er}}} \left( \exp\left(-\frac{t}{\tau_{Er}}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{don}^*}\right) \right) \quad (16)$$

Une telle étude des temps de montée de luminescence n'a pas été reportée dans des films d'AlN dopés erbium mais une équation similaire a été proposée par Watanabe et al. [43] pour mesurer le temps de transfert d'énergie entre des nanocristaux de silicium, qui jouent le rôle d'états donneurs, et les ions  $Er^{3+}$  dans des couches minces d'oxydes de silicium.

La mesure de la dépendance temporelle a été effectuée sur le film à morphologie colonnaire, sur plus de quatre ordres de grandeur dans l'échelle des temps. Le résultat est représenté sur la figure 4.21. Sur cette dépendance temporelle, il apparaît clairement que le maximum de luminescence ne correspond pas au temps  $t=0$ , c'est à dire au pulse laser, qui, rappelons-le a une durée de 20 ns environ. Cette montée de la luminescence traduit l'existence d'un processus d'excitation des ions erbium qui n'est pas « instantané » et qui est de l'ordre de quelques microsecondes. Il faut donc noter qu'une mesure parfaitement précise du temps de déclin de la luminescence de l'erbium nécessite, en toute rigueur, d'être capable de rendre compte également de la montée de la luminescence. Dans la mesure où le déclin est caractérisé par un temps de plusieurs dizaines de microsecondes, l'erreur commise sur la valeur du temps de déclin est très faible.

L'expression (16) a été utilisée afin de simuler les points expérimentaux. De façon similaire à ce qui a été réalisé dans la partie 4.2.2., le déclin de luminescence a été simulé à l'aide de deux fonctions exponentielles. Le résultat de la simulation donne des temps de 40  $\mu s$  et 178  $\mu s$  pour le déclin de luminescence ce qui est très proche de ce qui a été obtenu en négligeant la montée de luminescence, puisque des valeurs de 39  $\mu s$  et 163  $\mu s$  avaient été obtenues. La simulation permet d'estimer le temps de montée caractéristique de la luminescence qui est l'ordre de quelques microsecondes.

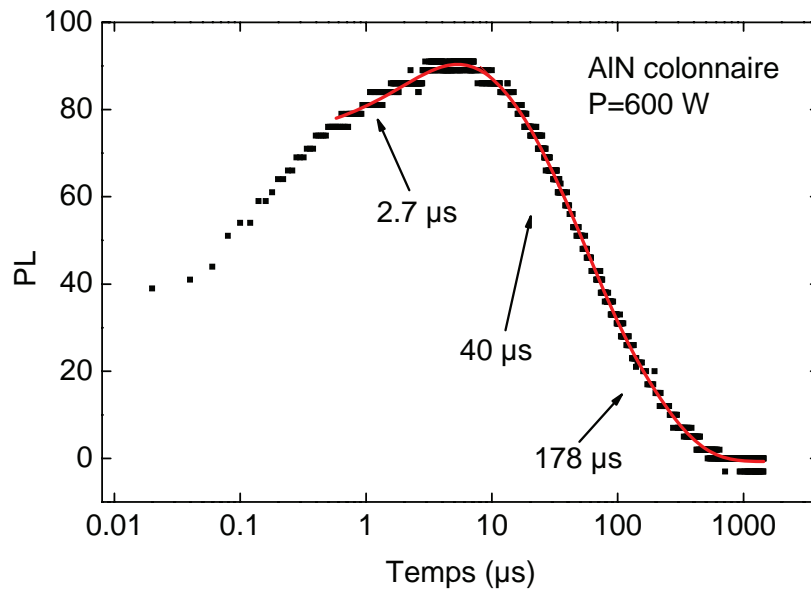


FIG. 4.21 – Dépendance temporelle de la luminescence pour le film AlN:Er à morphologie colonnaire

Le modèle à trois niveaux est simple et considère que le transfert d'énergie vers l'ion  $\text{Er}^{3+}$  se fait via le premier état excité  $^4\text{I}_{13/2}$ . Or on sait que l'erbium émet également dans le domaine visible et que ces ions sont donc excités sur des états électroniques d'énergie supérieure. Le schéma de la figure 4.15 peut être affiné en introduisant les niveaux d'énergie supérieurs à l'énergie  $^4\text{I}_{13/2}$ . La figure 4.22 montre ce modèle. Le temps de transfert d'énergie de l'état donneur vers le niveau  $^4\text{I}_{13/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  doit alors tenir compte du temps de relaxation de l'ion erbium vers ce niveau. En particulier il est bien connu que la relaxation non radiative du niveau  $^4\text{I}_{9/2}$  vers le niveau  $^4\text{I}_{13/2}$  a un temps caractéristique de quelques microsecondes pour de l'erbium inséré dans une matrice de silice. Ce temps a été mesuré par Falconieri et al. [44] et vaut  $3,8 \mu\text{s}$ . Comme les électrons des niveaux 4f de l'erbium sont écrantés par ceux des couches externes, les niveaux d'énergie des états multiplets devraient dépendre peu de la matrice dans laquelle sont incorporés les ions  $\text{Er}^{3+}$  et le temps de transition des états  $^4\text{I}_{9/2}$  vers l'état  $^4\text{I}_{13/2}$  également. Le temps de montée de la luminescence est donc, dans ce cas, la somme du temps de transfert du niveau donneur vers un état excité de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  (par exemple  $^2\text{H}_{11/2}$ ) et du temps de relaxation vers l'état  $^4\text{I}_{13/2}$ . En considérant que le temps de transfert est faible devant le temps de relaxation de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ , nos mesures expérimentales sont en accord avec ce scénario possible. Des mesures complémentaires sont nécessaires pour modéliser de façon plus précise le mécanisme mis en jeu.



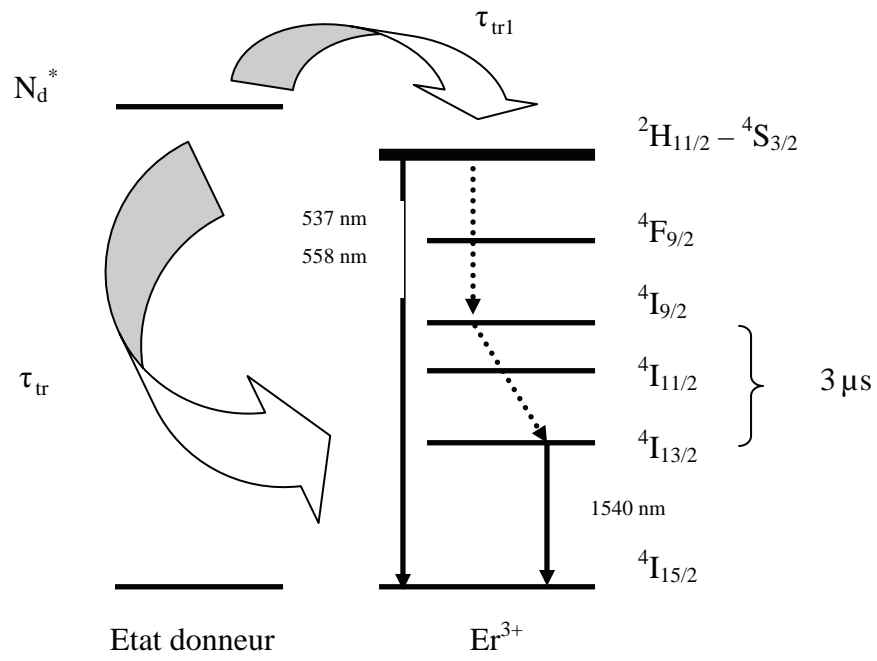


FIG. 4.22 – Modèle de transfert de l'énergie via des états électroniques de l'erbium d'énergie supérieure à celle du niveau  $4I_{13/2}$ .

## Références

---

- [1] A. J. Steckl, R. Birkhahn, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, (1998) 12
- [2] H. M. Crosswhite, *Appl. Opt.* 2, (1963) 675
- [3] A. Polman, *J. appl. Phys.* 82 (1997) 1
- [4] H. Bang, S. Morishima, T. Tsukamoto, Z. Li, J. Sawahata, J. Seo, M. Takiguchi, Y. Bando, K. Akimoto, *APL* 241 (2004) 2708-2712
- [5] J. Siwiec, A. Sokolowska, A. Olszyna, R. Dwilinski, M. Kaminska and J. Konwerska-Hrabowska, *Nanostructured mater.* 4 (1998) 625
- [6] X.P. Hao, M.-Y. Yu, D-L Cui, X-G Xu, Y.-J. Bai, Q.-L. Wang and M.-H. Jiang, *J. Crystal Growth*, 242, (2002) 229
- [7] K. Sardar and C.N.R. Rao, *Solid State Sciences*, 7 (2005) 217
- [8] R. Furstenberg and J.O. White, *J. of Optics A: Pure and Applied Optics* 9 (2007) 741
- [9] H. Mendel, S.B. Aldabergenova, R. Weingartner, G. Frank, H. P. Strunk, A. A. Andreev, *Optical Materials* 28 (2006) 794 – 796
- [10] S.B. Aldabergenova, G. Frank, H. P. Richardson, M. E. Kordesch, *Journal of non-crystalline Solids* 352 (2006) 1290 – 1293
- [11] J. C. Oliveira, A. Cavaleiro, M. T. Vieira, L. Bigot, C. Garapon, J. Mugnier, B. Jacquier, *Thin Solid films* 446 (2004) 264-270
- [12] V. I. Dimitrova, P. G. Van Pattten, H. Richardson, M. E. Kordesch, *Applied surface Science* 175-176 (2001) 480-483
- [13] J. -W. Lim, W. Takayama, Y. F. Zhu, J. W. Bae, J. F; Wang, S. Y. Ji, K. Mimura, J; H; yoo, M. Isshiki, *Current applied Physics* 7 (2007) 236-239
- [14] R. Weingärtner, O. Erlenbach, A. Winnacker, A. Welte, I. Brauer, H. Mendel, H.P. Strunk, C.T.M. Riberio, A.R. Zanatta, *Optical Materials* 28 (2006) 790 – 793
- [15] F. Lu, R. Carius, A. Alam, m; Heuken, A. Rizzi, Ch. Buchal, *thin Solid Films* 425 (2003) 171-174
- [16] A.R. Zanatta, C. T. M. Ribeiro, *Journal of Applied Physics* 98 (2005) 1-8
- [17] S.B. Aldabergenova, M. Albrecht, H.P. Strunk, J. Viner, P. C. Taylor, A.A. Andreev, *Materials Science and Engineering*, B81 (2001) 29–31
- [18] F. Lu, R. Carius, A. Alam, M. Heuken, A. Rizzi, Ch. Buchal, (2003)
- [19] S.F. Song, W.D. Chen, C.C. Hsu, X. Xu, *Journal of Luminescence* 122-123 (2007) 365-367.
- [20] V. Glukhanyuk, H. Przybylińska, A. Kozanecki, W. Jantsch, *Optical Materials* 28 (6-7) (2006) 746-749.
- [21] F. Lu, A. Rizzi, R. Carius, C. H. Lei, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37 (11) (2004) 1544-1547.
- [22] A. A. Andreev, *Physics of the Solid State* 46 (6) (2004) 1001-1007.
- [23] J. M. Zavada, R. G. Wilson, U. Hömmerich, M. Thaik, J. T. Seo, C. J. Ellis, J. Y. Lin, H. X. Jiang, *Journal of Electronic Materials*, 32 (5) (2003) 382-387.
- [24] S. -I. Uekusa, T. Hirano, *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, 639 (2001) G6.15.1-G6.15.6.
- [25] S. Kim, S. J. Rhee, X. Li, J. J. Coleman, S. G. Bishop, *Journal of Electronic Materials*, 28 (3) (1999) 266-274.
- [26] E. Silkowski, Y. K. Yeo, R. L. Hengehold, L. R. Everitt, *Materials Science Forum*, 258-263 (1997) 1577-1582.
- [27] J. T. Torvik, R. J. Feuerstein, Ch. H. Qiu, M. W. Leksono, J. I. Pankove, F. Namavar, *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, 422 (1996) 199-204.
- [28] K. Wang, R.W. Martin, E. Nogalles, V. Katchkanov, K.P. O' Donnell, S. Hernandez, K. Lorenz, E. Alves, S. Ruffenach, O. *Optical Materials* 28 (2006) 797 – 801
- [29] I.S. Roqan, C. Trager-Cowan, B. Hourahine, K. Lorenz, E. Nogales, K. P. O'Donnell, R. W. Martin, E. Alves, S. Ruffenach, O. Briot, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 892 (2006) 599-604.
- [30] G. Franzo, V. Vinciguerra, F. Priolo, *Appl. Phys. A*, 69 (1999) 3-12
- [31] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo, F. Piolo, *NATURE* 408 (2000) 440-444
- [32] A. R. Zanatta, *APL* 82, (2003) 1395
- [33] P. N. Favennec, H. L'haridon, M. Salvi, D. Moutonnet, Y. L. Guillou, *Electron. Lett.* 25, (1989) 718
- [34] P. G. Kik, A. Polman, *Mater. Sci. Eng. B* 81 (2001) 3-8
- [35] X. Wu, U. Hömmerich, J.D. MacKenzie, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, R.G. Wilson, R.N. Schwartz, J.M. Zavada, *Journal of Luminescence*, 72-74 (1997) 284-286
- [36] X. Wu, U. Hömmerich, J. D. Mackenzie, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. N. Schwartz, R. G. Wilson, J. M. Zavada, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 16
- [37] F. Lu, R. Carius, A. Alam, M. Heuken, A. Rizzi, Ch. Buchal, *Thin Solid Films* 425 (2003) 171-174
- [38] X. Wu, U. Hömmerich, J. D. MacKenzie, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. G. Wilson, R. N. Schwartz, J. M. Zavada, *Journal of Luminescence* 72-74 (1997) 284-286.

- 
- [39] F. Lu, R. Carius, A. Alam, M. Heuken, A. Rizzi, Ch. Buchal, *Thin Solid Films* 425 (2003) 171–174
- [40] J. T. Seo, U. Hömmerich, D. C. Lee, J. Heikenfeld, A. J. Steckl, J. M. Zavada, *Journal of Alloys and Compounds* 341 (2002) 62-66.
- [41] A. A. Andreev, *Physics of the Solid State* 46 (2004) 1001-1007.
- [42] U. Hömmerich, Ei Ei Nyein, D. S. Lee, J. Heikenfeld, A. J. Steckl, J. M. Zavada, *Mat Sci Eng B* 105 (2003) 91-96
- [43] K. Watanabe, M. Fujii, and S. Hayashi. *J. Appl. Phys.*, 90 (2001) 9
- [44] E. M. Falconieri, Borsella, L. De Dominicis, F. Enrichi, G. Franzò, F. Priolo, F. Iacona, F. Gourbilleau, and R. Rizk. *Appl. Phys. Lett.*, 87:061109, (2005)



# Conclusion générale

Dans ce travail ayant pour champ d'application le domaine des matériaux pour la photonique, à savoir l'élaboration et l'étude de matériaux permettant la génération, la transmission, le traitement ou la conversion de signaux optiques et aujourd'hui largement associée à l'optique intégrée, nos objectifs étaient :

- De réaliser par PVD magnétron et de manière contrôlée des dépôts de nitrure d'aluminium pur de différentes morphologies allant de la morphologie classique cristallisée jusqu'à l'amorphe en balayant toute une gamme de dépôts poly cristallisés constitués de micro puis de nano cristallites.
- De réaliser ensuite ces mêmes morphologies de dépôts AlN dopés avec de l'erbium et ceci avec différents taux de dopage bien contrôlés.
- De caractériser la photoluminescence de l'AlN pur sous ces différentes morphologies cristallines puis d'observer et caractériser la photoluminescence de la terre rare dans les différentes matrices et pour différents taux d'erbium.

Le manuscrit a été divisé en quatre grandes parties. Les deux premières parties présentent le contexte scientifique et technique de cette étude, les deux autres parties exposent les résultats en génie des procédés puis les résultats et interprétations sur les propriétés optiques des matériaux obtenus.

Pour mener à bien cette étude sur l'élaboration puis la caractérisation structurale et de luminescence de dépôts AlN dopés Er obtenus par PVD magnétron RF, il a été nécessaire de revenir sur les principes du procédé d'élaboration PVD choisi pour son adaptabilité au contexte industriel, d'apporter des modifications techniques aux systèmes expérimentaux classiques décrits dans la littérature et de tester, optimiser puis proposer des protocoles d'élaboration. Un travail important a été réalisé pour caractériser les morphologies obtenues puis, pour mettre en évidence et caractériser la photoluminescence dans le domaine visible et infrarouge des films d'AlN dopés avec l'erbium.

Une première partie de ce travail a consisté en une compilation des données bibliographiques sur le nitrure d'aluminium concernant les caractéristiques physico-chimiques de ce matériau et les différentes techniques d'élaboration sous forme de films minces. Il a ainsi été vérifié que la technique PVD magnétron était la technique la mieux adaptée au contexte industriel de production tout en permettant la réalisation de dépôts à des températures assez basses pour ne pas endommager les substrats souvent complexes (multicouches structurées) rencontrés en microélectronique. Le banc de dépôt à notre disposition permet l'alimentation radio fréquence (RF) qui autorise la pulvérisation de matériaux isolants électriques et plus particulièrement le nitrure d'aluminium. L'état de l'art et des connaissances sur les propriétés des films d'AlN dopés terres rares a été exposé. Cette revue bibliographique montre que le système AlN dopé erbium a été encore relativement peu étudié par rapport à d'autres systèmes.

Les résultats de ce travail ont été synthétisés dans les chapitres III et IV. Le chapitre III expose les résultats expérimentaux pour l'obtention, par PVD magnétron RF, des différentes formes cristallines des dépôts AlN pur puis AlN dopés erbium en exposant les choix réalisés, la nature et les valeurs de plusieurs paramètres "procédés" connus pour intervenir sur la

qualité des dépôts. Après avoir montré l'influence de la contamination par l'oxygène sur la cristallographie de nos dépôts, nous avons cherché à réduire fortement la présence de l'oxygène en réalisant des vides résiduels dans l'enceinte inférieur à  $10^{-6}$  Pa ( $10^{-8}$  torr). Après l'essai de nombreuses situations expérimentales, nous avons choisi de travailler à basse température (substrats à température dite ambiante), à une distance cible-substrat de 15 cm et à basse pression ( $5 \cdot 10^{-1}$  Pa) d'un plasma constitué à part égale d'argon et d'azote. Nous avons montré que le paramètre puissance d'alimentation RF (W) intervenait sur la morphologie cristalline et que la diminution de cette puissance diminuait la taille des cristallites. Pour réaliser des cristallites encore plus petites, nous avons choisi d'utiliser une méthode d'"amorphisation" des films par bombardement ionique en polarisant négativement nos échantillons. Une gamme de morphologies cristallines à ainsi pu être réalisée, allant des films cristallisés colonnaires classiques ayant des colonnes de plusieurs dizaines de nanomètres orientées (002) perpendiculaires au substrat, jusqu'à la morphologie nanocristallisée de l'AlN. Ces morphologies originales pour le composé AlN ont été obtenues directement durant le processus de dépôts. Les films obtenus ont été recuits ex situ jusqu'à des températures de  $1000^{\circ}\text{C}$  et il a été montré qu'aucune recristallisation n'était détectable par microscopie électronique à transmission.

Pour réaliser le dopage en erbium notre choix technique s'est porté sur la pulvérisation d'une cible composite constituée d'un secteur d'erbium inséré dans une cible d'aluminium pur. Des taux de dopage de 0,1 à 6 at.% ont ainsi pu être réalisés. Il a été démontré par MET que le dopage ne modifiait pas les différentes morphologies de la matrice AlN. Ce travail d'élaboration a permis l'étude des propriétés optiques (luminescence) des films d'AlN dopés ayant différentes morphologies.

Les résultats d'optiques ont été exposés dans le dernier chapitre de ce document. La photoluminescence (PL) de nos films a été analysée dans le visible et dans l'infrarouge pour mesurer la PL à 1540 nm. La longueur d'onde d'excitation à 325 nm (3,8 eV) a été utilisée. Dans un premier temps, nous avons mesuré l'influence de la concentration d'erbium comprises entre 0,1 et 6 at. % dans des films nano colonnaires. Nous avons montré qu'un maximum d'émission de photoluminescence avait lieu pour une concentration de 1 at. % d'erbium. Pour des concentrations plus élevées, nous avons supposé l'existence d'interactions inter-ioniques  $\text{Er}^{3+} \leftrightarrow \text{Er}^{3+}$  et/ou la création d'agrégats erbium causant une extinction de la PL. L'étude de la photoluminescence de nos films en fonction de la morphologie a ensuite été menée. L'influence des paramètres de dépôt tels que la puissance magnétron et la polarisation du substrat a été particulièrement étudiée. On a ainsi montré que l'intensité de la photoluminescence augmentait avec la puissance magnétron et diminuait avec la polarisation négative du substrat. Ces deux résultats suggèrent que l'intensité de la photoluminescence est fortement corrélée avec la morphologie des films. Une morphologie nano granulaire de la matrice AlN est donc moins favorable pour la photoluminescence de l'erbium qu'une morphologie nano colonnaire. Plus la taille des colonnes est élevée, plus l'émission de PL est importante.

Cette corrélation entre l'émission PL du dopant et la morphologie de la matrice est interprétée comme pouvant être due aux effets combinés des différences de champs cristallins pour les ions erbium et des différences de quantité de défauts entre les deux morphologies étudiées de la matrice AlN. L'intensité d'émission de l'erbium semble être une fonction croissante de la fraction cristalline de la matrice d'AlN. Ceci peut s'expliquer par deux arguments. Premièrement la localisation des ions dans des sites de substitution particuliers de la structure de l'AlN peut favoriser les transitions radiatives des ions, par des effets de champs cristallins. La localisation des ions sur ces sites est en compétition avec leur localisation aux

joints de grains par exemple. Ainsi l'augmentation de la taille des colonnes permet d'augmenter le nombre d'ions dans ces sites préférentiels. Par ailleurs, la présence de joints de grains est probablement néfaste à la luminescence des ions. En effet, dans ces régions de la matrice, il est légitime de considérer que le nombre de défauts (lacunes, liaisons pendantes,...) est plus important que dans les colonnes. Or ces défauts peuvent donner lieu à des sites de recombinaison non radiatifs des ions dopants.

Afin de confirmer ces hypothèses, le rôle des défauts a été mis en évidence par des mesures de temps de déclin de la luminescence. Nous avons en particulier montré que le temps de déclin était très faible dans le cas des films possédant une faible fraction cristalline, ceci permettant d'expliquer en partie la faible luminescence de ces films. L'effet de recuit sur les propriétés de photoluminescence de nos différentes morphologies de matrice a également été étudié. On a pu ainsi observer qu'un recuit à environ 1000 ° C permet d'augmenter fortement l'émission de PL des échantillons nano granulaires. A partir de mesures de PL résolues dans le temps réalisées à température ambiante, cette augmentation de PL induite par recuits, a été interprétée comme étant due à une diminution du nombre des recombinaisons non radiatives dans les échantillons portés à haute température. L'effet du recuit est en revanche très faible dans le cas des films présentant une forte fraction cristalline. Ces résultats suggèrent donc l'existence d'un rôle important joué par des défauts, qui peuvent disparaître après traitement thermique.

Des mesures de PL à basse température (77K) ont également été réalisées pour les deux morphologies très différentes (nano-colonnaire et nano granulaire). Ces expériences ont mis en évidence un faible effet de la température. Ce résultat est important dans la mesure où il confirme l'effet attendu lié au « grand » gap d'AlN. L'effet est toutefois plus important dans le cas du film nanogranulaire, en raison de l'existence probable de défauts activés thermiquement.

Les résultats originaux portant sur l'influence de la morphologie sur les propriétés de luminescence des dopants ont été publiés en partie dans des journaux à comité de lecture et dans des conférences internationales ([1,2,3]). Le travail portant sur l'étude des mécanismes de luminescence sera également soumis à publication.

L'étude du système AlN:Er<sup>3+</sup> a montré des résultats prometteurs pour obtenir une émission dans le proche infrarouge. Des études supplémentaires sont nécessaires pour comprendre le mécanisme d'excitation de la luminescence dans cette matrice hôte. En particulier des mesures d'excitation de la luminescence vont être menées pour mettre en évidence l'existence de mécanisme d'excitation indirecte de l'erbium. Cela pourrait également permettre de comprendre pourquoi l'émission de l'erbium dans le visible est faible alors qu'elle est intense à 1.5 µm. Par ailleurs, le faible effet de « temperature quenching » obtenu dans ce travail de thèse suggère que d'autres dopages de l'AlN avec d'autres éléments pourraient être intéressants pour des émissions dans le domaine visible.

[1] S. S. Hussain, V. Brien, H. Rinnert, P. Pigeat, "Influence of the magnetron power on the Er-related photoluminescence of AlN:Er films prepared by magnetron sputtering", Phys. Status Solidi C, 1 (2010) 72-75

[2] V. Brien, M. Dossot, H. Rinnert, S. S. Hussain, B. Humbert, P. Pigeat, "Optical characterization of nanocrystallized AlN and AlN:Er films prepared by magnetron sputtering", Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1111-D02-03 (2009) 11-16, Proceeding du Congrès International MRS Fall meeting, Boston 2008

[3] T. Easwarakhanthan, S. S. Hussain, P. Pigeat, "Spectroellipsometric investigation of optical, morphological, and structural properties of reactively sputtered polycrystalline AlN films", Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, JVST A, 3 (2010) 495-501