



HAL
open science

Étude de la photoluminescence de films d'AlN dopé erbium (AlN-Er) déposés par PVD magnétron RF

Jérémy Legrand

► **To cite this version:**

Jérémy Legrand. Étude de la photoluminescence de films d'AlN dopé erbium (AlN-Er) déposés par PVD magnétron RF. Autre [cond-mat.other]. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0186 . tel-01750441

HAL Id: tel-01750441

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750441>

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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Collegium Sciences et Technologies

Étude de la photoluminescence de films d'AlN dopé erbium (AlN-Er) déposés par PVD magnétron RF

Thèse présentée et soutenue publiquement

le 5 décembre 2013

pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine

en Physique

par

Jérémy Legrand

Rapporteurs :

Laurent Le Brizoual

Michaël Molinari

Professeur, Université de Rennes 1, IETR, Rennes

Professeur, Université de Reims, LRN, Reims

Examineurs :

Abdallah Ougazzaden

Tiberiu Minea

Philippe Pigeat

Directeur de Recherche, *Georgia Tech Lorraine*, Metz

Professeur, Université Paris-Sud 11, LPGP, Orsay

Chargé de Recherche, Université de Lorraine, IJL, Nancy
(Directeur de thèse)

Hervé Rinnert

Professeur, Université de Lorraine, IJL, Nancy
(Co-directeur de thèse)

Invité

David Duday

Chercheur, CRP Gabriel Lippmann, Belvaux, Luxembourg



Thèse réalisée à l'IJL (Institut Jean Lamour) - UMR 7198
Département CP2S - Équipe 202
Université de Lorraine
Boulevard des Aiguillettes
54506 Vandœuvre-lès-Nancy
France
Téléphone :
+33 (0)3 83 68 40 00
Fax :
+33 (0)3 83 68 40 04
Web : <http://ijl.univ-lorraine.fr/>

Sous la direction de Dr. P. Pigeat
Co-encadrement Pr. H. Rinnert

Financement Bourse MESR

À ma famille d'ici et d'ailleurs.

À Gaëlle.

Remerciements

Je remercie Ougazzaden Abdallah, directeur de *Georgia Tech Lorraine* pour avoir accepté d'être président de mon jury de thèse. J'adresse également mes remerciements à Laurent Le Bri-zoual de l'Université de Rennes et à Michaël Molinari de l'Université de Reims qui ont accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je remercie aussi Tiberiu Minea de l'Université Paris-Sud XI pour avoir répondu positivement à l'offre de faire partie de mon jury de thèse, ainsi que David Duday du Centre de Recherche Public Gabriel Lippmann d'avoir accepté d'être membre invité.

Avec Philippe Pigeat comme directeur de thèse, j'ai assez rapidement compris que je ne repartirais pas sans bagages professionnel et personnel, et qu'un travail conséquent pourrait être accompli. Je le remercie pour sa disponibilité permanente à chaque fois qu'un souci technique apparaissait ou que j'avais besoin d'une explication. Quant à son caractère disons dynamique... au moins je me suis rarement ennuyé tout au long de ces trois dernières années.

Je remercie également Hervé Rinnert qui a co-encadré ce travail de thèse, qui a constamment fait preuve de patience et de calme. Son accompagnement régulier m'a été d'une grande aide dans l'accomplissement de ce travail de recherche.

Je remercie mes deux encadrants aux caractères différents mais tous deux sympathiques, pour le temps passé lors de la période de rédaction pour me relire et me fournir des explications lorsque c'était nécessaire.

Au sein de l'équipe 202 (EFCM) dans laquelle j'ai travaillé, je remercie l'implication de Thomas Easwarakhanthan dans cette étude et je le remercie également d'avoir relu les parties concernant l'ellipsométrie dans ce mémoire. Merci aussi à Valérie Brien de par son intérêt envers le sujet de cette thèse et ses divers conseils. Merci également à David Horwat et Jonathan Chaves pour leur sympathie et leur contribution à cette étude.

Merci à l'équipe 201 (ESPRITS) : Mohammed Belmahi, Frédéric Brochard, Ludovic De Poucques, Damien Genève, Robert Hugon et Jean-Luc Vasseur pour leur bonne humeur, pour le café quotidien et pour l'organisation d'un repas d'équipe chaque semaine auquel j'ai été invité à participer.

Je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué à l'avancée des travaux présentés dans ce manuscrit. Mes remerciements vont tout particulièrement à Alexandre Bouché et sa joie de vivre, qui était toujours disponible lorsque j'avais besoin d'effectuer un recuit ou remplacer la bouteille d'azote liquide de la manipe de PL, Cyrille Borde et Jean-François Pautex qui ont réglé un certain nombre de petits soucis d'ordre électrique, Dominique Mulot et Jean-Georges Mussot de l'atelier qui m'ont usiné toujours efficacement les pièces dont j'avais besoin, Jean-Luc Briançon dont la maîtrise de Matlab a été précieuse. Je remercie Michel Hehn et Daniel

Lacour de l'équipe 101 (Électronique de spin et nanomagnétisme) pour la réalisation de dépôts, pour m'avoir permis d'utiliser l'AFM et la manipe de mesure de courant et m'avoir expliqué le fonctionnement de ces instruments. Leur disponibilité et leurs explications m'ont été d'un grand secours. Merci aussi à Laurent Bouvot pour la réalisation de dépôts dans le cadre de ce travail. Tout au long de ce travail, j'ai pu compter sur Jaafar Ghanbaja et Sylvie Migot-Choux pour l'acquisition de clichés de MET d'excellente qualité. Pour la préparation des échantillons par FIB, mes remerciements vont à M. Talbi et à M. Delille. Merci aussi à Christine Gendarme, à Sandrine Mathieu et à Lise Salsi pour les analyses MEB et qui ont fait tout leur possible pour obtenir des images de qualité. Enfin, je remercie Pascal Boulet et Sylvie Robert pour l'analyse DRX des échantillons. Un merci particulier à Sylvie Robert pour avoir relu et corrigé mes paragraphes concernant les DRX dans ce manuscrit.

Je remercie les membres du personnel du service administratif et financier de l'IJL pour leur travail et leur disponibilité : Stéphanie Baugard, Vanessa Binet, Nathalie Brenon, Martine Gaulier, Sophie Klein, Anne-Sophie Latreille, Valérie Madeline, Christine Sartori et Valérie Tamburini.

Un grand merci également à Joëlle Poisson qui a égayé mes journées.

J'adresse mes remerciements à tous les doctorants du laboratoire avec qui j'ai pu faire connaissance durant ces trois années de doctorat. Certains d'entres eux sont déjà docteurs ou sont en passe de le devenir au moment où j'écris ces lignes. Je pense à : Sébastien Bardin, Mathias Bersweiler, Thomas Bieber, Guillaume Bousselin, Simon Bulou, Jordan Cavalier, Alan Corviesier, Simon Dap, Mikaël Desecures, Xavier Glad, Julie Goffard, Syed Sajjad Hussain, Ouarda Legrani, Antoine Lejars, Alain Ngadjeu, Van-Son Nguyen, Thibaut Roux Marchand, Hanna Riahi, Emilie Steveler, Amanda Thouvenin, Yong Wang et Jennifer Weimmerskirch. L'échange de services mais aussi de nos différentes expériences et de nos ressentis a toujours été bénéfique. Je souhaite bon courage à ceux qui soutiendront après moi et une bonne continuation à tous. Merci également à Mathieu Da Silva qui n'a pas fait de thèse mais qui a failli.

Merci aussi aux divers stagiaires qui ont apporté leur contribution à cette étude et notamment à F. Rousselot, D. Lopez, L. Schmitt, G. Moreau, A. Puig Baranac et Y. Todeschini.

Ma vie pendant ces trois dernières années ne s'est pas limitée à l'enceinte du laboratoire et à un cadre strictement professionnel. J'adresse mes remerciements aux personnes qui ont toujours été à mes côtés, physiquement mais aussi moralement. Je remercie ainsi ma famille de France et ma famille de Corée que j'ai pu rencontrer durant cette thèse. Leur intérêt et leur soutien m'ont encouragé à mener à bien ce travail de recherche.

Je remercie également les personnes aux personnalités attrayantes que j'ai rencontré avant ou pendant ce doctorat, comme M. Bernard Agius le responsable du M2 « Couches Minces » à l'Université de Paris-Sud 11, qui investissait beaucoup de temps et d'effort pour ses étudiants.

C'est le cas également du Dr. Jérôme Polesel Maris, mon tuteur de stage de M2 au CEA de Saclay qui m'a donné l'envie de continuer en thèse. Mes remerciements vont aussi au souriant Dr. Hitendra K Mali qui a partagé mon bureau quelque temps, qui m'a fait goûter la cuisine indienne et qui m'a présenté à sa famille par visioconférence. Une pensée également aux organisateurs, aux encadrants et à tous les participants des Doctoriales de Lorraine 2012 qui se sont déroulées dans les Vosges. Vive l'équipe Paris, dont les membres de par leur caractère chaleureux, ont rendu cet événement agréable. Je ne pense pas avoir le droit de ne pas remercier ma colocataire et toute la « famille apéro » qui m'a accueilli lorsque je suis arrivé à Nancy alors que je ne connaissais personne. Outre la famille apéro composée majoritairement de vosgiens, la providence m'a parallèlement fait rencontrer un breton féru de physique quantique à Nancy... La réputation des bretons et des vosgiens n'étant plus à faire, un grand merci à eux pour m'avoir initié à l'art de la boisson. Je garderai des souvenirs inoubliables de toutes ces soirées arrosées et de tous ces lendemains difficiles. Merci à tous ceux que je n'ai pas cités et qui m'ont encouragé de près ou de loin lorsque j'étais dans la dernière ligne droite. Enfin, j'adresse une pensée toute particulière à Gaëlle que j'aime très fort. Je lui souhaite bon courage pour l'obtention de son diplôme même si je sais déjà qu'elle sera une bonne kiné.

*On fait la science avec des faits, comme
on fait une maison avec des pierres : mais
une accumulation de faits n'est pas plus
une science qu'un tas de pierres n'est une
maison.*

Henri Poincaré

Glossaire

& al.	et les autres personnes (du latin <i>et alii</i>)
CAN	Convertisseur Analogique Numérique
CCD	<i>Charge Coupled Device</i> : dispositif à transfert de charge
CL	Cathodoluminescence
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> : dépôt chimique en phase vapeur
DRX	Diffraction des rayons X
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> : spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X
<i>ex-situ</i>	hors site
FFT	<i>Fast Fourier Transform</i> : Transformée de Fourier rapide
FIB	<i>Focus Ion Beam</i> : faisceau d'ion focalisé
<i>in-situ</i>	sur place
IR	Infrarouge
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MET	Microscopie Électronique à Transmission
PL	Photoluminescence
PLE	<i>Photoluminescence Excitation</i> : excitation de photoluminescence
PM	Photomultiplicateur
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i> : dépôt physique en phase vapeur
RBS	<i>Rutherford Back Scattering</i> : rétrodiffusion Rutherford
RF	Radiofréquence
R_{RMS}	<i>Rough Mean Squared Roughness</i>
RTA	<i>Rapid Thermal Annealing</i> : Recuit rapide
SZD	<i>Structure Zone Diagram</i> : diagramme de zone de structure
UV	Ultraviolet

Table des matières

Introduction générale	1
1 Revue de littérature - État de l'art	5
1.1 Propriétés du nitrure d'aluminium	5
1.2 Influence des paramètres d'élaboration sur la morphologie cristalline	6
1.3 La luminescence	20
1.3.1 La luminescence de l'AlN	20
1.3.2 La luminescence de l'erbium	24
2 Techniques expérimentales	37
2.1 Pulvérisation cathodique réactive magnétron radiofréquence	37
2.1.1 Principe de fonctionnement	37
2.1.2 Description du réacteur de dépôt utilisé	39
2.2 Spectroscopie de photoluminescence	46
2.2.1 Les différentes techniques de mesures	46
2.2.2 Description de l'instrumentation utilisée	48
2.3 Microscopie électronique à transmission	49
2.3.1 Description des MET utilisés	49
2.3.2 Préparation des échantillons	50
2.4 Spectroscopie de cathodoluminescence	51
2.5 Ellipsométrie	52
2.6 Diffraction des Rayons X	57
2.6.1 Loi de Bragg	57
2.6.2 Méthodes de mesure	58
2.6.3 Détermination de la présence de contraintes	60
2.6.4 Caractéristiques de l'instrumentation utilisée	61
2.7 Four de recuit rapide RTA (<i>Rapid Thermal Annealing</i>)	61
3 Influence des paramètres de dépôt et de recuit sur les propriétés structurales et optiques des dépôts AlN-Er	63
3.1 Spectre de PL caractéristique des dépôts	64
3.2 Influence de la puissance radiofréquence sur la PL	66

3.3	Influence d'une polarisation appliquée au substrat durant le dépôt	69
3.3.1	Caractérisation de la morphologie cristalline par MET	70
3.3.2	Détermination de l'orientation préférentielle par DRX	83
3.3.3	Analyse chimique par EDX	92
3.3.4	État de surface observé par MEB	96
3.3.5	Rugosité de surface et taille des grains mesurées par AFM	97
3.3.6	Dépôt PVD sous bombardement ionique de basse énergie : Discussion	100
3.3.7	Caractérisation optique	117
3.3.8	Discussion sur les mécanismes de PL	132
3.4	Effet de la température de recuit	143
3.4.1	Comparaison entre film non-recuit et recuit par MET	143
3.4.2	Analyse chimique par EDX	146
3.4.3	Comparaison de l'état de surface par MEB avant et après recuit	147
3.4.4	Spectroscopie de PL des échantillons recuits	148
3.5	Relation entre la structure et les propriétés optiques du dépôt	158
4	Caractérisation de la morphologie colonnaire : influence de la taille des cristallites sur les propriétés optiques des dépôts AlN-Er	163
4.1	Morphologie et physico-chimie des dépôts colonnaires	163
4.2	Caractérisation optique	168
4.2.1	Mesure de transmission UV-visible	168
4.2.2	Contrôle in-situ du bon déroulement du dépôt par réflectométrie	171
4.2.3	Spectroscopie de PL	172
4.3	Modélisation de l'émission de PL	187
4.3.1	Principe du modèle	187
4.3.2	Comparaison théorie-expérience	198
4.3.3	Confirmation par spectroscopie de CL	205
	Conclusions et perspectives	209
	Annexes	213
	Annexe A : Propriétés de l'AlN	213
	Annexe B : Levées de dégénérescence de la couche 4f de l'erbium	218
	Annexe C : Microscopie Électronique à Transmission	223
	Annexe D : Clichés MET en champ sombre dynamique	229
	Annexe E : Profils linéaires EDX	230
	Annexe F : SRIM	232
	Annexe G : Recuit et dépôt de films sous hydrogène	234
	Annexe H : Dépôt de films à haute température	240

Introduction générale

Les films minces de semi-conducteurs (SC) nitrures III-V constitués d'éléments appartenant au groupe III (aluminium, gallium et arsenic) et au groupe V (azote, phosphore et arsenic) du tableau périodique, possèdent des qualités particulièrement intéressantes pour les applications industrielles relevant du domaine opto-électronique [1, 2]. Les nitrures III-V sont très stables chimiquement et résistent à des courants électriques et à des intensités d'illumination élevés. De plus, leur bande interdite directe permet la réalisation de dispositifs d'émission de luminescence à faible longueur d'onde (vert, bleu, ultraviolet), la luminescence étant la propriété des matériaux à émettre des photons sous l'effet d'une excitation énergétique. Parmi cette famille de SC, le nitrure de gallium (GaN) a attiré le plus d'intérêt dans la mise au point de FETs (*Field Effect Transistors*), de LEDs (*Light-Emitting Diodes*), de lasers et de détecteurs [3]. Le nitrure d'aluminium (AlN), qui sera étudié tout au long de ce travail de thèse a fait plus récemment l'objet de recherche. L'AlN est entre autres, un matériau piézoélectrique, un excellent conducteur thermique et possède une résistance importante à l'abrasion et à la corrosion. De plus, il possède la largeur de bande interdite directe la plus élevée de tous les nitrures III-V (6,2 eV dans le cas du monocristal). Cette propriété permet d'envisager pour ce matériau, des applications dans les domaines de l'émission de rayonnement très énergétique ultraviolet (UV) et bleu et la réalisation de diodes « blanches » [4]. D'autre part, le choix de l'AlN est d'autant plus intéressant qu'il est possible d'imaginer pour l'avenir, des fonctionnalités originales liées aux couplages entre par exemple les propriétés optiques et :

- la piézoélectricité ;
- la résistance à la corrosion ;
- la dureté mécanique.

Au cours de ces deux dernières décennies, les couches minces de semi-conducteurs nitrures III-V dopés avec des terres rares (TR) font l'objet d'un intérêt grandissant et sont devenus le sujet de bon nombre d'études. Les nitrures III-V parce qu'ils possèdent une bande interdite directe constituent des matrices hôtes adaptées pour permettre la luminescence des ions de terres rares. Ainsi, en combinant les caractéristiques des SC III-V et des TR, il est possible d'envisager des applications prometteuses qui relèvent du domaine de l'optoélectronique [5–10]. À titre d'exemple, on citera les fibres optiques, l'éclairage, des dispositifs ELD (*Electroluminescent Device*) et les écrans basés sur la technologie LED.

On sait que les longueurs d'onde des photons de luminescence dépendent de la nature de la terre rare. Dans l'étude présentée ici, parmi les terres rares existantes, l'erbium (Er) a en

particulier été choisi en raison de ces bandes d'émission à la fois dans le visible et dans l'infrarouge. L'erbium possède en effet des raies d'émission luminescente dans le visible à 538 et à 557 nm offrant comme champ d'application, la conception d'une LED verte, type de LED faisant toujours l'objet de recherche pour améliorer les performances des dispositifs actuels. La raie d'émission dans l'infrarouge à 1,54 μm , région d'absorption minimum de la silice constituant les fibres optiques, a permis le développement et la commercialisation d'amplificateurs de fibre optique appelés EDFA pour *Erbium Doped Fiber Amplifier*. En raison de sa très forte intensité, cette raie à 1,54 μm sera majoritairement étudiée dans cette thèse.

Dans le travail présenté ici intitulé « **Étude de la photoluminescence de films d'AlN dopé erbium (AlN-Er) déposés par PVD magnétron RF** » on cherchera à optimiser le procédé et le matériau, ainsi qu'à plus précisément comprendre, l'influence de la morphologie cristalline de la matrice AlN sur l'efficacité de PL des atomes d'erbium. Le système AlN-Er constituera ainsi un système modèle et les résultats obtenus auront pour objectif d'être étendus aux autres éléments de terres rares. Dans ce travail, les dépôts d'AlN dopés Er seront réalisés dans un réacteur conçu et mis au point au laboratoire. La technique utilisée sera la pulvérisation cathodique réactive radiofréquence (RF) magnétron. Plusieurs autres techniques de dépôt d'AlN auraient pu être utilisées. Le choix s'est porté sur la technique PVD (*Physical Vapor Deposition*) RF magnétron pour placer notre étude AlN-dopé dans le cadre de la production industrielle aisée, de produit de grande consommation et de faible coût, production que permet la technique PVD.

Les études menées jusqu'à présent sur les nitrures III-V dopés avec des TR ont indiscutablement révélé le potentiel de ces combinaisons de matériaux. Cependant, il reste encore beaucoup de recherche à mener pour éclaircir les mécanismes de luminescence résultant du couplage entre la matrice et les ions TR. Dans ce mémoire, le **chapitre 1** présentera un état de l'art concernant la luminescence des nitrures III-V dopés avec des TR. Si plusieurs de nos références ont traité aux propriétés de luminescence de la matrice GaN dopés avec des terres rares, étudié plus tôt que la matrice AlN [11], notre recherche bibliographique se focalisera plus particulièrement sur le nitrure d'aluminium dopé à l'erbium, domaine d'étude relativement plus récent et encore peu documenté. Une étude précédemment menée au laboratoire sur AlN dopé Er [12] avait mis en évidence l'influence de la morphologie cristalline des dépôts AlN sur l'efficacité PL. Afin d'optimiser le rendement d'émission et donc de permettre dans le futur la mise au point de dispositifs technologiques plus performants, on établira dans ce chapitre la nécessité d'étudier la corrélation entre la morphologie cristalline des dépôts d'AlN et la luminescence des ions Er^{3+} . On explicitera dans ce chapitre les données qui nous auront conduit à nous intéresser à l'étude de l'influence de la morphologie cristalline d'une matrice hôte sur l'efficacité de luminescence d'un dopant TR.

Le **chapitre 2** consistera en une présentation du principe des différentes principales techniques expérimentales mises en œuvre dans notre étude. La technique de dépôt de films minces AlN dopé Er par pulvérisation RF magnétron d'une cible composite Al + Er sera exposée en détail. Pour générer avec notre procédé PVD des morphologies cristallines de nos dépôts AlN différentes, en vue d'étudier l'effet de cette dernière sur l'efficacité de PL de l'erbium, on exposera dans ce chapitre la technique choisie, consistant à déposer AlN-Er sous flux d'ions de basse énergie. Ce flux sera généré par une polarisation négative appliquée au substrat durant le dépôt. La méthode de contrôle *in-situ* par réflectométrie de l'épaissement des dépôts sera évoquée. Afin de bien caractériser la nature, la morphologie et la cristallographie de nos dépôts, diverses techniques d'investigation seront utilisées, telles que la microscopie électronique, la spectrométrie d'analyse dispersive en énergie de rayon X, la microscopie à force atomique et la diffraction des rayons X. Le chapitre 2 rappellera rapidement les principes et les limites de ces techniques. Les méthodes de mesures de transmission dans la gamme ultraviolet-visible-infrarouge et des mesures ellipsométriques qui seront utilisées pour la détermination des constantes optiques de nos dépôts seront décrites et commentées. La spectroscopie de photoluminescence (PL) et les mesures de micro-PL utilisées pour étudier les propriétés de luminescence de nos dépôts seront exposées. Les principes physiques de l'émission optique, utiles à notre étude, seront également rappelés.

Le **chapitre 3** quant à lui, permettra d'établir et de décrire l'évolution des morphologies et orientations cristallines des dépôts en fonction de la polarisation négative appliquée au substrat pendant le dépôt. Les analyses structurales permettront de décrire très précisément les modifications de l'environnement de l'ion Er^{3+} dans la matrice hôte AlN en fonction des paramètres d'élaboration des films. Dans ce chapitre, une interprétation physique et thermodynamique des phénomènes de croissance sera alors proposée. Elle permettra de comprendre les évolutions de la morphologie cristalline et l'attribution dans un diagramme de zone des différentes caractéristiques morphologiques obtenues sur nos dépôts. L'impact d'un traitement thermique de nos films après élaboration sur l'efficacité de PL sera aussi présenté.

Suite aux deux résultats importants obtenus dans le chapitre 3 qui sont :

- l'influence de l'épaisseur sur la taille des domaines cristallisés,
- l'influence de l'augmentation des domaines cristallisés d'AlN sur l'efficacité de PL,

l'étude du **chapitre 4** se concentrera plus particulièrement sur l'évolution de la réponse de PL dans le cas de films de morphologie colonnaire, en jouant sur la taille des colonnes. L'étude de ce phénomène est absente de la littérature. Des résultats d'analyses structurales seront ici encore étroitement mis en relation avec les mesures de spectroscopie de PL. Dans ce chapitre, on proposera alors une modélisation de l'intensité de PL en fonction de l'épaisseur. On montrera que ce calcul basé sur un modèle optique simule très correctement les résultats expérimentaux lorsqu'il est pondéré par un paramètre traduisant : $\text{efficacité de PL} = f(\text{profondeur})$. Une

interprétation de la variation de l'efficacité de PL avec l'épaisseur des films sera proposée et modélisée mathématiquement. L'évolution de l'efficacité PL en fonction de la profondeur dans le film sera confirmée par une mesure de cathodoluminescence (CL) effectuée sur la section transverse d'un dépôt AlN-Er. Ce chapitre mettra en évidence l'influence prépondérante de l'environnement local de l'ion terre rare dans l'existence du phénomène de luminescence.

À la fin de ce mémoire se trouveront l'ensemble des conclusions et des perspectives qui découlent de ce travail de thèse.

1 Revue de littérature - État de l'art

1.1 Propriétés du nitrure d'aluminium

Caractéristiques structurales et cristallographiques

Le nitrure d'aluminium (AlN) est un matériau semi-conducteur constitué d'aluminium (Al) et d'azote (N) qui appartient au groupe des nitrures III-V. Tout comme d'autres matériaux de ce groupe, il possède une grande largeur de bande interdite qui est directe. Celle-ci vaut 6,2 eV dans le cas du monocristal. À température ambiante, la structure thermodynamiquement stable du nitrure d'aluminium est la würtzite (cf. figure 1.1.1). La würtzite appartient au groupe de symétrie $P6_{3mc}$. Cette structure se présente sous forme hexagonale et dispose donc de deux constantes de mailles :

- « a », selon la direction [100] et qui vaut 0,3111 nm ;
- « c », selon la direction [002] et qui vaut 0,4980 nm.

À très haute pression, il est aussi possible d'obtenir une structure cubique de type NaCl. Cependant, dans ce travail de thèse, le nitrure d'aluminium a uniquement été étudié sous forme würtzite.

Chaque atome d'aluminium est lié à quatre atomes d'azote. Trois de ces liaisons sont de type B_1 tandis que la quatrième est de type B_2 et parallèle à l'axe « c ». Les liaisons B_1 font 0,1885 nm de longueur tandis que les B_2 mesurent 0,1817 nm [13].

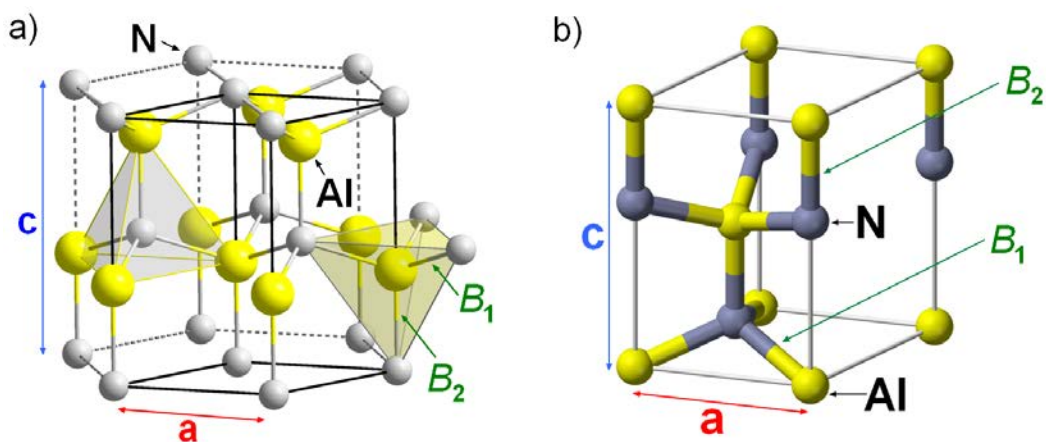


FIGURE 1.1.1: a) Représentation schématique de la maille würtzite. b) Vue de côté de la maille élémentaire.

La liaison B_2 est constituée d'un atome Al avec une orbite vide et d'un atome N avec une orbite pleine tandis que la B_1 résulte du couplage entre un atome Al avec une orbite semi-pleine et entre un atome N avec une orbite semi-pleine aussi. Par conséquent, le caractère ionique de la liaison B_2 est plus important et l'énergie de liaison des B_1 est plus élevée que celle des B_2 . Cette différence d'énergie est considérée par certains auteurs [14–23] comme à l'origine des morphologies variées du nitrure d'aluminium. En effet, comme la liaison B_2 requiert plus d'énergie pour être formée, en variant certains paramètres du procédé d'élaboration du matériau, il serait possible selon ces critères d'obtenir des orientations cristallines différentes.

Caractérisation optiques

Le nitrure d'aluminium est transparent dans le domaine du visible et de l'infrarouge. À température ambiante, des mesures d'absorption optique ont déterminé la nature directe et l'énergie de bande interdite d'un AlN de haute qualité à 6,2 eV [24]. Cette valeur a été confirmée par la suite par d'autres équipes de recherche [25–29]. La contamination par l'oxygène peut induire une diminution de la largeur du *gap* de l'AlN. Des mesures effectuées à 5 K ont donné une valeur d'énergie de bande interdite de 6,28 eV [28]. Des mesures de l'indice de réfraction sur le nitrure d'aluminium ont été réalisées à la fois sur morphologie amorphe, polycristalline et des couches minces réalisées par épitaxie. La valeur d'indice de réfraction est comprise dans la gamme $n = 1,99 - 2,25$ [24, 30]. Plusieurs autres équipes de recherche ont reporté une valeur de $2,15 \pm 0,05$ [25, 26, 31, 32]. Celle-ci augmente avec l'accroissement du désordre structural. Elle vaut entre 1,8 et 1,9 pour des films amorphes, entre 1,9 et 2,1 pour des films polycristallins et entre 2,1 et 2,2 pour des films monocristallins élaborés par épitaxie. L'étude de la dépendance spectrale et de la dépendance en polarisation a montré que l'indice de réfraction est quasiment constant dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 400 et 600 nm. La structure phonon de l'AlN a donné lieu à de nombreuses investigations [33–46]. La maille würtzite de l'AlN possède un total de 12 branches de dispersion de phonons dont 3 acoustiques et 9 optiques [47, 48]. Les modes LO (Longitudinal) et TO (Transversal) apparaissent respectivement à $905 \pm 12 \text{ cm}^{-1}$ et 667 cm^{-1} et un mode E2 a été observé à 665 cm^{-1} .

La description des autres propriétés de l'AlN se trouve en annexe A.

1.2 Influence des paramètres d'élaboration sur la morphologie cristalline

Lors de ces dernières décennies, le nitrure d'aluminium sous la forme de couches minces est apparu comme étant un matériau prometteur en particulier dans le domaine de l'optoélectronique [3]. Les films minces de nitrure d'aluminium existent sous différentes morphologies cristallines et les propriétés physiques du nitrure d'aluminium varient avec ces changements de morpho-

logie. L'obtention de chacune de ces morphologies dépend du type de technique utilisée pour l'élaboration du matériau et des paramètres du procédé.

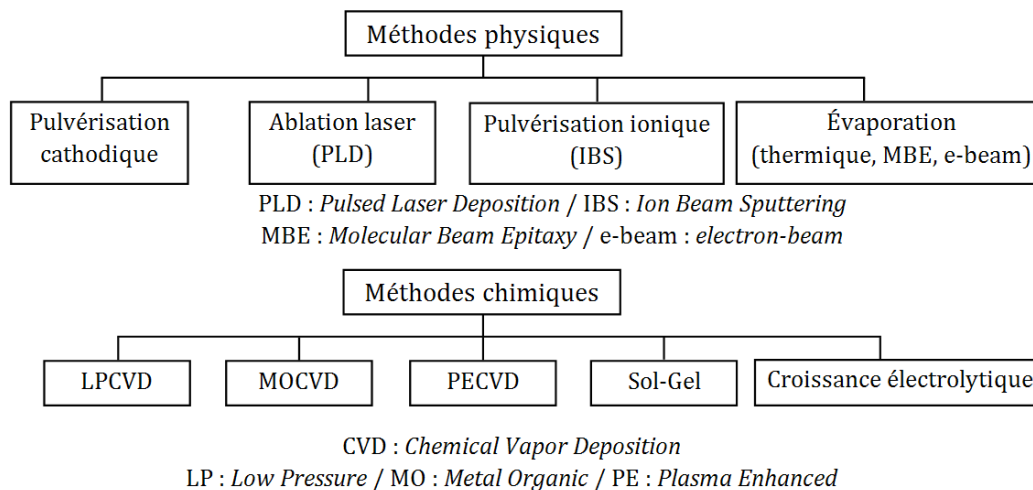


FIGURE 1.2.1: Tableau récapitulatif des différentes méthodes de dépôt de couches minces par voie physique (PVD) et par voie chimique (CVD).

Le tableau figure 1.2.1 récapitule les diverses méthodes de dépôt de couches minces par voie physique (PVD : *Physical Vapor Deposition*) et par voie chimique (CVD : *Chemical Vapor Deposition*). Pour déposer du nitrure d'aluminium, la littérature fait mention de diverses techniques comme la pulvérisation cathodique [19, 22, 49–57], l'ablation laser [58, 59], la pulvérisation ionique [60–62], la MBE [63, 64], la PECVD [65] et la MOCVD [4, 66–74].

Selon la technique de dépôt et suivant les valeurs des paramètres d'élaboration choisis pour chacun de ces procédés, la morphologie cristalline des films peut varier significativement : morphologie cristallisée (monocristalline [75, 76], colonnaire [12, 52, 77–79] ou nanogranulaire [53, 80, 81]), amorphe [45, 82–84] ou bien encore un mélange des deux comme des nanocristaux d'AlN intégrés dans de l'AlN amorphe [54, 85].

La morphologie colonnaire est constituée de grains en forme de colonnes (cf. figure 1.2.2a). Le diamètre de ces colonnes augmente avec l'épaisseur du film [52]. Pour un volume donné, cette morphologie ne présente qu'un nombre limité de défauts comparé à la morphologie nanogranulaire qui présente un désordre structural important (cf. figure 1.2.2b). La morphologie nanogranulaire présente en effet un nombre important de joints de grains.

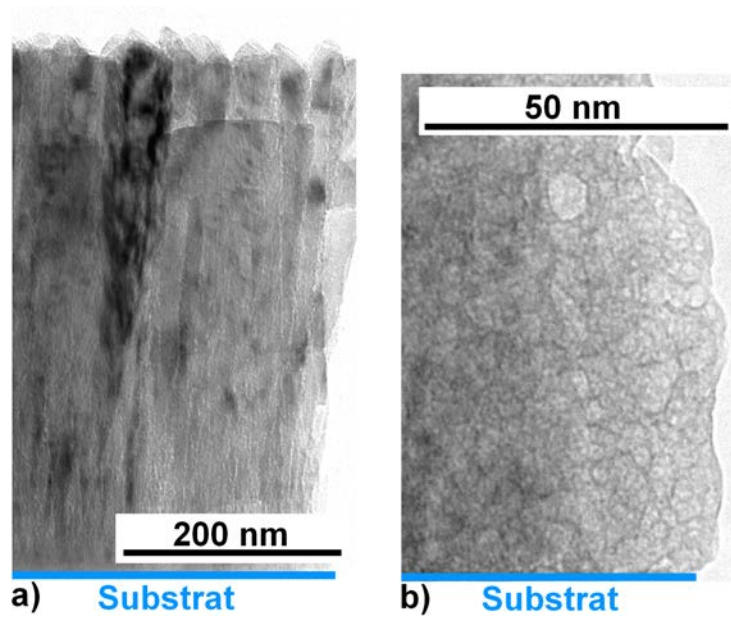


FIGURE 1.2.2: Clichés de microscopie électronique (MET en mode Champ Clair) de films de nitrure d'aluminium élaborés dans notre étude de morphologie : a) colonnaire et b) nanogranulaire.

Dans ce travail, on a choisi la pulvérisation cathodique comme méthode d'élaboration de nos films d'AlN, technique largement répandue dans le monde industriel. La pulvérisation présente l'avantage de permettre d'obtenir des films denses par rapport aux méthodes d'élaboration PVD par évaporation. Il est certes possible de réaliser des couches minces de très bonne qualité cristalline avec des techniques CVD comme la MOCVD mais cette méthode d'élaboration nécessite le recours à des températures de dépôt très élevées (jusqu'à 2000 °C) incompatibles pour la réalisation de matériaux en films minces supportant mal des températures aussi élevées. En comparaison, la méthode de pulvérisation cathodique permet de réaliser des dépôts à température ambiante. Enfin, la pulvérisation cathodique permet un bon compromis entre la vitesse de dépôt et la qualité des dépôts réalisés. On rappellera ici de façon succincte le principe de fonctionnement de cette technique de dépôt.

La pulvérisation cathodique consiste à ioniser sous vide dans l'enceinte d'un réacteur de dépôt, un mélange gazeux en appliquant une différence de potentiel entre deux électrodes. Le plasma ainsi réalisé peut être créé dans un gaz inerte tel que l'argon (Ar) pour la réalisation de dépôts d'élément pur ou dans un mélange de gaz inerte et de gaz réactif (azote, oxygène...) pour la réalisation de dépôt de composés. Les ions du plasma pulvérisent alors une cathode appelée « cible » composée du matériau que l'on voudra déposer. Les atomes éjectés de la cathode se condensent alors sur toutes les surfaces de l'enceinte du réacteur de dépôt jouant le rôle d'anode, et donc en particulier sur la surface d'un substrat. Compte tenu de la masse atomique élevée des gaz rares tel que l'argon, l'avantage de leur introduction dans le plasma consiste en un meilleur rendement de pulvérisation de la cible. Afin de déposer des couches minces d'AlN, la cible est en aluminium pur et l'atmosphère gazeuse est constituée d'argon

et d'azote. Les atomes pulvérisés de la cible en aluminium se déposant sur un échantillon, réagissent avec les atomes d'azote issus du plasma pour réaliser de l'AlN wüurzite. Le schéma de principe de la méthode de dépôt par pulvérisation cathodique est représenté sur la figure 1.2.3. La puissance W peut être continue, alternative ou radiofréquence permettant de déposer au choix des matériaux conducteurs ou isolants. L'utilisation d'un dispositif magnétron permet d'augmenter la population des électrons à proximité de la cible en créant des lignes de champ magnétique. Un nombre plus important d'ions argon est attiré vers la cible entraînant une amélioration du rendement de pulvérisation. Le magnétron permet par conséquent de travailler à plus basse pression et de réduire la contamination des dépôts (par l'oxygène par exemple).¹

Dans le cas de la pulvérisation cathodique, il existe plusieurs paramètres déterminants qui jouent sur les propriétés structurales de la couche obtenue au final. Ceci en fait une méthode de dépôt très versatile rendant possible la réalisation de couches du même matériau mais présentant des morphologies cristallines différentes en faisant varier les valeurs d'un paramètre du procédé. Plusieurs travaux ont montré cette influence. Certains chercheurs se sont concentrés sur l'influence de la pression de travail P [17, 82, 86–90], d'autres sur l'influence des valeurs de pressions partielles des gaz Ar et N₂ du plasma [19, 87–89, 91–96]. Le rôle de la puissance radiofréquence W [14, 82, 88–90, 95–98], de la polarisation du substrat U [16, 77, 90, 99], de la distance entre la cible et le substrat d [13, 15, 87, 100], de l'angle de dépôt [101], de la température du substrat [15, 85, 89, 92, 95, 102, 103], ou bien encore d'une contamination par de l'oxygène [104, 105].

1. Les notions de puissance radiofréquence et de magnétron seront expliquées plus en détails dans le chapitre des techniques expérimentales.

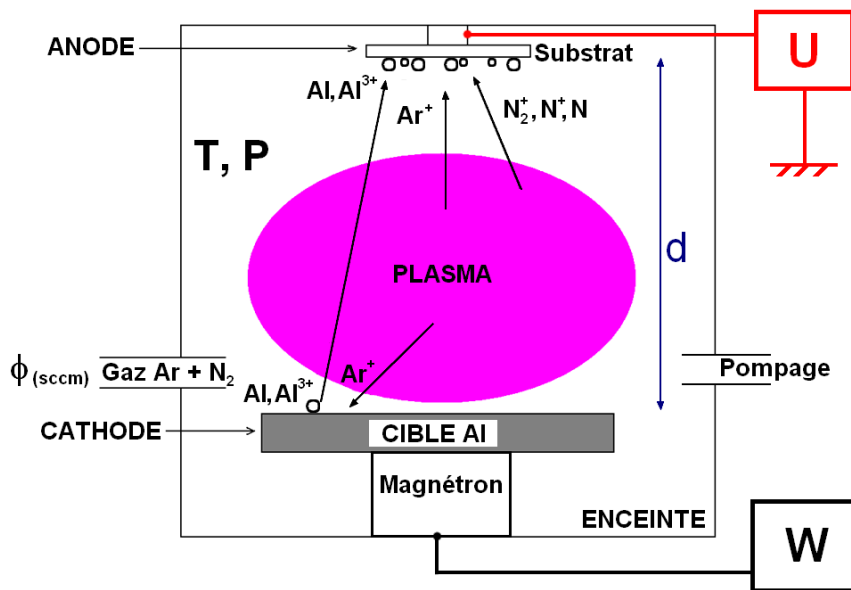


FIGURE 1.2.3: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique avec W la puissance radiofréquence, U l'éventuelle polarisation négative du substrat, T la température d'élaboration, P la pression de travail, $\phi_{(sccm)}$ le débit des gaz injectés dans le plasma et d la distance entre la cible et le substrat.

Les paragraphes qui vont suivre vont permettre de préciser l'impact de la variation des principaux paramètres d'élaboration par pulvérisation cathodique, sur la structure des films AlN.

Influence d'une polarisation appliquée au substrat pendant l'élaboration

La méthode de dépôt par pulvérisation cathodique repose essentiellement sur l'effet balistique des particules éjectées de la cible et de leur interaction avec les particules du plasma. La variation de la polarisation du substrat U permet de modifier l'énergie des espèces incidentes sur la surface du substrat et donc d'induire des variations dans le mode de croissance des dépôts et des variations de leurs morphologies cristallines.

H. C. Lee & al. ont observé une augmentation de la taille des grains en faisant varier la polarisation dans une gamme comprise entre 0 et -45 V [106].

A. K. Chu & al. ont étudié l'influence de l'application d'une polarisation négative comprise entre 0 et -320 V sur l'orientation de leurs films AlN élaborés par pulvérisation cathodique radiofréquence longue distance [99]. Dans cette étude, la distance entre la cible et le substrat est de 17 cm, comparable à la nôtre. Par analyse DRX, ces auteurs ont montré que le film est amorphe en l'absence de polarisation appliquée. Le pic (002) (axe « c » perpendiculaire à la surface) du substrat apparaît à partir de -180 V et disparaît à -320 V. Le pic (100) (axe « c » parallèle à la surface du substrat) quant à lui apparaît à partir de -240 V. Le changement

de l'orientation [002] à [100] est considéré comme responsable de la diminution de la rugosité de surface qui passe de 47,2 à 23,5 nm lors du passage de -210 à -320 V. A.K .Chu & al. avancent l'hypothèse que le bombardement ionique créé par la polarisation améliore la mobilité des adatoms à la surface du film, ce qui contribue à la relaxation des contraintes compressives du film et au final à l'augmentation du diamètre des colonnes (002).

Medjani & al. ont détecté un changement d'orientation initiale [002] à [100] dès lors qu'ils ont appliqué une polarisation négative sur le substrat pendant le dépôt [16]. Ces auteurs raisonnent en se basant sur le fait que l'application d'une polarisation négative modifie le flux incident des ions positifs. À faibles valeurs, seule une augmentation de la température intervient à la surface du substrat. Cependant, à valeurs élevées, il y a création de défauts de maille et re-pulvérisation. En l'absence de bombardement ionique, l'évolution de la structure pendant la croissance du film peut être expliquée en terme de minimisation de l'énergie de surface, de mobilité des adatoms à la surface et d'effets d'ombrage. Par contre, en présence de bombardement ionique, l'orientation préférentielle de la texture peut être améliorée ou modifiée par l'augmentation de la mobilité des adatoms et de la diffusion atomique et des effets de re-pulvérisation. La maille würtzite est comme on l'a vu, constituée de deux liaisons B_1 et B_2 (cf. figure 1.1.1). La liaison B_1 est covalente tandis que la liaison B_2 est ionique et son énergie de liaison est plus petite que celle de la liaison B_1 . Le plan (001) dans la structure hexagonale possède la plus faible énergie de surface, la minimisation de l'énergie de surface favorise l'orientation [001]. Lors d'un dépôt à température ambiante, les cristallites se formerait alors principalement avec les plans atomiques (100) et (001) parallèles au substrat. D'après Medjani & al., si la mobilité d'un atome adsorbé sur un plan (001) est plus faible que sur un plan (100), il se produit une croissance vertical de cristallites orientées selon [001] qui est plus rapide que selon [100]. Ceci aboutirait au final à l'obtention de films texturés (001). Dans le cas d'un substrat polarisé jusqu'à -75 V, le transfert d'énergie cinétique des ions ou molécules incidents augmenterait la mobilité des adatoms et pourrait alors être bénéfique à la formation de liaisons B_2 provoquant l'amélioration de la vitesse de dépôt des cristallites orientées selon [001] et l'augmentation de la taille des grains.

B. Abdallah & al. en appliquant une polarisation négative au substrat ont également mis en évidence une évolution de l'orientation préférentielle de leurs films AlN [107]. Par analyse DRX, ils ont observé deux types d'orientations de croissance. Sans polarisation, la couche AlN présente une bonne cristallisation et une orientation [002] (axe « c » perpendiculaire à la surface du substrat) tandis qu'avec une polarisation appliquée, l'orientation devient [100] (axe « c » parallèle à la surface du substrat). Ces auteurs expliquent qu'avec des dépôts réalisés à basse pression de travail, la différence entre le potentiel plasma et le potentiel flottant vaut 30 V environ. Par conséquent, les espèces pulvérisées Al et les espèces N du plasma qui atteignent le substrat pourraient posséder des énergies de 30 eV sans polarisation appliquée. Cette énergie de bombardement reste trop faible pour entraver la formation des liaisons chimiques sur l'axe « c », l'orientation préférentielle resterait donc [002] (axe « c » perpendiculaire à la surface du substrat). Avec une polarisation négative de -50 et de -100 V, le bombardement ionique

sur le film qui est déposé augmente, il brise des liaisons chimiques, entraînant la création de défauts dans la maille et la disparition du pic (002) sur le diffractogramme DRX. De plus, la repulvérisation du film entraîne une plus faible épaisseur déposée et également la recristallisation du film qui conduit à l'orientation [100]. Avec une polarisation négative de -150 V, toutes les liaisons chimiques de l'axe « c » seraient brisées, ce qui provoquerait la cristallisation des films avec l'orientation [100].

Dans une étude similaire, H-C. Seo & al. ont conclu que des ions qui possèdent une énergie élevée peuvent améliorer la mobilité des adatoms mais qu'une énergie excessive entraîne la dégradation de la qualité cristalline du film [108].

À -50 V de polarisation négative, A. Kale & al. ont observé que les films AlN se délaminent. Ces auteurs expliquent que cette polarisation cause l'accélération des espèces ionisées dans le plasma. Ces ions énergétiques entrent en collision avec la surface du film et le film devient plus compact. Ceci entraînerait alors une augmentation des contraintes compressives et à terme, la délamination des dépôts [109].

Influence de la distance entre la cible et le substrat

M. Ishihara & al. ont cherché à contrôler l'orientation préférentielle de leurs films AlN dans le cadre d'applications de type SAW [110]. Le coefficient de couplage électromécanique étant plus élevé pour l'orientation [100] que pour [001] (cf. § A), ces auteurs ont donc cherché à obtenir de l'AlN orienté selon [100] (axe « c » parallèle à la surface du substrat). M. Ishihara & al. ont pour cela fait varier la distance entre la cible et le substrat et constaté que l'orientation préférentielle passait de [002] à [100] lorsque la distance était modifiée de 6 cm à 12 cm. Pour expliquer l'obtention de ces différentes orientations préférentielles, M. Ishihara & al. se sont basés sur la variation de la vitesse de croissance des plans (100) et (001). Quand le libre parcours moyen des atomes Al et N est plus grand que la distance cible-substrat, les atomes se déposent directement sur le substrat provoquant la croissance de la couche selon la direction [002]. Dans le cas contraire, les collisions entre Al et N créent la formation de liaisons Al-N et conduisent à l'orientation [100].

X. H. Xu & al. ont eux aussi considéré la maille würtzite comme étant composée de deux catégories de liaisons B_1 et B_2 [13]. Ces auteurs mentionnent que les plans (100) sont uniquement formés de la liaison B_1 tandis que les plans (002) et (101) sont constitués des deux types de liaisons B_1 et B_2 . L'énergie de liaison de B_2 est plus faible que celle de B_1 et se révèle donc plus facile à briser. Par conséquent, ces auteurs supposent qu'il faudra plus d'énergie pour les particules pulvérisées pour qu'elles s'organisent dans la direction de l'axe « c » perpendiculaire à la surface du substrat. En diminuant la distance entre la cible et le substrat d , l'effet de diffusion des particules pulvérisées sera diminué et ces dernières subiront également moins de perte d'énergie cinétique. Pour X. H. Xu & al., ce serait la raison pour laquelle avec une distance $d \leq 4\text{cm}$ dans cette étude, les particules pulvérisées atteindraient le substrat sans subir

de collisions et donc avec une énergie importante permettant la formation de liaisons B_2 et de plans (002). À l'opposé, avec une distance $d \geq 6$ cm dans cette étude, les particules subissent des collisions. Leur énergie cinétique s'en trouverait diminuée et les plans (100) se formeraient plus rapidement.

H. E. Cheng & al. ont établi que lorsque la distance entre cible et substrat est faible, les plans les plus denses comme les plans (002) parallèles au substrat résisteraient mieux au bombardement des atomes qui arrivent sur la surface [98]. Quand la distance augmente, les atomes pulvérisés subissent plus de diffusion avant d'atteindre le substrat et ils perdent en énergie cinétique. Par conséquent d'après ces auteurs, le bombardement deviendrait moins intense et ne perturberait plus la croissance des plans (100) qui ont la plus grande vitesse de croissance. C-J. Ho & Al. ont trouvé le même résultat et proposent sensiblement le même raisonnement [15].

Influence du débit d'azote

Avec la méthode de dépôt par pulvérisation cathodique, il est possible de faire varier le débit $\phi_{(sccm)}$ des gaz injectés dans l'enceinte du réacteur de dépôt pour former le plasma. Le débit de chaque gaz s'exprime en sccm ($1 \text{ sccm} = 1 \text{ cm}^3/\text{min}$). Le rapport du débit d'azote sur la somme des débits d'azote et d'argon détermine la proportion (%) d'azote dans le plasma $N_2/(Ar + N_2)$.

Il semblerait que l'augmentation de la proportion en azote favorise la cristallisation du dépôt d'AlN se traduisant par l'augmentation de la taille des grains [94]. Dans les études de H. Cheng & al., avec une proportion d'azote $\leq 75\%$, les grains à la surface du dépôt présentent des facettes qui seraient la preuve de croissance de plans variés avec différentes vitesses de dépôt [18, 19]. Ceci serait notamment dû à la compétition entre dépôt et re-pulvérisation provoquée par les ions argon (Ar). À l'inverse, avec une atmosphère constituée uniquement d'azote, le rendement de pulvérisation de la cible sera faible tout comme l'énergie cinétique des adatoms (les atomes faiblement liés qui arrivent à la surface du substrat). La vitesse de dépôt sera alors minimale. Les adatoms auront le temps d'atteindre les sites de la maille configurée à basse énergie avant l'arrivée de la couche suivante. Il y aura croissance de plans compacts (002) et les grains auront l'aspect de galets de petites tailles (cf. figure 1.2.4).

Cependant, il a été relevé qu'un débit trop élevé d'azote pouvait entraîner un passage d'un mode de pulvérisation d'élément pur vers un mode de pulvérisation de composé, ici de l'AlN se formant sur la surface de la cible provoquant alors la formation de films orientés selon la direction [100] (axe « c » parallèle à la surface du substrat) [98].

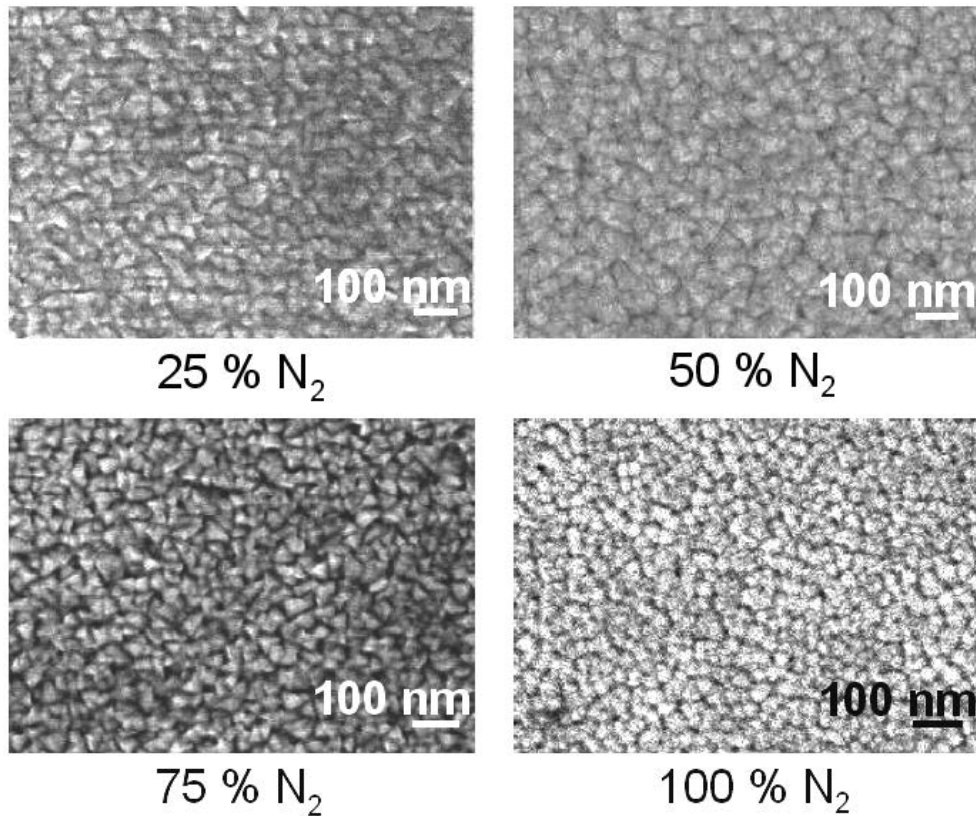


FIGURE 1.2.4: Micrographies FESEM (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*) de la surface de films d'AlN réalisés par pulvérisation cathodique sur Si (100) qui montrent l'évolution de l'aspect des grains avec la variation de la proportion en azote $N_2 / (Ar + N_2)$ dans le plasma ($W = 300$ W ; $P = 5$ mTorr ; $T = 350$ °C) [19].

La teneur en azote dans le plasma joue donc un rôle majeur dans la nature cristallographique des films développés. A. Kale & al. ont montré qu'à basse concentration d'azote une orientation mixte [100], [101] se développait tandis qu'avec l'augmentation de la concentration d'azote (supérieure à 50 %), l'orientation [002] devenait l'orientation préférentielle [109]. Les auteurs démontrent que la vitesse de dépôt diminue avec l'augmentation de la concentration d'azote. A. Kale & al. considèrent alors qu'à basse vitesse de dépôt, les adatoms à la surface du substrat auront plus de temps pour se réarranger avec une valeur d'énergie libre plus faible avant l'arrivée de la seconde vague d'atomes sur le substrat. Ce ne sera plus le cas quand la vitesse de dépôt sera élevée car les adatoms auront alors moins de temps pour minimiser leur énergie avant l'arrivée de la seconde vague d'atomes, ce qui selon ces auteurs aura pour conséquence un changement de l'orientation des films réalisés.

Influence de la pression de travail

En faisant varier la pression de travail de 0,09 à 0,8 Pa tout en gardant constante la concentration d'azote et la puissance, respectivement à 25 % et à 200 W, B. Wang & al. ont observé

une modification de l'orientation préférentielle [20]. En diminuant la pression de travail, l'orientation préférentielle de leurs dépôts passe de [002] à une orientation mixte [100] et [110] avec l'axe « c » parallèle à la surface du substrat. Les auteurs ont schématisé cette évolution par une rotation de la maille würtzite AlN représentée sur la figure 1.2.5. Quand la pression de travail diminue, les grains orientés selon [110] subissent une rotation autour de l'axe « c » (cf. figure 1.2.5a et b). Le pic des plans (110) diminue sur la figure de diffraction tandis que celui des plans (100) augmente (cf. figure 1.2.6). L'axe « c » en position parallèle à la surface du substrat subit une rotation de 90 ° et devient perpendiculaire à la surface du substrat (cf. figure 1.2.5b, c et d).

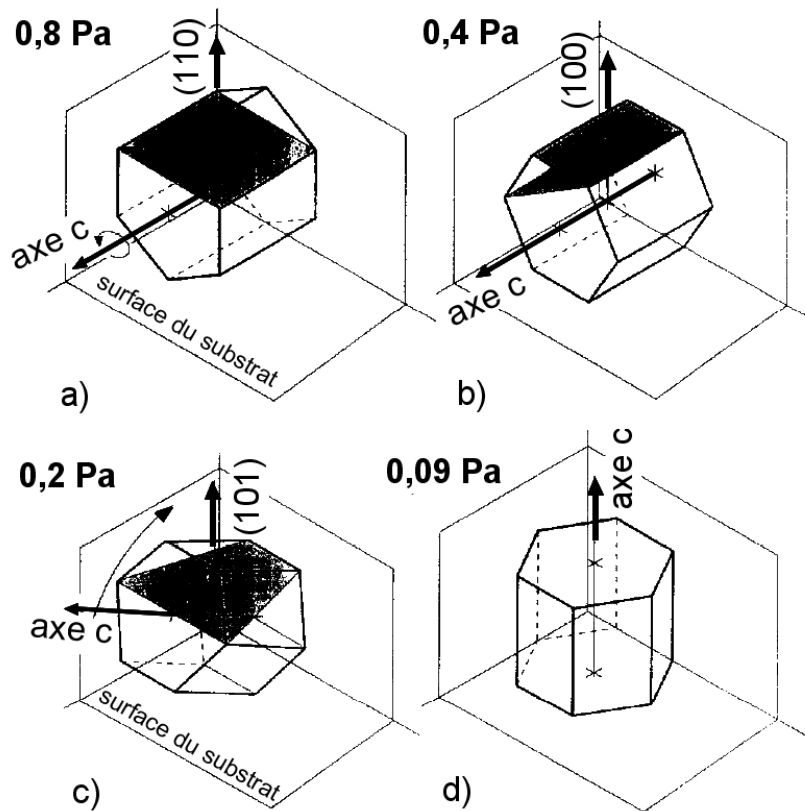


FIGURE 1.2.5: Schéma décrivant la rotation de la maille AlN würtzite avec la variation de la pression de travail selon [20].

Cette hypothèse de la rotation des grains permet d'expliquer le passage d'une orientation préférentielle [110] à une orientation préférentielle [002], avec une étape intermédiaire qui comprend l'apparition puis la disparition des pics (100) et (101) sur les diffractogrammes DRX. Par la suite, H. Cheng & al. ont mis en évidence la même évolution avec une orientation qui passe de [100] à [002] lorsque pour une puissance de 300 W et une concentration en azote de 75 %, la valeur de pression de travail diminue [18, 21]. Ces auteurs font là encore la constatation de la rotation des plans (002). Pour expliquer le mécanisme de formation de ces orientations préférentielles, H. Cheng & al. se sont référés à l'étude de X. H. Xu & al. [13] décrivant la maille würtzite comme la composition de deux types de liaisons B_1 et B_2 .

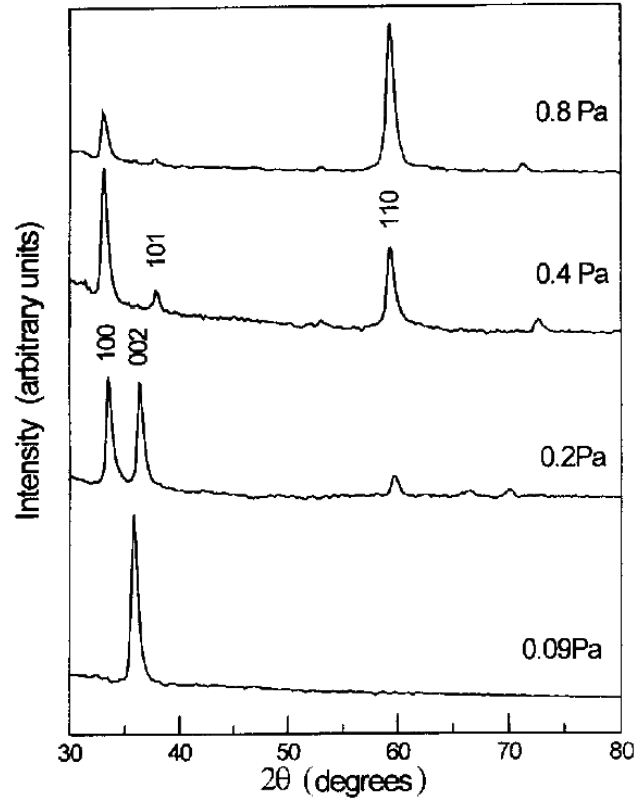


FIGURE 1.2.6: Diffractogrammes DRX de films d'AlN élaborés sur Si (100) à différentes valeurs de pression de travail ($W = 200$ W, $T \leq 300$ °C ; $N_2 = 25$ %) selon B. Wang & al. [20].

En étudiant l'influence de la pression de travail, H-E. Cheng & al. rappellent que l'augmentation de la pression de travail opère un changement de la densité ionique et de la diffusion du gaz [98]. Notamment, les collisions entre les électrons et les molécules du gaz augmentent. La densité ionique devient plus élevée et la fréquence de bombardement ionique sur la cible augmente. Ceci a un effet positif sur la vitesse de dépôt. À l'inverse, les atomes pulvérisés ont plus de probabilité d'entrer en collision avec les atomes du gaz au cours de leur trajet pour atteindre le substrat. Le dépôt devient un processus de diffusion plutôt qu'un trajet des atomes pulvérisés en ligne droite et cela a un effet négatif sur la croissance du dépôt. Pour une distance entre la cible et le substrat de 7 cm, l'effet négatif ne surpasse pas l'effet positif. Par contre, pour une distance de 14 cm, la diffusion devient plus importante et l'effet négatif surpasse l'effet positif, ce qui signifie qu'un nombre plus important d'atomes d'Al sont pulvérisés avant de diffuser vers le substrat mais qu'au final, ils subissent trop de collisions avant d'atteindre le substrat et perdent beaucoup de leur énergie cinétique, ce qui favorise la croissance selon l'orientation [100].

Z. Q. Yao & al. ont eux aussi fait varier la pression de travail et observé l'effet sur la morphologie de leurs films minces d'AlN [22]. Avec une valeur basse, les atomes d'aluminium qui se condensent, disposent de plus de temps pour se relaxer et migrer sur la surface du film qui croît avant de former des liaisons Al-N avec des atomes d'azote. Par conséquent, l'orientation

[002] (axe « c » perpendiculaire à la surface du substrat) se trouverait alors favorisée. D'après ces auteurs, en augmentant la pression de travail, on augmenterait la pression partielle d'azote et les atomes d'azote en excès entraveraient la diffusion des atomes d'aluminium sur la surface. Il en résulterait une formation de liaisons Al-N fortes et création d'un composé non-orienté selon la direction [002]. Dans cette étude, la différence d'aspect des grains selon la valeur de pression de travail (cf. figure 1.2.7, petits grains ronds à faible pression et facettes cristallines triangulaires à plus forte pression) a été reliée à la variation du bombardement ionique.

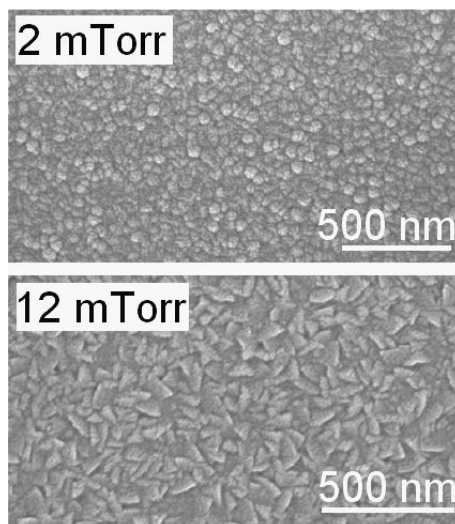


FIGURE 1.2.7: Micrographies FESEM (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*) qui montrent l'évolution de l'aspect des grains à la surface de films d'AlN préparés par pulvérisation cathodique avec la variation de la pression partielle d'azote ($W = 65 \text{ W}$; $T = 210 \text{ °C}$) selon Z. Q. Yao & al. [22].

Dans un travail plus récent (2011), aucune corrélation entre la pression de travail et l'orientation préférentielle n'a pu être établie [111]. L'orientation préférentielle reste [002] avec une pression qui varie de 0,67 à 2,66 Pa.

Des travaux plus anciens de M. Penza & al. (1995) n'avaient également pas permis d'observer une nette évolution de l'orientation préférentielle en changeant la valeur de la pression de travail [23]. Cependant, ces auteurs avaient fixé la puissance radiofréquence à 500 W et nous verrons dans le paragraphe suivant que ce paramètre exerce aussi une influence importante sur l'orientation du film AlN.

N.B : Il a été montré que la variation du débit total des gaz pendant le dépôt ne conduit à aucun changement de l'orientation préférentielle [18]. Dans cette étude, seule l'intensité du seul pic de diffraction (100) présent augmente avec l'élévation du débit total. Cette amélioration du degré de cristallinité a été corrélée à l'amélioration de la propreté des conditions d'élaboration puisqu'avec un débit plus conséquent, plus de gaz non-pollué est introduit et une plus grande quantité de contaminants est évacuée de l'enceinte.

Influence de la puissance magnétron

Plusieurs études ont montré que la taille des grains augmente avec la puissance magnétron et que cette augmentation de puissance favoriserait donc la croissance de couches AlN de morphologie colonnaire [12,17,112]. Cependant, la seule valeur de la puissance ne suffit pas pour mettre en évidence une tendance. En comparant des études différentes de la littérature, il faudrait en toute rigueur rapporter les valeurs des puissances indiquées aux surfaces cathode/anode en regard. Toutefois, il a été relevé qu'en augmentant la puissance, le champ de pulvérisation et l'énergie cinétique des particules incidentes près de la surface du substrat le sont également. L'énergie transférée aux particules pulvérisées augmente en même temps que leur mobilité et leur longueur de diffusion de surface. Cela conduit à l'augmentation de la probabilité de diffusion des adatoms à partir de l'emplacement où ils arrivent (couche en cours de déposition) jusqu'aux plans cristallins les plus denses comme les plans (002). La cristallisation s'en trouve donc améliorée.

Cependant, il existe un optimum à ne pas dépasser. Des travaux de H. Cheng & al. ont mis en évidence qu'une trop haute valeur de puissance radiofréquence (500 W) favorise une orientation préférentielle [101] et non plus [002] [14,18]. Ces auteurs ont aussi observé la variation de l'aspect des grains avec l'augmentation de la puissance. Les grains passent de l'aspect de galets à celui de pyramides. De plus, la taille des grains et la rugosité de surface augmente. Les facettes des grains deviendraient plus apparentes à cause de l'amélioration de la mobilité de surface des adatoms à plus grande puissance radiofréquence. À 500 W, les adatoms seraient capables de diffuser à partir des joints de grains jusqu'à des positions de plus basse énergie. Il en résulterait la croissance plus rapide de l'orientation [101].

B. Wang & al. avaient déjà trouvé ce résultat en 1997 en faisant varier la puissance de 100 à 500 W avec une pression de travail de 0,2 Pa et une concentration d'azote de 25 % [20]. À 100 W, la plus faible valeur de puissance utilisée, l'orientation a été relevée comme étant mixte [110] et [100]. En augmentant la puissance jusqu'à 300 W, tous les principaux pics de l'AlN apparaissent sur le diffractogramme DRX (cf. figure 1.2.8). B. Wang & al. ont alors suggéré que le taux de nucléation augmentait avec le taux de pulvérisation. De plus, à partir d'une puissance de 400 W, les pics de l'aluminium apparaissent sur les diffractogrammes. Si la puissance est trop élevée alors les atomes d'aluminium qui proviennent de la pulvérisation de la cible deviennent tellement nombreux que les ions azote présents dans le plasma ne sont pas en nombre suffisant pour permettre la formation d'AlN stœchiométrique.

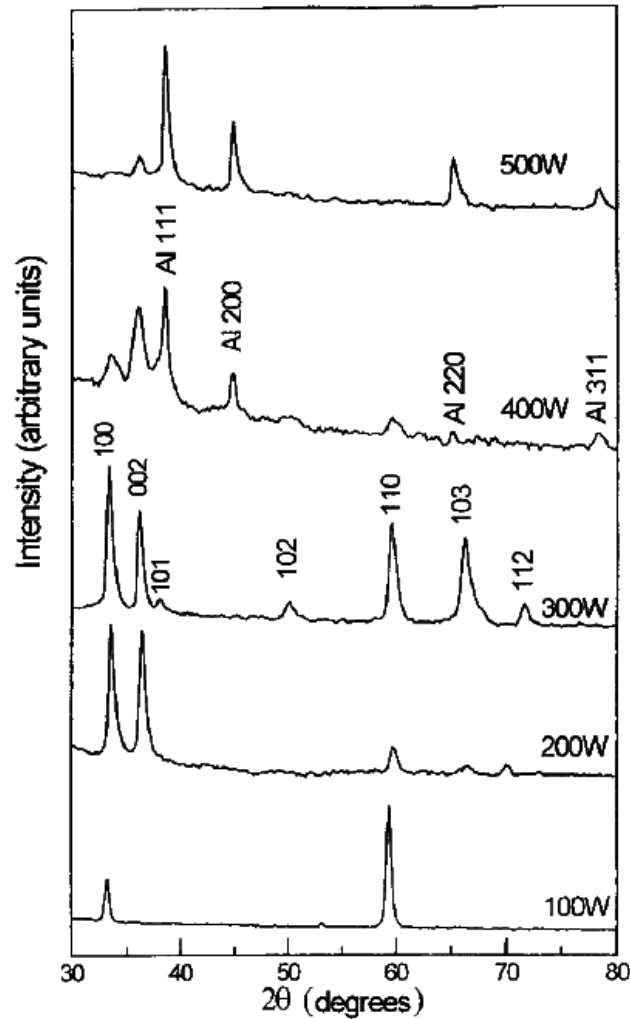


FIGURE 1.2.8: Diffractogrammes DRX de films AlN élaborés sur Si (100) à différentes valeurs de puissance radiofréquence ($P = 0,2$ Pa; $T \leq 300$ °C; $N_2 = 25$ %) selon B. Wang & al. [20].

H. E. Cheng & al. ont constaté qu'en augmentant la valeur de la puissance, la compétition entre dépôt et re-pulvérisation du dépôt s'intensifie [98]. Il en résulte une valeur critique de puissance à partir de laquelle la croissance selon l'axe « c » est perturbée et il apparaît une orientation mixte [002] et [101].

Au contraire, J. X. Zhang & al. ont montré par mesures DRX $\theta - 2\theta$ pour des films déposés sur Si (100), que l'orientation préférentielle [100] (axe « c » parallèle à la surface du substrat) à 200 W devenait mixte [002] et [100] à 400 W. Pour des valeurs de puissance comprises entre 300 et 500 W, l'orientation [002] devenait l'orientation préférentielle (axe « c » perpendiculaire à la surface du substrat) [97]. Là encore, J. X. Zhang & al. argumentent ces résultats en s'appuyant sur la composition de la maille würtzite avec les deux liaisons B_1 et B_2 . D'après ces auteurs, les plans (002) constitués des deux types de liaisons nécessitent plus d'énergie pour être formés, d'où leur présence à partir de 300 W.

Influence de la température

Des travaux de la littérature traitent de l'effet de la température d'élaboration sur la morphologie cristalline des dépôts d'AlN [16, 23, 92, 103]. La température d'élaboration la plus élevée référencée est de 800 °C, soit près de quatre fois inférieure à la température de fusion de l'AlN. Les changements induits par l'élévation de la température d'élaboration dans cette gamme de température restent donc à l'échelle atomique et non macroscopique. La mobilité d'une première vague d'adatoms à la surface du substrat est améliorée avant l'arrivée d'une seconde vague d'adatoms, provoquant des variations sur la morphologie cristalline des films comme un changement d'orientation préférentielle [16] ou une diminution de la densité de défauts [103].

Des traitements thermiques ex-situ ont également fait l'objet d'étude. J. P. Kar & al. ont montré qu'un recuit rapide (entre 400 °C et 1000 °C pendant 90 s) pouvait faire varier la morphologie de surface des films [113]. Cependant, ils ont remarqué qu'une impulsion de chaleur de courte durée à température élevée (1000 °C) était insuffisante pour que les grains fusionnent entre eux (recristallisation). Ce résultat est cohérent avec le fait que la température de recuit est près de trois fois inférieure à la température de fusion.

Utilisation de différents substrats

Outre l'utilisation la plus courant d'un substrat de Si (100) ou de Si (111) [97], la littérature fait état de dépôt d'AlN réalisés par pulvérisation cathodique RF magnétron sur divers types de substrat tel que le verre, l'oxyde de silicium [88], le saphir [75], le carbure de silicium (SiC) [2] et le cuivre (Cu) [109].

1.3 La luminescence

1.3.1 La luminescence de l'AlN

Le nitrure d'aluminium non-dopé présente de la luminescence sous excitation UV. L'énergie minimale du photon requise pour exciter un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) est associée à l'énergie de bande interdite du SC. Lors de la recombinaison d'une paire électron-trou (« exciton »), des photons sont générés avec des énergies qui correspondent à la largeur de la bande interdite. Des SC qui possèdent une grande largeur de bande interdite permettent donc d'émettre des photons à une énergie plus élevée. Le nitrure d'aluminium avec son grand *gap* de 6,2 eV correspondant à une longueur d'onde de ~ 200 nm est donc intéressant pour l'émission dans le bleu, UV, proche UV. De plus, pour des applications dans le domaine des systèmes optiques, il est préférable de travailler avec des SC à bande interdite directe comme c'est le cas pour l'AlN, ce qui permet une transition directe de l'électron de la BV à la BC. Par contre, dans le cas des SC à *gap* indirect comme le Si, la transition de l'électron doit être assistée par un phonon. La probabilité de transition est faible comparée à

un SC à *gap* direct.

Plusieurs études récentes montrent qu'il est possible d'obtenir une émission de photoluminescence avec différentes morphologies de couches minces, en employant divers substrats ou en changeant certains paramètres de la méthode d'élaboration choisie. Dans les différents travaux référencés de la littérature, cette méthode d'élaboration peut être tout aussi bien physique (PVD : *Physical Vapor Deposition*) que chimique (CVD : *Chemical Vapor Deposition*). Dans l'ordre chronologique, de la plus ancienne étude à la plus récente, on peut citer le cas d'une morphologie nanocristalline préparée par CVD sur substrat de silicium [65] ou bien obtenue par pulvérisation réactive RF (radiofréquence) sur substrat de quartz [53]. Des films d'AlN ont également été préparés par laser pulsé sur substrat de silicium [59]. Des couches de grains polycristallins intégrés dans une matrice amorphe ont été élaborées par pulvérisation réactive magnétron RF sur substrat de silicium [55]. Une morphologie cristallisée selon l'axe « c » a été conçue par pulvérisation réactive magnétron RF sur substrats LTCC (*Low Temperature Co-fired Ceramics*, substrats constitués de verre et de céramique) [52]. Des films déposés par MOVPE (*Metal Organic Vapor Phase Epitaxy*) sur substrat saphir (Al_2O_3) disposent aussi de la propriété de photoluminescence tout comme un mono-cristal [72]. De même, des films texturés avec différentes orientations obtenus par pulvérisation réactive magnétron RF sur substrat de silicium émettent des photons [22].

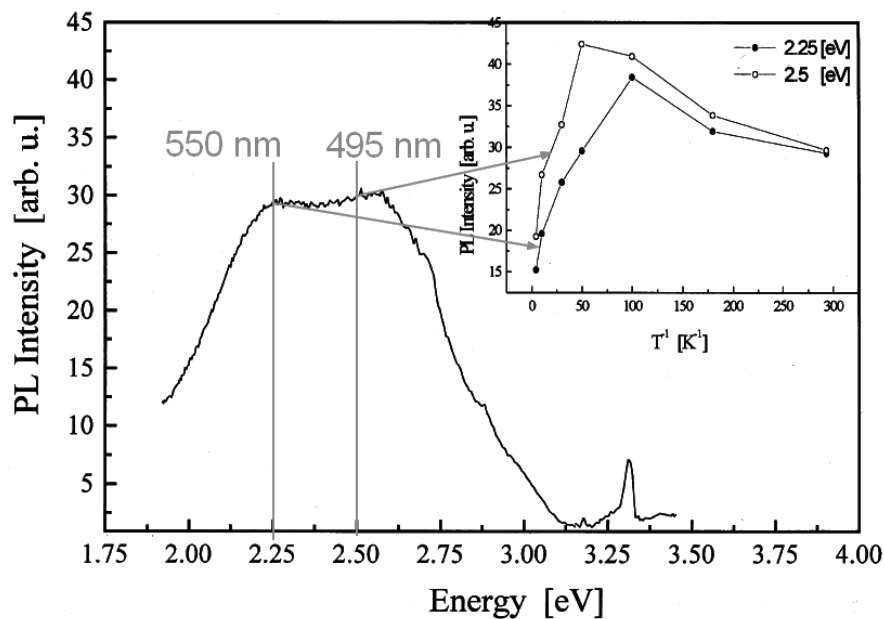


FIGURE 1.3.1: Spectre de PL continue d'une couche mince d'AlN nanocristalline obtenue par PECVD, à une température comprise entre 300 et 400 K, sous une pression de 100 Pa, sous atmosphère d'azote avec une vapeur réactive $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ [65]. L'encart montre l'évolution de l'intensité maximale de chacune des deux composantes à 495 et à 550 nm de la bande d'émission avec la température de mesure.

A. Olszyna & al. ont trouvé que leur couche mince de nitrure d'aluminium de morphologie

nanogranulaire exhibait une large bande d'émission avec deux composantes à 550 nm (2,25 eV) et 495 nm (2,5 eV) (cf. figure 1.3.1). En faisant varier la température de mesure de photoluminescence de 0 à 300 K, les intensités respectives de ces deux composantes n'atteignent pas leurs valeurs maximales à la même température. Le pic à 550 nm l'atteint à 80 K tandis que le maximum d'intensité à 495 nm se trouve à 50 K. Cette différence peut s'expliquer par la présence de barrières distinctes pour les processus de recombinaison qui donnent lieu à deux composantes de bande de luminescence. Les auteurs de cette étude précisent que des recherches supplémentaires sont requises pour obtenir plus d'informations sur l'origine de cette bande de luminescence.

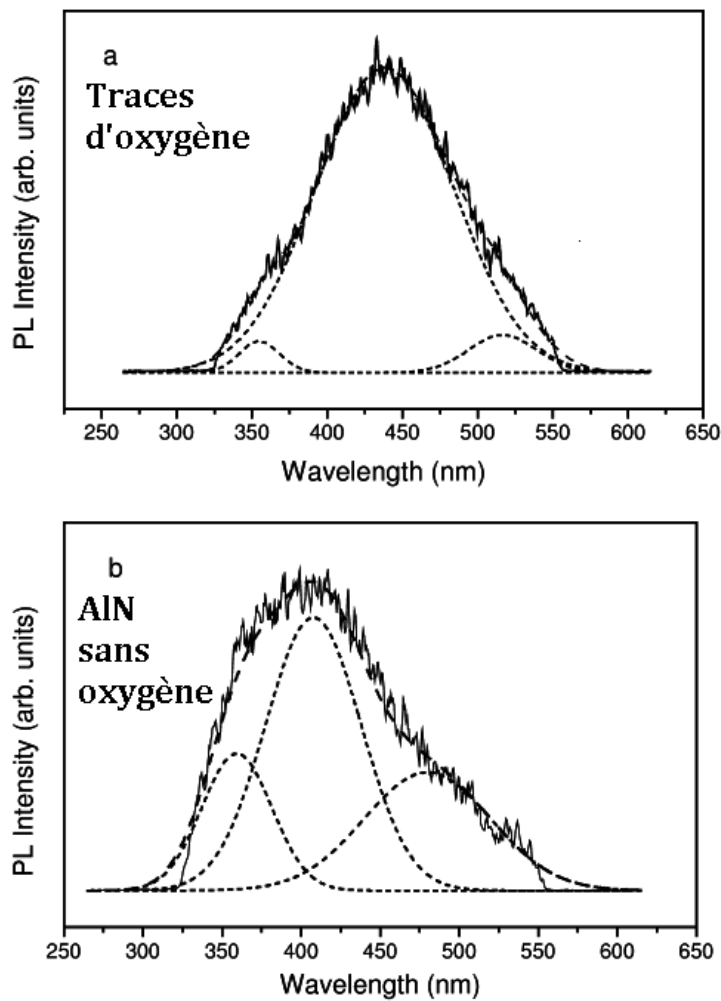


FIGURE 1.3.2: Spectres de PL continue de de films AlN déposés sur substrat Si (100) [59]. Le film (a) a été élaboré par la méthode de dépôt par ablation laser, à une température de 600 °C et contient des traces d'oxygène. Le film (b) a été réalisé par la méthode de dépôt par ablation laser réactive dans un plasma d'azote. Contrairement au film (a), le film (b) est exempt de contamination en oxygène.

Certains auteurs avaient émis l'hypothèse que cette bande d'émission dans le proche UV soit attribuée à des défauts relatifs à la présence d'oxygène [52, 58, 104, 114]. La figure 1.3.2 montre

les spectres de PL continue de films AlN réalisés par J. Sun & al. [59]. Le film (a) contient des traces d'oxygène tandis que le film (b) est sans oxygène.

Les allures des spectres de PL des deux films sont différentes mais l'absence d'oxygène n'empêche pas la mesure de cette large bande d'émission. A. Olszyna & al. quant à eux ont proposé le rôle actif des lacunes d'azote dans l'apparition de cette large bande d'émission aux alentours de 400 nm [65].

Cette bande de luminescence dans le bleu est similaire à celle observée dans le jaune (540 nm) dans le cas du nitrure de gallium (GaN), bande de luminescence due à la présence de niveaux profonds. V. Ligatchev & al. ont réalisé à la fois des mesures de PL continue et résolue en temps et ont essayé de proposer une explication à propos des mécanismes qui gouvernent cette émission de photons dans le proche UV et le visible [55]. Les auteurs ont conclu leur étude en mettant en évidence que leurs films AlN ont une concentration élevée d'états électroniques étendus en comparaison avec un mono-cristal de bonne qualité. D'après V. Ligatchev & al., l'origine la plus probable de cette photoluminescence consisterait en la transition radiative électronique des niveaux de type donneur partiellement remplis, aux états électroniques profonds temporairement vides en-dessous de la bande de conduction (3 - 3,5 eV).

D'après K. Abe & al., cette photoluminescence pourrait provenir de recombinaisons radiatives de paires électron-trou liées à des états dans les queues de bandes [53].

L'étude la plus récente de Z. Q. Yao & al. [22] confirme encore le fait que les impuretés d'oxygène ne sont probablement pas les seules responsables de l'apparition de la large bande de luminescence bleu. Ces auteurs proposent de prendre en compte les défauts planaires (2D) négligés jusqu'ici par rapport aux défauts ponctuels (1D) comme les lacunes d'azote ou les impuretés d'oxygène. Z. Q. Yao & al. ont réalisé trois films différents « A », « B » et « C » avec des orientations différentes (cf. figure 1.3.3). L'échantillon « A » qui présente une orientation préférentielle (002) possède la plus basse intensité de luminescence. Au contraire, l'échantillon « C » composé de plans orientés aléatoirement, exhibe la plus forte photoluminescence. Les auteurs ont déterminé trois composantes de cette large bande, à 316 nm, à 355 nm et à 400 nm. Ils ont attribué la première composante aux impuretés d'oxygène. Des travaux antérieurs d'autres équipes ont attribué les deux autres composantes aux lacunes d'azote et à la transition d'un niveau donneur (lacune d'azote) à un niveau accepteur (défaut anti-site) [115–117]. Cependant, les résultats d'analyse par XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) démentent cette hypothèse pour les films de Z. Q. Yao & al. En effet, l'intensité de PL ne dépend pas directement du rapport Al/N. Par conséquent, les auteurs suggèrent que les défauts linéaires et planaires observés dans le film « C » soient responsables de l'augmentation de l'intensité de luminescence.

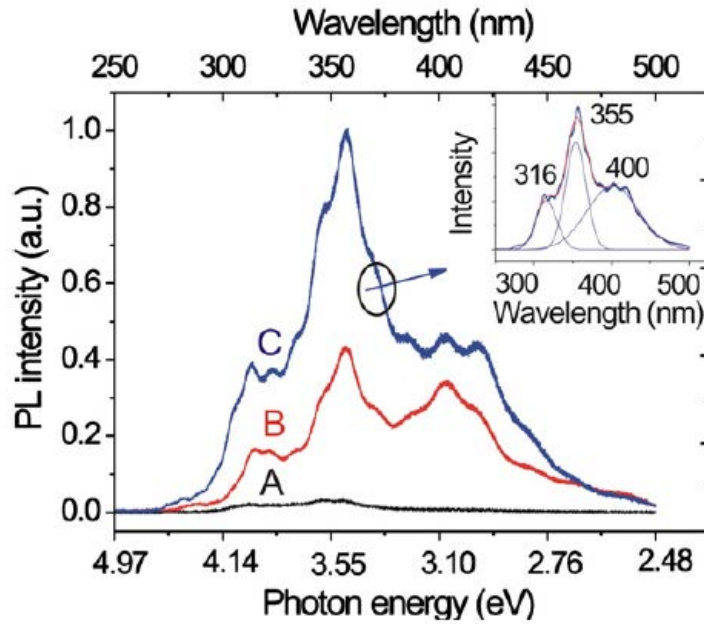


FIGURE 1.3.3: Spectres de PL continue à température ambiante de films d'AlN déposés sur substrat Si (100) par pulvérisation RF magnétron avec une puissance de 65 W, dans un mélange plasma Ar/N₂=1/4, avec un débit total de 20 sccm, à une température de substrat de 210 °C [22]. Aucune polarisation n'a été appliquée au substrat pendant les dépôts. Les films « A », « B » et « C » ont été respectivement élaborés avec des valeurs de pression de travail de 2, 8 et 12 mTorr. L'encart montre les trois composantes de la bande d'émission du spectre de l'échantillon « C ».

L'origine de cette large bande de luminescence dans le visible n'est à l'heure actuelle pas encore bien comprise. Les hypothèses avancées jusqu'à présent dans différents travaux prennent en considération les défauts ponctuels et les défauts planaires. Dans l'ensemble des études référencées, cette large bande comprend au moins deux composantes. Selon la littérature, l'allure de la bande varie ainsi que sa longueur d'onde (cf. figures 1.3.1, 1.3.2 et 1.3.3), comportement pouvant être expliqué par les différentes méthodes d'élaboration des films AlN utilisées, qui introduiraient plusieurs catégories de défauts.

1.3.2 La luminescence de l'erbium

Avec un nombre atomique égal à 68, l'erbium appartient au groupe des terres rares, les lanthanides. Sa configuration électronique est : $[Xe] 4f^{12}5d^06s^2$.

Les éléments de ce groupe ont la particularité d'avoir leur couche électronique $4f$ incomplète tandis que les couches plus externes sont remplies. Incorporé dans un solide, l'erbium se trouve à l'état ionique sous forme trivalente qui résulte de la perte de deux électrons de la couche $6s$ et d'un électron de la couche $4f$. Ce qui fait que l'ion Er^{3+} présente comme configuration électronique : $[Xe] 4f^{11}5d^06s^0$.

La figure 1.3.4 représente de façon schématique les levées de dégénérescence des niveaux électroniques de la couche $4f$ de l' Er^{3+} , levées de dégénérescence caractéristiques de chaque terme hamiltonien correspondant aux interactions électrostatiques, aux interactions spin-orbite et à l'effet du champ cristallin (cf. annexe B).

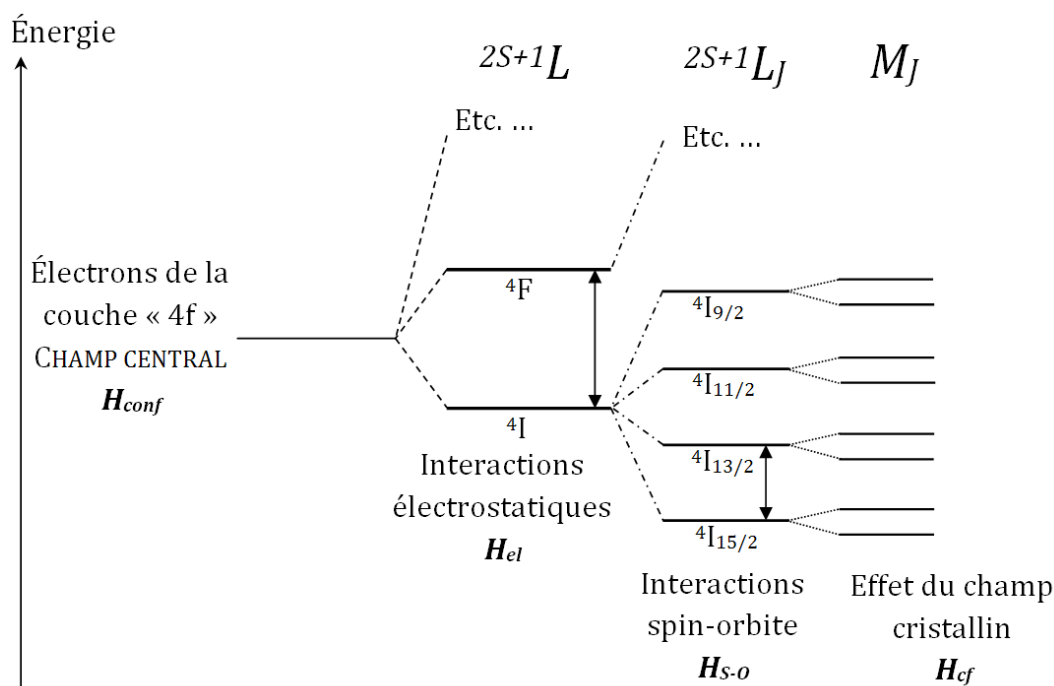


FIGURE 1.3.4: Représentation schématique des trois levées de dégénérescence des niveaux électroniques de la couche $4f$ de l' Er^{3+} , dues aux interactions électrostatiques, au couplage spin-orbite et au champ cristallin.

L'effet du champ cristallin est moindre comparé aux interactions électrostatiques et spin-orbite dans le cas particulier des terres rares. En effet, les électrons des couches $4f$ sont écrantés par les couches électroniques $5s$ et $5p$ de nombre quantique plus élevé.² Comme les mécanismes de luminescence interviennent au sein de la couche électronique $4f$, la perturbation engendrée par les atomes de la matrice reste faible et n'entraîne qu'une levée partielle de la dégénérescence des niveaux d'énergie. De plus, seuls les premiers voisins de l'ion de terres rares ont une influence sur la levée de dégénérescence. L'émission de luminescence de l'erbium est donc peu dépendante de la matrice dans laquelle il est inséré et les largeurs spectrales sont fines [118, 119].

La luminescence constitue l'une des propriétés les plus intéressantes de l'erbium et de l'ensemble des terres rares en général. La figure 1.3.5 représente le diagramme des niveaux électroniques de la couche $4f$ de l'erbium [6, 118].

2. Plus ce dernier est élevé et plus la distance moyenne de l'électron au noyau augmente

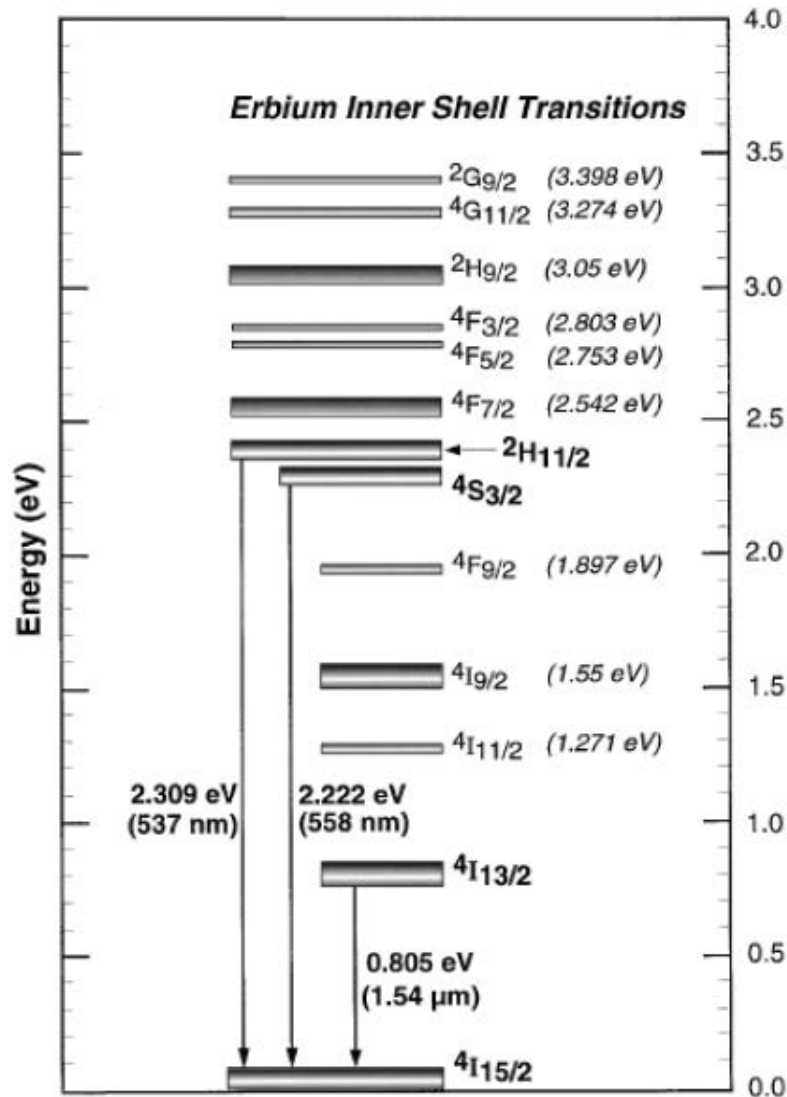


FIGURE 1.3.5: Diagramme des transitions électroniques de l'erbium [118].

À la suite de l'excitation de l'erbium, il peut se produire des processus de relaxation radiative dépendant des transitions entre les différents états électroniques de la couche $4f$ de l'erbium. Une transition entre les états $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ (cf. figure 1.3.5) donnera lieu à une émission de photons à une longueur d'onde de 558 nm tandis qu'une transition entre les états $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ provoquera une émission de photons à une longueur d'onde de 1,54 μm .

Un ion Er^{3+} libre hors d'une matrice hôte, même s'il est soumis à une irradiation n'est pas capable d'émettre de la luminescence. Cela est dû au fait que les transitions intra- $4f$ sont interdites à cause des règles de sélection de parité de Laporte. Une transition entre deux états de même parité est interdite interdisant alors par exemple, la transition entre les états $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ produisant une émission de photon à 1,54 μm et la transition entre les états $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ produisant une émission de photon à 558 nm (vert). Il existe également une seconde règle de sélection appelée « règle de sélection de spin » qui énonce que les transitions entre fonctions d'onde de spins différents sont interdites. Il faut donc que $\Delta S = 0$ et ce n'est pas le cas pour la

transition de l'état ${}^2H_{11/2}$ à l'état ${}^4I_{15/2}$ qui permet une émission à 537 nm (vert). Cependant, un ion de terre rare introduit dans une matrice hôte SC est soumis au champ cristallin de celle-ci, provoquant une levée de dégénérescence des niveaux électroniques de sa couche $4f$ et un mélange des états propres du système. Cela induit une relaxation des règles de sélection (cf. figure 1.3.4).

Suite à une excitation optique provoquée par un laser par exemple, les ions de TR passent de leur état fondamental à un état excité. Les transitions auparavant interdites pour un ion isolé peuvent ainsi avoir lieu et donner naissance à de l'émission de luminescence. L'émission de lumière peut être réduite en raison de la présence de défauts non-radiatifs au sein de la matrice hôte. Il se produit une compétition représentée sur la figure 1.3.6 entre les processus de relaxation radiative et les processus de relaxation non-radiative (comme les phonons ou les défauts de la structure de la matrice) [120].

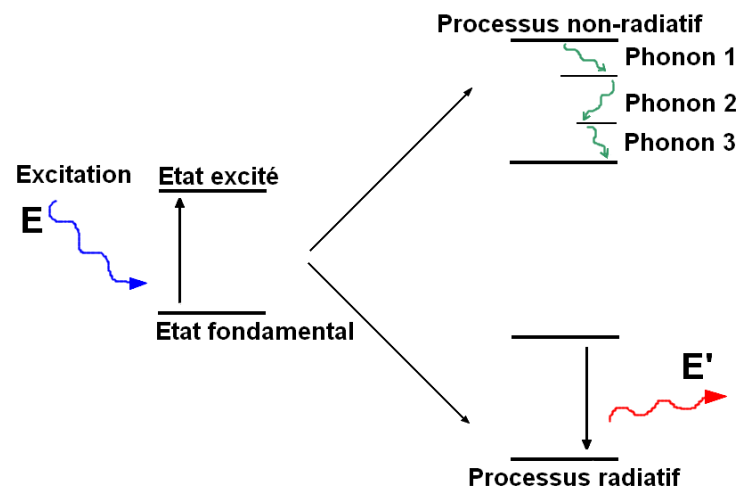


FIGURE 1.3.6: Processus de relaxation radiatif et non-radiatif.

Revue bibliographique des études réalisées sur la luminescence de GaN et AlN dopés avec des ions de terres rares

L'émission de photons des ions TR dans les SC a été étudiée depuis plus de 30 ans [121]. À l'origine, le travail s'est concentré sur une matrice hôte silicium (Si), le GaAs et d'autres SC dopés avec une faible énergie de bande interdite. Cependant, la dépendance thermique de l'émission et les limites de solubilité constituaient des sérieux obstacles. La découverte de la faible dépendance en température de la PL pour des SC à grand *gap* a dès lors contribué à l'intérêt grandissant des nitrures III-V, dans le cadre d'applications optoélectroniques. La première observation de luminescence de l'Er implanté dans des nitrures date de 1994 [122].

Bon nombre de travaux ont d'abord été réalisés sur le système GaN dopé avec des ions de TR différentes. En plus de permettre des progrès importants sur le plan technologique, ils ont permis d'établir des hypothèses sur les mécanismes de PL qui interviennent au sein d'une matrice III-V.

Les études menées initialement par spectroscopie de photoluminescence ont évolué en la mise au point de dispositifs tels que des LED : *Light-Emitting Diode* et des ELD : *Electroluminescent Device*.

Le GaN et l'AlN de structure wurtzite, sont similaires exceptée leur énergie de bande interdite différente (respectivement 3,4 eV et 6,2 eV). Sur l'ensemble des études réalisées la luminescence du GaN et de l'AlN dopés avec des terres rares, deux équipes de chercheurs américaines (J. M. Zavada & al. [11, 119, 122–131] et M. E. Kordesch & al. [?, 132–137]) apparaissent comme les précurseurs et les acteurs majeurs avec le plus grand nombre d'études réalisées et des interprétations reprises par la suite par d'autres auteurs. Une autre équipe chinoise s'est également penchée sur le cas du nitrure d'aluminium dopé à l'erbium [79] mais aussi à l'euporium (Eu) [138], au terbium (Tb) [139] et à d'autres TR comme le samarium (Sm), le dysprosium (Dy) et le thulium (Tm) [140]. Le dopage de l'AlN avec de l'Eu a aussi étudié au Japon [141]. D'autres équipes, notamment française [12, 78], portugaise [142–145], brésilienne [45, 146] et allemande [147] ont aussi étudié la photoluminescence à 1,54 μm de films minces d'AlN dopé à l'Er. Le dopage de l'AlN (ou du GaN) avec de l'Er est intéressant dans le domaine des télécommunications fonctionnant avec des fibres optiques en silice, pour lesquelles le minimum de perte optique correspond à la longueur d'onde d'1,54 μm . De par leur grande largeur de *gap*, les SC AlN et GaN dopés à l'Er ont été étudiés dans le but de mettre au point des amplificateurs de fibre optique plus performants que ceux déjà sur le marché présentant une basse efficacité de luminescence et un faible taux d'incorporation d'ions Er^{3+} optiquement actifs. Le dopage de l'AlN avec diverses autres TR permet d'obtenir des émissions dans tout le domaine visible tel que le bleu (Ce, Tm), le vert (Er, Tb) et le rouge (Sm, Eu) [81, 84, 148, 149] ainsi que dans l'UV, notamment avec du gadolinium (Gd) [150]. Ces émissions couvrant l'ensemble de la gamme spectral trouvent des applications dans le domaine optoélectronique et photonique (écrans, LED,...). L'ensemble de ces travaux répertoriés ici, font état de différentes morphologies cristallines des couches élaborées par divers procédés d'élaboration. Par conséquent, les allures des spectres de luminescence peuvent varier selon les travaux.

Les défauts de la matrice : facteur limitant la luminescence de l'ion de terre rare

L'efficacité de luminescence dépend fortement de l'environnement local de l'ion Er^{3+} dans la matrice hôte [151]. Des travaux réalisés sur le système GaN dopé à l'Er ont permis de déterminer la localisation des ions terre rare dans le GaN [152–158]. L'erbium se place préférentiellement en substitution à la place d'un atome de Ga dans la maille wurtzite. Le même cas de figure est présent dans le cas de l'AlN [159, 160]. Il apparaît également d'après les résultats expérimentaux par spectroscopie de luminescence sur les nitrures III-V dopés avec des ions TR, que ces derniers nécessitent d'être activés thermiquement pour que le processus de luminescence existe. En effet, l'intensité de luminescence mesurée augmente toujours significativement après le recuit des films. Ce phénomène a d'abord été observé sur le GaN dopé à l'Er [157, 161, 162], puis, confirmé pour des films d'AlN dopé à l'Er [45, 81, 83, 122, 136, 144, 147, 149, 163] (cf. figure 1.3.7).

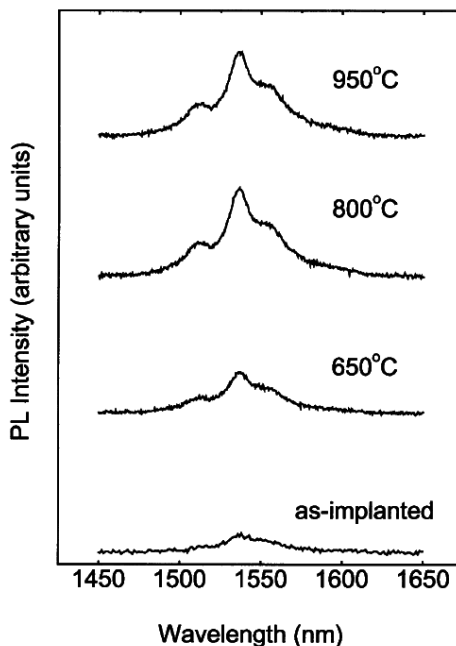


FIGURE 1.3.7: Spectres de PL continue de films d'AlN dopé à l'Er, réalisés par MOCVD à une température de 720 °C et recuits à différentes températures [147].

D'autres travaux, notamment sur l'AlN dopé avec d'autres ions de terres rares comme l'holmium (Ho) [132, 135] ou encore le samarium (Sm), l'euprimum (Eu) et l'ytterbium (Yb) [146] présente aussi les effets bénéfiques d'un recuit sur l'intensité de luminescence mesurée. Le recuit permettrait de supprimer certaines catégories de défauts qui agissent comme des centres non-radiatifs. Cette observation a eu lieu également dans des films AlN dopés avec du cuivre (Cu), du manganèse (Mn) et du chrome (Cr) [164].

Il existe d'autres méthodes pour diminuer le nombre de ces centres non-radiatifs. Par exemple, S. J Pearton & al. en réalisant un traitement par hydrogénation sur leurs dépôts ont enregistré un gain notable sur l'intensité de PL mesurée [125] (cf. figure 1.3.8). Les atomes d'hydrogène en diffusant dans le film, seraient capables de passer les centres non-radiatifs en supprimant les voies alternatives de recombinaison de charges. Par conséquent, il y aurait un nombre plus élevé de recombinaisons qui donnent lieu à de l'émission PL.

Cependant, certains défauts comme la présence d'impuretés de carbone (C) ou d'oxygène (O) pourraient participer favorablement à l'obtention d'une forte intensité de PL [165]. Ils ne constituent donc pas des centres non-radiatifs. Un dopage avec du carbone dans le cas du GaN dopé à l'Er a permis d'augmenter l'intensité de PL, augmentation liée à la formation de complexes Er-C modifiant le champ cristallin et améliorant l'efficacité de PL. De même, un co-dopage avec de l'oxygène dans le cas du GaN dopé à l'Er a conduit à une amélioration de l'émission de PL [144, 166]. Le rôle de l'oxygène dans les processus d'excitation et de recombinaison des ions Er^{3+} dans le silicium était déjà connu auparavant [167]. Une étude a également montré que l'incorporation d'oxygène dans un film d'AlN dopé à l'Er provoquaient l'amélioration du signal de PL [145].

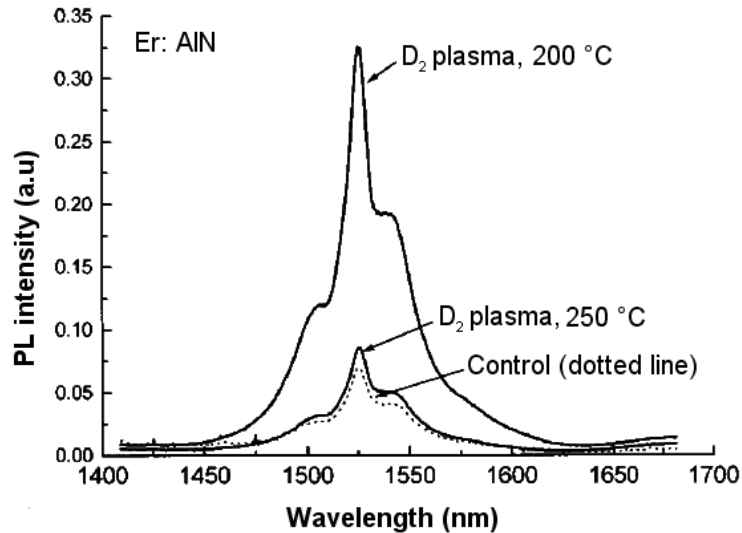


FIGURE 1.3.8: Spectre de PL continue de films d'AlN dopé à l'Er avant (spectre en pointillés) et après hydrogénation (spectres en trait continu) pendant 30 min à 200 et à 250 °C [125]. Les films d'un micromètre d'épaisseur ont été élaborés sur substrat saphir par MOMBE (*Metal Organic Molecular Beam Epitaxy*) à une température de 700 °C.

Néanmoins, passée une certaine teneur en C, le nombre de sites non-radiatifs augmente, provoqué par la formation de liaisons C-C et de précipités, entraînant une diminution de l'intensité de PL [168]. Dans le cas de l'AlN dopé à l'Er, l'introduction d'oxygène pendant l'élaboration pose un problème à cause de la forte réactivité de celui-ci avec l'aluminium. Il existe aussi des contradictions concernant l'influence de l'oxygène sur l'efficacité de PL. Dans un travail sur des films GaN dopé à l'Er, le signal de PL le plus intense obtenu provenait d'un échantillon sans oxygène [169].

Autres facteurs limitant la luminescence de l'ion de terre rare

Outre la présence de défauts dans la matrice à l'origine de processus non-radiatifs, il existe d'autres facteurs distincts et bien connus, limitant la luminescence de l'ion de terre rare [120].

Premièrement, il y a la limite de solubilité de l'ion TR dans la matrice. Si la TR est en excès, des précipités non-optiquement actifs se forment. Cela crée une augmentation de l'interaction ion-ion qui s'avère nocive pour l'efficacité de luminescence. Ces interactions sont représentées schématiquement sur la figure 1.3.9. Lors du mécanisme de *cooperative upconversion* notée (a), un ion à l'état métastable (stable cinétiquement mais pas thermodynamiquement) retourne à l'état fondamental et provoque la montée d'un ion voisin à un état plus élevé en énergie. Cet ion peut alors se désexciter rapidement et non-radiativement, ou retourner à l'état métastable et émettre des photons. Les deux ions doivent être à l'état métastable et il faut des niveaux élevés d'excitation pour que le phénomène devienne important. Lors de l'*energy migration* notée (b), un ion à l'état métastable retourne au niveau fondamental et un ion voisin effectue le chemin

opposé. Il passe du niveau fondamental à l'état métastable. Lors de la *cross-relaxation* notée (c), l'énergie d'excitation d'un ion qui chute d'un haut état d'énergie fait passer un ion proche de l'état fondamental à métastable. Cela augmente la population des états métastables à une teneur élevée suffisante d'ions TR. Bien qu'une émission radiative puisse toujours avoir lieu avec l'ion voisin, la probabilité d'un déclin non-radiatif augmente avec chaque transfert successif. Il y a un mécanisme de perte qui dépend de la concentration en dopant TR. Il est donc important pour maximiser l'efficacité de luminescence de bien choisir la concentration en dopant TR dans la matrice hôte.

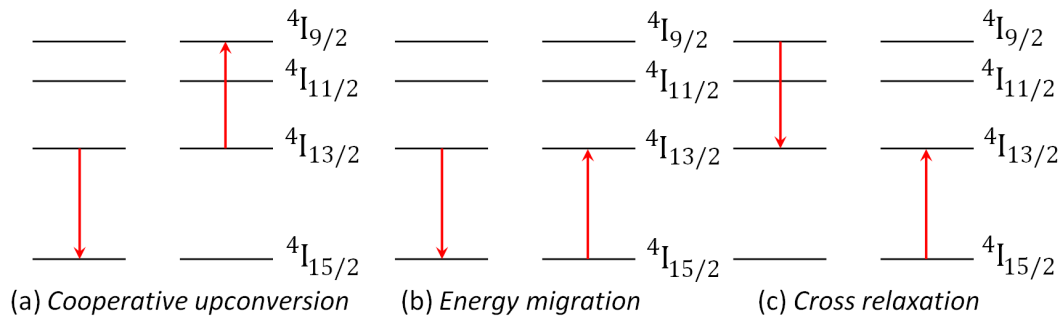


FIGURE 1.3.9: Interactions possibles entre deux ions Er^{3+} voisins : (a) *co-operative upconversion* ; (b) *energy migration* ; (c) *cross-relaxation* [120].

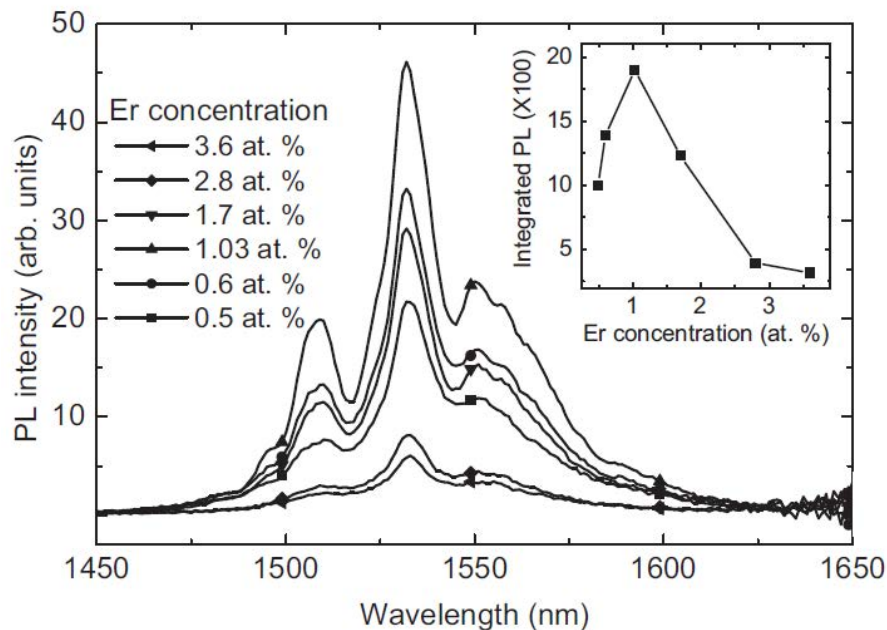


FIGURE 1.3.10: Intensité de PL en fonction de la teneur en Er dans la couche d'AlN. L'encart représente l'aire intégrée de chaque courbe en fonction de la concentration en Er [78].

J. C. Oliveira & al. [144] et par la suite, H. Rinnert & al. [78] ont mis en évidence qu'une concentration en erbium dans un dépôt d'AlN de l'ordre de 1 at. % permet d'obtenir une intensité de PL maximale (cf. figure 1.3.10). Cette valeur est identique à celle déterminée lors d'autres études sur des couches minces de GaN dopé à l'Er par D.S. Lee & al. [131]. En effet, en dessous de cette valeur, il n'y a pas suffisamment d'ions Er^{3+} dans le film pour obtenir une intensité de PL satisfaisante. Par contre, au-delà de cette valeur, des processus de *cross-relaxation* entre les ions Er^{3+} et un transfert d'énergie aux défauts du GaN apparaissent. De plus, la qualité cristalline diminue à cause de la formation d'une phase ErN par précipitation.

Deuxièmement, les interactions avec les phonons, notamment la relaxation multiple de phonons peut dépeupler les états excités de haute énergie et provoque l'extinction de la luminescence. Ce phénomène survient uniquement dans le cas où un petit nombre de phonons est requis pour combler l'écart d'énergie entre les états électroniques de haute énergie et les états électroniques de basse énergie de l'ion TR. Par conséquent, il dépend fortement à la fois de la matrice hôte et la structure électronique de la TR. Dans le cas de la silice dopée à l'erbium, la différence d'énergie entre les états ${}^4I_{13/2}$ et ${}^4I_{15/2}$ est approximativement de 6500 cm^{-1} ($1,54 \mu\text{m}$). L'énergie de phonon de la silice est de 1100 cm^{-1} . En comparant ces deux valeurs, l'énergie de phonon de la silice vaut 17 % de la différence d'énergie entre les états ${}^4I_{13/2}$ et ${}^4I_{15/2}$ de l'erbium. Par conséquent, dans ce cas de figure, le processus multi-phonons n'est pas le processus de relaxation favorisé.

Troisièmement, l'absorption par les ions TR dans l'état excité intervient aussi dans les mécanismes qui peuvent faire baisser l'efficacité de luminescence. Pour mieux comprendre ce phénomène, la figure 1.3.11 représente de façon schématique les transitions d'absorption de l'état fondamental (diagramme GSA : *Ground State Absorption*, spectre d'absorption des ions à l'état fondamental) et celles de l'état excité de l'erbium (diagramme ESA : *Excited State Absorption*, spectre d'absorption des ions à l'état excité). Étant donné que les transitions optiques qui font intervenir les ions à l'état excité proviennent d'un niveau différent du fondamental, le spectre d'absorption des ions à l'état excité est très différent de ceux à l'état fondamental. Une interaction avec des photons de longueur d'onde appropriée peut faire passer des ions excités à un état de plus haute énergie, résonnant avec l'énergie des photons incidents. Par exemple, sur le diagramme ESA, avec une énergie d'excitation de 1,51 eV (soit 820 nm), un ion à l'état fondamental ${}^4I_{15/2}$ passe à l'état de plus haute énergie ${}^4I_{9/2}$. Par relaxations successives et notamment celle entre les états ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, des photons à $1,54 \mu\text{m}$ sont émis. Sur le diagramme ESA, la transition de l'état métastable ${}^4I_{13/2}$ à l'état ${}^4S_{3/2}$ requiert une énergie d'excitation quasi-identique de 1,58 eV (soit 785 nm). Par conséquent, avec une énergie d'excitation $\sim 1,5$ eV, l'état métastable ${}^4I_{13/2}$ est dépeuplé entraînant une diminution du nombre de relaxations radiatives entre les états ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et une diminution de luminescence à $1,54 \mu\text{m}$.

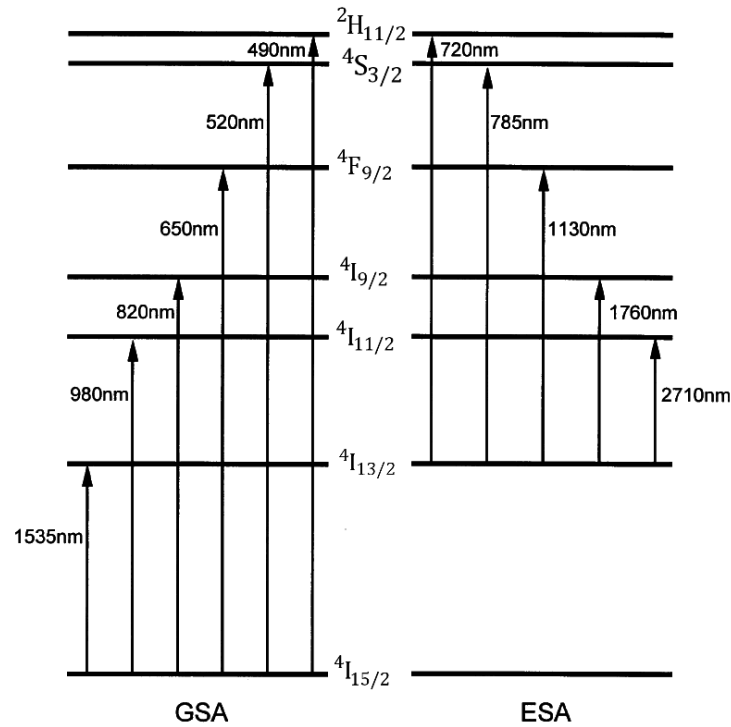


FIGURE 1.3.11: Transitions d'absorption dans l'erbium : diagramme GSA (*Ground State Absorption*) et diagramme ESA (*Excited State Absorption*) [120].

Excitation directe ou indirecte

Il est possible d'exciter de façon résonante le dopant, c'est-à-dire en employant une énergie excitatrice qui correspond à la différence d'énergie entre deux états électroniques de l'ion dopant. C'est ce qu'on appelle une excitation directe ou résonante.

Il est également possible d'exciter indirectement et d'obtenir quand même une émission de photoluminescence [127, 162, 170–174]. Dans le cas de l'émission à une longueur d'onde de 1,54 μm qui est équivalent à une énergie 0,805 eV (cf. figure 1.3.5), en employant un laser de longueur d'onde 325 nm, l'énergie excitatrice vaut 3,81 eV et ne correspond pas à la différence d'énergie entre des niveaux électroniques de l' Er^{3+} . Cependant, il existe des états électroniques de la matrice hôte AlN qui correspondent à des défauts de structure divers. Ceux-ci sont situés dans les queues de bande aussi appelées *Urbach Tails*, queues d'absorption exponentielles situées aux bords de la bande interdite, provoquées par des impuretés ou des défauts chargés. Ces défauts de la matrice permettant l'absorption du laser et peuvent transmettre l'énergie absorbée aux ions dopants rendant ainsi possible une émission de PL. La figure 1.3.12 explicite les mécanismes de PL qui interviennent lorsque le film est soumis à une d'excitation d'énergie inférieure a celle du *gap* de la matrice hôte. Dans un premier temps (1), suite à l'excitation lumineuse, un électron passe de la BV à un état de niveau d'énergie inférieur à la BC. L'absorption du photon excitateur crée un électron et un trou libre. Deux processus deviennent alors possibles. Soit il se produit une recombinaison non-radiative, notamment une relaxation multi-phonon (2) ou soit

l'électron peut être piégé dans un état électronique de queues de bandes, qui peut correspondre à un défaut de structure de la matrice (2'). Dans ce cas, il existe alors une paire électron-trou (exciton) localisée sur ce piège à électron (3). La recombinaison non-radiative de cette paire électron-trou conduit à l'excitation de la couche $4f$ de l'ion dopant (4). Celui-ci passe de son état fondamental $^4I_{15/2}$ à un état de plus haute énergie comme entre autres l'état $^4I_{13/2}$. La relaxation de l'ion vers son état fondamental peut mener à une émission de photons à $1,54 \mu\text{m}$ (5) mais peut aussi recréer un exciton localisé sur le piège à électron (5'). Ce dernier processus s'appelle le *back-transfer* et est activé thermiquement car la transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ nécessite moins d'énergie que la génération de l'exciton. L'augmentation de la température augmente la probabilité que le *back-transfer* intervienne et donc que l'émission de luminescence diminue.

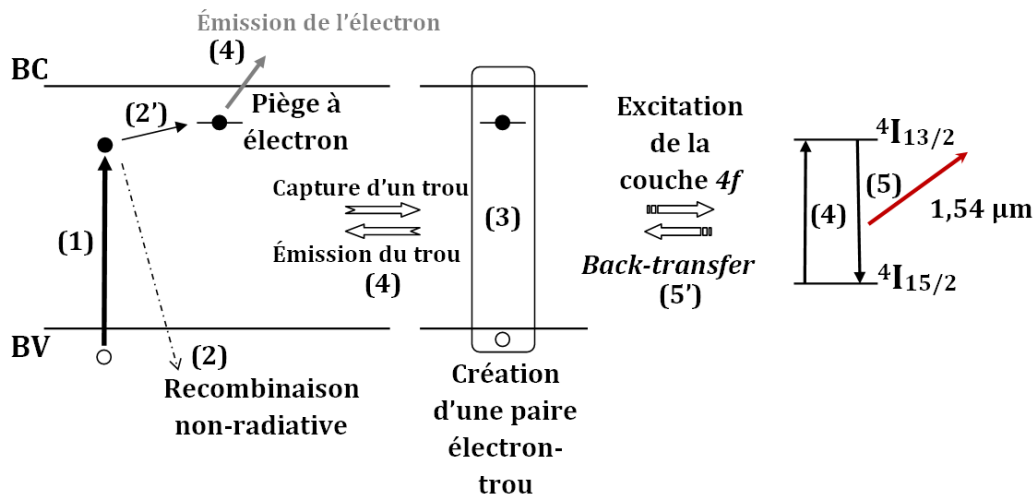


FIGURE 1.3.12: Représentation schématique du couplage entre la matrice hôte AlN et le dopant Er à la suite d'une excitation optique d'énergie inférieure à celle du *gap* de l'AlN.

Il est également possible d'employer un laser d'énergie supérieure à celle de la bande interdite, comme dans certains travaux présents dans la littérature, notamment dans des études sur le GaN dopé à l'Er [175, 176]. Dans ce cas, l'excitation des ions Er^{3+} a également lieu de manière indirecte, grâce à la recombinaison de paires donneur-accepteur.

Intérêt et objectif de ce travail de thèse

Cette revue bibliographique montre qu'il y a eu un certain nombre d'études ces vingt dernières années, à la fois sur la morphologie des films minces de nitrure d'aluminium et sur l'émission de photoluminescence de ces films dopés avec de l'erbium.

L'ensemble de ces travaux issus de la littérature mettent en évidence l'importance du choix des paramètres d'élaboration pour l'obtention de la morphologie cristalline désirée (taille des domaines cristallisés, orientation cristallographique, aspects des grains à la surface...). Néanmoins, les interprétations proposées quant à l'influence de ces paramètres procédés sur la qualité cristalline des dépôts d'AlN restent dans leur globalité très descriptives et parfois argumentées de manière peu convaincante.

L'origine de l'émission de photoluminescence du nitrure d'aluminium dans le visible reste quant à elle encore vague. Pour l'instant, les hypothèses évoquées les plus plausibles mettent en cause les impuretés d'oxygène, les lacunes d'azote, ou bien encore les défauts planaires mais elles ne peuvent pas être confirmées dans l'absolu. Il est impossible de vérifier s'il y a bien une lacune d'azote ou une impureté d'oxygène dans l'environnement local d'un ion erbium qui émet un photon.

Quant à l'émission à $1,54 \mu\text{m}$ de l'erbium inséré dans la matrice de nitrure d'aluminium, les mécanismes de photoluminescence ne sont pas encore tout à fait clairs. Plus particulièrement, le changement de l'environnement local des ions erbium est sans conteste déterminant dû à la levée de dégénérescence provoquée par l'effet du champ cristallin mais il est ardu de définir avec précision ce qui permet aux ions erbium d'émettre de la luminescence et à l'inverse, ce qui les en empêche. Les paramètres clés influençant les propriétés optiques de l'AlN dopé sont mal compris.

Ce travail de thèse s'est donc concentré sur l'étude de la relation entre les propriétés structurales et les propriétés optiques en étudiant l'influence des conditions d'élaborations et l'influence des propriétés morphologiques sur les propriétés de luminescence. L'objectif est aussi une meilleure compréhension des mécanismes de photoluminescence de couches minces de nitrure d'aluminium dopé avec de l'erbium, préparées par pulvérisation cathodique réactive magnétron radiofréquence. Pour atteindre cet objectif, on fera varier divers paramètres d'élaboration de ces films minces, ce qui entraînera une variation de leur morphologie confirmée par plusieurs méthodes de caractérisations. Des mesures par spectroscopie de photoluminescence seront ensuite effectuées dans le but de corrélérer les changements morphologiques avec les variations de photoluminescence observées.

2 Techniques expérimentales

2.1 Pulvérisation cathodique réactive magnétron radiofréquence

La technique PVD (*Physical Vapor Deposition*) de pulvérisation est facilement adaptable aux contraintes industrielle et est donc aujourd'hui largement employée dans l'industrie des films minces. Ce procédé de dépôt présente peu de ses contraintes techniques et permet en particulier, la synthèse de films cristallisés à une température proche de l'ambiante.

2.1.1 Principe de fonctionnement

Pulvérisation par plasma : Par application d'une différence de potentiel entre deux électrodes dans une enceinte contenant un gaz neutre raréfié, le déplacement d'électrons ionisent le gaz et entraînent la formation d'un gaz partiellement ionisé (cf. figure 2.1.1).

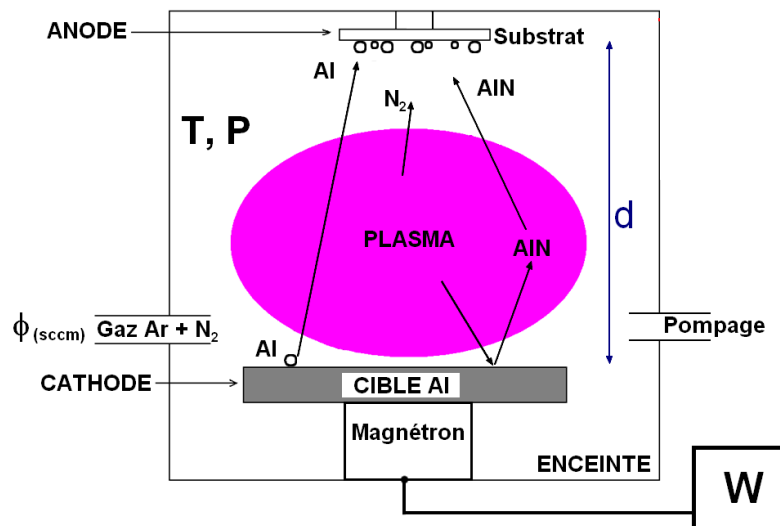


FIGURE 2.1.1: Schéma du principe de pulvérisation d'une cible (cathode) par un plasma entraînant le dépôt d'un film mince sur un substrat (anode).

C'est ainsi qu'un plasma électriquement neutre est créé, constitué d'ions et d'électrons des espèces gazeuses injectées dans l'enceinte. Le substrat relié au paroi de l'enceinte joue le rôle de

l'anode tandis que le matériau à déposer tient lieu de cathode. La cathode est communément appelée « cible » car sa surface est pulvérisée par les ions du plasma situé à proximité. Hormis dans le cas de la pulvérisation réactive expliquée dans la suite, les gaz contribuant à la pulvérisation de la cible doivent être neutres pour ne pas réagir avec la cible et entraver le dépôt. C'est la raison pour laquelle les gaz neutres tels que l'hélium (He), le néon (Ne), l'argon (Ar), le krypton (Kr) et le xénon (Xe) sont utilisés. L'argon est le plus souvent employé en raison de son plus faible coût et de sa masse atomique suffisante pour satisfaire une bonne pulvérisation de la cible. Des atomes pulvérisés pourront alors se déposer sur le substrat.

Pulvérisation réactive : Dans le cas de dépôts de nitrure d'aluminium, on introduit de l'azote qui va se décomposer sous la forme d'ions et sous forme atomique dans le plasma. Dès lors, dans le cas du régime de pulvérisation métallique, il se produit à la surface du substrat une réaction chimique entre les espèces aluminium qui proviennent de la cible pulvérisée et les espèces azote, réaction qui conduit à la formation de nitrure d'aluminium. Dans le cas du régime de pulvérisation de composé, des molécules AlN formées sur la cible peuvent aussi être éjectées vers le substrat.

Polarisation radiofréquence : La pulvérisation de cibles isolantes comme les oxydes ou les nitrures par les ions peut poser problème. La charge négative appliquée sur une cible peu conductrice est neutralisée par les ions Ar^+ . Au final, ceux-ci ne sont plus attirés vers la cible et le phénomène de pulvérisation cesse. L'usage d'un courant alternatif constitué d'ondes de haute fréquence permet de résoudre ce problème. En effet, les ions s'avèrent trop lourds et trop lents pour suivre la fréquence du courant contrairement aux électrons qui créent alors une polarisation négative sur la cible. La radiofréquence (RF) à 13,56 MHz est donc plutôt employé à la place d'un courant continu DC dans le cas de l'élaboration de films minces d'AlN par pulvérisation.

Cible magnétron : En positionnant des aimants sous la cible (cf. figure 2.1.2), un champ magnétique y est appliqué.

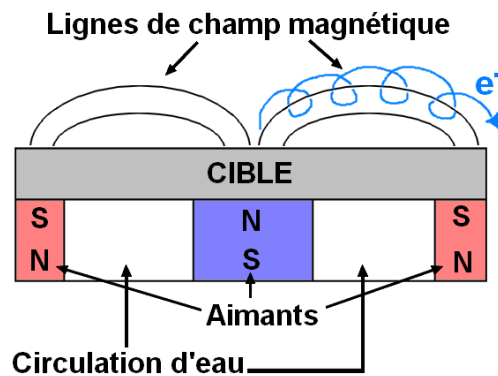


FIGURE 2.1.2: Schéma de principe d'un magnétron.

Il y a alors création de lignes de champ qui guident la trajectoire des électrons du plasma, ce qui provoque localement plus de collisions entre les électrons et les atomes de l'atmosphère gazeuse. Au final, il se produit une ionisation plus conséquente des atomes d'argon, ce qui induit un taux de pulvérisation et une vitesse de dépôt accrus. En outre, la technique magnétron permettra de travailler à plus basse pression qu'en technique DC, minimisant la présence de contamination dans nos dépôts d'AlN.

Avantages de la PVD :

- Température ambiante ;
- Simple à mettre en œuvre ;
- Un vide secondaire est suffisant ;
- Vitesse de dépôt élevée par rapport à d'autres méthodes ;
- Films denses.

2.1.2 Description du réacteur de dépôt utilisé

Générateur RF : Il est connecté à la cible constituant l'anode tandis que la masse est reliée au bâti constituant la cathode. Les générateurs RF sont équipés d'une boîte d'accord afin de transmettre une puissance maximale à la décharge. Le générateur utilisé dans cette étude est de la marque Advanced Energy VM1000A et permet de délivrer une valeur de puissance comprise entre 0 et 1000 W.

Contrôle de l'atmosphère dans l'enceinte : La figure 2.1.3 montre un schéma du réacteur expérimental de dépôt PVD magnétron RF utilisé dans cette étude . Le système de pompage est composé d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe à diffusion qui permet d'atteindre un vide résiduel de l'ordre de 10^{-7} Torr ($1,33 \cdot 10^{-5}$ Pa). Il est très important d'obtenir une valeur de vide résiduel suffisamment basse pour éliminer les traces d'oxygène et de vapeur d'eau puisque les atomes d'aluminium forment plus facilement des liaisons avec les atomes d'oxygène qu'avec les atomes d'azote. L'enthalpie de formation de l'AlN vaut $\Delta H^\circ f_{AlN \text{ würtzite}} = -318$ kJ/mol tandis que celle de Al_2O_3 est très inférieure avec $\Delta H^\circ f_{Al_2O_3 \alpha} = -1672$ kJ/mol et $\Delta H^\circ f_{Al_2O_3 \gamma} = -1655$ kJ/mol. S. S. Hussain & al. [177] ont montré qu'avec une valeur de vide résiduel de 10^{-7} Torr, la contamination en oxygène est de l'ordre de l'at. % dans les dépôts.

Le vide primaire est contrôlé par une jauge Pirani donnant des valeurs de pression dans une gamme 10^{-2} - 10^{-4} Pa (10^{-4} - 10^{-6} Torr).

Le vide secondaire quant à lui est contrôlé par une jauge Bayer-Alpert dans une gamme 10^{-4} - 10^{-6} Pa (10^{-6} - 10^{-8} Torr).

Dans notre étude, l'atmosphère dans l'enceinte est constituée d'un mélange de gaz argon (Ar) et azote (N_2). Des débitmètres volumiques MKS asservis par un boîtier de contrôle, permettent le contrôle des débits de ces deux gaz dans une gamme de 0 - 10 sccm ($1 \text{ sccm} = 1 \text{ cm}^3/\text{min}$). Lors des dépôts, l'atmosphère est régénérée par l'entrée et le pompage des gaz Ar et N_2 . Le

débit de pompage est contrôlé à l'aide d'une vanne de laminage située entre l'enceinte et le système de pompage secondaire.

Les valeurs de pression de travail pouvant être atteintes sont de l'ordre de 0,1 - 5 Pa ($1,5 \cdot 10^{-3}$ - $50 \cdot 10^{-3}$ Torr).

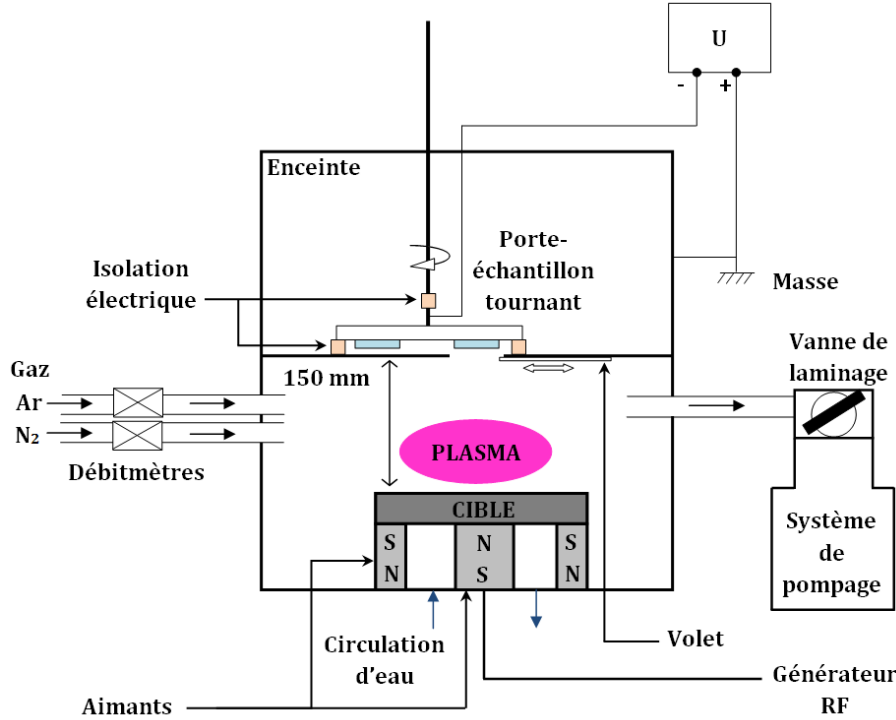


FIGURE 2.1.3: Schéma du réacteur de dépôt utilisé pour fabriquer les échantillons de l'étude.

À partir de la pression de travail, le libre parcours moyen des espèces neutres peut être calculé à l'aide de la relation de physique statistique 2.1.1 dans le cas des gaz parfaits :

$$L = \frac{k.T}{\pi.d^2.P.\sqrt{2}} \quad (2.1.1)$$

- L : le libre parcours moyen des atomes pulvérisés ;
- k : la constante de Boltzmann égale à $1,381 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹ ;
- T : la température dans l'enceinte égale dans notre cas à la température ambiante, c'est-à-dire à 300 K ;
- d : le diamètre des atomes pulvérisés, celui de l'atome d'aluminium vaut 143 pm ($1,43 \cdot 10^{-10}$ m) ;
- P : la pression de travail choisie à 0,665 Pa durant notre étude.

On trouve alors une valeur $L \simeq 7$ cm. Sachant que la distance entre la cible et le substrat est de 15 cm, les atomes d'aluminium pulvérisés de la cible peuvent donc subir au moins un choc diminuant leur énergie avant d'atteindre la surface du substrat. Le nombre de collisions que peuvent subir les atomes a une conséquence sur la croissance et sur la microstructure du dépôt et définit le type de régime. Les valeurs de d , P et T propres à notre réacteur de dépôt et

déterminant L définissent ici un régime balistique, avec une vitesse de dépôt plus grande qu'en régime thermalisé (ou diffusif) dans lequel le nombre de collisions est plus élevé.

Cibles composites Al-Er : Une rainure de largeur variable selon la concentration désirée en erbium est créée dans la cible d'Al qui se présente sous la forme d'un disque de 60 mm de diamètre et de 4 mm d'épaisseur (cf. figure 2.1.4a). Des morceaux d'erbium aux dimensions exactes de la rainure y sont alors insérés.

On observe sur les cibles de la photographie ayant servies à la réalisation de plusieurs dépôts, un anneau d'abrasion de 4 cm de diamètre. L'intersection entre l'anneau d'abrasion et la rainure contenant l'erbium détermine la teneur en dopage désirée dans les dépôts AlN-Er (cf. figure 2.1.4b).

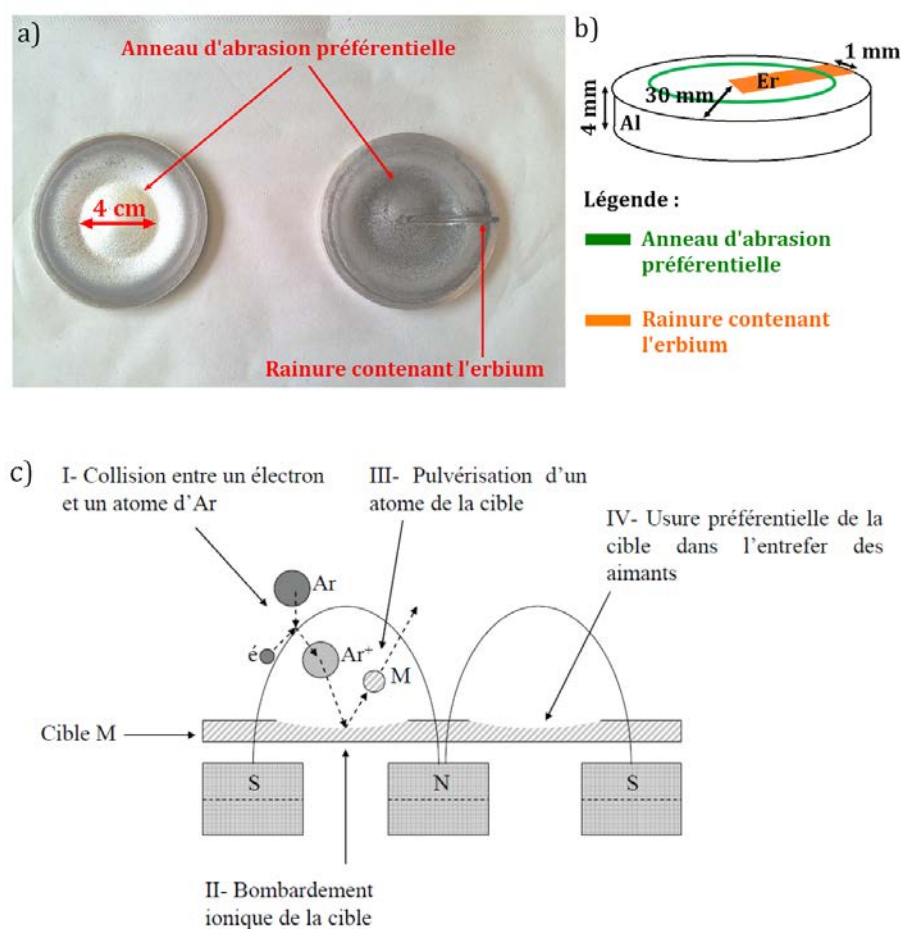


FIGURE 2.1.4: a) Photographie de cibles d'aluminium pur (à gauche) et d'aluminium-erbium (à droite). b) Schéma d'une cible composite AlN-Er. c) Schéma de principe de l'origine de l'abrasion préférentielle de la cible provoquée par les lignes de champ du magnétron [178].

En raison de la configuration du magnétron, la cible est préférentiellement abrasée dans l'entrefer des aimants (cf. schéma figure 2.1.4c). Le magnétron utilisé durant ce travail de thèse est équilibré, c'est-à-dire que les lignes de champs magnétiques se referment à proximité de la

cible. Le plasma est alors localisé au voisinage du matériau à pulvériser. Dans cette configuration de magnétron, les aimants sont d'égale intensité. Une feuille de graphite placée entre la cible et le porte-cible en inox optimise la transmission thermique.

Porte-échantillon et choix du substrat : Les photographies figure 2.1.5 montre une série de 6 substrats fixés avec des bandes métalliques sur le porte-échantillon, constitué d'une plate-forme circulaire. Ce porte-échantillon est fixée à l'aide d'une vis sur un axe vertical situé à l'intérieur de l'enceinte (cf. figure 2.1.3). Il est possible de contrôler la hauteur du porte-échantillon et de lui faire subir une rotation afin de placer un substrat déterminé en face d'une ouverture qui peut être fermée à l'aide d'un volet coulissant actionné par un bras manipulateur. L'ouverture a été positionnée exactement au-dessus de la cible afin d'obtenir des dépôts les plus homogènes possibles. Le porte-échantillon est isolé électriquement du bâti dans le but de pouvoir au choix le laisser au potentiel flottant, ou être polarisé négativement dans une gamme de tension comprise entre 0 et -800 V, afin de se débarrasser des contaminants physisorbés sur la surface du substrat (comme les molécules d'oxygène) par bombardement ionique. En jouant sur la valeur de cette polarisation, l'adhésion des particules, la nucléation et la structure cristalline de la couche déposée pourront être modifiées.

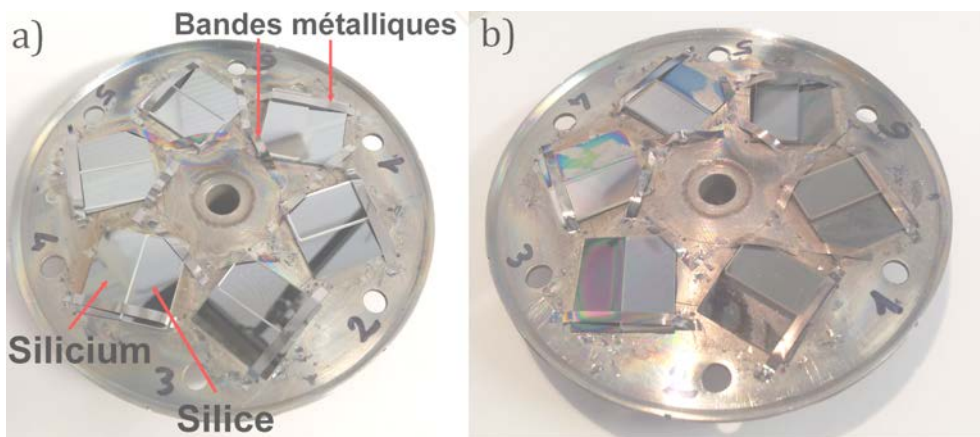


FIGURE 2.1.5: Photographies d'une série de substrats montés sur le porte-échantillon ; a) avant dépôt ; b) après dépôt. Chaque dépôt a été réalisé dans ce cas sur une moitié de silicium et une moitié de silice fondue.

Les substrats employés majoritairement durant l'intégralité de ce travail de thèse seront des morceaux de 2 x 2 cm découpés dans des wafers de silicium polis miroir sur une face. Les caractéristiques techniques sont les suivantes :

- Si (100) $\pm 0,5^\circ$ dopé N-Ph / Résistivité : 1 - 20 $\Omega.cm$;
- Si (100) $\pm 0,5^\circ$ non-dopé / Résistivité > 200 $\Omega.cm$.

Il est possible d'effectuer un dépôt sur deux types de substrat à la fois. Par exemple, sur les photographies de la figure 2.1.5, un substrat de silice fondue est posé sur un substrat de silicium.

Réflectométrie : Le principe de la réflectométrie repose sur le phénomène d'interférences qui se produit lorsqu'un faisceau lumineux d'intensité constante est envoyé sur un film mince en cours d'élaboration qui est peu ou pas absorbant (cf. figure 2.1.6). Le faisceau lumineux incident arrive à la surface du film. Une partie du faisceau traverse le film tandis qu'une autre partie est réfléchie.

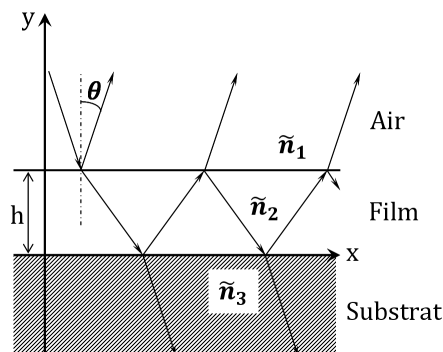


FIGURE 2.1.6: Schéma du phénomène interférentiel dans un film d'épaisseur h et d'indice complexe \tilde{n}_2 .

La partie du faisceau qui traverse le film est également partiellement réfléchie lorsqu'elle atteint le substrat. Cette partie réfléchie subit aussi une réflexion lorsqu'elle atteint le haut du film. Ce processus de réflexions multiples d'un rayonnement $R_\lambda(t)$ à une longueur d'onde donnée et en fonction du temps, engendre des minima et des maxima sur l'axe y . Pour $\theta = 0$ et pour un film transparent, deux maxima de $R_\lambda(t)$ sont distants de $\Delta h = \frac{\lambda}{2n_2}$ avec n_2 qui est égal à la partie réelle de l'indice de l'indice complexe \tilde{n}_2 du film déposé. En considérant que l'indice n_2 de l'AlN vaut 2 pour $\lambda = 400$ nm (longueur d'onde analysée sur notre montage), l'écart entre deux maxima équivaut à 100 nm d'épaisseur. Il devient alors possible de suivre l'évolution de l'épaisseur de la couche déposée comme le montre la figure 2.1.7.

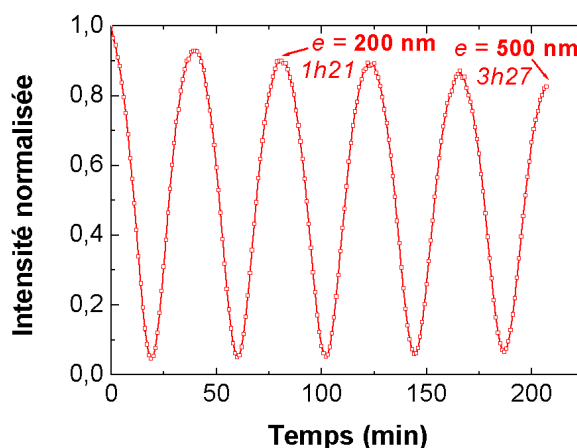


FIGURE 2.1.7: Exemple de courbe de réflectométrie qui permet de suivre l'évolution de $R_{400nm}(t)$ tout au long de la croissance d'une couche AlN de 500 nm.

Cependant, la microstructure du dépôt peut varier selon les paramètres d'élaboration choisis,

ce qui induit une variation de l'indice optique n_2 de l'AlN. Dans ce cas, l'écart entre deux maxima ne correspond plus tout à fait à 100 nm déposés et au final, on peut trouver un écart entre l'épaisseur désirée et celle réellement mesurée. L'exactitude des épaisseurs déposées est vérifiée à l'aide de techniques de microscopie électronique présentées dans la suite.

Pour pouvoir enregistrer le signal de réflectométrie, un montage visible sur la figure 2.1.8 est nécessaire. En entrée du montage, une lumière blanche qui provient d'une ampoule à incandescence est modulée de manière à avoir une fréquence de référence f qui est envoyée à un détecteur synchrone située en sortie du montage. Cette lumière blanche est ensuite focalisée sur le substrat pendant l'élaboration du dépôt. Le rayonnement réfléchi passe par une lentille convergente avant d'être récupéré par une fibre optique reliée à un monochromateur, calé dans notre cas sur une longueur d'onde de 400 nm. Puis, le rayonnement réfléchi à 400 nm est transféré à un photomultiplicateur qui amplifie le signal. Le signal amplifié est ensuite traité par une « détection synchrone » (ou un voltmètre vectoriel) qui permet de s'affranchir des photons qui proviennent du plasma et qui ne sont pas à la fréquence f . Avant d'effectuer un dépôt, il est nécessaire d'effectuer des réglages pour obtenir un signal de réflectométrie suffisant. Le faisceau réfléchi peut être légèrement dévié par le substrat de silicium et ne plus être dans l'axe de la fibre optique. Un réglage du porte-échantillon est effectué avant chaque dépôt afin de récupérer un maximum d'intensité.

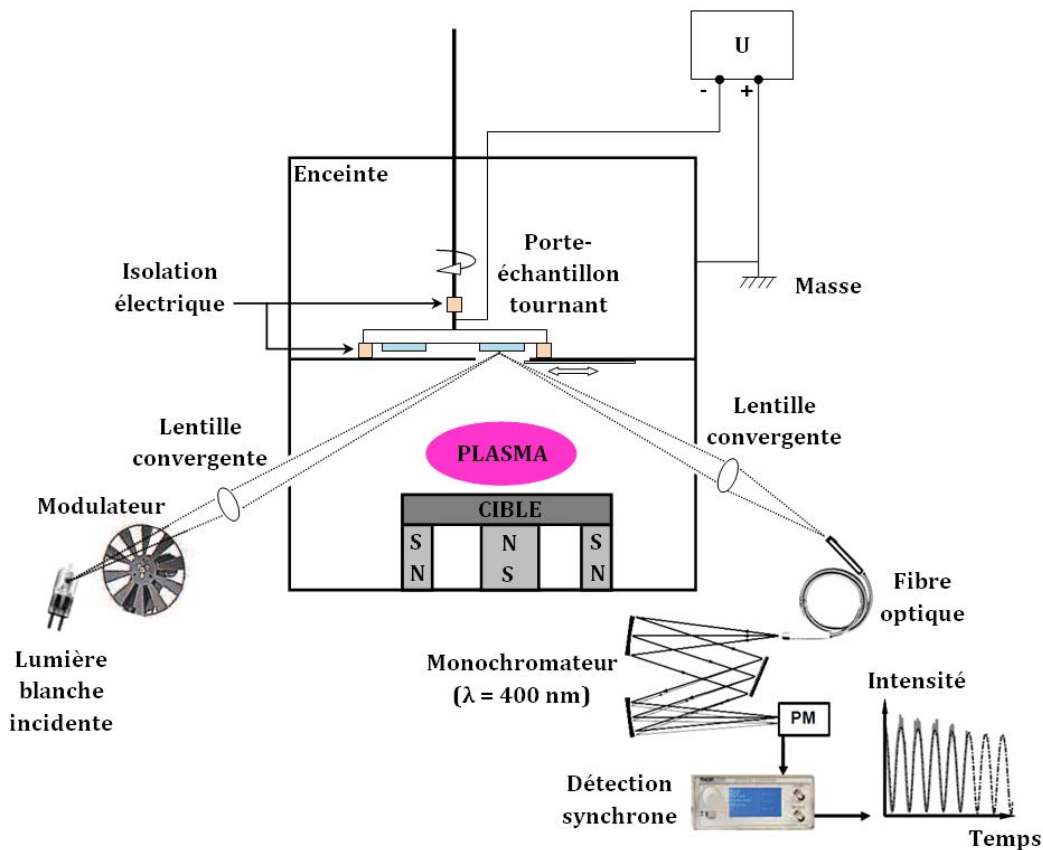


FIGURE 2.1.8: Schéma du réacteur de dépôt avec le détail de l'instrumentation qui permet l'acquisition du signal de réflectométrie « in situ ».

Les franges interférentielles visibles sur la surface de nos dépôts ici, éclairée en lumière blanche (cf. figure 2.1.9a) indiquent la présence d'épaisseurs différentes dû au mauvais centrage de l'échantillon devant l'ouverture du réacteur. Il se produit alors un effet d'ombrage sur les bords du substrats entraînant la réalisation d'un dépôt avec une épaisseur maximale au centre du substrat et diminuant vers les bords (cf. figure 2.1.9b).

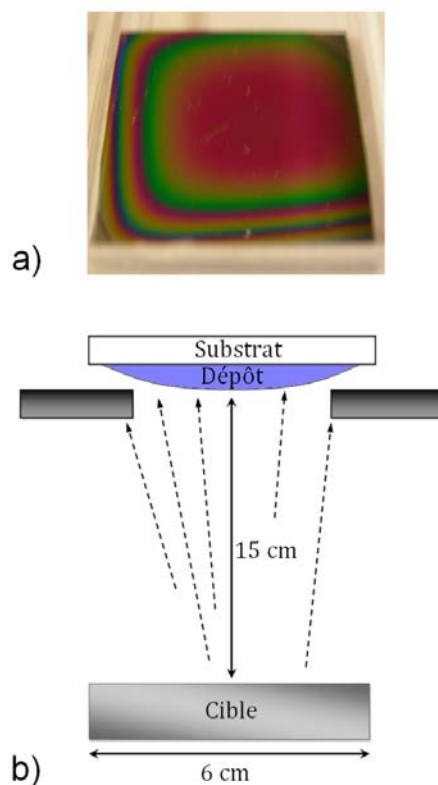


FIGURE 2.1.9: a) Photographie d'un dépôt présentant des franges interférentielles liées à l'épaisseur inhomogène sur toute sa surface. b) Schéma de l'effet d'ombrage provoquant la réalisation d'un dépôt avec des variations d'épaisseur.

2.2 Spectroscopie de photoluminescence

2.2.1 Les différentes techniques de mesures

Le schéma de la figure 2.2.1 montre la configuration d'une mesure par spectroscopie de photoluminescence. Un faisceau laser frappe l'échantillon et la lumière émise à la suite de l'excitation est focalisée par deux lentilles, puis mesurée par l'ensemble monochromateur/PM relié à un oscilloscope numérique et à un ordinateur permettant l'acquisition et le traitement des données. Un filtre choisi en fonction du type de laser et placé à l'entrée du monochromateur permet de s'affranchir des photons du laser réfléchi par l'échantillon, évitant « l'éblouissement » du détecteur. Le monochromateur comprend un réseau à 600 tr/min blazé à 500 nm et un réseau à 600 tr/min blazé à 1 μm qui permet de couvrir la gamme de longueur d'onde de l'ordre de 400 nm jusqu'à 2 μm .

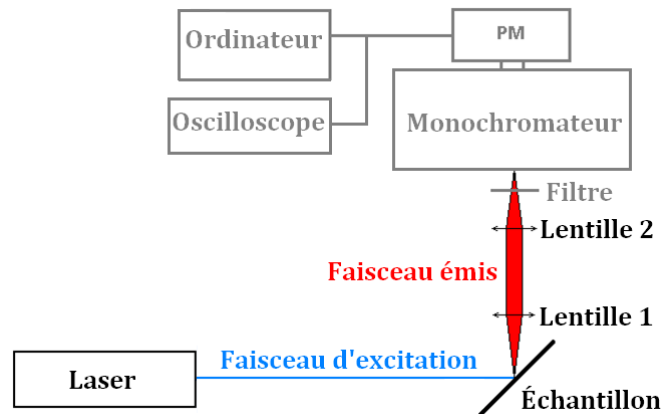


FIGURE 2.2.1: Schéma du montage de spectroscopie de PL.

Mesure continue de PL

L'échantillon sous forme de film mince possède une densité de centres N optiquement actifs. Ces centres N passent de leur état fondamental à un état excité N^* sous l'effet d'une excitation lumineuse de flux ϕ et se désexcitent ensuite avec un temps de déclin τ . Ils possèdent également une section efficace d'absorption σ . Celle-ci caractérise l'absorption par le matériau et le transfert d'énergie de l'excitation aux centres N . Elle dépend donc du nombre de ces centres N par unité de volume.

L'équation dynamique qui régit l'évolution de la population des centres à l'état excité N^* dans le temps s'écrit :

$$\frac{dN^*}{dt} = \sigma \cdot \phi (N - N^*) - \frac{N^*}{\tau} \quad (2.2.1)$$

avec,

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau^{rad}} + \frac{1}{\tau^{non-rad}} \quad (2.2.2)$$

où,

$\frac{1}{\tau^{rad}}$: le taux de désexcitation radiatif;

$\frac{1}{\tau^{non-rad}}$: le taux de désexcitation non-radiatif. Tous les centres N ne se désexcitent pas de manière radiative en émettant un photon.

En régime permanent avec une valeur de flux ϕ constante, l'intensité de photoluminescence I_{PL} émise par la couche mince peut s'exprimer de manière simplifiée comme le produit de tous ces termes :

$$I_{PL} = \frac{N^*}{\tau^{rad}} \propto \frac{1}{\tau^{rad}} \sigma \cdot \phi \cdot \tau \quad (2.2.3)$$

La mesure continue est réalisée à l'aide d'un laser à gaz He-Cd de puissance moyenne de 30 m W et de longueur d'onde de 325 nm, ce qui équivaut à une énergie de 3,81 eV. Deux types de détecteurs ont été employés en fonction de la raie d'émission étudiée (visible ou IR). Pour les mesures dans la gamme infrarouge [500 - 1700 nm], le détecteur est un photomultiplicateur (PM) à photocathode InP/InGaAs refroidi à 190 K avec un temps de montée de 3 ns. Pour les mesures dans la gamme visible [300 - 900 nm], le PM utilisé comme détecteur n'a pas besoin d'être refroidi et fonctionne à température ambiante.

Des mesures de micro-PL ont également été réalisées à l'aide d'un spectromètre Raman, avec un laser excitateur à 532 nm (2,3 eV) de résolution 1 μ m.

Détermination des temps de déclin par mesure résolue en temps

Contrairement au régime permanent en spectroscopie continue, la durée de pulse d'excitation optique est très courte (20 ns). De plus, comme on peut le voir sur la figure 2.2.2, la période entre deux pulses laser de 0,1 secondes est supérieure au temps de déclin de l'ordre de :

- la μ s - ms, pour la luminescence des ions TR en raison des transitions $4f$ faiblement autorisées ;
- la ns pour des transitions radiatives bande à bande dans un SC et des relaxations non-radiatives liées aux défauts.

Comme à $t = 0$, le flux ϕ est nul alors l'équation 2.2.1 qui décrit l'évolution de la population des ions excités au cours du temps devient :

$$\frac{dN^*}{dt} = -\frac{N^*}{\tau} \quad (2.2.4)$$

En injectant, la relation 2.2.4 dans la relation 2.2.3 alors l'intensité de luminescence dépendante du temps s'exprime tel que :

$$I_{PL}(t) = \frac{N^*(t)}{\tau^{rad}} = \frac{1}{\tau^{rad}} N^*(0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.2.5)$$

Dans ce cas, la source d'excitation optique est un laser Nd-YAG triplé en fréquence, ce qui permet d'obtenir une longueur d'onde d'émission de 355 nm, ce qui équivaut à une énergie de 3,49 eV. La fréquence de répétition est égale à 10 Hz et la largeur des impulsions à 20 ns. L'énergie des impulsions peut être modifiée de 10 μ J à 1 mJ.

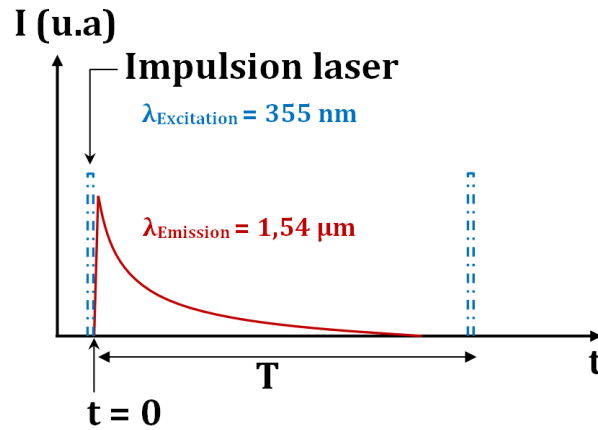


FIGURE 2.2.2: Schéma de principe de la mesure résolue en temps dans laquelle à la suite d'une impulsion laser à $t = 0$, l'échantillon émet une intensité de PL exponentiellement décroissante avec le temps.

Variation de la longueur d'onde d'excitation

Elle est accomplie avec un laser OPO (Oscillateur Paramétrique Optique) pompé par un laser Nd-YAG, qui couvre un domaine spectral allant de 410 à 710 nm. La fréquence et la largeur des impulsions sont identiques au laser Nd-YAG. L'énergie par impulsion est d'environ 30 mJ. La longueur d'onde d'excitation optique est variée avec une vitesse de changement, un pas et une durée paramétrés. Le signal émis par l'échantillon à une longueur d'onde choisie est récupéré par l'oscilloscope sous la forme d'une courbe de temps de déclin. L'intensité de PL mesurée à la sortie de l'instrumentation est en fait l'intégration de plusieurs courbes de temps de déclin à une longueur d'onde choisie (dans notre étude, la moyenne sur 20 pulses laser permet un très bon rapport signal/bruit).

2.2.2 Description de l'instrumentation utilisée

Dans le montage expérimental utilisé pendant cette thèse, l'enceinte qui accueille le porte-échantillon dispose de deux fenêtres en silice fondue, une pour laisser passer le faisceau incident exciteur et l'autre pour le signal émis par l'échantillon. La silice fondue s'avère être le matériau adéquat du fait de sa faible absorption à la fois dans l'UV, le visible et dans l'IR.

Un cryostat réalisé au laboratoire permet d'effectuer des mesures de PL dans une game de mesure qui s'étend de 300 K jusqu'à 5 K. 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. La température est régulée à l'aide d'un élément chauffant.

En mesure continue, le courant délivré par le PM traverse une résistance qui joue le rôle d'intégrateur. 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 $U = R.I$). Parmi les quatre valeurs disponibles qui sont 50 Ω , 1 k Ω , 100 k Ω et 1 M Ω , la dernière valeur est donc choisie pour obtenir la maximum d'intensité de PL. Cependant, en mesure résolue en temps, il est préférable d'utiliser la plus faible valeur de résistance possible. Ceci est dû au fait que la réponse du PM est proportionnelle au temps caractéristique d'un condensateur ($\tau = RC$) et par conséquent, plus la résistance est grande, plus τ est grand et le temps mesuré devient alors celui imposé par la résistance et la capacité du PM et non pas celui de l'échantillon. Il est nécessaire de trouver un compromis entre une valeur de résistance pas trop élevée pour ne pas mesurer le temps de l'instrument mais suffisamment pour obtenir un signal suffisant de PL.

À l'entrée de l'oscilloscope se trouve aussi une résistance variable (470 Ω , 3,87 k Ω , 7,12 k Ω , 20,75 k Ω , 42,42 k Ω , 366 k Ω) permettant d'obtenir encore plus de précision sur la mesure de τ . Le moyennage de quelques centaines de spectres permet d'obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant.

2.3 Microscopie électronique à transmission

D'une manière générale, cette technique de microscopie électronique à transmission (MET) est utilisée pour visualiser la matière dans son volume aussi bien dans l'espace réel que dans l'espace réciproque (espace de Fourier). La résolution spatiale théorique est de 1 à 2 Å, ce qui permet de visualiser la structure de matériaux cristallins à l'échelle atomique. Le couplage du MET avec des méthodes d'analyse chimiques permet de disposer dans le même temps sur un échantillon donné à la fois d'informations sur ses propriétés structurales et chimiques. Un faisceau électronique d'une tension d'accélération comprise entre 100 et 1000 keV est envoyé sur le matériau à analyser. Celui-ci doit être sous la forme d'une lame mince idéalement inférieure à la centaine de nanomètres pour que les électrons puissent passer au travers sans être déviés de leur trajectoire.

Le principe de fonctionnement détaillé du MET est en annexe C.

2.3.1 Description des MET utilisés

Les études de caractérisation structurales et morphologiques ont été menées à l'aide de 2 microscopes électroniques à transmission :

- Philips CM20 opérant à 200 keV (résolution par point : 0,27 nm, résolution en lignes : 0,14 nm). Il est équipé de deux caméras CCD (rapide et HR) et d'un spectromètre de dispersion d'énergies des photons X.
- Jeol ARM 200F cold FEG (TEM/STEM) corrigé en sonde. Ce MET permet de réaliser

des images haute-résolution dans les 2 modes MET et STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*). Résolution en TEM : point par point : 0,19 nm, en ligne : 0,10 nm. Résolution en STEM : 0,08 nm à 200 kV.

Le module STEM est équipé d'un détecteur HAADF (*High Angle Annular Dark Field*) sensible au contraste chimique et d'un détecteur ABF (*Annular Bright Field*), sensible aux éléments légers.

Il est aussi équipé de 2 spectromètres et d'un filtre en énergie :

- Spectromètre de dispersion d'énergies des photons X (EDX).
- Spectromètre de pertes d'énergie des électrons transmis (EELS) avec une résolution en énergie de 0,3 eV.
- Filtre en énergie GIF permettant de réaliser de l'imagerie filtrée en énergie (EFTEM).

2.3.2 Préparation des échantillons

D'une façon générale, il faut que l'échantillon fasse moins de 200 nm en épaisseur pour que le faisceau d'électrons le traverse. Durant ce travail de thèse, les films minces d'AlN ont été préparées par deux méthodes différentes.

Microclivage

À l'aide d'une pointe diamantée, on raye la surface de l'échantillon (couche mince, multicouches...) pour obtenir des éclats en biseau. Certains sont assez minces pour être traversés par le faisceau d'électrons. Grâce à une platine goniométrique, ces fragments de couches ou de multicouches peuvent être orientés de telle sorte que le plan des couches soit parallèle au faisceau d'électrons incident. Après orientation, il devient possible d'observer des coupes transversales. Cette méthode de préparation a permis dans notre cas de confirmer les épaisseurs de nos dépôts en visionnant sur la tranche des éclats de couche.

Amincissement ionique

Avant l'opération d'amincissement ionique, il est nécessaire de commencer par un amincissement mécanique mais seulement si l'épaisseur de l'échantillon est supérieure à l'épaisseur idéale requise pour le MET. Or, les couches minces sélectionnées pour être préparées par amincissement ionique faisaient déjà moins de 200 nm d'épaisseur. Par conséquent, l'amincissement mécanique n'était pas nécessaire.

L'amincissement ionique s'effectue à l'aide d'un flux d'ions gallium qui bombarde la surface de l'échantillon et arrache les atomes superficiels. Le gallium possède une faible valeur de point de fusion (29,8 °C). Une pastille de gallium est déposée sur un filament de tungstène. La taille de la pastille détermine le spot du faisceau d'ions qui frappe l'échantillon à amincir. Le meilleur rendement de bombardement (1 $\mu\text{m}/\text{h}$) s'obtient pour des incidences de 10 à 15°. Un polissage final peut être effectué sous un angle d'incidence plus faible (5 à 7°). En général, on poursuit le

bombardement jusqu'à former un trou dans l'échantillon avec les bords du trou qui constituent les zones les plus minces. Il est conseillé de travailler à froid (azote liquide) pour limiter les effets thermiques et les effets d'implantation ionique. Cette méthode de préparation est longue à mettre en œuvre (10 à 50 h par échantillon) et nécessite un matériel coûteux.

2.4 Spectroscopie de cathodoluminescence

Contrairement à la spectroscopie de PL utilisée principalement au cours de cette étude avec une énergie d'excitation inférieure à celle du *gap* de l'AlN, en spectroscopie de cathodoluminescence (CL), la source d'excitation est un flux d'électrons de haute énergie (30 keV) qui permet d'injecter des électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur et de mesurer la luminescence du film.

La spectroscopie de CL est réalisée en deux étapes. Premièrement, en mode MEB l'imagerie de l'échantillon est effectuée afin de déterminer une zone à sonder en particulier. Lors de cette étape, l'intensité d'extraction au niveau de la source électronique est de $170 \mu\text{A}$, la distance entre la lentille et l'échantillon est comprise entre 3 et 5 mm et la tension d'accélération des électrons est de 3 keV. La deuxième étape consiste en la détection des photons émis par la zone sélectionnée sous un bombardement électronique de 30 keV. La distance entre la lentille et l'échantillon est alors de 13,8 mm pour pouvoir placer une fibre optique et un miroir parabolique entre le canon à électrons et l'échantillon (cf. figure 2.4.1a). La figure 2.4.1b montre le principe de fonctionnement du miroir parabolique permettant de rediriger les photons émis par l'échantillon vers la fibre optique reliée à l'instrumentation spectroscopique.

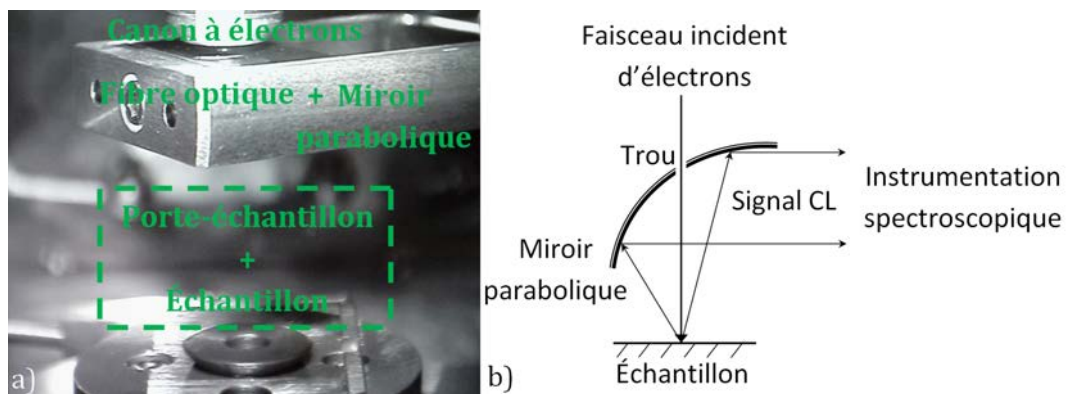


FIGURE 2.4.1: a) Photographie de la chambre de l'échantillon du MEB ; b) Schéma du principe de fonctionnement du miroir parabolique réfléchissant le faisceau émis par l'échantillon après excitation optique par le faisceau électronique du MEB.

Le montage expérimental utilisé dans cette étude appartient au laboratoire *Georgia Tech Lorraine*. Ce montage se compose d'un MEB Zeiss supraTM 55VP et d'un spectromètre iHR320 de Jobin-Yvon, qui comprend un réseau de 1200 traits/mm, qui possède une distance focale de 320 nm et une résolution spectrale de 0,06 nm. Le signal émis par l'échantillon analysé est

enregistré avec un PM refroidi à l'azote liquide et couplé avec une caméra CCD [179].

2.5 Ellipsométrie

Le principe de l'ellipsométrie repose sur l'interaction entre la lumière polarisée et la matière. De cette interaction résulte une modification de l'état de polarisation d'une onde lumineuse incidente, que mesure l'ellipsomètre sous la forme de deux angles ψ et Δ à un angle d'incidence Φ et en fonction de la longueur d'onde λ . Cette modification d'état de polarisation $\tilde{\rho}$ de la lumière incidente est définie par l'équation ellipsométrique :

$$\tilde{\rho} = \frac{\tilde{\chi}_i}{\tilde{\chi}_r} = \tan(\psi \cdot e^{j \cdot \Delta}) \quad (2.5.1)$$

où,

$$\tilde{\chi}_i = \frac{E_{si}}{E_{pi}} \text{ et } \tilde{\chi}_r = \frac{E_{sr}}{E_{pr}}$$

$\tilde{\chi}_i$ et $\tilde{\chi}_r$ sont des nombres complexes qui décrivent les états de polarisation des ondes incidente et réfléchie.

E_{si} et E_{sr} sont les composantes du champ électrique des ondes incidente et réfléchie, composantes perpendiculaires au plan d'incidence.

E_{pi} et E_{pr} sont les composantes parallèles au plan d'incidence (cf. figure 2.5.1).

Les spectres de $\psi(\lambda)$ et $\Delta(\lambda)$ sont acquis avec un ellipsomètre de marque Woollam M2000 VASE (*Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry*). Cette ellipsomètre a une gamme de longueur d'onde $\lambda = 190 - 2000$ nm ($E = 0,75 - 6,5$ eV) et de résolution comprise entre 2-3 nm. L'angle d'incidence Φ peut être modifié de 45 à 90° (uniquement jusqu'à 75° pour des raisons d'encombrement lorsque le faisceau incident est focalisé).

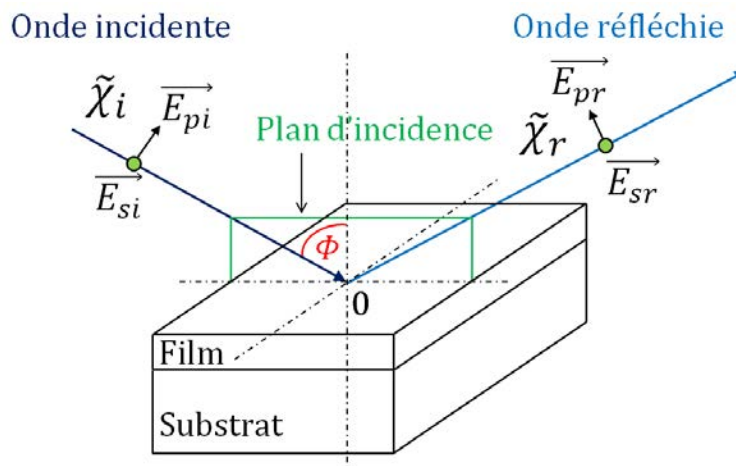


FIGURE 2.5.1: Représentation schématique des composantes perpendiculaires et parallèles d'une onde incidente et d'une onde réfléchie.

Le schéma figure 2.5.2 montre les différents composants optiques de l'ellipsomètre. La lumière provenant de la source est polarisée rectilignement par un polariseur à l'azimut 45° (P), puis

elliptiquement par une lame quart d'onde créant un état de polarisation $\tilde{\chi}_i$ à l'entrée de l'échantillon. Le faisceau réfléchi par l'échantillon, d'état de polarisation $\tilde{\chi}_r$ traverse alors un analyseur tournant possédant une vitesse de rotation de 3000 tours/min. Enfin, l'intensité du faisceau est recueillie par un détecteur composé de 750 photodiodes, chacune mesurant l'intensité d'une longueur d'onde donnée. Grâce à ce système de détection, le temps d'une mesure est très faible, de l'ordre d'une seconde.

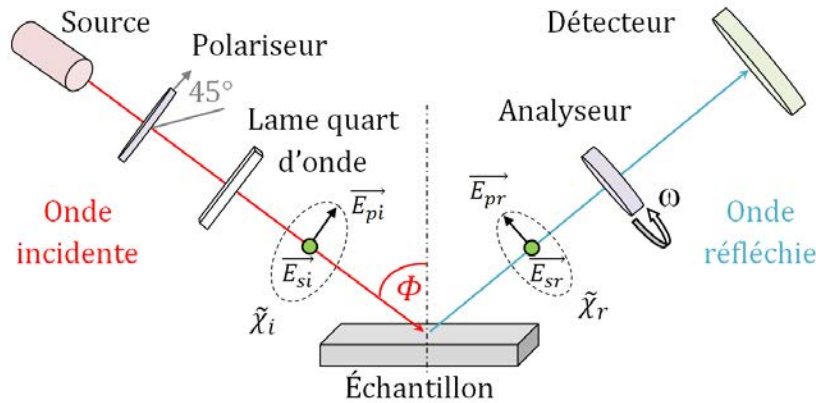


FIGURE 2.5.2: Schéma du principe de fonctionnement de l'ellipsomètre Woollam M2000.

Principe de la mesure de ψ et Δ

L'ellipsomètre détermine les angles ψ et Δ en mesurant l'intensité I de la lumière polarisée rectilignement en sortie de l'analyseur en fonction de son azimut ($A = \omega.t$).

Dans le cas où les composants optiques sont idéaux, cette intensité est de la forme sinusoïdale :

$$I = I_0 + \alpha \cdot \cos(2A) + \beta \cdot \sin(2A) \quad (2.5.2)$$

où,

$$\alpha = \frac{\tan^2(\psi) - \tan^2(45)}{\tan^2(\psi) + \tan^2(45)} \quad (2.5.3)$$

$$\beta = \frac{2 \tan^2(\psi) \cdot \cos(\Delta) \cdot \tan(45)}{\tan^2(\psi) + \tan^2(45)} \quad (2.5.4)$$

Comme les composants optiques ont des défauts, les coefficients α et β sont calculés par une analyse de Fourier de l'intensité mesurée I . Connaissant ces deux coefficients, (ψ, Δ) sont alors déterminés.

Principe du calcul de ψ et Δ

D'autre part, les valeurs du couple (ψ, Δ) sont également déterminées par :

$$\tilde{\rho} = \frac{E_{pr} \cdot E_{si}}{E_{pi} \cdot E_{sr}} = \frac{r_{p12}}{r_{s12}} = \tan(\psi \cdot e^{j \cdot \Delta}) \quad (2.5.5)$$

où, r_{p12} et r_{s12} sont les coefficients de réflexion de Fresnel d'une interface entre deux milieux d'indices complexes \tilde{n}_1 et \tilde{n}_2 [180] (cf. figure 2.5.3) :

$$r_{p12} = \frac{\tilde{n}_2 \cos(\Phi_1) - \tilde{n}_1 \cos(\Phi_2)}{\tilde{n}_2 \cos(\Phi_2) + \tilde{n}_1 \cos(\Phi_1)} \quad (2.5.6)$$

$$r_{s12} = \frac{\tilde{n}_1 \cos(\Phi_1) - \tilde{n}_2 \cos(\Phi_2)}{\tilde{n}_1 \cos(\Phi_1) + \tilde{n}_2 \cos(\Phi_2)} \quad (2.5.7)$$

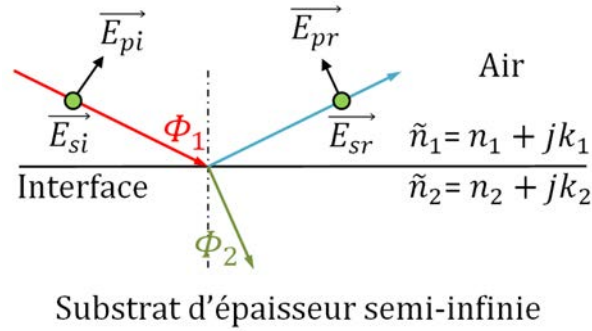


FIGURE 2.5.3: Schéma de la réflexion d'un rayonnement à une interface entre deux milieux d'indices complexes différents \tilde{n}_1 et \tilde{n}_2 .

De plus, l'angle Φ_2 est déterminé par la Loi de Snell-Descartes :

$$\tilde{n}_1 \sin(\Phi_1) = \tilde{n}_2 \sin(\Phi_2) \quad (2.5.8)$$

L'indice complexe \tilde{n} est défini par la relation :

$$\tilde{n}(\lambda) = n(\lambda) + j.k(\lambda) \quad (2.5.9)$$

où,

n l'indice de réfraction, est la partie réelle ;

k le coefficient d'extinction, est la partie imaginaire.

Dans le cas d'un système composé de deux interfaces air/film et film/substrat (cf. figure 2.5.4), le déphasage Υ entre les rayons 1 et 2 s'écrit :

$$\Upsilon = \frac{4\pi \cdot \tilde{n}_1 \cdot e}{\lambda} \cos(\Phi_1) \quad (2.5.10)$$

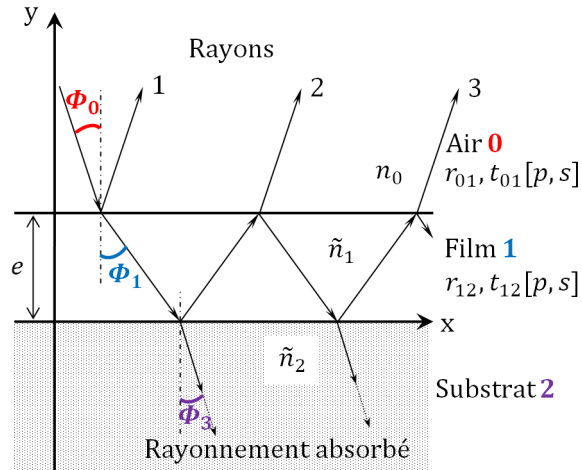


FIGURE 2.5.4: Schéma des réflexions multiples se produisant entre deux interfaces de Fresnel.

Les coefficients de réflexion totaux R_p et R_s de ce système à une seule couche s'expriment [180] :

$$R_p = \frac{r_{p01} + r_{p12} \cdot e^{-j \cdot \Upsilon}}{1 + r_{p01} \cdot r_{p12} \cdot e^{-j \cdot \beta}} \quad (2.5.11)$$

$$R_s = \frac{r_{s01} + r_{s12} \cdot e^{-j \cdot \Upsilon}}{1 + r_{s01} \cdot r_{s12} \cdot e^{-j \cdot \beta}} \quad (2.5.12)$$

Nos dépôts d'AlN seront divisées en trois sous-couches de morphologies cristallines différentes d'après les observations MET :

- l'AlN massif (*bulk*) ;
- une couche superficielle rugueuse ;
- l'interface entre le substrat et l'AlN.

Le modèle optique d'un dépôt d'AlN sera donc supposé représenté par ces trois sous-couches sur le substrat de silicium (Si) (cf. figure 2.5.5).

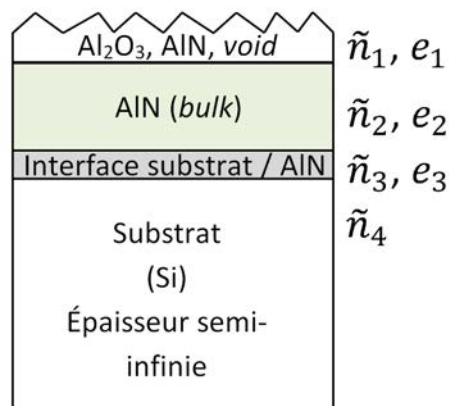


FIGURE 2.5.5: Schéma du modèle optique multi-couches utilisé majoritairement dans le cas de nos dépôts d'AlN.

La présence d'états de défauts localisés dans le *gap* de l'AlN nécessitent l'introduction d'oscillateurs gaussiens à certaines énergies pour représenter la dispersion de $n(\lambda)$ et de $k(\lambda)$ de l'AlN *bulk*. Ces énergies sont choisies approximativement d'après des valeurs connues d'énergies d'états localisés répertoriées dans la littérature pour l'AlN [104, 181–183]. La fonction gaussienne qui est en fait une fonction en exponentielle est sélectionnée parce que l'absorption retombe rapidement à zéro autour d'un certain niveau d'énergie correspondant à un état localisé. Par conséquent, les artefacts d'absorption sont minimisés lors de la simulation des données expérimentales. Dans le cas d'une couche AlN de morphologie nanogranulaire, on verra que quatre oscillateurs gaussiens sont nécessaires tandis que dans le cas d'une morphologie colonnaire mieux cristallisée, deux oscillateurs gaussiens se révèlent suffisants.

Certaines couches du système multi-couches considéré peuvent comporter deux phases de nature différente, telles que de l'air et de l'AlN par exemple (dans le cas en particulier de la couche représentant la rugosité de surface). Il devient alors nécessaire d'avoir recours à la théorie de Bruggeman aussi connue sous le nom d'approximation moyenne de milieu effectif (EMA : *effective-medium approximation*) qui prend en compte les indices de chacune des deux phases présentes. Les interfaces entre chacune de ses sous-couches peuvent également être prises en compte si leurs épaisseurs ne sont pas négligeables. Par exemple, dans le cas de l'interface entre le substrat et l'AlN, l'utilisation de la théorie de Bruggeman permet d'obtenir une valeur d'indice en considérant que cette interface est constituée de 50 % de Si et de 50 % d'AlN. Dans le cas de l'interface entre l'AlN et l'air (rugosité), la composition est considérée constituée à 33 % d'Al₂O₃, 33 % d'AlN et de 33 % de *void*.

L'utilisation du modèle multi-couches requiert une connaissance des valeurs des propriétés optiques, structurales et électroniques de chacune des sous-couches. Pour ce faire, le recours à des bases de données de la littérature et à d'autres techniques de caractérisation (AFM, DRX, EDX, MET...) est nécessaire.

Il est donc possible de déterminer les indices de réfraction complexes et les épaisseurs de chacune des sous-couches du modèle optique avec la relation :

$$\tilde{\rho}(\tilde{n}, \Phi, e) = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\psi \cdot e^{j \cdot \Delta}) \quad (2.5.13)$$

Le programme WVASE.32 calcule les indices optiques de l'AlN massif et des épaisseurs de chaque sous-couche en minimisant la fonction objectif des moindres carrés (*Least Square Minimizing*).

$$\text{Fonction objectif} = \sum_{n=1}^n \left(\frac{(\psi_{exp} - \psi_{modèle}(\tilde{n}, \Phi, e))^2}{d\psi(\lambda)} + \frac{(\Delta_{exp} - \Delta_{modèle}(\tilde{n}, \Phi, e))^2}{d\Delta(\lambda)} \right) \quad (2.5.14)$$

où,

ψ_{exp} et Δ_{exp} les valeurs mesurées par l'ellipsomètre.

$\psi_{modèle}(\tilde{n}, \Phi, e)$ et $\Delta_{modèle}(\tilde{n}, \Phi, e)$ les valeurs calculées par le modèle optique.

$d\psi$ et $d\Delta$ représentent les valeurs efficaces des incertitudes de mesures expérimentales et sont dépendantes de la longueur d'onde λ .

2.6 Diffraction des Rayons X

Cette technique d'analyse a été employée dans le but de détecter l'orientation cristalline de nos dépôts. Le schéma de la figure 2.6.1 indique les trois familles de plans (002), (100) et (101) composant la maille würtzite AlN qui ont été étudiées par DRX.

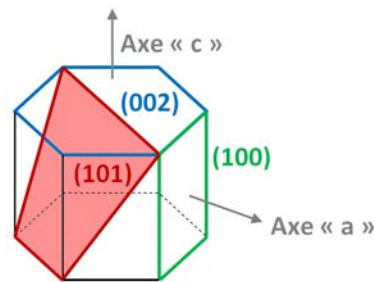


FIGURE 2.6.1: Schéma de la maille würtzite avec les trois plans (002), (100) et (101) respectivement en bleu, vert et rouge.

2.6.1 Loi de Bragg

En considérant une suite de plans équidistants (hkl) de d_{hkl} et la réflexion partielle d'une onde plane incidente k_i , la différence de marche entre deux éléments diffusants sur deux plans consécutifs vaut $2d_{hkl} \sin(\theta)$.

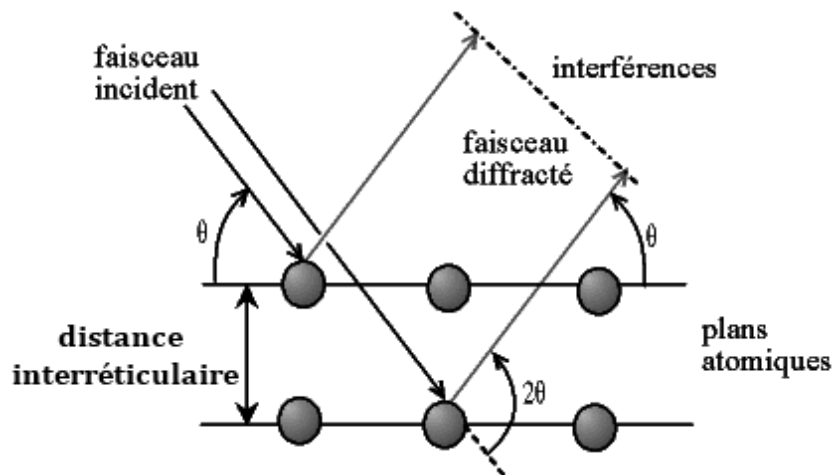


FIGURE 2.6.2: Représentation schématisée du phénomène de diffraction par les plans atomiques d'un matériau cristallin avec d la distance interplanare et 2θ l'angle de déviation du faisceau incident par ces mêmes plans atomiques.

La condition d'interférences constructives donne $\delta = 2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda$ (cf. schéma figure

2.6.2) avec n l'ordre de diffraction du matériau et λ la longueur d'onde du rayonnement incident (entre 10^{-8} et 10^{-11} m pour les rayons X) .

Dans le cas de la maille hexagonale d'AlN telle que nous l'avons définie plus haut, la position des pics attendus est fournie par la base de données « Pearson's Crystal Database » pour une maille du groupe d'espace $P6_{3mc}$, de paramètre $a = 0,308$ nm et de paramètre $c = 0,499$ nm. Pour les 3 pics les plus intenses, les valeurs de 2θ relevées pour une poudre sont de :

- $33,58^\circ$ pour les plans (100) ;
- $35,96^\circ$ pour les plans (002) ;
- $38,22^\circ$ pour les plans (101).

2.6.2 Méthodes de mesure

Les techniques d'investigation par rayons X sont nombreuses et les informations collectées dépendent du type de mesure réalisée. Ainsi, les mesures DRX (XRD ou *X-Ray Diffraction*) effectuées en configuration $\theta/2\theta$ ($\theta - 2\theta$) permettent de connaître les distances inter-réticulaires des plans parallèles à la surface (cf. schéma de principe figure 2.6.3a). Les mesures réalisées en incidence rasante (GIXS/GIXD : *Grazing Incidence X-Ray Scattering/Diffraction*), avec un angle compris entre 1 et 5° , permettent de déterminer la distribution en profondeur des différentes phases cristallines composant la surface d'un solide, ou de connaître la distribution de cristallites dont les plans sont non parallèles à la surface (cf. schéma de principe figure 2.6.3b).

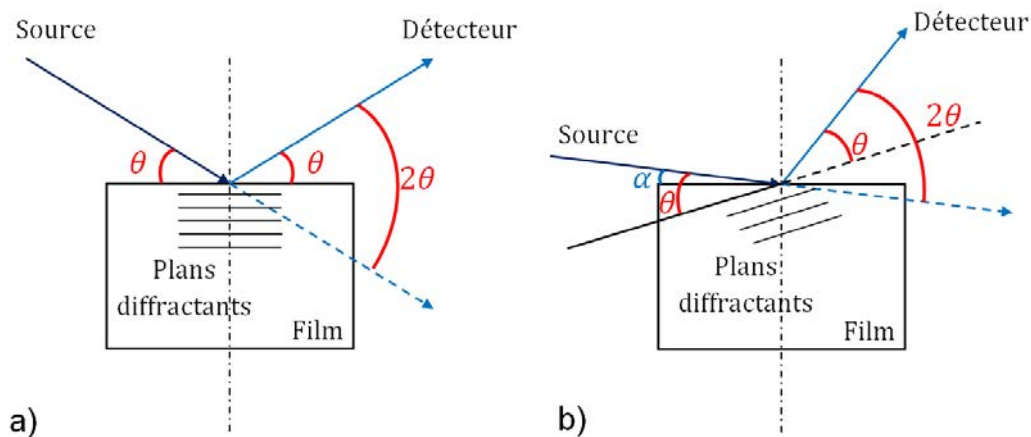


FIGURE 2.6.3: Schéma de principe de la méthode de mesure DRX dite : a) « $\theta - 2\theta$ » et b) en incidence rasante ou angle rasant.

Enfin, les mesures effectuées selon la configuration *in-plane* utilisent une onde très rasante (avec une incidence de l'ordre de $0,3$ à $0,6^\circ$), presque évanescente (dont l'amplitude diminue exponentiellement avec la distance à la source), qui fera diffracter les plans perpendiculaires à la surface (cf figure 2.6.4).

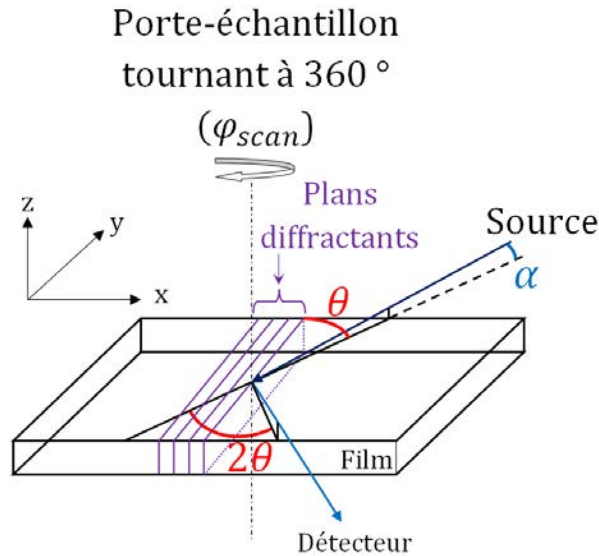


FIGURE 2.6.4: Schéma de principe de la mesure *in-plane* en DRX sur un film mince avec la vue en 3D de la maille würtzite de l'AlN et les plans qui la composent.

Les mesures *in-plane* permettent d'une part de connaître le paramètre de maille dans le plan, et d'autre part de vérifier la périodicité des plans qui constituent la maille. Ainsi, dans le cas d'une maille hexagonale ayant son axe « c » orienté selon la direction de croissance, les plans (100) constituant la base de l'hexagone apparaîtront tous les 60° par une rotation de l'échantillon autour de son axe (appelée φ_{scan}) à la position de diffraction attendue en 2θ (cf figure 2.6.5a et b).

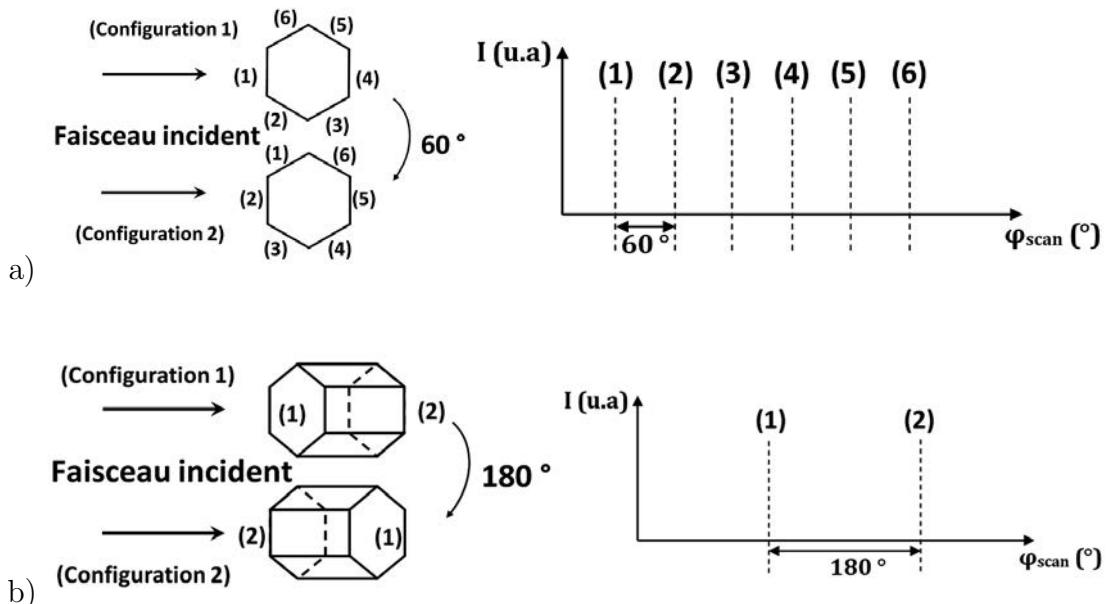


FIGURE 2.6.5: a) Le spectre φ_{scan} acquis pendant la rotation à 360° de l'échantillon peut permettre de détecter la périodicité de la maille würtzite puisque selon la direction de l'axe « c », 6 plans (100) font un angle de 60° entre eux. b) De même, selon la direction de l'axe « a » 2 plans (002) font un angle de 180° entre eux.

Toutefois, cette périodicité n'est visible que s'il existe une orientation dans le plan. En effet, dans le cas d'un échantillon parfaitement désorienté dans le plan, seul un signal moyen linéaire de hauteur h sera détectable (cf. figure 2.6.6).

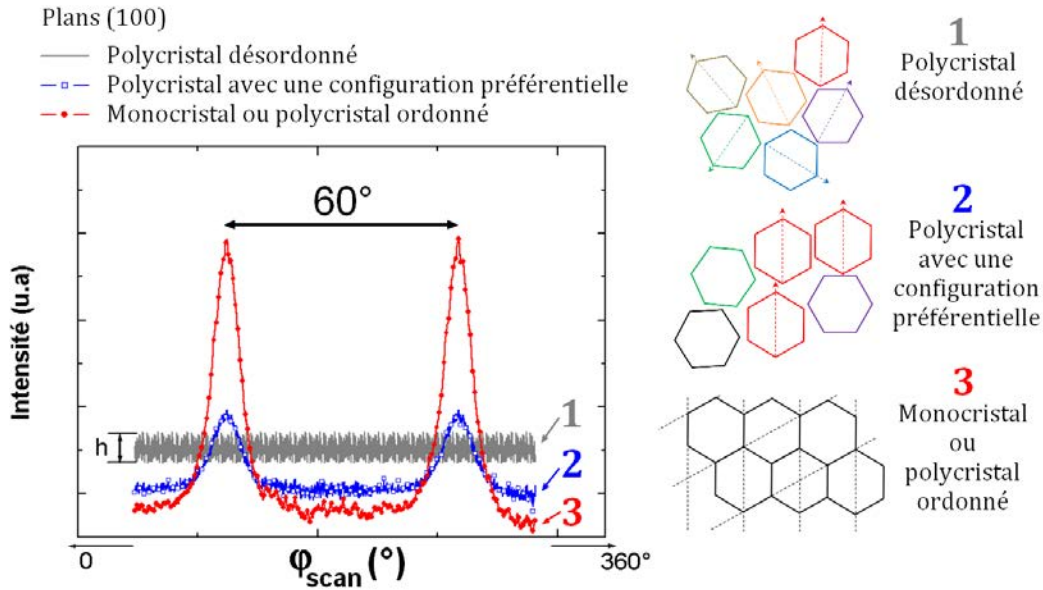


FIGURE 2.6.6: Trois spectres de φ_{scan} pour le plan (100) typiques de différentes configurations de maille possibles au sein de l'échantillon.

2.6.3 Détermination de la présence de contraintes

Dans le cadre de cette thèse, les variations des distances interréticulaires mesurées par rapport à celles des bases de données relatives à une poudre (sans contraintes) permettent de quantifier les variations de paramètres de maille.

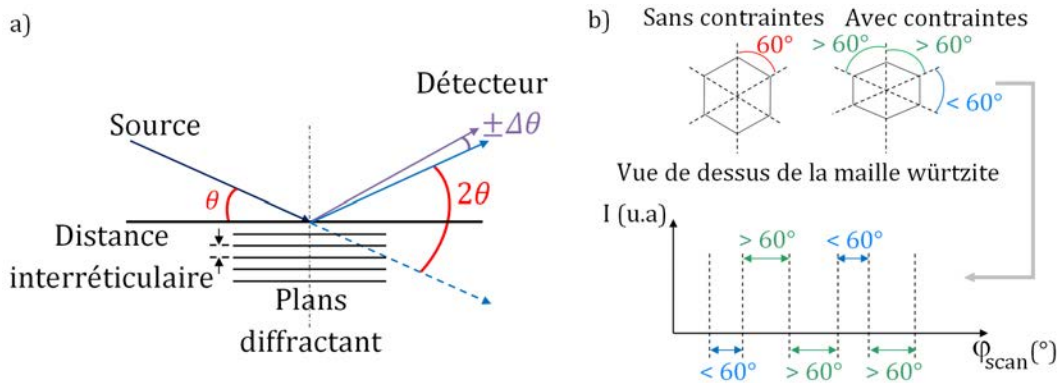


FIGURE 2.6.7: a) Dans le cas de la méthode $\theta-2\theta$, représentation schématique de la modification de la valeur de l'angle 2θ mesurée sous l'effet de contraintes. b) Modification représentée sur le spectre φ_{scan} si le polycristal est suffisamment ordonné pour que le bruit du signal soit faible.

Ainsi, en configuration $\theta-2\theta$, une variation de 2θ mesurée avec un $\Delta\theta$ positif par rapport à

la position théorique (sans contrainte) implique une diminution de d_{hkl} et donc une contrainte compressive dans le sens de la direction de croissance. À l'inverse, une valeur de 2θ décalée de $\Delta\theta < 0$ implique une augmentation de la distance interréticulaire et donc une contrainte de traction dans la direction des plans de croissance (cf. figure 2.6.7a). Si on s'intéresse à la périodicité des plans cristallins orientés dans le plan, on recherchera en *in-plane* une variation angulaire de la périodicité théorique révélée par une rotation autour de l'axe de croissance appelée φ_{scan} (cf. figure 2.6.7b).

2.6.4 Caractéristiques de l'instrumentation utilisée

Les mesures de diffraction de rayons X ont été réalisées sur un modèle X'Pert Pro MRD de marque PANalytical. Il est équipé d'un goniomètre horizontal 4 cercles haute résolution et est dédié à l'étude des couches minces. Cet appareil possède un système breveté de fixation des optiques et de rotation du tube dans la gaine permettant de passer facilement et sans alignement de la configuration $\theta/2\theta$ à une configuration *in-plane*. La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre qui peut être en fonction des optiques primaires choisies monochromatique $K_{\alpha 1}$ ou K_{α} moyen ($\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$). En configuration $\theta-2\theta$ et en incidence rasante, le diffractomètre est équipé d'un monochromateur hybride $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) à l'avant et d'une fente de divergence d' $1/2^\circ$ ainsi que :

- de fentes longues à l'arrière (appelées PPC : *Parallel Plate Collimator*) placées devant un détecteur PIXcel utilisé en détecteur ponctuel en $\theta/2\theta$;
- d'une fente de collimation large placée devant le détecteur PIXcel utilisé en mode linéaire en configuration rasante.

En configuration *in-plane*, une lentille est utilisée comme optique primaire après rotation du tube pour être en foyer ponctuel, et le PPC et le détecteur en mode ponctuel sont montés en optiques secondaires.

2.7 Four de recuit rapide RTA (*Rapid Thermal Annealing*)

L'échantillon est placé sur un support en SiC et l'ensemble est chauffé par rayonnement infrarouge à l'aide de lampes halogènes à filament de tungstène d'une puissance de 1200 W. Les parois du four sont recouvertes d'un revêtement réflecteur qui limite les pertes thermiques et améliore l'uniformité de la température pendant le recuit. La gamme de température de recuit s'étend de la température ambiante jusqu'à 1300 °C avec une vitesse de montée comprise entre 1 et 400 °C.s⁻¹. Le contrôle de la température est assuré par un thermocouple et un pyromètre. Il est possible d'employer différents types de gaz pour faire varier l'atmosphère. Durant cette étude, deux atmosphères distinctes telles que l'azote et le *forming gas* (90 % de N₂ et 10 % de H₂) ont été utilisées. Le recuit est également réalisé sous une légère surpression (environ 1060 hPa) après des cycles de purge et de pompage de l'enceinte.

3 Influence des paramètres de dépôt et de recuit sur les propriétés structurales et optiques des dépôts AlN-Er

L'étude des principaux paramètres de dépôt sur la microstructure des films a déjà été réalisée dans des travaux antérieurs notamment au laboratoire lors des travaux de thèse de M. B. Assouar et de S. S. Hussain [89,177]. Ces paramètres d'élaboration sont les suivants : la puissance radiofréquence W , la pression de travail P , le rapport N_2/Ar dans le mélange gazeux, les débits des gaz, la distance entre la cible et le substrat d , la température de dépôt T et l'application d'une polarisation négative sur le substrat U .

Dans ce travail de thèse, on s'intéressera plus particulièrement à l'influence de deux de ces paramètres (W et U) sur la microstructure et sur les propriétés optiques des films. Dans un premier temps, un rappel sur l'effet de la puissance magnétron sur la morphologie des dépôts d'AlN, étude déjà effectuée par S.S. Hussain [12], sera fait. Nos résultats de l'étude de l'influence de U et de la température de recuit seront ensuite exposés.

Ce chapitre présentera les morphologies de film obtenues après la modification d'un certain nombre de paramètres pendant l'élaboration et après la réalisation d'un traitement thermique ultérieur. Ces résultats seront corrélés avec l'évolution de l'intensité de PL observée, ceci dans le but de proposer un modèle permettant d'expliquer les mécanismes de PL mis en œuvre. En effet, après la présentation de spectres PL typiques enregistrés sur des dépôts AlN et AlN-Er, une interprétation de l'influence constatée de la morphologie cristalline du film AlN-Er sur la PL de nos dépôts sera proposée.

Le tableau 3.0.1 récapitule les valeurs des paramètres utilisés dans cette étude pour l'élaboration des films et choisis à partir des travaux de M. B. Assouar [89] et S. S. Hussain [177]. Ces conditions de dépôt seront dites « normales » dans la suite de ce travail. On rappelle que le taux de dopage par l'erbium est fixé dans notre étude à 1 at.%.

W (W)	P (Pa)	N_2/Ar	Débit (sccm)	d (cm)	T (K)	U (V)	e (μm)
300	0,5	1	2,5	15	300	$0 \leq U \leq 250$	$e \leq 22$

TABLE 3.0.1: Tableau récapitulatif des conditions d'élaboration des dépôts dites « normales » dans la suite de ce travail, avec e l'épaisseur des dépôts étudiés.

3.1 Spectre de PL caractéristique des dépôts

La figure 3.1.1 montre le spectre de PL continue d'un film d'AlN dopé à l'erbium d'environ 20 μm d'épaisseur élaborés sous conditions normales et avec $U = 0 \text{ V}$. Le spectre est acquis avec le détecteur couvrant la gamme de longueur d'onde [500 - 1700 nm]. Sur ce spectre de PL continue, apparaît la raie d'émission à 1,54 μm correspondant à la relaxation entre les états $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} (cf. figure 3.1.2). Les deux raies d'émission qui apparaissent dans le visible à $\lambda = 557 \text{ nm}$ et à $\lambda = 538 \text{ nm}$ correspondent respectivement aux transitions $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ et $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ de la couche 4f de l'ion Er^{3+} .

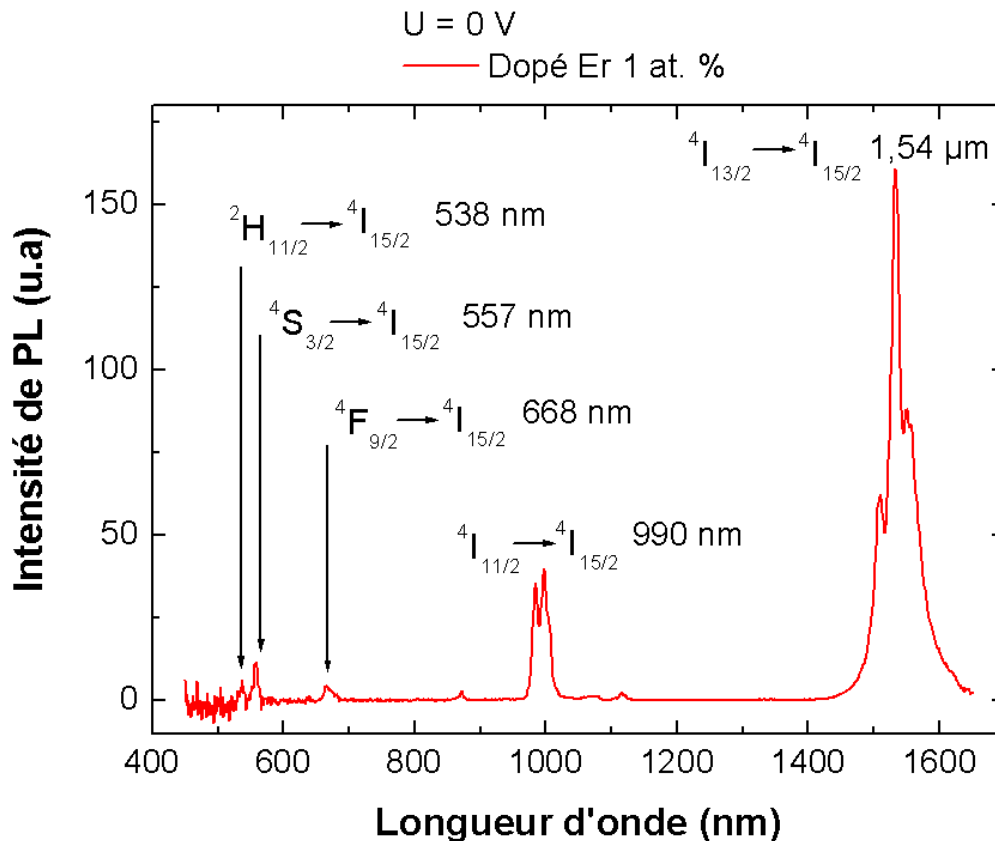


FIGURE 3.1.1: Spectre de PL continue d'un film d'AlN dopé à l'erbium d'environ 20 μm d'épaisseur élaborés sous conditions normales et avec $U = 0 \text{ V}$. Spectre acquis avec le détecteur couvrant la gamme de longueur d'onde [500 - 1700 nm].

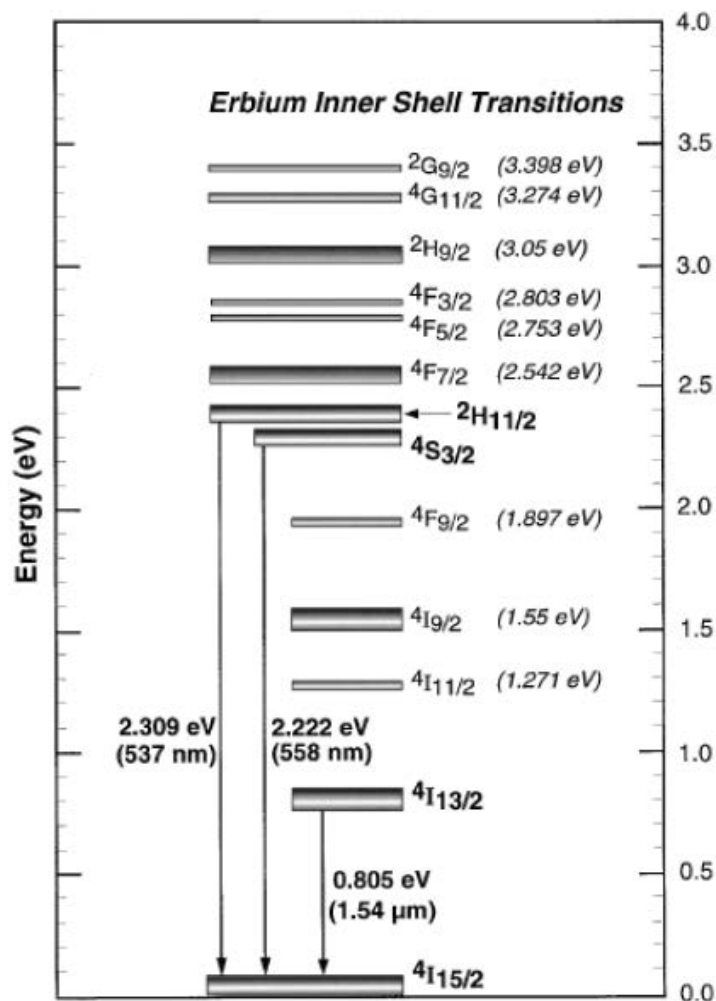


FIGURE 3.1.2: Rappel du diagramme des transitions électroniques de l'erbium [6, 118].

L'intensité de la PL de l'AlN étant faible comparée à la PL dans l'infrarouge de l' Er^{3+} (deux décades d'écart), deux détecteurs spécifiques ont été utilisés, un premier pour la mesure dans l'infrarouge [500 - 1700 nm] et un second pour la mesure dans le visible [300 - 900 nm].

La figure 3.1.3 montre deux spectres de PL dans la gamme visible de 325 jusqu'à 600 nm et dans la gamme infrarouge de 1400 jusqu'à 1650 nm de deux films AlN et AlN-Er acquis en mesure continue avec une longueur d'onde d'excitation de 325 nm (soit 3,8 eV, ce qui est inférieur aux 6,2 eV de l'énergie du *gap* de l'AlN). En raison de l'utilisation de deux détecteurs différents, l'intensité des raies de l' Er^{3+} dans le visible et dans l'infrarouge ont été normalisées pour pouvoir être visibles sur le même spectre. Le film AlN non-dopé ne présente bien sûr pas les raies caractéristiques des transitions électroniques de la couche $4f$ de l'ion Er^{3+} . Par contre, les deux films AlN et AlN-Er exhibent entre 350 et 500 nm, une PL caractéristique de l'AlN centrée autour de 400 nm. Selon la littérature, cette bande serait liée à la présence de certains défauts structuraux dans la couche [52, 53, 55, 58, 59, 65, 104, 114–116].

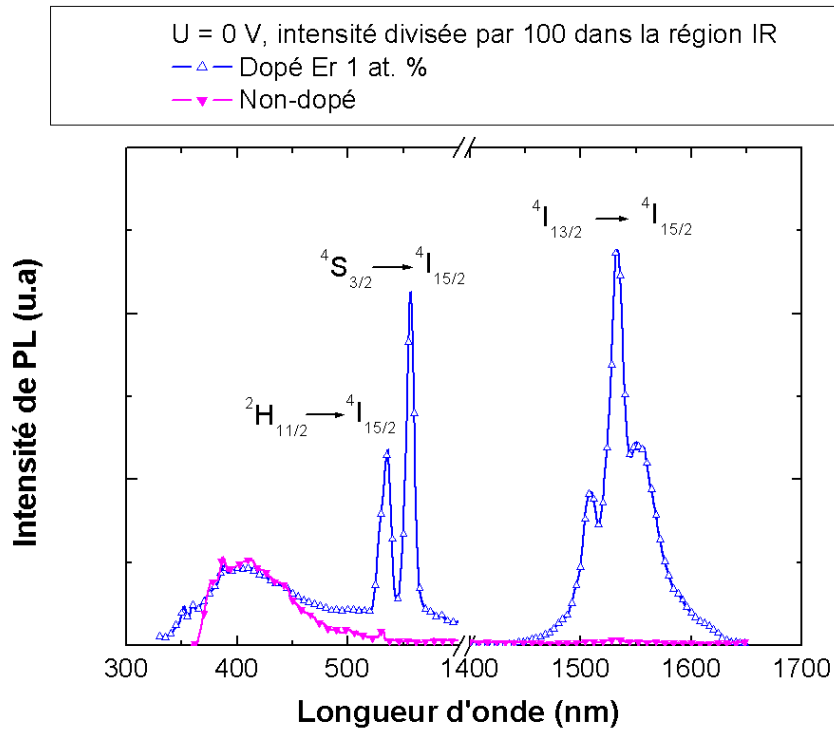


FIGURE 3.1.3: Spectres de PL continue de deux films AlN et AlN dopé à l'erbium d'environ 20 μm d'épaisseur élaborés sous conditions normales et avec $U = 0 \text{ V}$.

Ces spectres ont été observés sur des dépôts obtenus avec notre réacteur de dépôt, dans les conditions normales de fonctionnement mentionnées dans le tableau 3.0.1. Les deux films font une vingtaine de micromètres d'épaisseur. On verra que ces spectres de PL peuvent être considérés comme étant typiques de dépôts AlN et AlN-Er de morphologie colonnaire. Dans la suite de ce chapitre, on cherchera à déterminer l'éventuelle existence d'une corrélation entre la morphologie de la matrice et la PL de l'erbium (plus spécialement l'émission à 1,54 μm).

3.2 Influence de la puissance radiofréquence sur la PL

Au cours d'une étude antérieure, S. S. Hussain & al. [12] ont mis en évidence une évolution de la morphologie du film élaboré en fonction de la puissance radiofréquence injectée dans le réacteur de dépôt. La figure 3.2.1 montre les images MET obtenues par S. S. Hussain & al. sur des dépôts non-polarisés ($U = 0 \text{ V}$) obtenus à 50, 200 et 300 W. Ces micrographies font apparaître une morphologie de type colonnaire. Nées dans une zone tampon de type amorphe ($< 10 \text{ nm}$), des cristallites en forme de colonnes se développent et traversent toute la couche avec un diamètre qui augmente avec l'épaisseur. Ces clichés champ sombre mettent en évidence que l'augmentation de la puissance W a pour conséquence une meilleure cristallisation de la couche AlN. Alors qu'à 50 W, les colonnes ne sont pas clairement visibles, à 200 W, elles sont bien définies. En augmentant encore la puissance jusqu'à 300 W, le diamètre moyen des colonnes augmente faisant apparaître néanmoins encore quelques domaines légèrement désorientés au

sein des colonnes.

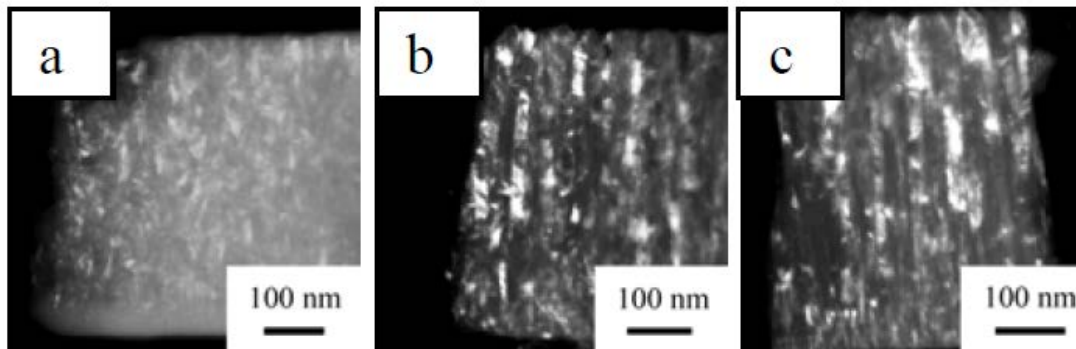


FIGURE 3.2.1: Micrographies MET en champ sombre de la tranche de films non-polarisés ($U = 0$ V) et préparés avec une puissance de : a) 50 W ; b) 200 W ; c) 300 W d'après [12].

La figure 3.2.2 reprend les résultats obtenus par S. S. Hussain & al. sur l'influence de la puissance radiofréquence sur la valeur de PL mesurée à $\lambda_{Emission} = 1,54$ μm sous une excitation $\lambda_{Excitation}$ de 325 nm. L'intensité de PL la plus importante est atteinte pour l'échantillon réalisé à la plus forte valeur de puissance du générateur ($W = 300$ W) (cf. figure 3.2.1). De ces travaux, il est apparu que l'efficacité de luminescence pouvait être liée à la morphologie cristalline de la matrice AlN. Une augmentation du diamètre des colonnes semblait alors améliorer le rendement d'émission des ions Er^{3+} .

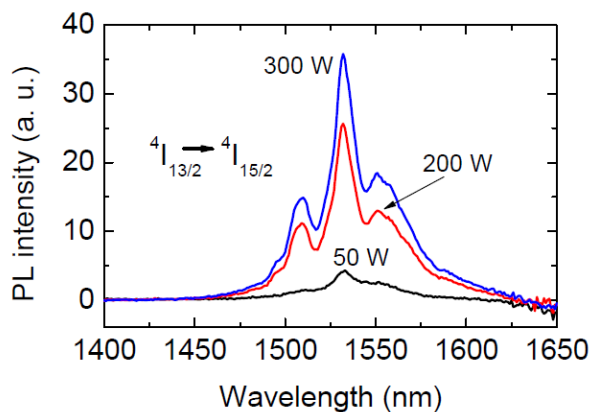


FIGURE 3.2.2: Variation de l'intensité de PL à 1,54 μm avec $\lambda_{Excitation} = 325$ nm en fonction de la puissance radiofréquence [12].

Le même résultat avait été trouvé pour des films AlN dopé à l'euporium (Eu) réalisés antérieurement par F. S. Liu & al. [139] qui mettaient en cause l'influence de la qualité cristalline (augmentation de la taille des domaines cristallisés, diminution de la densité de joints de grains) élevée pour des films réalisés à une valeur de puissance élevée pour expliquer l'augmentation de l'intensité de PL mesurée. Les films de l'étude de S. S. Hussain & al. (cf. figure

3.2.2) ont été élaborés avec un générateur peu sophistiqué (Dressler modèle Integro 133 [0 - 300 W]) notamment sans lecture de la puissance retour et d'autres paramètres électriques tel que la tension de la cathode.

De nouveaux films ont été réalisés pour confirmer l'influence de la puissance. Ces films ont été préparés sur le même réacteur de dépôt mais avec cette fois-ci un générateur (Advanced Energy VM1000A [0 - 1000 W]) permettant en particulier de maintenir la puissance retour à zéro. Sur cette série de mesure (cf. figure 3.2.3) effectuée entre 100 et 400 W, une diminution de l'efficacité de PL a été enregistrée liée à une détérioration de la qualité cristalline des films avec la puissance W [14, 18, 98].

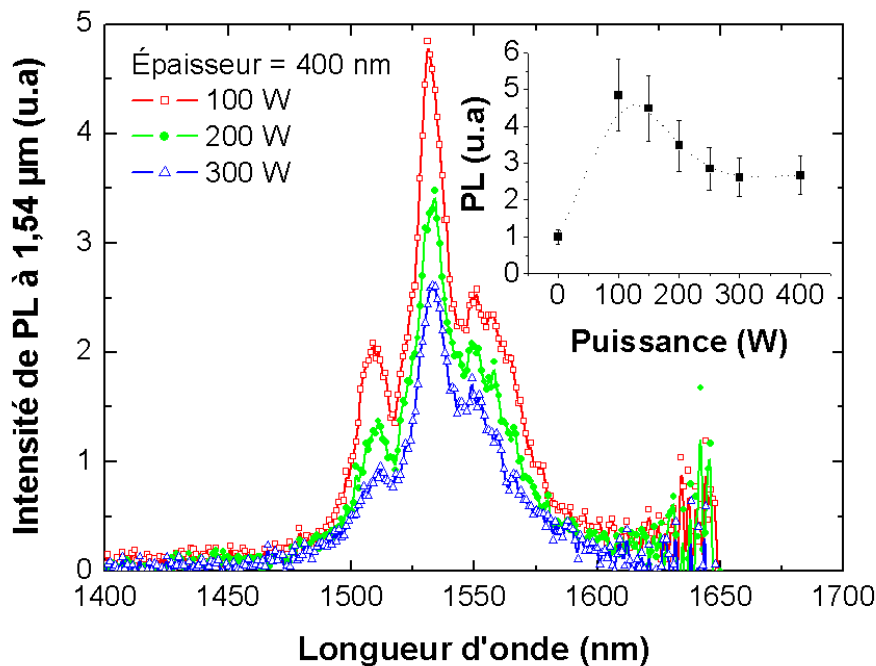


FIGURE 3.2.3: Variation de l'intensité de PL à 1,54 μm en fonction de la puissance radiofréquence. L'encart montre l'évolution de l'intensité maximale à 1,54 μm de chaque spectre. La ligne en pointillés est une courbe de tendance indicative.

Aux vues de ces résultats, on a considéré que les puissances indiquées par le précédent générateur étaient largement surestimées avec une puissance retour non-négligeable. On peut donc considérer que sur le réacteur utilisé dans cette étude, une puissance de 100 W permet la réalisation de films ayant la qualité cristalline optimale pour l'obtention d'une intensité de PL élevée. L'encart de la figure 3.2.3 permet de visualiser l'évolution de l'intensité maximale de la PL à 1,54 μm en fonction de toutes les valeurs de puissance testées.

On sait par ailleurs que les vitesses de dépôt augmentent avec la puissance radiofréquence injectée [89]. La figure 3.2.4 montre le signal de réflectométrie enregistré durant les dépôts AlN-Er sous 100 et 300 W. Ces enregistrements indiquent que la vitesse de dépôt est multipliée par un facteur 4 lorsque la puissance est multipliée par 3. Un dépôt de 500 nm est réalisée en 7h33 sous 100 W alors que 2h suffisent à 300 W. Pour cette raison, dans la suite de ce travail où l'on

aura à réaliser des films très épais ($e > 20 \mu\text{m}$) une puissance fixée à 300 W a été choisie même si l'intensité de PL mesurée n'est pas maximale (cf. figure 3.2.3).

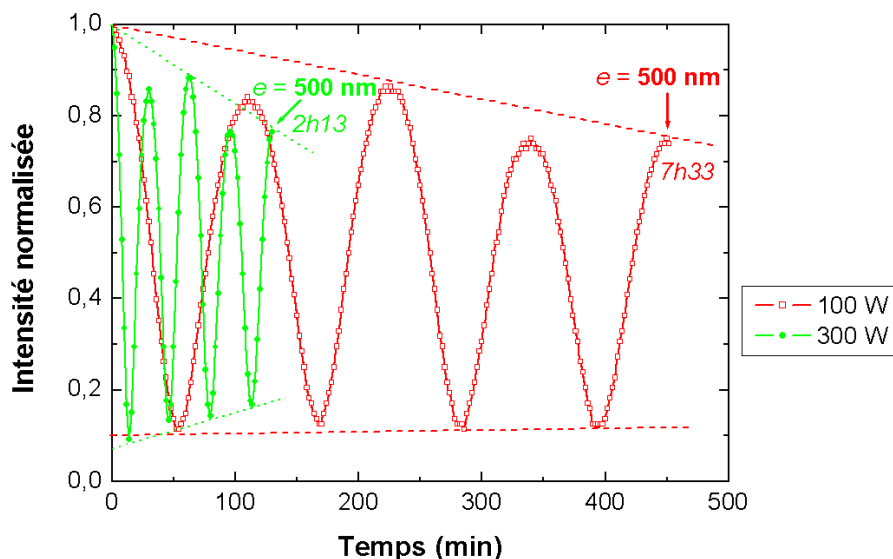


FIGURE 3.2.4: Différence de vitesse de dépôt visible sur les courbes de réflectométrie de deux films préparés avec des puissances de 100 et 300 W.

En résumé : Pour le domaine de puissance étudié ici ($< 400 \text{ W}$), il existe un optimum de puissance permettant l'obtention d'une intensité de PL mesurée maximale. Afin d'arriver à un bon compromis entre vitesse de dépôt et émission de PL, la puissance de 300 W a été choisie pour mener cette étude.

3.3 Influence d'une polarisation appliquée au substrat durant le dépôt

Une solution simple pour modifier la morphologie cristalline des films déposés par PVD est l'application d'une polarisation négative U sur le substrat durant le dépôt. L'ensemble de ce chapitre présente les modifications microstructurales obtenues en fonction de U . De nombreuses séries de films ont été réalisées avec U fixée à différentes valeurs entre 0 et -250 V. La polarisation ayant pour conséquence un bombardement ionique Ar^+ de la surface durant le dépôt, un modèle phénoménologique sera proposé. Il permettra d'interpréter la modification enregistré du mode de croissance des dépôts. Pour clore ce paragraphe, seront exposés les conséquences des modifications morphologiques des films en fonction de U sur les paramètres optiques et notamment sur l'efficacité de PL de l'AlN-Er.

3.3.1 Caractérisation de la morphologie cristalline par MET

Échantillons préparés par microclivage

La figure 3.3.1 montre les changements de morphologie cristalline des films AlN-Er lorsqu'une polarisation négative U est appliquée au substrat pendant le dépôt. Sur ces clichés apparaissent clairement les cristallites de forme colonnaire qui composent les couches minces réalisées sous $U = 0$ V et $U = -80$ V. La naissance de ces colonnes a lieu dans une couche peu structurée et proche de l'amorphe présente à l'interface du dépôt avec le silicium. Ces clichés montrent également que le diamètre de ces colonnes augmente avec l'épaisseur déposée. Pour les films polarisés négativement sous $U = -90$ et $U = -150$ V, les colonnes ont disparu.

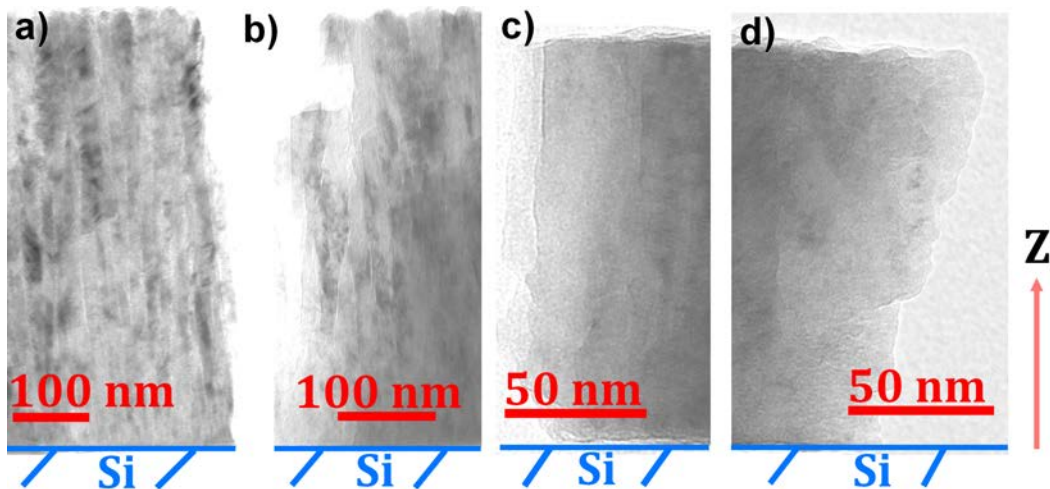


FIGURE 3.3.1: Micrographies MET en champ clair de la tranche de films AlN préparés à différentes polarisations ; a) 0 V ; b) -80 V ; c) -90 V ; d) -150 V.

Les clichés de diffraction visibles sur la figure 3.3.2 mettent en évidence des spots caractéristiques des plans (002) pour les films polarisés de 0 V jusqu'à -80 V. Ces spots sont sélectionnés pour obtenir les micrographies en champ sombre sur lesquelles jusqu'à $U = -80$ V, apparaissent les cristallites colonnaires. La désorientation de ces colonnes par rapport à la normale à la surface est comprise entre $\pm 10^\circ$. Cette désorientation est plus marquée pour le film élaboré sous $U = -80$ V que pour le film élaboré à 0 V. Pour les films polarisés avec des valeurs de U comprises entre -90 et -150 V, il n'y a plus de spots de diffraction mais des anneaux diffus typiques d'une structure polycristalline sans orientation préférentielle. Ces clichés ne sont pas caractéristiques d'une structure amorphe.

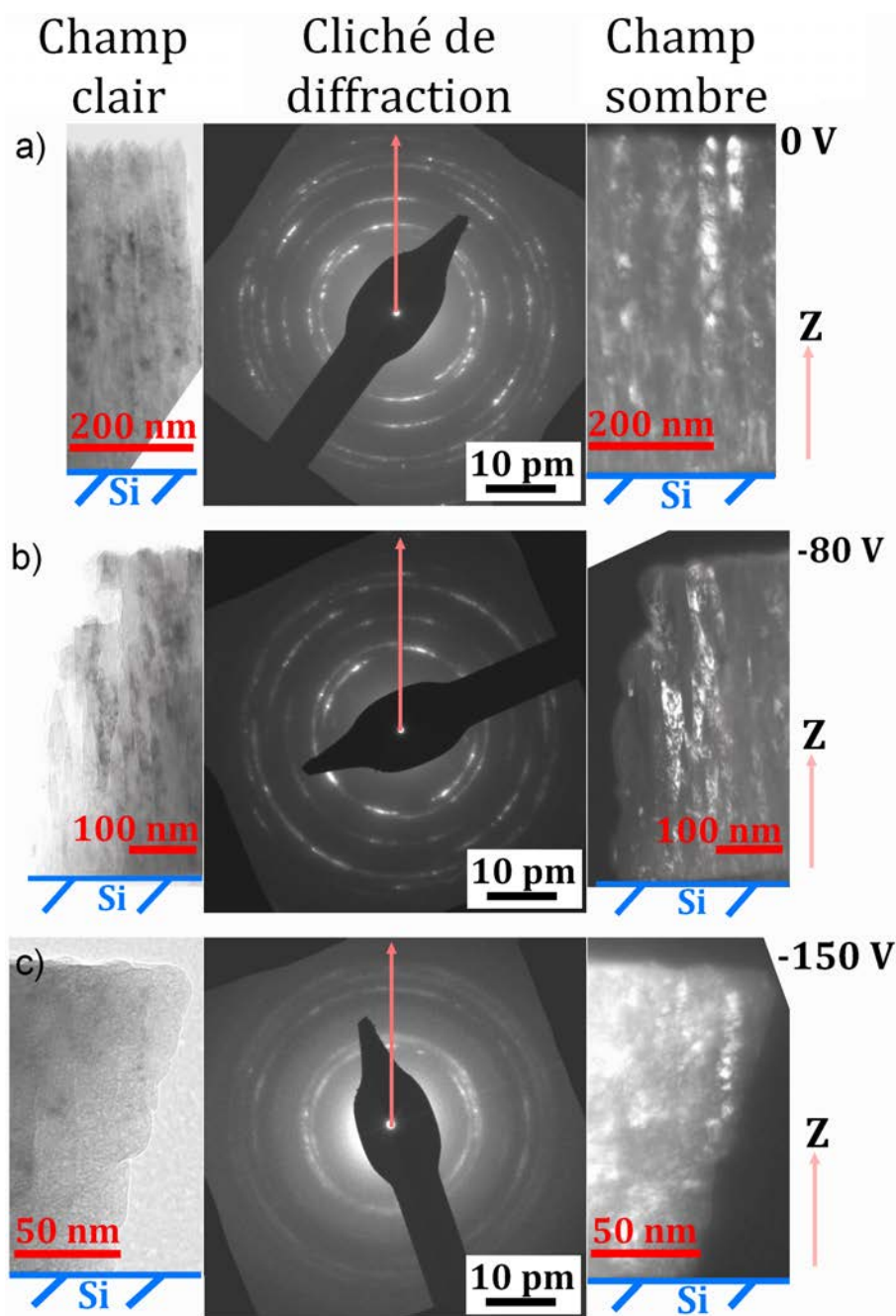


FIGURE 3.3.2: De gauche à droite, micrographie champ clair, cliché de diffraction et micrographie champ sombre associée pour des films réalisés avec différentes valeurs de U ; a) $U = 0$ V; b) $U = -80$ V; c) $U = -150$ V.

Sur la figure 3.3.2, les micrographies de droite réalisées en champ sombre par rapport à celles de gauche réalisées en champ clair permettent de mieux apprécier la différence de morphologie entre un film AlN polarisé à -80 V et un plus fortement polarisé à -150 V. Notamment, pour le film polarisé à -150 V, on peut observer que les colonnes ont disparu. Elles ont été remplacées par des cristallites de taille beaucoup plus réduite inférieure à une dizaine de nanomètres en diamètre. Cette morphologie constituée de grains à l'échelle nanométrique sera dans cette étude désignée sous le nom de morphologie nanogranulaire. Ces morphologies nanogranulaires

développées pour $U > -80$ V comportent un nombre beaucoup plus élevé de défauts, notamment de joints de grains comparé aux morphologies colonnaires développées pour $U < -80$ V.

Échantillons préparés par FIB

Sur des échantillons microclivés, les épaisseurs observées par MET sont telles que plusieurs domaines cristallisés peuvent se superposer et gêner la définition des contours des domaines cristallisés. Dans le but d'obtenir des clichés plus précis, des lames d'épaisseur d'environ 80 nm ont été réalisées par FIB.

La figure 3.3.3 montre les micrographies MET de lames transverses réalisées par FIB de trois échantillons obtenus sous $U = 0$ V, $U = -80$ V et $U = -150$ V. Ces clichés confirment les informations recueillies sur les micrographies des précédents échantillons microclivés (cf. figures 3.3.1 et 3.3.2).

Les films élaborés sous $U = 0$ et $U = -80$ V montre la présence de colonnes (cf. figure 3.3.3a et b). La préparation par FIB permet de constater que le diamètre des colonnes est plus élevé pour les films réalisés sous $U = -80$ V et de relever la présence de petites zones désorientées à l'intérieur d'une colonne.

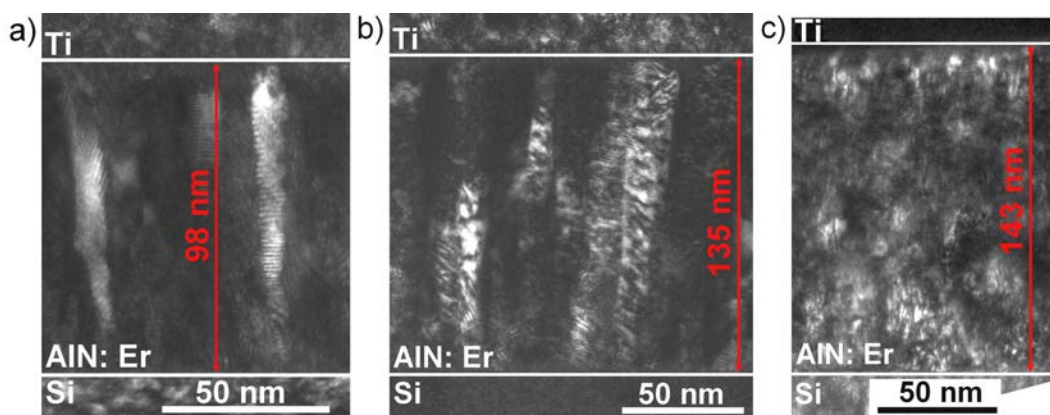


FIGURE 3.3.3: Micrographies MET en champ sombre de lames transverses réalisées par FIB de films AlN sur Si préparés dans les conditions normales avec différentes polarisations ; a) $U = 0$ V ; b) $U = -80$ V et c) $U = -150$ V. Les micrographies montrent la présence d'une interface d'AlN avec l'enrobage de titane (Ti).

Dans les colonnes développées sous $U = -80$ V, on distingue sur la figure 3.3.3b un plus grand nombre de sous-domaines légèrement désorientés qui ne peuvent être confondus avec un effet de Moiré par l'observation de clichés en champ sombre dynamique non présentés ici (cf. annexe D).

Les clichés réalisés sur des échantillons préparés sous $U = -150$ V mettent quant à eux en évidence une morphologie désordonnée typique d'une morphologie nanogranulaire.

La mesure de la taille moyenne des grains réalisée sur l'ensemble des clichés (cf. figure 3.3.4) montre une diminution brutale de la taille moyenne des domaines cristallisés au-delà de $U = -100$ V, ce qui correspond à la transition entre morphologie colonnaire et nanogranulaire.

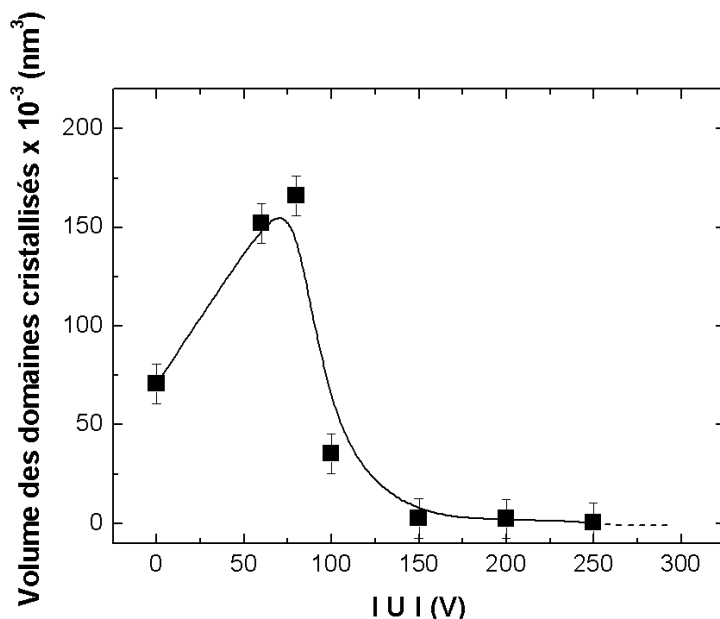


FIGURE 3.3.4: Graphique indiquant l'évolution du volume moyen des domaines cristallisés en fonction de U mesurée sur un nombre représentatif de domaines cristallisés (\sim une vingtaine de mesures par cliché).

La figure 3.3.5 montre une vue globale obtenue en MET-HR d'une lame transverse FIB pour un film d'épaisseur $e = 135$ nm déposé avec $U = -80$ V sur silicium Si (100), élaboré dans les conditions normales (cf. tableau 3.0.1) et enrobé de titane (Ti) lors de la préparation par FIB.

Afin de déterminer l'évolution de l'orientation cristalline avec l'épaisseur de ce dépôt, des transformées de Fourier ont été réalisées à l'intérieur des zones carrées situées en bas, au milieu et en haut du dépôt. Ces transformées de Fourier ont permis la réalisation de mesures interréticulaires (cf. annexe C, MET Haute Résolution) sur les micrographies MET-HR toutes réalisées sur ce même film et présentées sur les pages suivantes :

- figure 3.3.7 : interface substrat/AlN ;
- figure 3.3.10 : bas du dépôt ($e = 20$ nm) ;
- figure 3.3.11 : milieu du dépôt ($e = 60$ nm) ;
- figure 3.3.12 : haut du dépôt ($e = 115$ nm)

Les valeurs de distances interréticulaires mesurées par transformées de Fourier seront indiquées dans les encarts des figures citées ci-dessus.

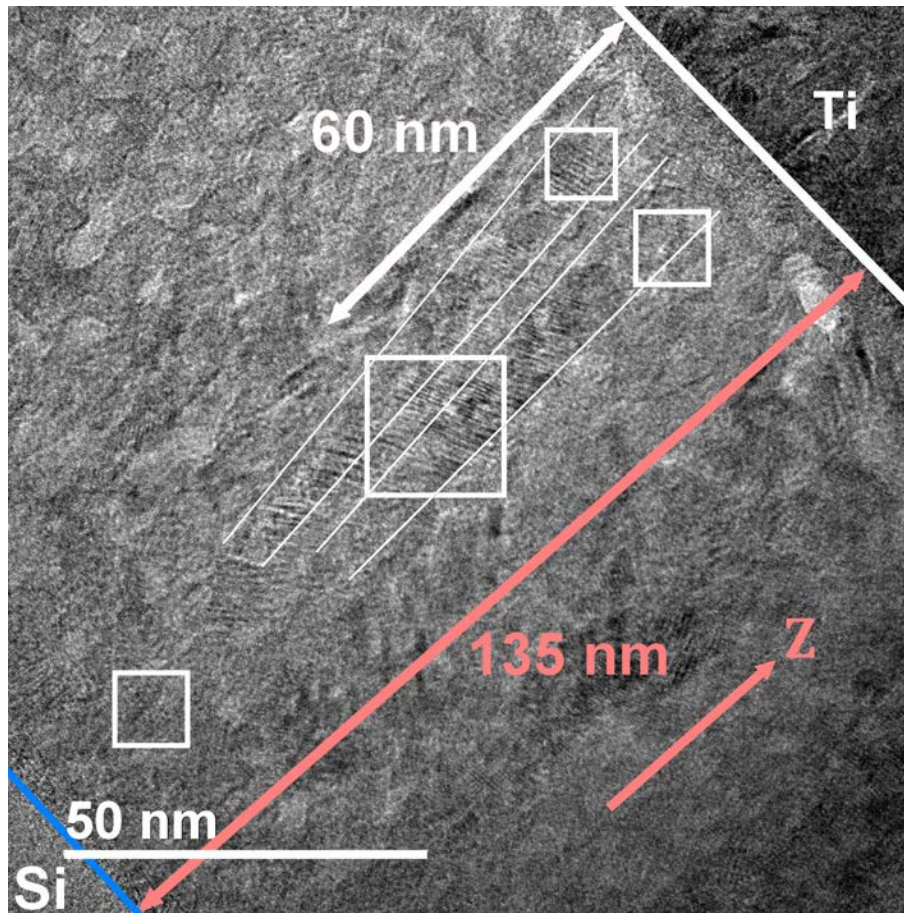


FIGURE 3.3.5: Micrographie MET Haute Résolution pour un échantillon réalisé pour $U = -80$ V d'épaisseur totale de 135 nm. Vue d'ensemble permettant de localiser les zones analysées par transformées de Fourier en fonction de la hauteur dans le dépôt comptée à partir de l'interface avec le substrat.

Les valeurs mesurées des distances interréticulaires d_{hkl} des plans (002), (100) et (101) ont été comparées aux valeurs caractéristiques de la maille würtzite AlN, calculées avec la formule usuelle de cristallographie pour une maille hexagonale :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + k^2 + hk)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.3.1)$$

- $d_{002} = 2,4896 \text{ \AA}$;
- $d_{100} = 2,6946 \text{ \AA}$;
- $d_{101} = 2,3698 \text{ \AA}$.

La figure 3.3.6 montre à titre d'exemple, la transformée de Fourier effectuée sur le substrat Si (100) à partir de laquelle la distance interréticulaire mesurée de 0,3 nm correspond bien aux valeurs de la littérature pour la maille CFC (cubique face centrée) du Si [184, 185].

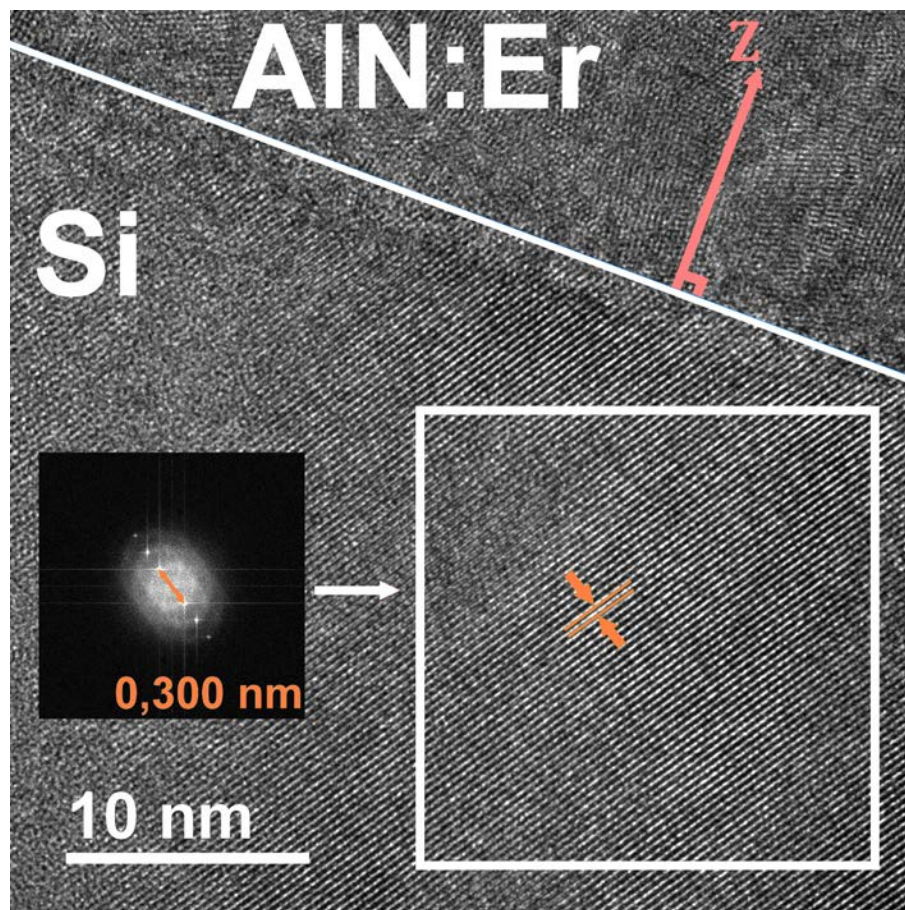


FIGURE 3.3.6: Micrographie MET Haute Résolution pour un échantillon d'épaisseur totale de 135 nm réalisé dans les conditions normales pour $U = -80$ V dans la zone proche du substrat Si. L'encart montre la Transformée de Fourier du substrat Si (100).

Comme on peut l'observer sur la figure 3.3.7 (transformée de Fourier en encart), il existe une interface amorphe d'environ 2 nanomètres d'épaisseur entre le dépôt AlN-Er et le substrat Si comme mentionné dans la littérature [186–188].

Kaiser & al. ont essayé de supprimer cette couche de transition amorphe qui empêche une relation forte d'épitaxie entre le substrat et le film mince mais sans succès [189].

J. H. Choi & al. ont quant à eux analysé l'interface entre le substrat Si (111) et un film d'AlN et ont trouvé que la composition moyenne d'oxygène à l'interface est environ deux fois plus élevée que dans le film et diminue avec l'épaisseur [190]. Pour expliquer la présence de cette couche amorphe, ces auteurs ont divisé le processus de dépôt en plusieurs étapes. Dans un premier temps, les atomes d'aluminium et d'azote arrivent sur le substrat de silicium. Il se produit alors une réaction entre l'aluminium et l'oxygène de l'oxyde natif du silicium, réaction qui forme une phase amorphe d' Al_2O_3 . Plus l'épaisseur de phase amorphe augmente, plus la réaction avec

l'oxyde natif diminue, ce qui crée un nombre de liaisons Al-N dans une phase de type AlNO. Au-delà d'une certaine épaisseur, il n'y a plus d'oxygène pour réagir avec l'aluminium. La configuration tétraédrique de la maille AlN würtzite peut être satisfaite et la nucléation de grains orientés selon l'axe « c » normal au substrat devient possible.

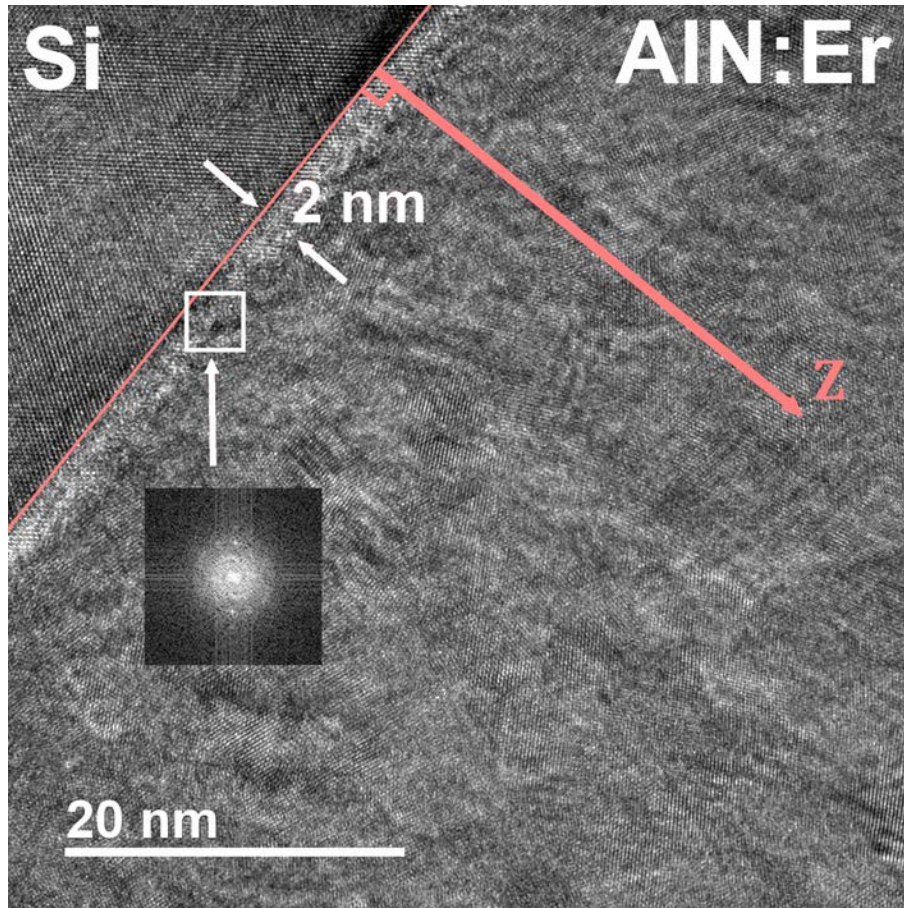


FIGURE 3.3.7: Interface entre le substrat Si (100) et la couche AlN-Er pour un échantillon d'épaisseur totale de 135 nm réalisé dans les conditions normales pour $U = -80$ V .

B. H. Hwang & al. [191] ont proposé un modèle de croissance colonnaire qui fait intervenir une couche de transition amorphe de SiO_2 entre le substrat de silicium et le film AlN (cf. figure 3.3.8). De par la présence de cette couche de transition amorphe et d'oxygène résiduel dans l'enceinte, il y a formation d'une couche d' Al_2O_3 aléatoirement orienté. À partir de cette couche se produit la nucléation de grains AlN eux aussi aléatoirement orientés (cf. figure 3.3.8). Des colonnes se forment, grandissent et s'alignent progressivement sur la normale au substrat. Il ressort de ce modèle que la croissance épitaxiale est rendue impossible en raison de la présence de la couche de SiO_2 .

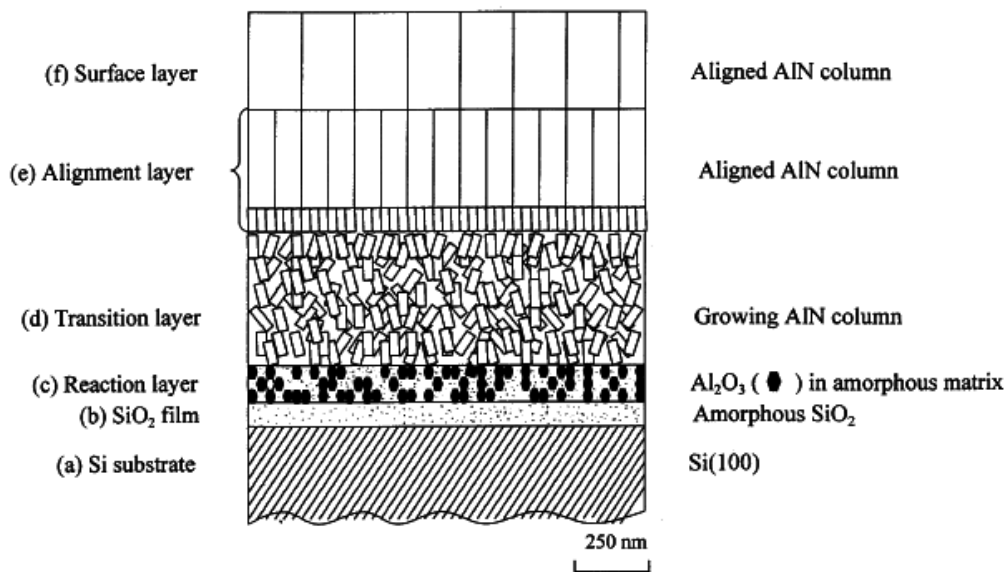


FIGURE 3.3.8: Schéma des mécanismes de croissance d'une couche mince d'AlN pour une puissance radiofréquence de 300 W sur un substrat Si chauffé à 350 °C, dans un mélange $\frac{N_2}{N_2+Ar}$ de 75 % et une pression de travail comprise entre 8.10^{-3} et 1.10^{-2} Torr [191].

Plus récemment, A. M. Cardenas-Valencia & al. [75] ont déposé de l'AlN sur un substrat saphir et ont clairement mis en évidence que l'interface entre l'AlN et le substrat comportait une couche de transition avec certains défauts qui disparaissent dans la couche massive. Le désaccord de maille de 12 % entre le saphir (*c-plane*) et l'AlN (*c-plane*) plus faible qu'avec du silicium (42,7 %) n'empêche pas l'existence de cette interface amorphe qui empêche une relation forte d'épitaxie entre le substrat et le film mince d'AlN. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une méthode PVD ne permet pas l'épitaxie contrairement à des méthodes CVD comme la MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) avec lesquelles les atomes sont déposés par couches atomiques successives. Pour réaliser des couches AlN quasi-monocristallines ou avec des domaines cristallisés de grande taille présentant une orientation préférentielle, le recours à des substrats dont le désaccord de maille avec l'AlN würtzite est faible s'avère donc inutile. Dans notre cas, la méthode de pulvérisation magnétron et les valeurs de vide résiduel atteintes ne permettent pas l'élaboration de dépôts par épitaxie.

Le schéma figure 3.3.9 représente la maille würtzite AlN en 3D composée des trois familles de plans (100) en vert, (002) en bleu et (101) en rouge. Les vues en 2D également schématisées sur cette figure seront utilisées dans la suite pour indiquer l'orientation des plans (002) par rapport à la surface du substrat.

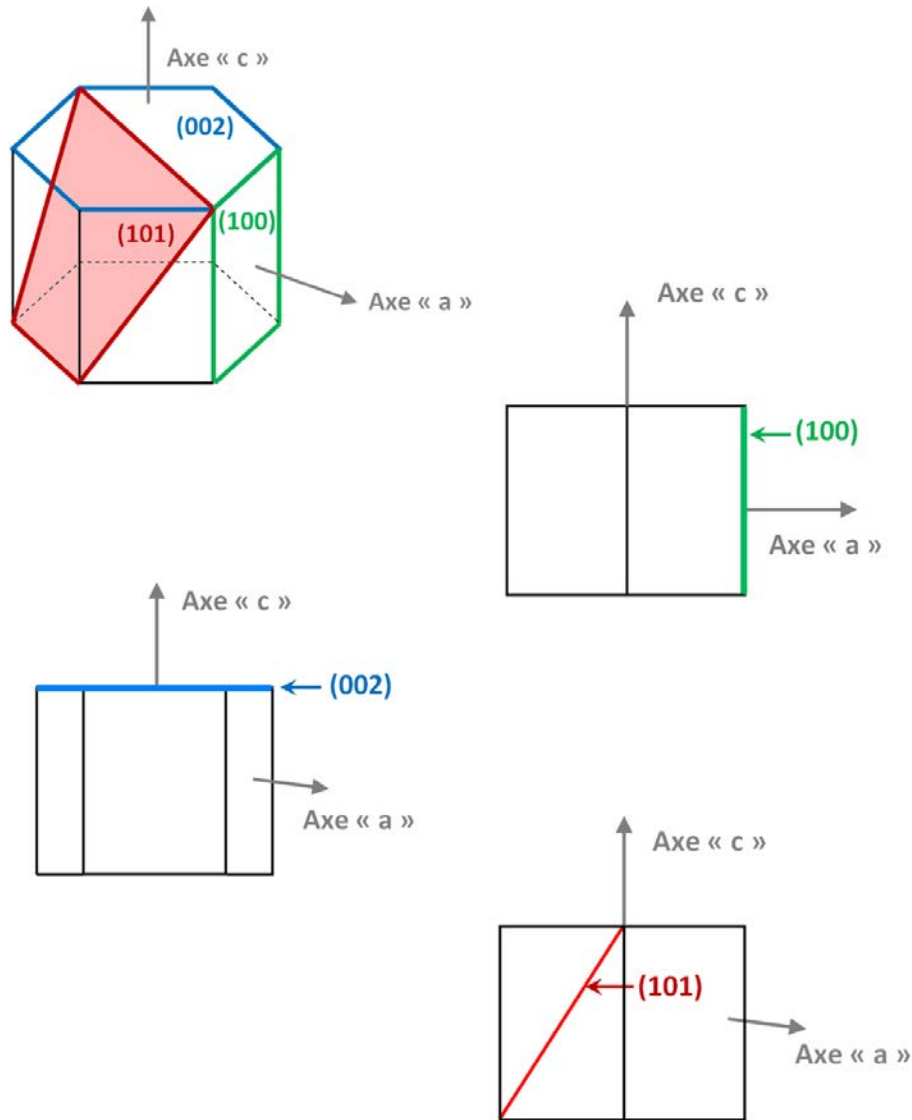


FIGURE 3.3.9: Vue en 3D et en 2D des plans (100) en vert, (002) en bleu et (101) en rouge de la maille hexagonale.

La figure 3.3.10 montre la micrographie MET-HR de la région proche de l'interface entre le dépôt AlN et le substrat Si. Dans la zone étudiée, plusieurs périodicités sont observées sur les transformées de Fourier (zone placée en encart), périodicités qui mettent donc bien en évidence la présence de différentes orientations et différentes distances interplanaires. La transformée de Fourier est équivalente à un cliché de diffraction réalisé ici avec un diaphragme de 20 x 20 nm déterminé par la zone carrée en rouge. Ce calcul permet de montrer qu'au début de la croissance du film, après la formation d'une zone amorphe (cf. figure 3.3.7), il y a naissance de domaines cristallisés présentant des orientations différentes selon l'axe « c » par rapport à la perpendiculaire au substrat (et indiqué schématiquement sur le cliché et noté 1 et 2). Dans la zone sélectionnée pour effectuer la transformée de Fourier, des plans (002) forment un angle de 20° avec la surface du substrat.

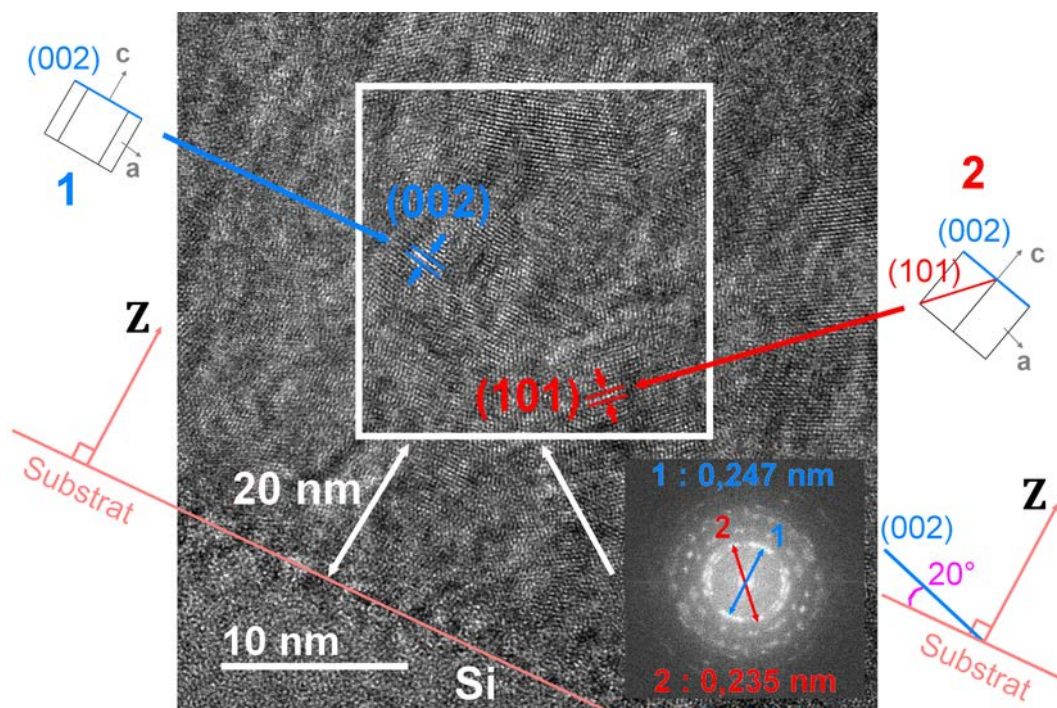


FIGURE 3.3.10: Micrographie MET Haute Résolution pour $U = -80$ V pour des domaines proches de l'interface avec le substrat Si. L'encart montre la transformée de Fourier pour une zone délimitée à 20 nm au-dessus de l'interface. Sur les côtés du cliché sont inclus les schémas de la maille hexagonale avec les plans (002) en bleu et les plans (101) en rouge.

La micrographie MET-HR sur la lame transverse préparée par FIB (cf. figure 3.3.11) indique qu'au cœur du dépôt (distance au-dessus de l'interface du dépôt avec le silicium = 70 nm) les colonnes sont déjà formées et constituées des plans (002) désorientés d'une trentaine de degrés par rapport à la surface du substrat (schémas 1 et 2 sur la figure 3.3.11).

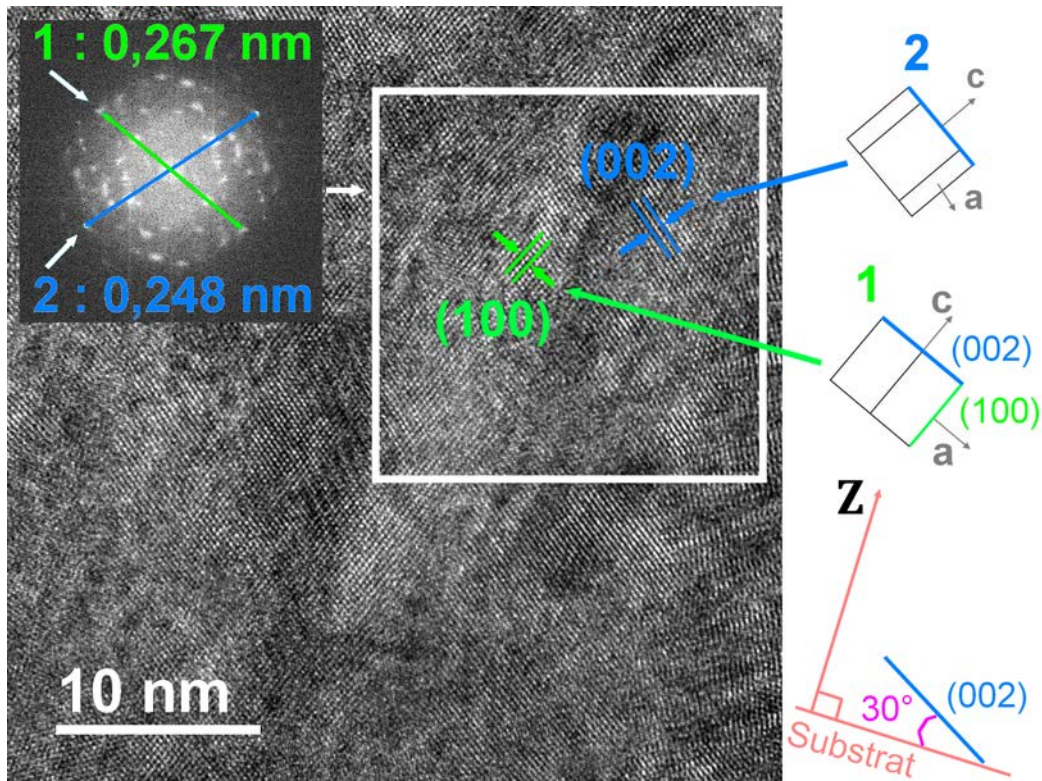


FIGURE 3.3.11: Micrographie MET Haute Résolution d'un échantillon élaboré dans les conditions normales sous $U = -80$ V d'épaisseur totale de 135 nm. L'encart montre la transformée de Fourier de la zone délimitée réalisée au cœur du dépôt, à 70 nm au-dessus de l'interface. Sur les côtés du cliché sont inclus les schémas de la maille hexagonale avec les plans (002) en bleu et les plans (100) en vert.

La micrographie MET-HR sur la figure 3.3.12 montre une zone à proximité de la surface extérieure au film, soit à 135 nm au-dessus de l'interface silicium et donc proche ici de l'interface avec le Ti (matériau d'enrobage pour la réalisation de la lame FIB). La transformée de Fourier permet de déterminer que les plans (002) dans les zones sélectionnées sur la micrographie ont jusqu'à une désorientation de 70° par rapport à la surface du dépôt (équivalente à la surface du substrat).

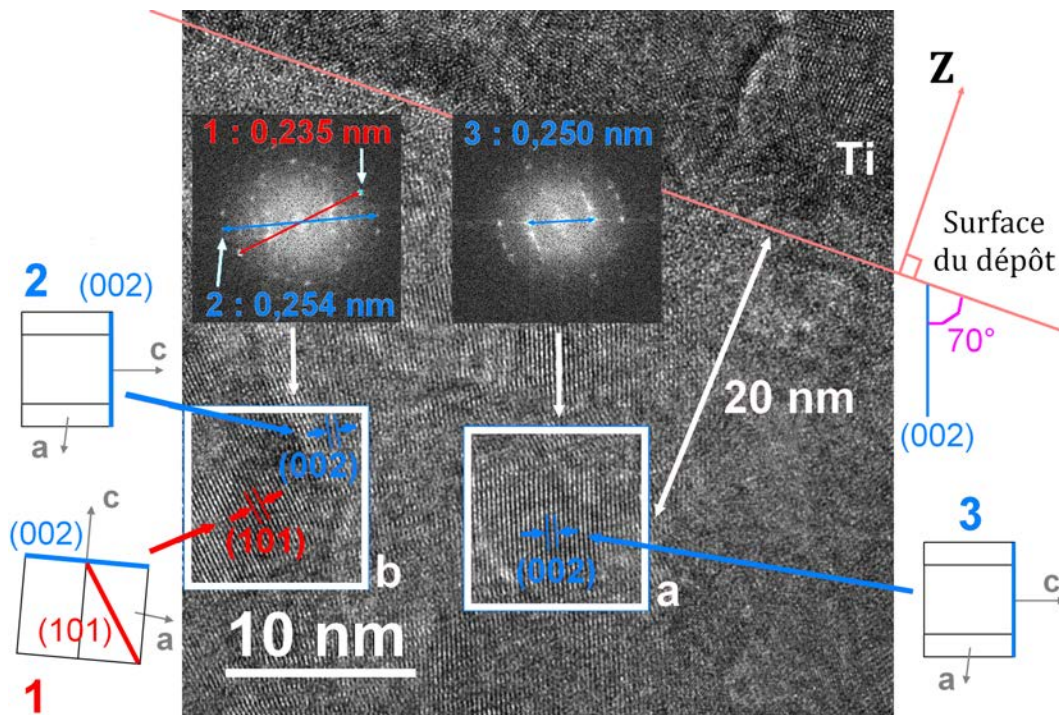


FIGURE 3.3.12: Micrographie MET Haute Résolution pour d'un échantillon élaboré dans les conditions normales sous $U = -80\text{ V}$ d'épaisseur totale de 135 nm. Cliché réalisé à proximité de la surface extérieure au dépôt. Les encarts a et b montrent la transformée de Fourier des zones délimitées. Sur les côtés du cliché sont inclus les schémas de la maille hexagonale avec les plans (002) en bleu et les plans (101) en rouge.

D'après les clichés MET HR de ce film réalisé dans les conditions normales sous $U = -80\text{ V}$, on détermine la présence d'une zone amorphe d'environ 2 nanomètres d'épaisseur directement sur la surface du silicium. Au-dessus est présente une zone nanocristallisée sans orientation préférentielle dans laquelle finissent par croître des colonnes qui présentent vers 100 nm d'épaisseur un mélange d'orientations [002] et [101] perpendiculaires à la surface du substrat. Cette succession de morphologies de croissance correspond bien à celle décrite par B. H. Hwang & al. visible sur la figure 3.3.8. La différence dans notre cas est la réalisation du dépôt sous une polarisation négative $U = -80\text{ V}$ provoquant une désorientation de l'orientation [002] des colonnes par rapport à la normale à la surface du substrat.

En résumé : Les analyse MET et MET HR mettent en évidence d'importantes modifications de la morphologie AlN et AlN-Er lorsqu'une polarisation négative est appliquée au substrat pendant un dépôt PVD magnétron radiofréquence. Cette polarisation a pour conséquence un bombardement d'ions de basse énergie Ar^+ et N_2^+ durant le dépôt. Il est montré que jusqu'à une polarisation négative comprise entre -50 et -80 V, il se produit une amélioration de la qualité cristalline du dépôt visible par le léger grossissement de la taille des domaines cristallisés. Au-delà de cette valeur critique, on met en évidence une modification drastique de la qualité cristalline. Au-delà de $U = -80$ V, le dépôt devient nanocristallisé.

Pour $U = -80$ V, l'analyse des transformées de Fourier des micrographies MET-HR met en évidence la présence dans les dépôts de plusieurs zones distinctes de croissance. Dans un premier temps, apparaît une zone amorphe de très faible épaisseur (entre 2 et 5 nm), puis une zone de transition de quelques dizaines de nanomètres (30-50 nm) avec des domaines cristallisés de petite taille. Au-delà de 50 nm de dépôt, ces domaines cristallisés croissent sous forme de colonnes alignées et statistiquement orientées préférentiellement selon la direction [002] (axe « c ») perpendiculaire au substrat avec une désorientation comprise entre 10 et 30°.

3.3.2 Détermination de l'orientation préférentielle par DRX

Le schéma 3.3.13 montre les trois familles de plans principaux de la maille würtzite AlN et indique les directions [002] (axe « c ») et [100] (axe « a »). Les valeurs d'angle entre les principaux plans de la maille würtzite ont été calculés grâce au logiciel *CaRIne Crystallography*.

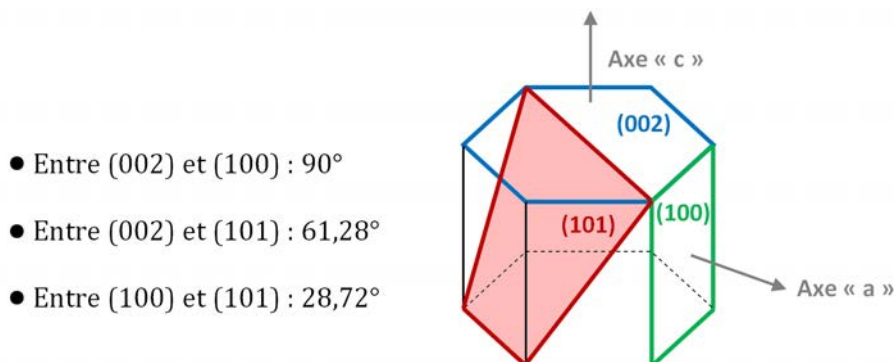


FIGURE 3.3.13: Schéma de la maille würtzite avec les trois familles de plans (100) en vert, (002) en bleu et (101) en rouge.

Mesures en θ - 2θ

Les mesures en $\theta - 2\theta$ (cf. figure 3.3.14, film élaboré sous $U = -80$ V dans les conditions normales) ne permettent de voir que les plans parallèles au substrat, comme montré sur la figure 3.3.15 en prenant comme exemple une direction de croissance du dépôt selon l'axe « c ». Cette technique est inadaptée pour l'étude de nos films qui présentent une légère dispersion dans l'orientation des colonnes qui croissent perpendiculairement au substrat. En effet, seuls les pics du substrat apparaissent sur le diffractogramme ne permettant pas d'obtenir d'informations sur l'orientation préférentielle de nos dépôts.

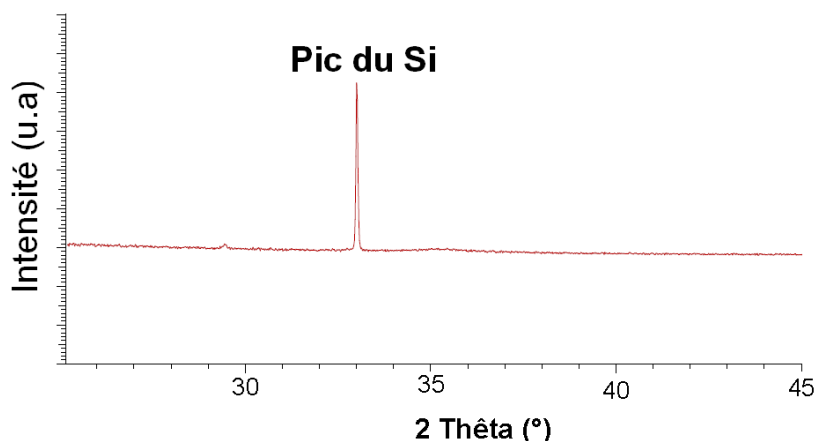


FIGURE 3.3.14: Résultats des mesures de DRX en $\theta - 2\theta$ pour un film élaboré sous $U = -80$ V.

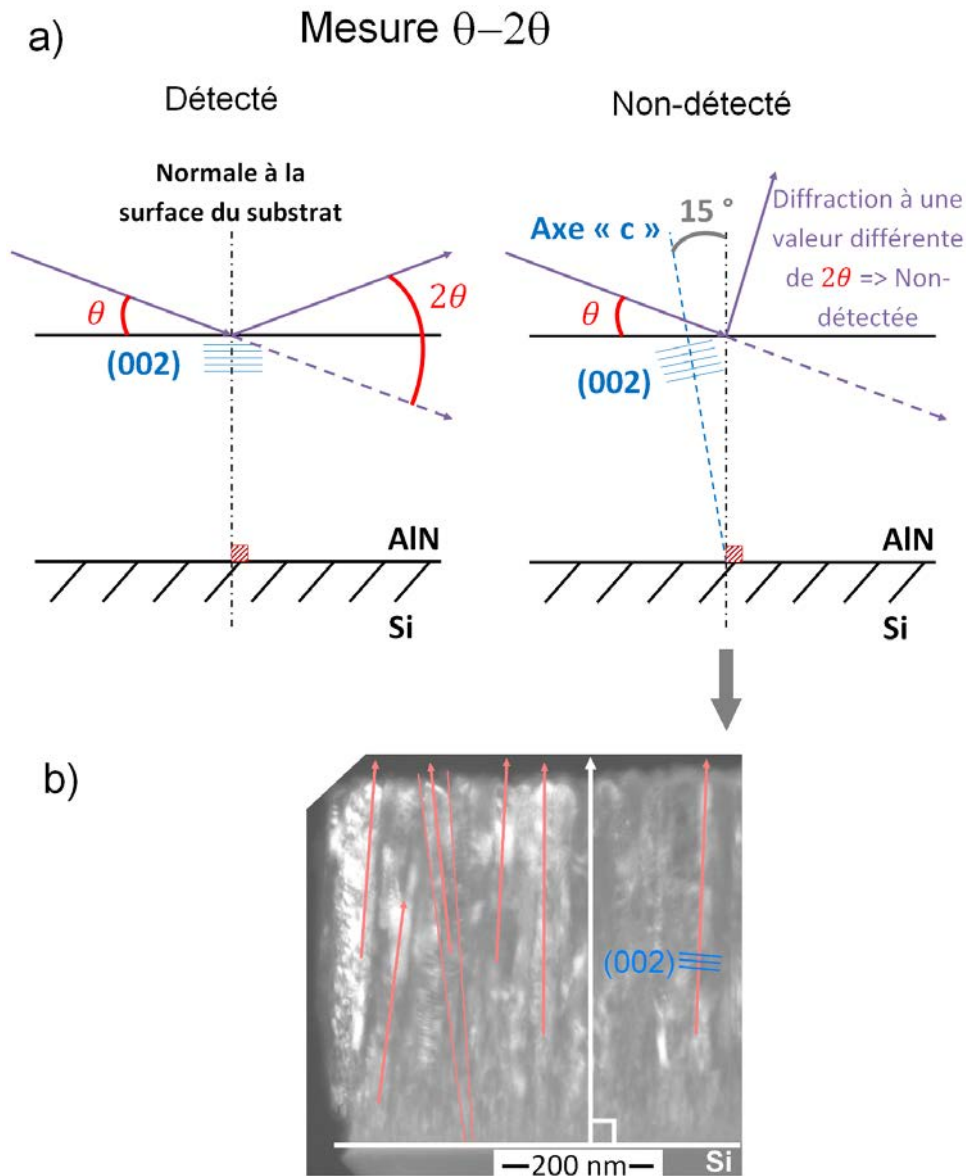


FIGURE 3.3.15: a) Schéma expliquant la limite de la mesure $\theta - 2\theta$, lorsque les plans ne sont pas tout à fait parallèles au substrat. b) Section transverse d'une couche de morphologie colonnaire montrant la désorientation des colonnes par rapport à la normale au substrat. Ces légères désorientations expliquent pourquoi la mesure $\theta - 2\theta$ n'est pas adaptée à l'étude de nos dépôts.

Mesures en incidence rasante

Les mesures en incidence rasante ont été réalisées avec une incidence de 1° sur des dépôts de 500 nm d'épaisseur. Les diffractogrammes figure 3.3.16 montrent les résultats obtenus pour des films réalisés sous une polarisation de 0V, -80 V et -150 V. Les pics apparaissent très larges en raison d'une part de la dispersion des cristallites et d'autre part en raison de la configuration de mesure utilisée.

Ainsi, pour un dépôt élaboré à 0V, on constate la présence des pics attendus pour les plans

(100), (002) et (101), les pics des plans (101) étant mal définis et confondus avec les pics des plans (002). De l'AlN hexagonal s'est donc bien formé, mais les cristallites sont désorientées puisque que tous les plans apparaissent. Toutefois, l'intensité des pics (002) laisse supposer une orientation préférentielle en [002].

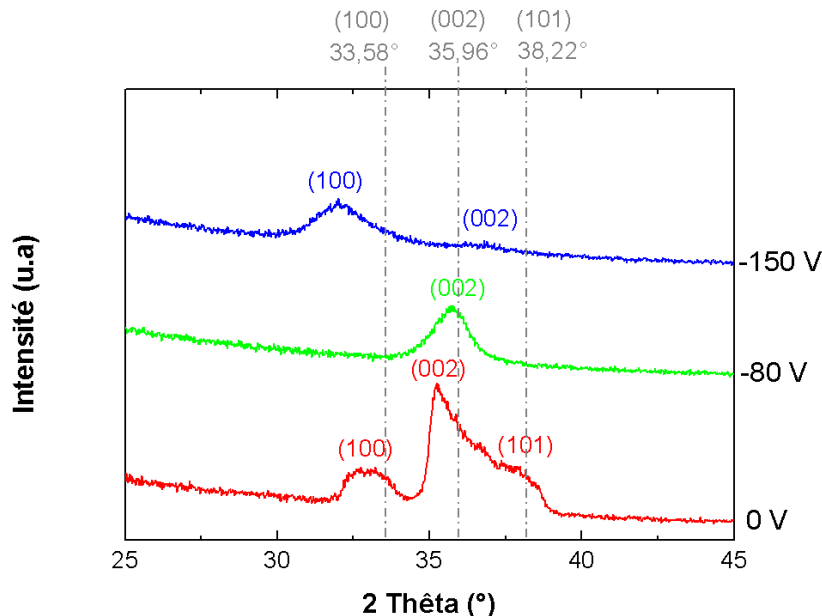


FIGURE 3.3.16: Résultats des mesures de DRX en incidence rasante en fonction de la polarisation négative U appliquée au substrat pendant l'élaboration : a) 0 V ; b) -80 V ; c) -150 V

À l'inverse, pour un film élaboré sous $U = -80$ V, seuls les plans (002) apparaissent. On a donc une orientation préférentielle en [002], avec des colonnes orientées selon l'axe « c » présentant un angle de 17° avec la surface du substrat (cf. 3.3.17).

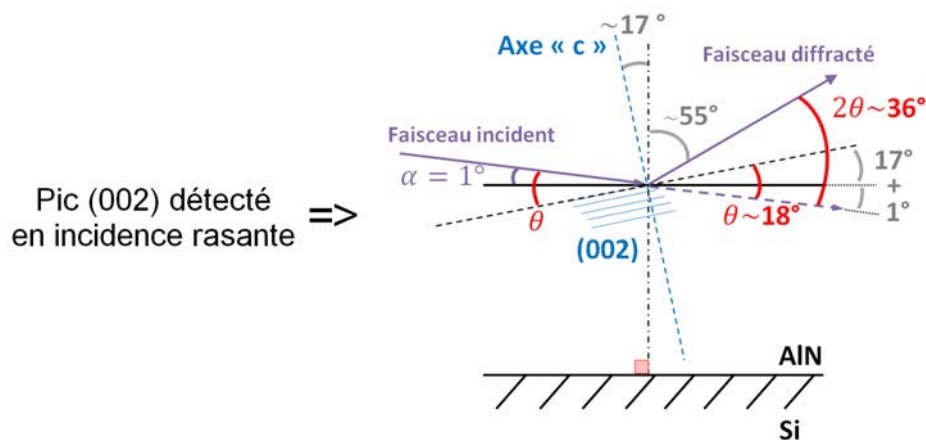


FIGURE 3.3.17: Schéma de principe de la mesure DRX en incidence rasante qui permet de déterminer l'angle que forme l'orientation préférentielle avec la normale à la surface du substrat.

Enfin, pour une couche élaborée à -150 V, il y a le pic des plans (002) mais d'intensité négligeable devant le pic des plans (100), montrant la présence d'une croissance préférentielle selon la direction (100).

Quelle que soit la polarisation, les pics apparaissent décalés vers les plus petits angles en 2θ par rapport aux valeurs théoriques, dénotant d'une augmentation de la distance interréticulaire donc d'une traction dans le sens de la croissance (et donc en compression dans le plan du substrat).

L'angle du faisceau incident a également été varié de 1 à 5 ° pour le film réalisé sans polarisation afin de faire varier la profondeur de pénétration dans l'échantillon. La figure 3.3.18 montre les diffractogrammes obtenus et met en évidence la variation de l'allure du diffractogramme en fonction de la valeur d'angle choisie.

Pour un angle d'incidence de 1 et de 2°, les résultats sont similaires avec un pic des plans (002) à l'intensité la plus élevée. Lorsque l'angle d'incidence est fixé à 5°, le pic (002) se décale vers les plus grands angles 2θ (de 35,3° à 35,7°) et le pic des plans (101) auparavant confondu avec le pic des plans (002), devient bien visible avec une intensité qui reste néanmoins inférieure à celle du pic des plans (002).

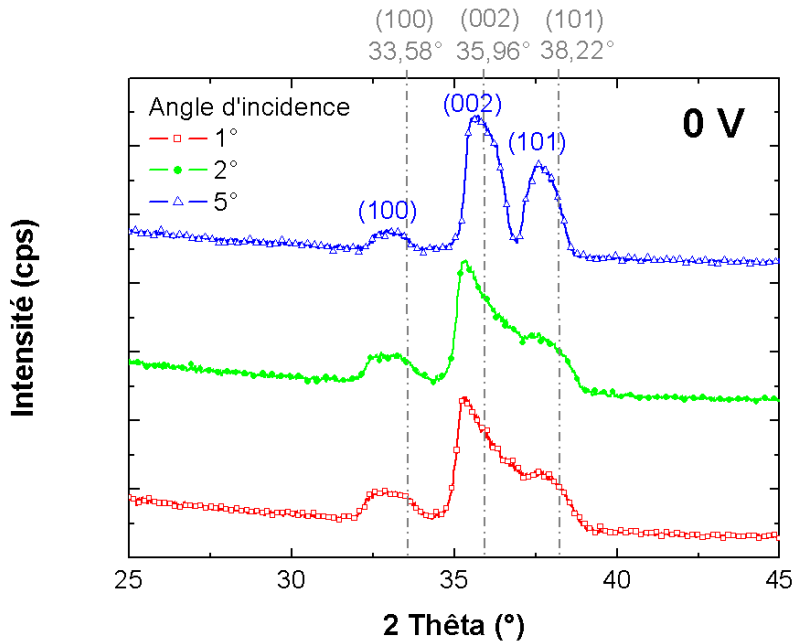


FIGURE 3.3.18: Résultats des mesures de DRX en incidence rasante obtenus sur le dépôt réalisé à polarisation nulle en faisant varier l'angle du faisceau incident de 1 à 5°.

Les allures différentes des diffractogrammes obtenus en fonction de la valeur d'angle d'incidence témoignent d'une évolution de l'orientation préférentielle en fonction de l'épaisseur de ce dépôt réalisé dans les conditions normales sous $U = 0$ V. En s'aidant du schéma figure 3.3.17, pour un angle d'incidence de 1° et de 2°, les colonnes sont orientées selon l'axe « c » présentant

un angle de $17,5^\circ$ avec la surface du substrat. Avec une valeur d'angle d'incidence de 5° , en considérant uniquement le pic des plans (002) à $\sim 35^\circ$, la désorientation angulaire de l'axe « c » reste similaire. Cependant, pour cette valeur d'angle d'incidence, l'intensité du pic des plans (101) devient non-négligeable comparée à celle du pic des plans (002).

Toujours selon le raisonnement exposé à partir du schéma figure 3.3.17, on peut définir une orientation [101] présentant un angle de 18° avec la surface du substrat. Connaissant l'angle entre les plans (002) et (101) de $61,28^\circ$, on peut déterminer l'existence d'une désorientation de l'orientation [002] (axe « c ») de $\sim 47^\circ$ par rapport à la surface du substrat. Ce raisonnement est représenté sur le schéma figure 3.3.19.

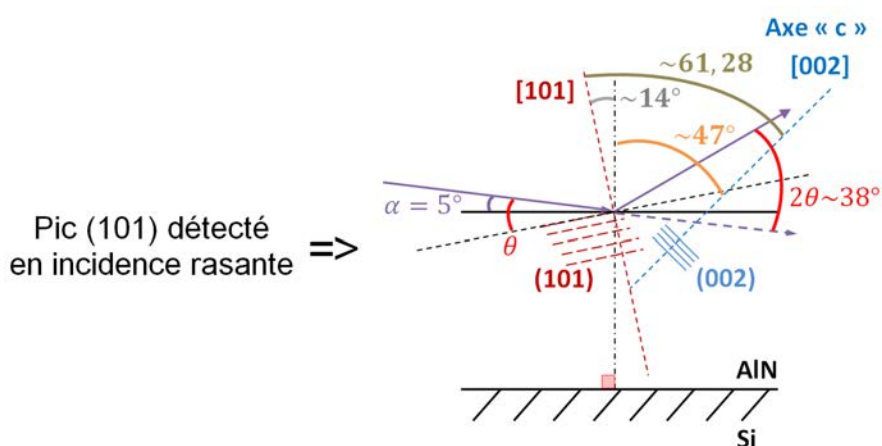


FIGURE 3.3.19: Schéma explicatif de la détermination d'une désorientation d'une quarantaine de degrés de l'axe « c » par rapport à la normale à la surface du substrat, lorsque le pic des plans (101) est bien défini sur le diffractogramme.

En résumé : Les mesures DRX en incidence rasante ont montré que pour des films élaborés sous $U \leq -80$ V, l'orientation préférentielle est selon l'axe « c » perpendiculaire à la surface du substrat avec une désorientation angulaire de l'ordre de 17° . Au-delà de $U \simeq -80$ V, l'orientation préférentielle est selon l'axe « a » normal à la surface du substrat.

La détection des plans (101) témoigne de la présence d'une désorientation angulaire importante ($\sim 47^\circ$) de l'orientation préférentielle selon l'axe « c » perpendiculaire à la surface du substrat. Pour le film non-polarisé, le pic des plans (101) devient de moins en moins bien défini avec l'augmentation de l'angle d'incidence, c'est-à-dire pour une profondeur de pénétration décroissante. La forte désorientation d'une cinquantaine de degrés de l'axe « c » tend donc à diminuer avec l'épaisseur du dépôt non-polarisé.

Mesure in-plane

L'angle d'incidence en mesure *in-plane* est de l'ordre de $0,3$ à $0,6^\circ$. La configuration du diffractomètre en *in-plane* ne permet pas de réaliser des scans en 2θ sur une plage supérieure à 3° . La divergence de la lentille étant de $0,3^\circ$, on conserve une incertitude de cet ordre sur l'angle d'incidence et la largeur des pics mesurés ne pourra jamais être inférieure à cette valeur. Dans notre cas, cette divergence est un atout puisqu'elle permet de sonder les plans quasi-perpendiculaires au substrat. Ainsi, si les plans (100) apparaissent en mesure *in-plane*, on peut en déduire que la croissance s'est faite selon la direction [002] et donc que les plans (002) sont pratiquement orientés parallèlement au substrat (cf. figure 3.3.20a). Lorsque les plans (101) sont détectés, l'orientation [002] forment un angle de $28,72^\circ$ avec la normale à la surface du substrat (cf. figure 3.3.20b).

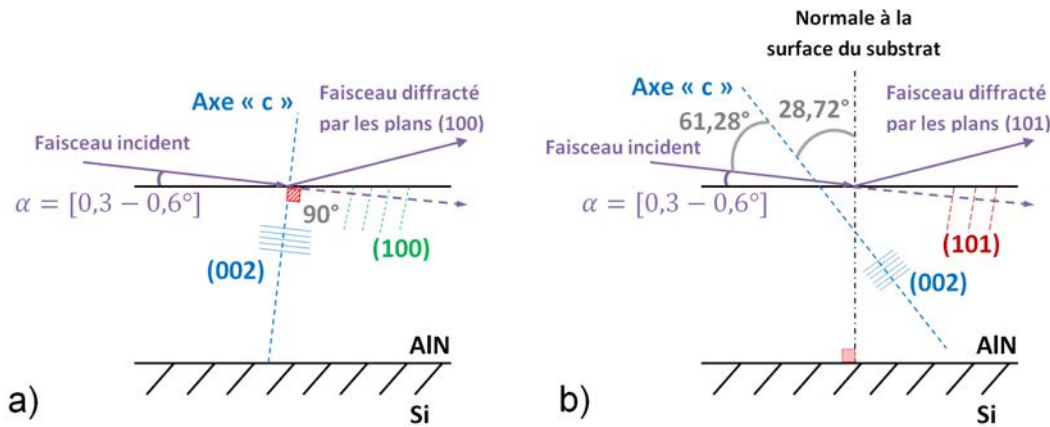


FIGURE 3.3.20: Schéma de principe de la mesure dite *in-plane* qui permet de détecter les plans presque normaux au substrat et connaissant les angles entre les plans (100), (002) et (101) de déterminer l'orientation préférentielle des dépôts. Par exemple : a) Cristallites orientées selon la direction [002] presque normale à la surface du substrat ; b) Cristallites orientées selon la direction [002] formant un angle de $28,72^\circ$ avec la normale à la surface du substrat.

La figure 3.3.21 résume les résultats obtenus pour trois dépôts de 500 nm d'épaisseur élaborés à différentes polarisations $U = 0, -80$ et -150 V . Dans le cas du film élaboré sous une polarisation de 0 V (cf. figure 3.3.21a), on distingue très clairement un pic (100) et surtout une absence de pic (002), indiquant que perpendiculairement existe une orientation [002]. Les colonnes observées en MET sont donc bien orientées selon la direction [002] perpendiculaire au substrat. Toutefois, la présence d'un pic (101) indique l'existence d'une légère dispersion de l'orientation [002] autour de la normale au substrat comme représenté sur la figure 3.3.15b).

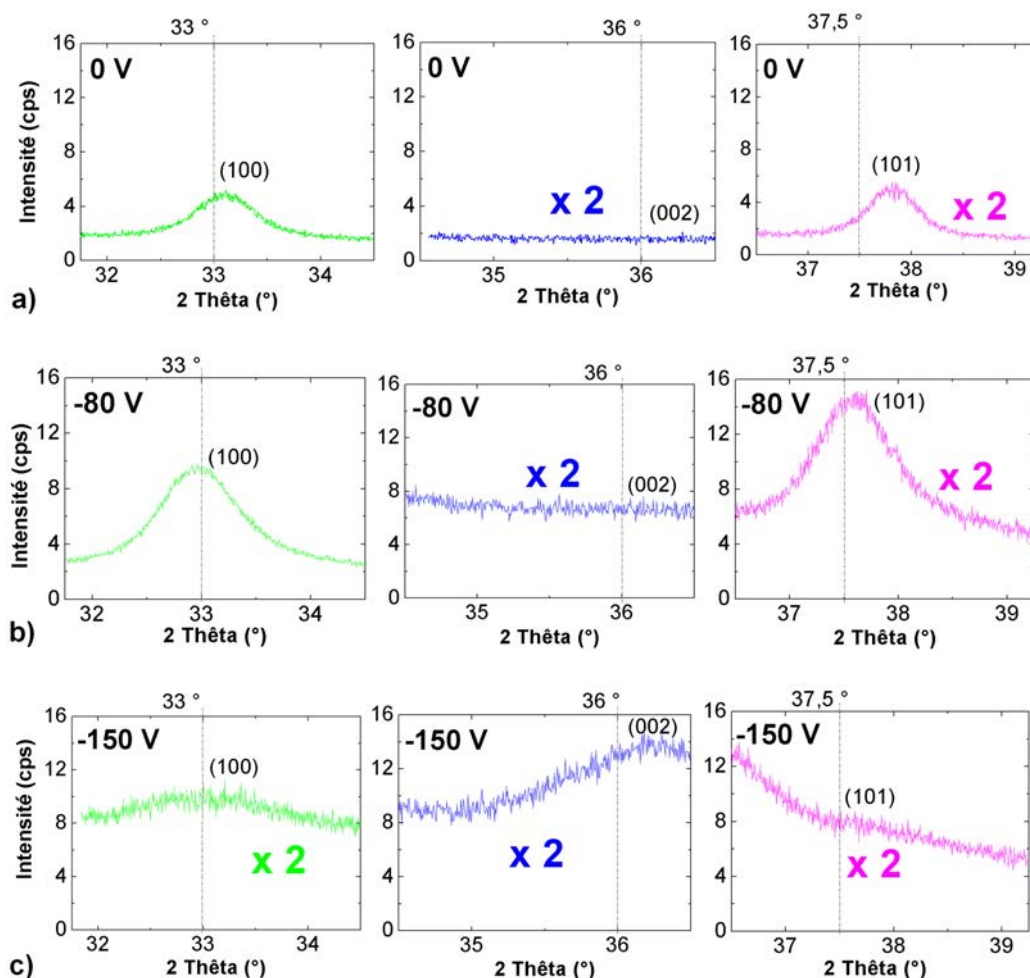


FIGURE 3.3.21: Résultats des mesures de DRX en configuration *in-plane* en fonction de la polarisation négative U appliquée au substrat pendant l'élaboration : a) 0 V ; b) -80 V ; c) -150 V. Le décalage des pics caractéristiques par rapport aux valeurs théoriques indiquent la présence de contraintes au sein des dépôts (cf. chapitre 2, explications de la mesure de contraintes par DRX). Le bruit de fond est deux fois moins important sur les spectres du plan (100) des échantillons élaborés sous $U = 0$ V et $U = -80$ V. Par conséquent, les intensités des pics présents sur les spectres restants sont à diviser par deux pour pouvoir comparer toutes les intensités entre elles.

En augmentant la valeur de U jusqu'à -80 V (figure 3.3.21b), les familles de plans observées en mesure *in-plane* sont identiques à celles trouvées pour un film réalisé à 0 V. Les domaines cristallisés présentent donc comme précédemment une orientation préférentielle de croissance [002] parallèlement aux plans (100) du substrat avec une légère désorientation par rapport à la normale. Les intensités relatives plus élevées pour les pics (100) et (101) témoignent d'une amélioration de la cristallisation, confortant les observations d'une augmentation du diamètre des colonnes pour le dépôt réalisé sous une polarisation de -80 V sur les micrographies MET (cf. figure 3.3.3b).

Enfin, pour un échantillon élaboré sous une polarisation de $U = -150$ V (cf. figure 3.3.21c), on détecte clairement le pic (002) tandis que le pic (100) est fortement atténué et le pic (101)

absent (seule subsiste l'extrémité du pic (002) qui apparaît sur le graphe le plus à droite). Les plans (002) étant donc majoritairement observés en mesure *in-plane*, on en déduit que la croissance s'est faite essentiellement selon la direction perpendiculaire soit la direction [100]. Toutefois, la présence minime de plans (100) visibles en mesure *in-plane* montre qu'il persiste une légère croissance selon la direction [002] perpendiculaire au substrat. Les largeurs de pics sont importantes, preuve du caractère désordonné de la structure cristalline. La morphologie est donc nanogranulaire comme cela a été vu par MET (cf. figure 3.3.1).

Les résultats de mesure par DRX mettent donc en évidence la rotation de la maille würtzite référencée dans la littérature, rotation qui se produit notamment en augmentant l'énergie des ions incidents sur la surface du substrat [16, 107, 192]. La maille würtzite avec l'axe « c » quasi perpendiculaire à la surface du substrat devient parallèle en augmentant la valeur de U pendant l'élaboration des dépôts.

Le décalage des pics par rapport à la position théorique attendue dans le cas des échantillons réalisés en l'absence de polarisation et sous une polarisation de $U = -150$ V montre l'existence de contraintes dans l'échantillon. Les pics sont légèrement décalés à chaque fois vers les plus grandes valeurs de 2θ , signifiant que la distance interréticulaire est plus faible, témoignant de contraintes compressives dans le plan du substrat. Ces résultats sont cohérents avec l'existence d'une traction dans la direction de croissance déterminée par mesure en incidence rasante.

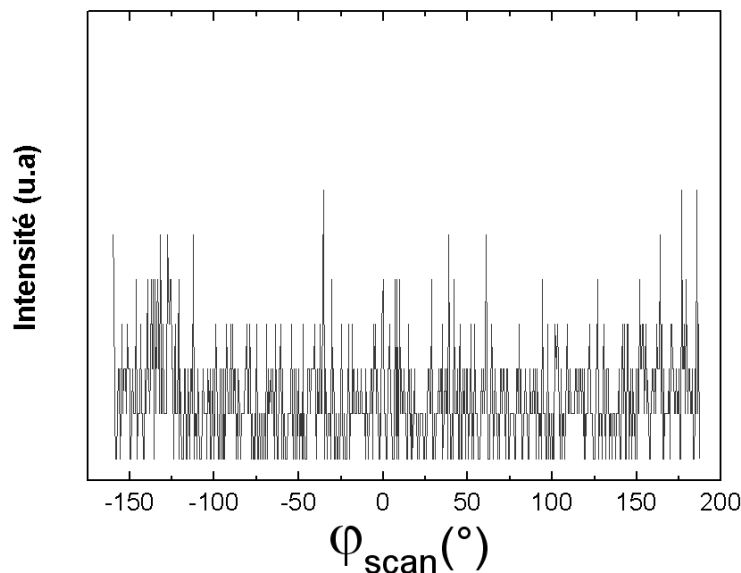


FIGURE 3.3.22: Spectre φ_{scan} acquis par la méthode DRX *in-plane* du plan (002) d'un échantillon de 500 nm d'épaisseur élaboré dans les conditions normales sous $U = 0$ V.

Les φ_{scan} n'ont pas montré de périodicité angulaire de la maille de würtzite, ce qui signifie que nos dépôts présentent un caractère polycristallin fortement désordonné. La figure 3.3.22 montre un exemple de φ_{scan} réalisé en mesure *in-plane* pour la recherche des plans (002) dans un échantillon de 500 nm d'épaisseur élaboré dans les conditions normales sous $U = 0$ V.

En résumé : La caractérisation par diffraction des rayons X montre que l'orientation préférentielle des domaines cristallisés de films élaborés par PVD varie en fonction de la valeur de polarisation négative U appliquée au substrat.

Pour $U = 0$ V, les films croissent majoritairement avec des grains orientés selon la direction [002] perpendiculaire au substrat avec une désorientation angulaire allant jusqu'à $\sim 30^\circ$.

Pour $U = -80$ V, la même organisation est conservée et la cristallisation est mieux définie : les cristallites croissent préférentiellement selon la direction [002] perpendiculaire au substrat avec une désorientation angulaire égale à $\sim 30^\circ$.

Cette désorientation angulaire de l'orientation préférentielle selon l'axe « c » normal à la surface du substrat tend à diminuer avec l'épaisseur déposée. Les films analysés font ici 500 nm d'épaisseur.

Pour $U = -150$ V, la croissance des plans (002) parallèlement au substrat a disparu au profit d'une orientation [100] prononcée. De plus, la cristallisation se dégrade avec l'augmentation de la valeur de U.

Les mesures DRX ont montré l'existence de contraintes compressives dans le plan du substrat pour l'échantillon non-polarisé et l'échantillon polarisé sous $U = -150$ V. Ces contraintes sont indétectables pour l'échantillon réalisé avec $U = -80$ V.

3.3.3 Analyse chimique par EDX

Pour connaître l'influence de la polarisation négative sur la composition des films élaborés, des analyses par EDX ont été réalisées sur tous les échantillons réalisés avec $0 < U < -300$ V. Nos analyses EDX ont été calibrées grâce à l'utilisation de plusieurs échantillons de références eux-mêmes analysés par deux autres techniques d'analyses chimiques : la spectroscopie RBS (*Rutherford Back Scattering*) et la microsonde de Castain (cf. annexe C).

La figure 3.3.23a montre un exemple de spectre pour un échantillon microclivé réalisé dans les conditions normales sous $U = 0$ V et d'une épaisseur de 500 nm. Les incertitudes sur les mesures sont plus élevées pour les éléments légers avec pour le même échantillon analysé, une dispersion des valeurs de concentration égale à 3 at. % pour l'azote et à 0,05 at. % pour l'erbium. Ce spectre indique que la concentration en erbium (0,83 at.%) est proche de celle désirée et fixée dans cette étude à 1 at.%, que le rapport stœchiométrique est respecté (aluminium/azote = 0,91 avec Al = 44,75 at.% et N = 48,08 at.%) et que la contamination en oxygène est faible, de l'ordre de 6 at.%.

Pour un échantillon polarisé négativement sous polarisation négative élevée, ici $U = -250$ V, l'analyse EDX indique (cf. figure 3.3.23b) une concentration en erbium proche de la valeur désirée (1,31 at.%). Un léger écart à la stœchiométrie est cette fois observé (aluminium/azote = 0,83 avec Al = 43,07 at.% et N = 53,07 at.%). Une diminution de la contamination en oxygène (1,11 at.%) est observée qui comme on le verra, peut s'expliquer par le fait que sous forte tension de polarisation et donc bombardement d'ions plus énergétiques, le film réalisé devient plus dense et donc moins sujet à la capture d'oxygène lorsque comme ici, les échantillons sont exposés à l'atmosphère pour être analysés. Pour l'échantillon élaboré sous $U = -250$ V, la différence la plus significative avec la concentration mesurée sur l'échantillon $U = 0$ V se trouve être la concentration en argon qui vaut ici 1,44 at.% alors que l'insertion d'argon était absente pour le film réalisé avec $U = 0$ V.

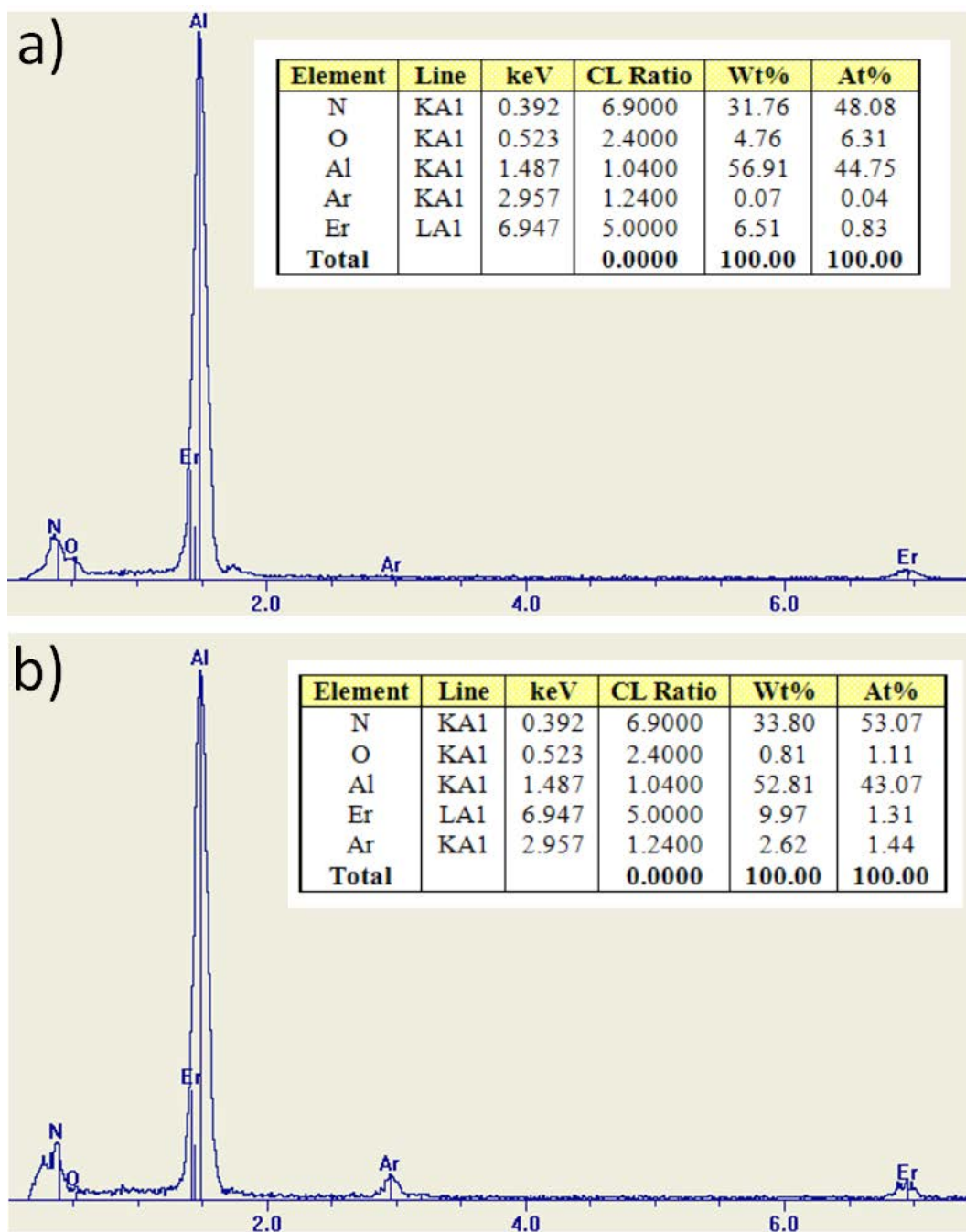


FIGURE 3.3.23: Spectre EDX typique obtenu sur des échantillons microclivés réalisés dans les conditions normales et d'une épaisseur de 500 nm sous : a) $U = 0$ V et b) $U = -250$ V. La dispersion des valeurs mesurées sur le même fragment diminue avec le nombre atomique de chaque élément analysés. Typiquement, cette dispersion vaut jusqu'à 3 at.% pour l'azote et 0,05 at.% pour l'erbium.

La figure 3.3.24 montre la composition mesurée par EDX en aluminium (Al), azote (N), erbium (Er), argon (Ar) et oxygène (O) de lames FIB issues de dépôts réalisés sous $U = 0, -80$ et -150 V. Ces mesures confirment les nombreux spectres EDX obtenus parallèlement sur des microclivages d'échantillons réalisés entre 0 et -200 V.

Ces mesures permettent de vérifier que le taux d'erbium de 1 at.% dans nos films et qui est lié à la configuration de la cible composite (cf. chapitre 2, réacteur de dépôt, cibles composites Al-Er) n'est pas affecté par la valeur de polarisation (cf. figure 3.3.24a).

Pour les conditions normales de dépôt utilisées ici, la composition de nos films quelle que soit U indique une légère sous-stœchiométrie en aluminium (cf. figure 3.3.24b). Si les valeurs indiquées pour les mesures EDX en valeur absolue sont à considérer avec prudence, leurs évolutions quant à elles sont significatives et indiquent une très faible diminution de la teneur en aluminium avec l'augmentation de U .

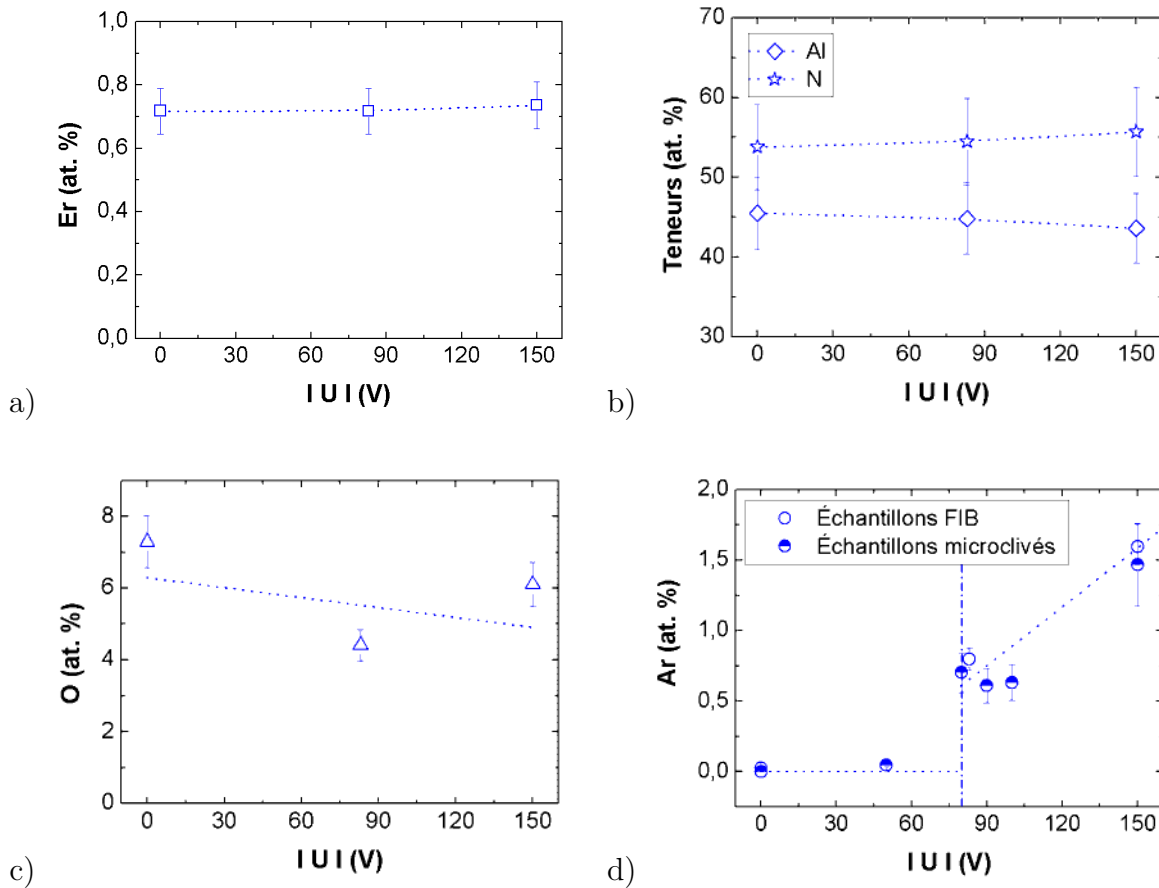


FIGURE 3.3.24: Analyse par EDX des compositions de films de 500 nm d'épaisseur et déposés avec les conditions normales sous différentes valeurs de U : a) Er ; b) Al et N ; c) O ; d) Ar.

Les mesures de concentration en oxygène dans les dépôts ($\sim 5\%$) (cf. figure 3.3.24c) indiquent qu'aucune dépendance significative avec la variation de U n'est enregistrée.

À l'inverse, une modification importante apparaît sur le relevé EDX quant à la présence en argon enregistrée dans les dépôts en fonction de U (cf. figure 3.3.24d). En effet, il apparaît très clairement que pour une polarisation négative supérieure à -80 V, la concentration d'atomes d'argon piégés dans le dépôt durant son élaboration croît significativement avec U .

Des profils de concentration ont été répétés de nombreuses fois en différents endroits de nos films pour chercher à savoir si des ségrégations d'atomes d'erbium peuvent avoir eu lieu au cours de l'élaboration de nos dépôts. La figure 3.3.25 montre les profils de concentration EDX relevés transversalement à deux colonnes et à une hauteur de 63 nm au-dessus de l'interface. Aucune ségrégation ou variation de concentration n'a pu être enregistrée au niveau des joints de grains séparant les colonnes.

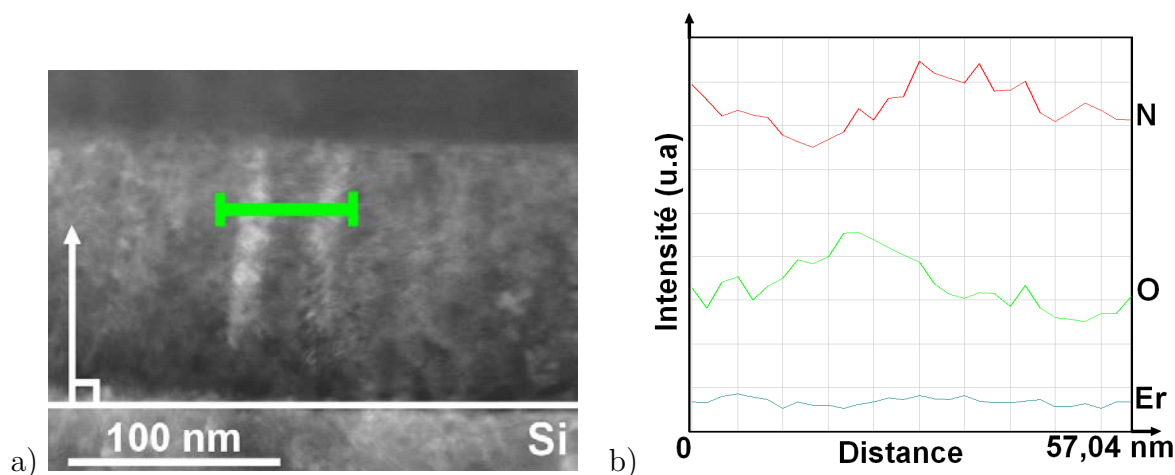


FIGURE 3.3.25: Profil linéaire EDX réalisé parallèlement au substrat et traversant deux colonnes pour un échantillon élaboré dans les conditions normales sous $U = -80$ V d'épaisseur totale de 135 nm et préparé par FIB. a) Cliché obtenu en champ sombre; b) Graphique qui montre l'évolution de la teneur en erbium, oxygène et azote le long du segment de $57,04$ nm de longueur indiquée sur le cliché et traversant 2 colonnes.

De la même manière, la mesure a été refaite sur une distance plus importante comportant plusieurs colonnes et suivant la direction de croissance de la couche polarisée négativement sous $U = -80$ V pendant le dépôt. (cf. annexe E). Plus bruitées, ces mesures ne mettent pas non plus en évidence de différences significatives de concentration d'erbium à l'intérieur des colonnes ou au niveau des joints de grains.

En résumé : À partir des mesures EDX, on peut conclure que la stœchiométrie Al-N n'est pas perturbée de manière significative avec la variation de la polarisation négative.

La teneur en dopage d'erbium qui est fixée par la géométrie de la cible composite n'est pas modifiée par la polarisation négative. Les résultats des profils linéaires EDX ont montré qu'il n'y a pas de ségrégation des atomes d'erbium au niveau des joints de grains entre les colonnes ou entre les domaines cristallisés de manière générale. Les atomes d'erbium sont répartis de manière homogène à l'intérieur des grains et des nanograins.

Inexistante avant une polarisation négative de -80 V, la présence d'argon au sein de nos dépôts augmente de manière significative pour des valeurs de U supérieures à -80 V.

Quelle que soit la valeur de U , celle-ci n'a pas d'influence sur la contamination en oxygène qui, dans notre étude, reste inférieure ou égale à environ 5 at. %.

3.3.4 État de surface observé par MEB

Lorsqu'une polarisation négative est appliquée au substrat pendant son élaboration, le film déposé subit une délamination visible à l'œil nu dès sa sortie de l'enceinte et qui s'accroît avec le temps. L'accroissement de cette délamination est d'autant plus rapide que U est importante. L'état de surface des couches délaminées a été observé plus précisément au MEB (cf. figure 3.3.26). Ces micrographies de surface mettent en évidence la présence de copeaux concaves d'une dizaine à une centaine de μm de dimensions. Ce décollement de la couche est représentatif de la présence de fortes contraintes mais ici en particulier, mettent en évidence la présence d'un gradient de contrainte au sein même du dépôt. La forme des copeaux indique des contraintes de compression parallèlement à la surface d'autant plus importantes que le dépôt s'épaissit. La présence de contraintes au sein d'un dépôt d'AlN préparé par PVD magnétron a déjà été relevé et étudié en fonction de la pression de travail, de la puissance radiofréquence, de la teneur en azote [86,87,97,193] et également en fonction de l'épaisseur [47]. Plus spécifiquement, la présence de contraintes liées à la mise en place d'une polarisation négative sur le substrat [16, 106, 107, 194–196] a été observée. Cette délamination ne présente pas de gêne dans l'accomplissement des mesures de photoluminescence dont les résultats sont présentés dans la suite de ce chapitre. Par contre, les mesures optiques par réflexion en ellipsométrie doivent être accomplies le plus rapidement possible à compter du moment où les échantillons sont mis à l'atmosphère.

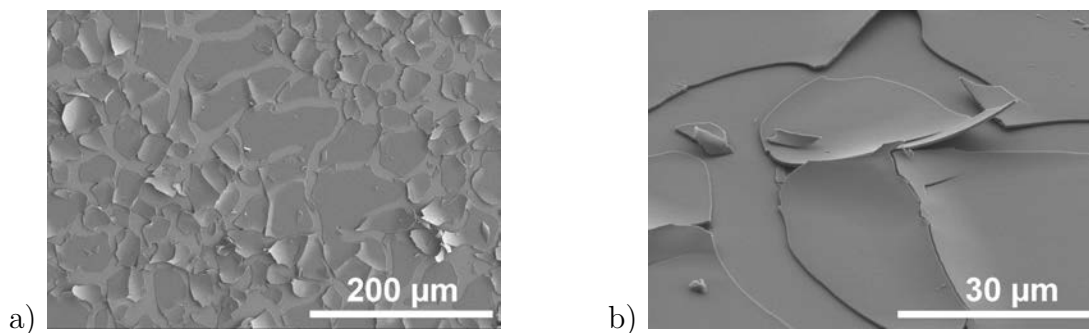


FIGURE 3.3.26: a) Vue MEB sous un faisceau électronique de 5 keV de la surface d'un échantillon de 500 nm d'épaisseur élaboré dans les conditions normales sous une polarisation négative $U = -100$ V ; b) Zoom.

3.3.5 Rugosité de surface et taille des grains mesurées par AFM

La rugosité est un paramètre indispensable pour les modèles optiques et en particulier, pour les mesures ellipsométriques. Outre les mesures faites sur les clichés MET et MEB, des mesures de rugosité ont été faites par AFM. Au-delà de $U = -30$ V, il est difficile d'acquérir par AFM des données fiables en raison des fissures dues aux contraintes mais jusqu'à cette valeur de U , la figure 3.3.27 montre que l'application de la polarisation négative a clairement une influence sur la valeur moyenne du rayon des colonnes qui débouchent à la surface des films.

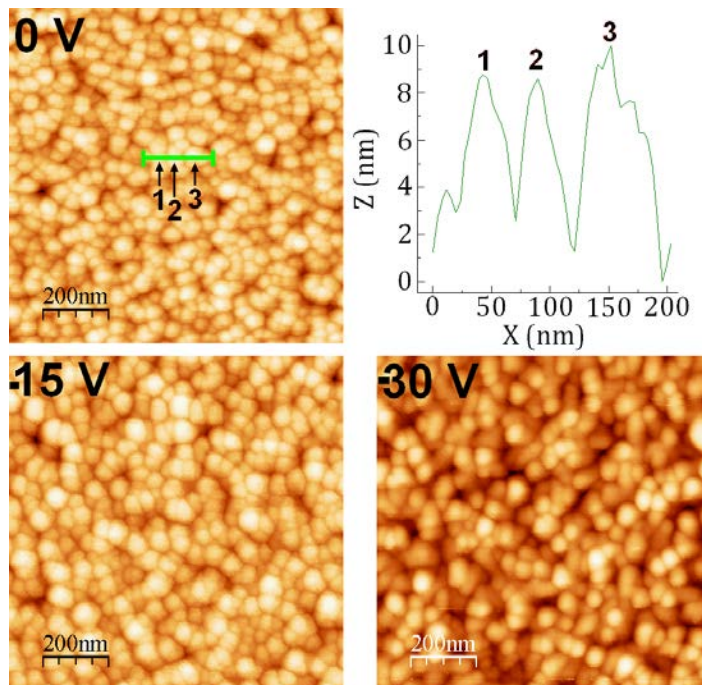


FIGURE 3.3.27: Images de la surface obtenues par analyse AFM avec un exemple de profil pour l'échantillon non-polarisé, d'échantillons de 500 nm d'épaisseur élaborés dans les conditions normales sous U comprise entre 0 et -30 V.

De 0 à -30 V, les mesures AFM (cf. figure 3.3.28) indiquent ici une augmentation de 20 nm à

30 nm du diamètre moyen des grains, résultat cohérent avec celui de Lee & al. [106]. Des profils ont été réalisés sur tous ces échantillons. Ces profils ne mettent pas en évidence de modification sensible de la rugosité pour U comprise entre 0 et -30 V. Un exemple est présenté ici pour l'échantillon élaboré sous $U = 0$ V.

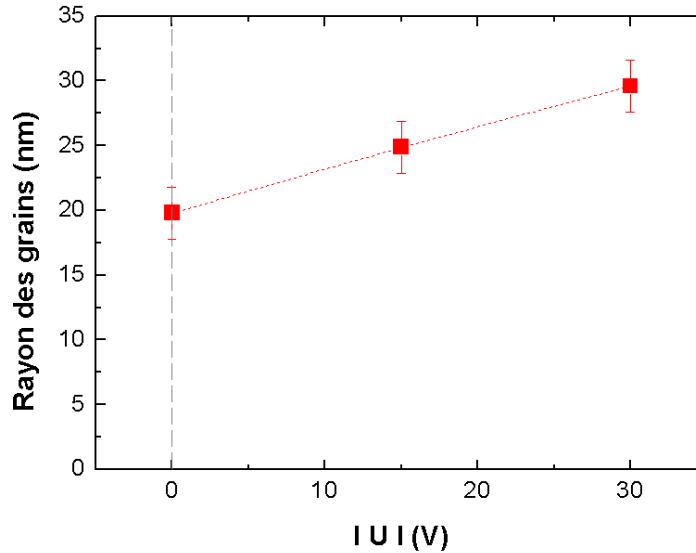


FIGURE 3.3.28: Graphique montrant en fonction de U , l'évolution du rayon des grains mesuré à partir d'images AFM.

La R_{RMS} (*Root Mean Squared Roughness*) de ces échantillons élaborés avec une polarisation U qui n'excède par -30 V reste stable et comprise entre 4 et 5 nm, signifiant l'absence de modifications structurales majeures. La R_{RMS} (cf. figure 3.3.29) est donnée par la relation 3.3.2 :

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (Z_N - \bar{Z})^2} \quad (3.3.2)$$

avec,

\bar{Z} : la valeur moyenne de hauteur ;

N : le nombre de points de la surface considérée ;

Z_N : la hauteur des N points.

Pour des dépôts réalisés à des valeurs de U supérieures, sur des zones à la surface ne présentant pas de fissures dues aux contraintes, la R_{RMS} diminue jusqu'à 2 nm pour $U = -250$ V, témoignant d'un lissage de la surface qui intervient avec l'augmentation de U , ces résultats sont cohérents avec ceux déjà publiés dans un travail antérieur [197].

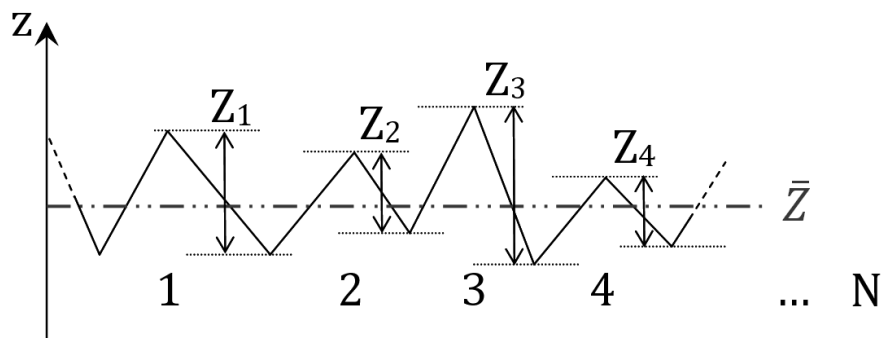


FIGURE 3.3.29: Représentation schématique de la mesure de R_{RMS} effectuée sur la surface d'un film.

En résumé : En ce qui concerne l'influence de la polarisation négative sur la morphologie des films, l'ensemble des évolutions caractéristiques observées sur nos dépôts (pour $0 < U < -400 \text{ V}$) fait apparaître de manière claire deux morphologies distinctes de part et d'autre d'une région de transition comprise entre -50 et -90 V .

Les résultats obtenus par MEB confirment l'existence de contraintes compressives au sein des films polarisés.

L'analyse de la surface des dépôts par AFM confirme quant à elle l'augmentation de la taille des domaines cristallisés avec U comprise ici entre 0 et -30 V .

3.3.6 Dépôt PVD sous bombardement ionique de basse énergie :

Discussion

Les résultats expérimentaux exposés précédemment montrent l'importante modification de la structure des films provoquée par l'application d'une polarisation négative sur le substrat pendant le dépôt, polarisation qui entraîne un bombardement de la surface du film par des ions de faible énergie. Dans cette étude sur l'AlN déposé sous une polarisation négative, le point le plus marquant est l'existence d'un changement de comportement pour $U \simeq -80$ V à la fois sur la taille des grains, l'orientation préférentielle des domaines cristallisés, la morphologie de surface ainsi que sur la vitesse de dépôt.

Influence de U sur la croissance du film

La figure 3.3.30a montre l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la polarisation négative appliquée au substrat pendant l'élaboration des dépôts. La vitesse de dépôt reste pratiquement constante jusqu'à environ $-80 \text{ V} < U < -90 \text{ V}$. Au-delà de cette polarisation, une chute rapide de $v(U)$ est enregistrée et pour $U = -400$ V, il n'y a plus de dépôt mais abrasion du substrat (création d'un plasma DC sur le substrat).

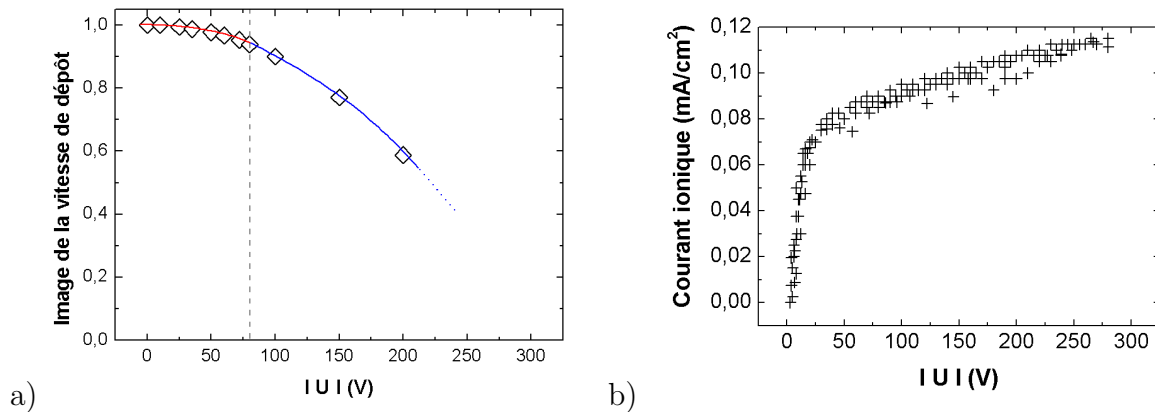


FIGURE 3.3.30: a) Vitesse de dépôt $v(U)$ du film en fonction de U . Les courbes rouge et bleu sont des courbes de tendance indicatives. b) Courant ionique J_i (mA/cm²) enregistré sur les échantillons durant le dépôt en fonction de U .

Sur la figure 3.3.30b est représentée la mesure du courant ionique J_i (mA/cm²) en fonction de U pour une surface de substrat de 6,25 cm². Le courant ionique est généré par les ions Ar⁺ et N₂⁺ du plasma qui arrivent sur la surface du substrat en fonction de U . Comme le montre la figure 3.3.30b, si la valeur de U est nulle, très peu d'ions se déposent sur le substrat et le courant ionique n'est pas mesurable. La courbe peut être divisée en deux parties distinctes comprenant une forte augmentation du courant ionique pour $U \leq -50$ V et une augmentation plus faible au-delà.

Un paramètre utile pour décrire la dépendance de la croissance de dépôts réalisés par la technique de pulvérisation sous bombardement ionique à basse énergie est le rapport $r(U)$. En effet, $r(U)$ donne le nombre d'ions (Ar^+ et N_2^+) pouvant apporter de l'énergie aux atomes (Al et N) formant le dépôt. Ce paramètre $r(U)$ s'exprime par la relation :

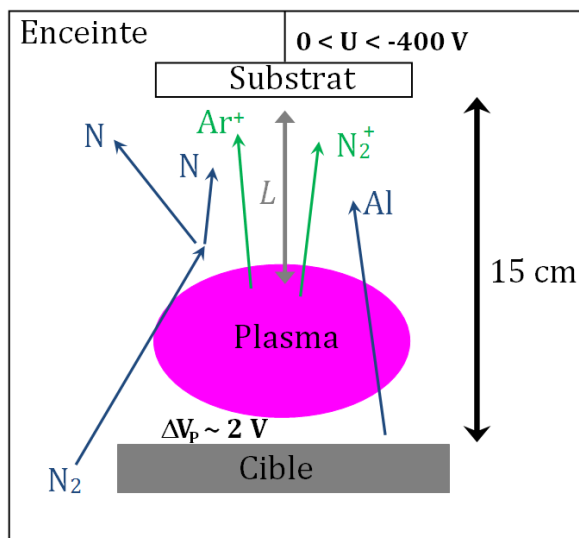
$$r(U) = \frac{j_{ions}(U)}{j_{atomes}(U)} \quad (3.3.3)$$

avec,

$j_{ions}(U)$: le nombre d'ions par minute et par cm^2 déposés sur le substrat. Dans notre cas, ce sont les ions Ar^+ et N_2^+ que l'on sait être en grande majorité [198] ;

$j_{atomes}(U)$: le nombre d'atomes Al et N déposés par minute et par cm^2 pour former la couche mince d' AlN .

Les quantités $j_{ions}(U)$ et $j_{atomes}(U)$ sont indépendantes l'une de l'autre. Le schéma figure 3.3.31 montre ces deux catégories d'espèces (ions et neutres) intervenant dans l'élaboration du dépôt sous une polarisation U . Les atomes neutres Al provenant de la cible et les atomes neutres N provenant du gaz N_2 injecté dans l'enceinte se déposent sur le substrat pour former de l' AlN tandis que parallèlement, les ions Ar^+ et N_2^+ sont attirés sur le substrat. Les ions arrivant sur le substrat sont ceux situés à une distance par rapport au substrat inférieure au libre parcours moyen L (calculé égal à ~ 7 cm dans nos conditions de dépôt, cf. chapitre 2, description du réacteur de dépôt).



Légende:

En bleu : les espèces neutres formant la couche

En vert : les ions arrivant sur le substrat

FIGURE 3.3.31: Schéma des espèces neutres telles que Al et N et des ions Ar^+ et N_2^+ présents au sein de l'enceinte du réacteur de dépôt.

La différence de potentiel plasma ΔV_p ($\sim 2 \text{ V}$) est négligeable devant la polarisation U appliquée au substrat. On rappelle que ΔV_p est calculé à l'aide de la relation :

$$\Delta V_P = \frac{-k.T_e}{2q} \ln\left(\frac{M}{2\pi.m_e}\right)^{1/2} \quad (3.3.4)$$

avec,

k : la constante de Boltzmann $\simeq 1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-2}.\text{K}^{-1}$;

T_e : la température électronique du plasma. Dans le cas d'un plasma froid, cette température est typiquement comprise entre 3 et 5 eV (1 eV = 11600 K) ;

q : la charge élémentaire $\simeq 1,6.10^{-19} \text{ C}$;

M : la masse atomique des ions du plasma¹ ;

m_e : la masse d'un électron $\simeq 9,11.10^{-31} \text{ kg}$.

On peut calculer le flux d'atomes $j_{\text{atomes}}(U)$ réalisant la maille würtzite à partir de la vitesse de dépôt $v(U)$ (cf. figure 3.3.30a). Connaissant les paramètres de maille élémentaire de l'AlN würtzite ($a = 3,11 \text{ \AA}$ et $c = 4,98 \text{ \AA}$), on détermine que 1 nm d'AlN déposé selon l'axe « c » correspond à 6,4 couches atomiques (Al ou N). De plus, la densité volumique étant connue ($9,58.10^{22} \text{ atomes/cm}^3$), on en déduit la densité surfacique égale à $\sim 2.10^{15} \text{ atomes/cm}^2$. Par conséquent, 1 nm d'AlN déposé par min et par cm^2 correspond à 6,4 couches atomiques * 2.10^{15} atomes , d'où $j_{\text{atomes}}(U) = 1,3.10^{16}.v(U)$ (atomes/min.cm²).

Le flux d'ions $j_{\text{ions}}(U)$ est calculé à partir de la mesure du courant ionique J_i (cf. figure 3.3.30b) sachant que 1 Coulomb = 1 C = 1 A.s = $6,24.10^{18}$ charges élémentaires. Dans notre cas, une charge élémentaire est équivalente à un ion positif Ar^+ ou N_2^+ de charge +1. On obtient alors de la valeur mesurée du courant ionique, le nombre d'ions par min et par cm^2 égal à $1.10^{-3} \text{ A/cm}^2 = 6,24.10^{18} * 10^{-3} \text{ ions/s.cm}^2 = 60 * 6,24.10^{18} * 10^{-3} \text{ ions/min.cm}^2$, d'où une valeur de $j_{\text{ions}}(U) = 3,7.10^{17}.J_i(U)$ (ions/min.cm²).

La figure 3.3.32 montre le rapport $r(U)$ ainsi calculé donnant le nombre d'ions incidents, rapporté au nombre d'atomes neutres Al et N arrivant dans le même temps sur le substrat et qui constitueront le dépôt. On constate sur cette courbe la différence de comportement du paramètre $r(U)$ en fonction de la valeur de U appliquée. $r(U)$ augmente fortement jusqu'à $U \leq -50 \text{ V}$, puis atteint un palier pour $-50 \leq U \leq -100 \text{ V}$ et pour des valeurs de U plus élevées, se met en place une augmentation exponentielle.

1. pour l'ion Ar^+ , $M \simeq 40 \text{ u}$ et pour l'ion N_2^+ , $M \simeq 14 \text{ u}$ (1 u $\simeq 1,66.10^{-27} \text{ kg}$)

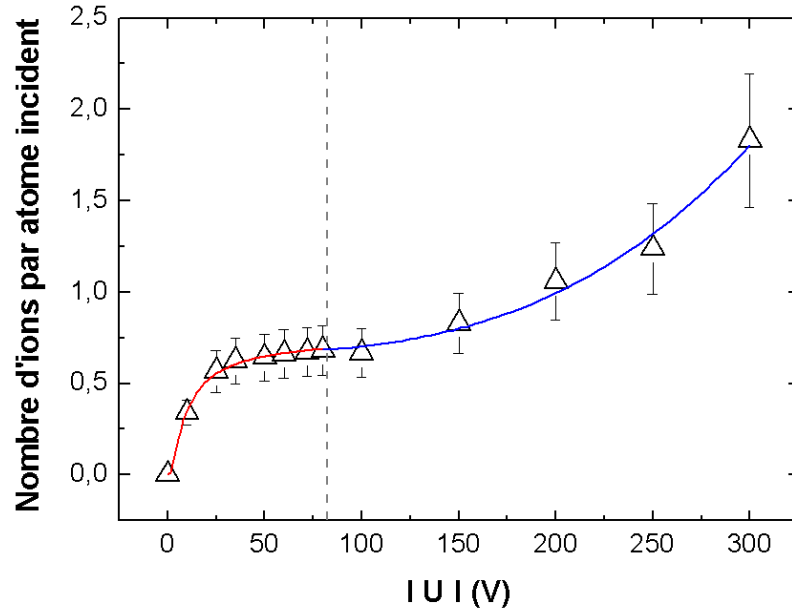


FIGURE 3.3.32: Durant le dépôt, rapport $r(U)$ en fonction de U , nombre d'ions percutant la surface rapporté au nombre d'atomes neutres Al et N condensés dans le même temps. *Les courbes rouge et bleu sont des courbes de tendance indicatives.*

La polarisation négative U n'est pas le paramètre le mieux adapté à la description des phénomènes physiques.² Il est plus judicieux de calculer l'énergie des ions (eV) à partir de U .

Connaissant la densité de courant ionique J_i , la largeur de gaine d (ou de charge espace) au-dessus du substrat peut être calculée à l'aide de la relation de Child-Langmuir :

$$J_i = \frac{4\epsilon_0 \cdot U^{3/2}}{9d^2} \sqrt{\frac{2q}{m_e}} \quad (3.3.5)$$

avec,

ϵ_0 : la permittivité du vide $\simeq 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{A}^2 \cdot \text{s}^4$;

q : la charge élémentaire $\simeq 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$;

m_e : la masse d'un électron $\simeq 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$.

On trouve pour $U = -200 \text{ V}$, une largeur de gaine $d \simeq 2 \text{ cm}$ qui est donc plus faible que le libre parcours moyen des atomes et des ions incidents (calculé égal à $\sim 7 \text{ cm}$ dans nos conditions de dépôt).

De plus, la valeur du potentiel plasma ΔV_p ($\sim 2 \text{ V}$) est négligeable par rapport à la valeur de la polarisation négative U (cf. relation 3.3.4 et figure 3.3.31).

Par conséquent, ni la zone de charge espace à proximité du substrat, ni le potentiel plasma ne perturbe la trajectoire des atomes et des ions incidents et aucune perte énergétique n'est induite. L'énergie de chaque ion $E_i(U)$ exprimée en eV, qui frappe le substrat pendant l'élaboration peut donc être exprimée comme $E_i(U) = e \cdot U$ avec e la charge élémentaire. L'énergie moyenne E_d

2. La valeur de U dépend de la configuration du réacteur de dépôt utilisé.

pour chaque atome Al ou N se condensant sur la surface du substrat (cf. figure 3.3.33) peut alors s'écrire :

$$E_d(U) = \frac{j_{ions}(U)}{j_{atomes}(U)} e.U = r(U).E_i(U) \tag{3.3.6}$$

Même si on sait que l'énergie moyenne E_d ne constitue pas un paramètre universel³ [199], il reste néanmoins très utile pour décrire les effets de l'irradiation des ions de faible énergie sur la microstructure du film pendant un dépôt. La figure 3.3.33 montre que si $E_d(U)$ augmente linéairement avec U jusqu'à environ -90 V (soit $E_d \sim 60$ eV), pour des tensions négatives plus élevées ($U > -90$ V), l'énergie $E_d(U)$ déposée par les ions augmente alors selon une loi exponentielle.

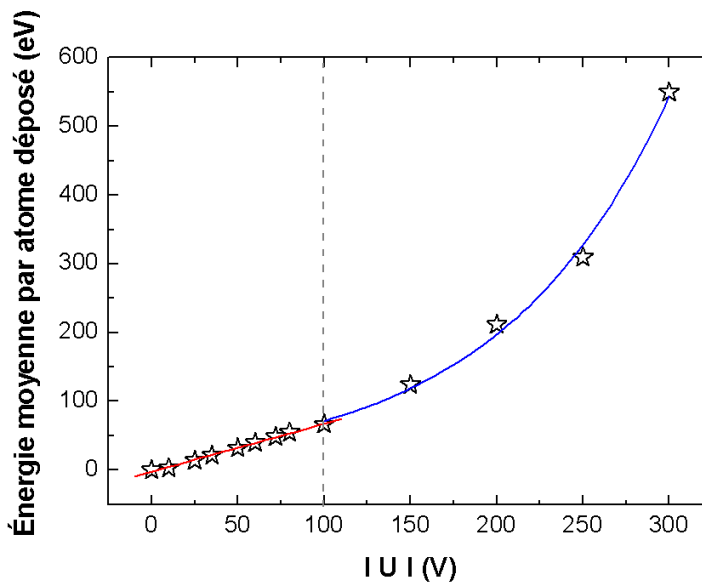


FIGURE 3.3.33: Énergie moyenne apportée par atome déposé E_d en fonction de U (cf. relation 3.3.6). Les courbes rouge et bleu sont des courbes de tendance indicatives.

Connaissant l'énergie des ions incidents en fonction de U , on pourra alors déterminer les conséquences de cette apport d'énergie sur la croissance du dépôt d'AlN.

Ces énergies moyennes apportées pour chaque atome déposé doivent être comparées à l'énergie de liaison Al-N et aux énergies requises pour la création de défauts dans l'AlN. L'énergie de cohésion E_c de l'AlN est égale à 11,6 eV [48]. Comme il y a quatre liaisons Al-N dans la maille élémentaire, une liaison Al-N possède donc une énergie de liaison égale à 2,9 eV (~ 3 eV), soit une enthalpie ΔH égale à -63,5 kcal/mol à 298 K. Cette valeur est proche de $\Delta H = -76,1$ kcal/mol répertoriée par ailleurs pour l'énergie de formation de la liaison Al-N [13].

3. Un dépôt réalisé avec des ions de faible énergie et un flux élevé peut avoir une structure et des propriétés différentes d'un dépôt élaboré avec des ions d'énergie élevée et un faible flux. L'énergie E_d pour chacun des dépôt peut donc être identique sans que leurs structures et propriétés respectives ne le soient.

On considérera dans la suite des calculs que 9 eV représente l'énergie moyenne nécessaire pour extraire un atome Al ou N, c'est-à-dire en provoquant la rupture des trois liaisons d'un plan (002) d'un domaine cristallisé d'AlN würtzite. L'énergie de 9 eV est donc l'énergie minimum nécessaire pour permettre une re-pulvérisation du dépôt.

Chacune des valeurs de U choisies pour élaborer les dépôts peut être exprimée en énergie E_d avec la relation 3.3.6. En introduisant chacune des valeurs E_d et la valeur de 3 eV par liaison Al-N dans les paramètres du logiciel de simulation SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*) [200], on peut calculer le taux de re-pulvérisation du dépôt d'AlN, ceci en fonction de l'énergie des ions (Ar^+ ou N_2^+) incidents. Les autres données physiques à indiquer dans les paramètres initiaux (cf. annexe F) comportent :

- la composition et la densité du matériau subissant l'impact des ions (AlN : $3,4 \text{ g.cm}^{-3}$);
- l'angle d'incidence des ions par rapport au matériau (choisi ici égal à 90°);
- la nature des ions incidents (Ar^+ et N_2^+).

La figure 3.3.34a montre la valeur du taux de re-pulvérisation ρ de l'AlN sous flux d'ions Ar^+ ou N_2^+ pour différentes valeurs de leur énergie. Le calcul par SRIM indique que le bombardement de l'un ou l'autre de ces deux types d'ions a pratiquement les mêmes conséquences sur le nombre d'atomes éjectés. On a vu sur la figure 3.3.33 que ces énergies sont atteintes pour différentes valeurs de U .

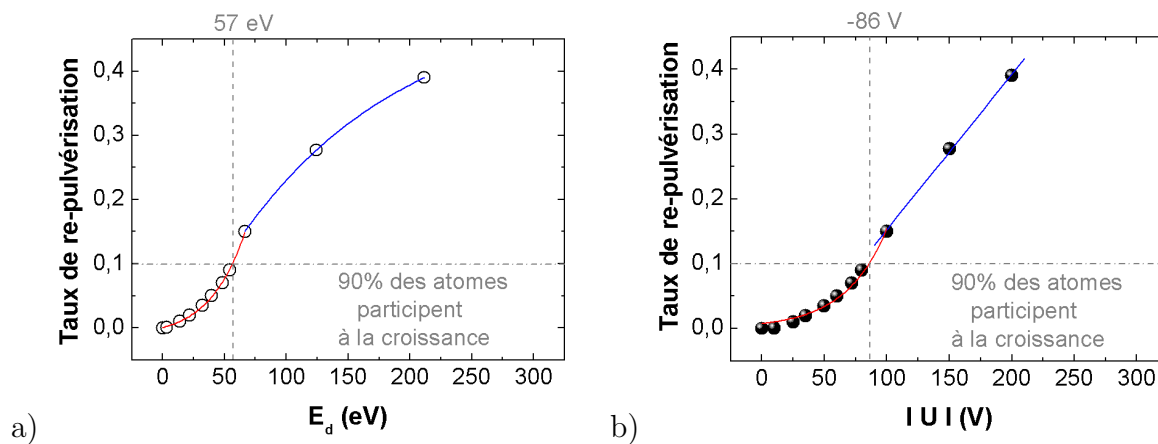


FIGURE 3.3.34: a) Taux de re-pulvérisation de l'AlN causée par les ions Ar^+ ou N_2^+ calculé par le logiciel SRIM en fonction de l'énergie des ions incidents. b) Taux de re-pulvérisation recalculé en fonction de U la polarisation négative appliquée au substrat pendant le dépôt. *Les courbes rouge et bleu sont des courbes de tendance indicatives*

La figure 3.3.34b indique donc la valeur du taux de re-pulvérisation ρ du dépôt en fonction de la valeur de la polarisation négative appliquée. On montre ainsi que cette re-pulvérisation est faible jusqu'à $U = -80 \text{ V}$. En dessous de cette valeur critique de U , on peut conclure que 99 % des atomes incidents Al et N restent sur le substrat et que l'énergie apportée par les ions Ar^+ ou N_2^+ à ces atomes Al et N permet l'augmentation de la température locale au point d'impact. L'agitation thermique permet alors aux atomes Al et N de trouver leur place

thermodynamique la plus stable et de former de larges cristallites d'AlN würtzite sans trop de défauts d'empilements.

La re-pulvérisation du dépôt commence à prendre des valeurs conséquentes ($\geq 10\%$) au-delà de -80 V , ce qui explique en calculant $(1-\rho)$, le nombre d'atomes se condensant sur la surface visible sur la figure 3.3.35, la diminution de la vitesse de dépôt dès cette même valeur de U (cf. figure 3.3.30). Au-delà de $U = -80\text{ V}$, l'énergie des ions incidents devient suffisamment importante pour rééjecter des atomes condensés sur la surface avec une légère préférence pour les atomes d'azote plus légers et d'énergie de liaison en surface légèrement inférieure à celles de atomes d'aluminium (SRIM [200]). Ces atomes rééjectés pourront alors devenir autant de défauts d'empilement pour la croissance épitaxiale sur la surface émergente des cristallites AlN. Ces défauts d'empilement devenant plus nombreux expliquent alors le nombre plus important de joints de grains observé sur les clichés MET.

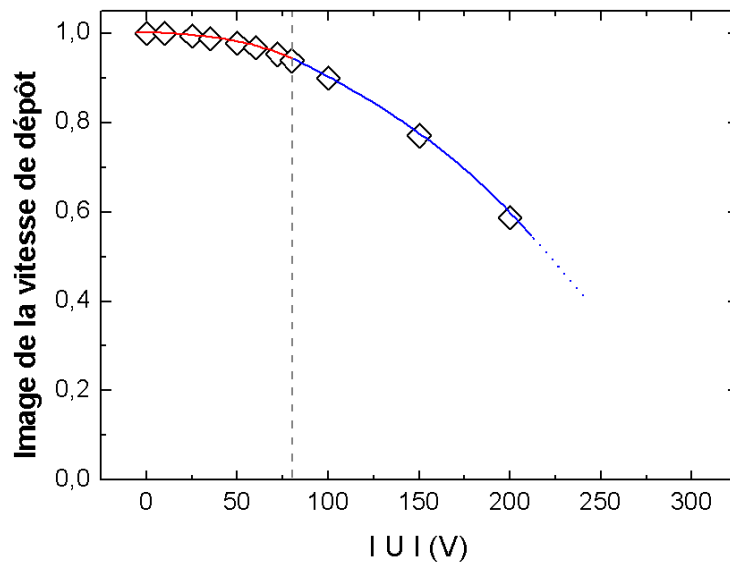


FIGURE 3.3.35: $(1-\rho)$, nombre d'atomes se condensant sur la surface, image de la vitesse de dépôt en fonction de U . Les courbes rouge et bleu sont des courbes de tendance indicatives.

Par ailleurs, comme le nombre d'atomes déposés diminue (40 % des atomes neutres incidents Al et/ou N repartent dans la phase gazeuse pour $U = -200\text{ V}$), l'énergie des ions rapportée aux nombres d'atomes effectivement déposés devient suffisante pour que le volume sous la surface soit concerné par des cascades de déplacements des atomes ajoutant au désordre de croissance et donc par une augmentation de défauts répartis au sein des cristallites [201] (par exemple : dans l'échantillon polarisé négativement sous $U = -80\text{ V}$, observation de différents sous-domaines cristallisés au sein d'une même colonne, cf. figure 3.3.3).

En résumé : Dans le cas d'un dépôt réalisé sous flux d'ions de basse énergie, il est possible de définir le rapport du nombre d'ions incidents sur le substrat sur le nombre d'atomes formant le film. Ce rapport $r(U)$ permet de déterminer en fonction de U l'énergie apportée aux atomes par les ions.

La valeur de la polarisation négative U appliquée au substrat pendant le dépôt ne constitue pas un paramètre physique universel et dépend de la configuration du réacteur. Ceci est la raison pour laquelle U a été exprimée en énergie (eV) apportée par les ions aux espèces neutres formant la maille würtzite AlN.

L'énergie moyenne nécessaire à la re-pulvérisation d'un atome Al ou N du dépôt a été calculée égale à ~ 9 eV. À l'aide du logiciel de simulation SRIM, il est montré qu'en dessous d'une valeur d'énergie des ions de ~ 60 eV, 99 % des atomes Al et N déposés sur le substrat, participent à la croissance du film. Au-delà, la vitesse de dépôt diminue et la qualité cristalline de la couche est affectée.

Dépendance des propriétés microstructurales du film avec U

L'analyse des micrographies MET (cf. figures 3.3.1 et 3.3.3) a établi que pour $U = 0$ et pour les conditions normales de dépôt, la structure polycristalline colonnaire naît au sein d'une couche initiale non cristallisée bien visible en MET haute résolution. Le traitement de différentes zones du cliché par transformée de Fourier met en évidence dès 10 nm d'épaisseur la naissance de nanograins orientés [002] normal à la surface. On sait que la structure constituée de plans compacts (002) est la structure de dépôt répertoriée pour des dépôts réalisés avec de faible puissance, forte pression ou grande distance cible substrat [187]. Il y a donc croissance de petits grains nés d'une zone non cristallisée de quelques nanomètres à l'interface film-substrat. De ces petits grains vont se développer ensuite des grains colonnaires qui traversent le film en s'élargissant jusqu'à sa surface. Les clichés de diffraction (cf. figure 3.3.2) indiquent comme les résultats de DRX (cf. figure 3.3.21) une orientation préférentielle de ces colonnes [002] perpendiculaire à la surface du substrat. Pour $U \leq -80$ V, la croissance colonnaire des films est conservée et un mélange d'orientation mixte [002] et [101] normales au substrat apparaît. Au-delà de $U = -80$ V, la direction de croissance devient préférentiellement [100] perpendiculaire au substrat. Au-dessus de $U = -80$ V, la taille des domaines cristallisés décroît fortement lorsque U augmente. Les films sont alors constitués de nanovolumes cristallisés appelés « nanograins ».

C. L. Freeman & al. ont établi par calcul PDFT (*Periodic Density Functionnal Theory*) la valeur des énergies de clivage de différents plans d'empilement cristallographique Al-N [202]. Cette énergie de clivage est l'énergie nécessaire (J/m^2) pour construire une unité de surface du plan d'empilement considéré. De la même manière que dans le raisonnement présenté ici, les travaux de C. L. Freeman & al. ont également servi au laboratoire, à l'étude par A. Lejars de

dépôts ZnO, réalisés par HiPIMS (*High-Power Impulse Magnetron Sputtering*) dans le cadre d'applications piézoélectriques [203].

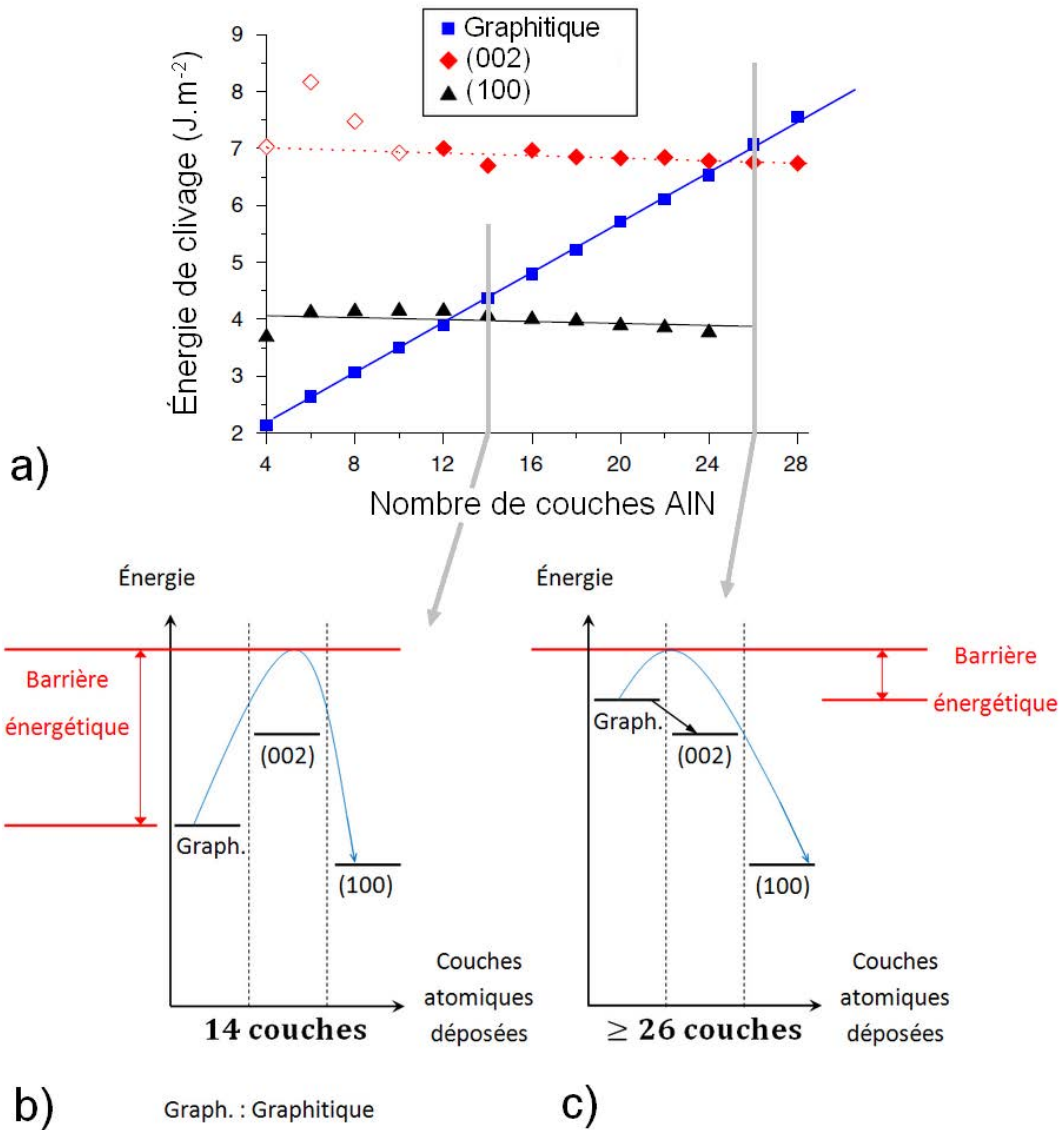


FIGURE 3.3.36: a) Énergie de clivage des plans graphitiques, (002) et (100) d'après [202, 204, 205]. b) Diagramme des énergies nécessaires pour la formation des plans de l'AlN en fonction du nombre de couches atomiques déposées et notamment ici pour : b) 14 et c) 26 couches atomiques.

Le résultat de ce calcul (cf. figure 3.3.36a) montre que jusqu'à 12 couches atomiques accumulées sur un substrat, l'énergie minimum (c'est-à-dire thermodynamiquement la plus probable et la plus stable) correspond à la création de plans graphitiques. Au-delà de 12 couches atomiques, ce sont des plans (100) qui possèdent l'énergie minimum de clivage. Au cours de l'accumulation des couches atomiques, dans un premier temps, il y aura formation de dépôt AlN graphitique. À partir de 12 couches, la croissance du film devrait se poursuivre par des plans (100) dont l'énergie de formation est plus faible. Mais pour ce faire, cette modification de

structure cristalline nécessite l'apport d'une énergie d'activation importante. Le schéma figure 3.3.36b indique cette barrière d'énergie à franchir lorsque 14 couches atomiques sont déposées. La figure 3.3.37 permet de montrer que la transition de A (croissance graphitique) vers D (croissance [100]) nécessite des changements importants de configuration des atomes Al et N, raison pour laquelle une énergie d'activation est requise pour effectuer cette transition.

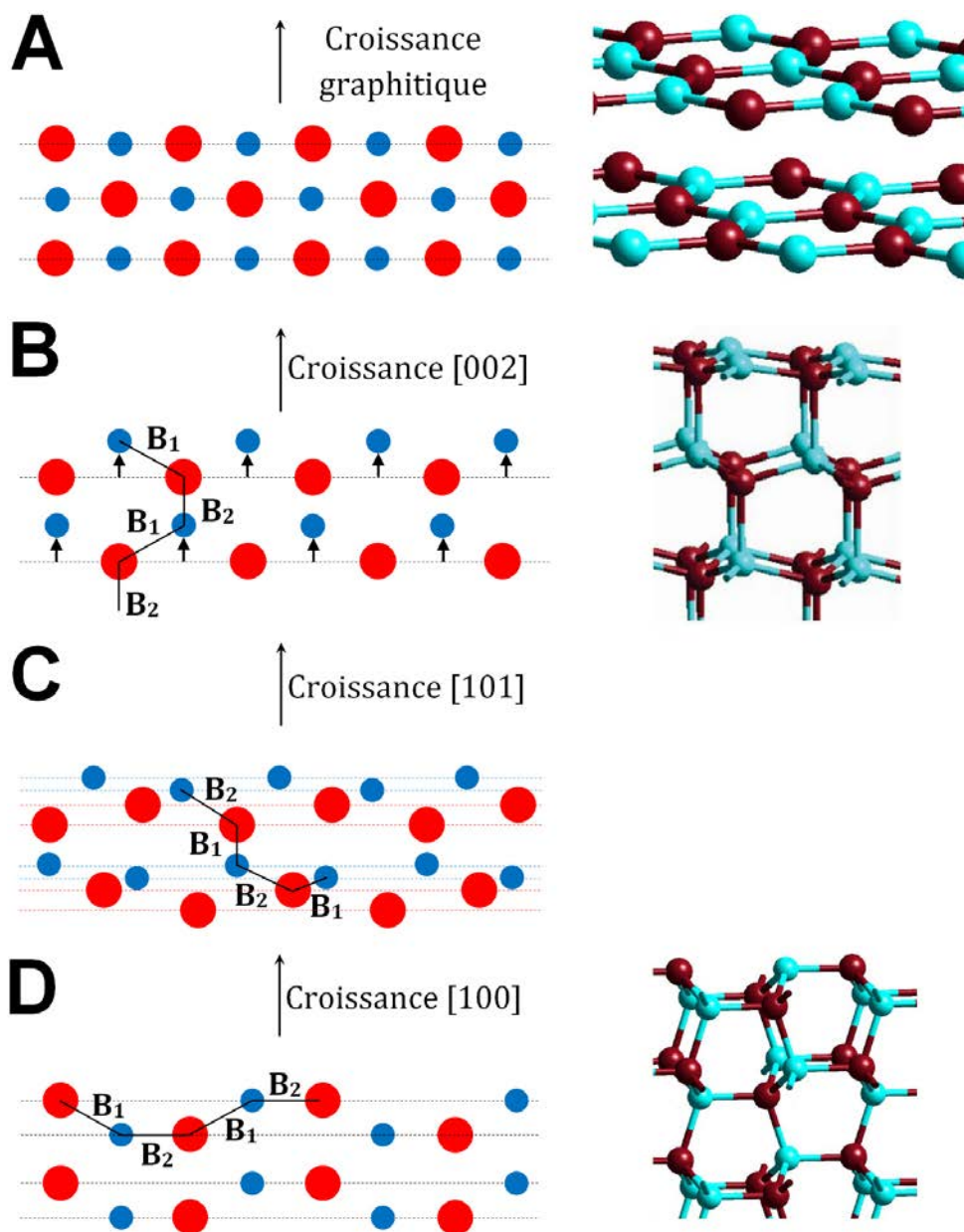


FIGURE 3.3.37: Représentation perpendiculairement à la surface du substrat des différents plans de l'AlN qui interviennent durant la croissance du film sont représentés en vue de profil 2D et 3D [202] avec en rouge le cation (Al^{3+}) et en bleu l'anion (N^{3-}).

Pour $U = 0 \text{ V}$, l'énergie des espèces neutres Al et N (estimée entre 3 et 5 eV à l'aide de SRIM et proches des valeurs de la littérature [206]) arrivant sur la surface pour réaliser la maille AlN wurtzite n'est alors pas suffisamment élevée pour permettre le franchissement de cette barrière

d'activation. L'empilement des couches d'AlN se poursuivra donc par une accumulation de plans graphitiques jusqu'à une épaisseur d'une vingtaine de couches [202]. Au-delà de ce nombre de couches déposées sur le substrat, le plan (002) est plus stable thermodynamiquement, face à l'atmosphère plasma (dans les conditions normales d'élaboration), que le plan graphitique. Dans ce cas, l'énergie de passage de la phase graphitique au plan (002) de la würtzite est négligeable. La figure 3.3.37 permet de constater que la transition de A vers B nécessite peu de changement de configuration des atomes Al et N. Le schéma figure 3.3.36c montre qu'au-delà de 26 couches atomiques déposées, la formation de plans (002) nécessite moins d'énergie que la formation de plans graphitiques. De plus, la figure 3.3.36c montre qu'une barrière énergétique doit être franchie pour activer la formation des plans (100). La création de germes würtzite orientés selon l'axe « c » normal au substrat devient alors possible et thermodynamiquement la plus probable. Ainsi, pour $U = 0$ V, le dépôt se poursuivra par l'élaboration de plans (002). Cette interprétation permet de comprendre l'observation faite par de nombreux auteurs de l'orientation préférentielle (002) pour des dépôts d'AlN réalisés avec de faible apport d'énergie [13, 16, 19, 96, 101, 187].

On a considéré précédemment que 9 eV représentait l'énergie minimum nécessaire pour une re-pulvérisation du dépôt en brisant les trois liaisons d'une énergie d'environ 3 eV chacune, constituant le plan (002) (cf. figure 3.3.37 B). D'après C. L. Freeman & al [202, 204, 205], pour un dépôt constitué de plus de 24 couches atomiques, l'énergie de clivage des plans (002) calculées par PDF-T est égal à 7 J/m^2 soit $43,68 \cdot 10^{18} \text{ eV/m}^2$. Sachant que la densité surfacique de l'AlN est de $2,6 \cdot 10^{19} \text{ atomes/m}^2$, on obtient alors une énergie de $1,68 \text{ eV/atome}$. S'il y a trois liaisons à briser, il faut donc multiplier cette énergie par trois, ce qui donne une énergie minimum nécessaire d'environ 5 eV pour extraire un atome Al ou N de la surface du dépôt. Notre valeur choisie égale à 9 eV pour une re-pulvérisation du dépôt est donc pertinente par rapport à la valeur calculée par C. L. Freeman & al.

Dépôts d'AlN-Er sous polarisation négative ≤ -80 V : Pour des dépôts réalisés avec l'assistance énergétique du bombardement des ions de faible énergie Ar^+ et N_2^+ , la possibilité de passer lors de l'accumulation des premières couches atomiques, la barrière d'énergie pour former des surfaces (100) à partir de l'empilement graphitique croît avec E_d ($0 < E_d < 60 \text{ eV}$). Par ailleurs, les clichés MET (cf. figure 3.3.1) indiquent que jusqu'à $U = -80 \text{ V}$ ($E_d = 60 \text{ eV}$), la surface du dépôt est facettée par l'émergence du facies cristallin de colonnes würtzite (en anglais : *crystal habit*) orientées selon la perpendiculaire au substrat comme décrit dans la littérature [207, 208]. Pour les faibles valeurs de E_d jusqu'à 9 eV, l'énergie déposée par atome neutre incident est trop faible pour permettre la diffusion en surface des adatoms Al et N d'une cristallite à une autre. Les cristallites se développent donc sans interaction mutuelle. Pour des énergies déposées par atome neutre d'Al et/ou N supérieures à 9 eV ($U \simeq -20 \text{ V}$) et inférieures à 60 eV ($U \simeq -80 \text{ V}$), la mobilité des adatoms est améliorée et une croissance latérale de la cristallite est possible. Pour E_d proche de 60 eV, une mobilité des adatoms pourrait alors être possible permettant

une croissance selon le mode Van der Drift avec une orientation préférentielle émergente.

De plus, jusqu'à $E_d \simeq 60$ eV, l'amélioration de la mobilité des adatoms associé à un effet de martelage (*hammer effect*) pourra permettre le remplissage des espaces vides créés par la condensation des espèces incidentes [201] et réaliser ainsi des dépôts plus denses.

Dépôts AlN-Er sous polarisation négative supérieure à -90 V : Avec des valeurs de $E_d \geq 60$ eV, les ions Ar^+ et N_2^+ possèdent lors de l'accumulation des premières couches atomiques de dépôt AlN une énergie suffisante pour que la barrière d'activation de formation des plans (100) à partir de l'empilement graphitique soit franchie. Par conséquent, au-delà de 12 couches atomiques graphitiques d'AlN déposées, le dépôts poursuivra sa croissance avec des plans (100) parallèles au substrat comme l'ont montré les résultats de DRX (cf. figure 3.3.21). Pour des ions d'énergie E_d supérieures à 66 eV, c'est-à-dire pour des valeurs de $U > -80$ V, le phénomène de re-pulvérisation devient tellement importante qu'il rompt la croissance épitaxiale des surfaces des cristallites et fait diminuer significativement la vitesse de dépôt jusqu'à ce que celle-ci devienne nulle (cf. figure 3.3.30). Simultanément, une nucléation continue et généralisée de grains équiaxes disposés selon la normale au substrat prend place gênant la croissance de grains colonnaires (traces de colonnes visible sur les figures 3.3.1 et 3.3.2). Cette augmentation de E_d s'accompagne d'une densification du matériau par *hammer effect*.

Pour ces valeurs élevées de E_d , il y a apparition d'un grand nombre de défauts structuraux par cascades de collisions. On peut donc s'attendre à une certaine uniformité dans la distribution de défauts au sein de l'ensemble des domaines cristallisés qui constituent le dépôt.

Morphologie et structure des dépôts décrites dans un modèle de structures de zones :

L'évolution de la structure de nos dépôts avec l'augmentation de U peut être décrite à l'aide d'un SZD (*Structure Zone Diagram*) Thornton modifié, proposé ici pour AlN et AlN-Er, avec des morphologies qui évoluent d'une structure située à la frontière entre la « Zone 1 » et la « Zone T » pour $U = 0$ V jusqu'à $U = -80$ V ($E_d = 60$ eV) vers des structures nanocristallisées avec orientation préférentielle de type « Zone 3 » lorsque U augmente [209] (cf. figure 3.3.38). Cette « Zone 3 » correspond bien à la morphologie nanocristallisée observée par MET avec l'orientation préférentielle déterminée par DRX.

Dans le SZD Thornton modifié proposé par A. Anders [209] (cf. figure 3.3.38), les structures des matériaux déposés sont rangées suivant les valeurs de deux paramètres E^* et T^* .

E^* représente une énergie dite normalisée qui décrit le déplacement et les effets de chauffage causés par l'énergie cinétique $E_{cinétique}$ des particules qui bombardent le film. Elle s'exprime suivant la relation 3.3.7.

$$E^* \# \frac{E_{plasma} + Q.e.V_{gain}}{E_c} = \frac{E_{cinétique}}{E_c} \quad (3.3.7)$$

avec,

E_{plasma} : une énergie conférée à la particule par le plasma ;

Q : le nombre d'état de charge ;

V_{gaine} : la chute de tension entre le plasma et la surface du substrat ;

E_c : une énergie lié au matériau traduisant la cohésion de ses composants.

T^* quant à elle, est une température localisée au point d'impact appelée « température généralisée ». Elle est la somme de la température homologue classique T_h (rapport de la température du dépôt T sur la température de fusion T_f) et d'une température $T_{potentielle}$ due à l'apport d'énergie des particules à l'impact sur la surface (cf. relation 3.3.8) :

$$T^* = T_h + T_{potentielle} \quad (3.3.8)$$

T_h s'exprime suivant la relation 3.3.9 :

$$T_h = \frac{T}{T_f} \quad (3.3.9)$$

Ici, $T_f = 2500$ K et $T \simeq 400$ K d'où une valeur de $T_h \simeq 0,2$.

$T_{potentielle}$ se calcule à l'aide de la relation 3.3.10 :

$$T_{potentielle} \# \frac{E_{potentielle}}{k} \# \frac{1}{k} (E_c + E_i - \phi) \quad (3.3.10)$$

avec,

$E_{potentielle}$: l'énergie potentielle des particules incidentes ;

k : la constante de Boltzmann ;

E_i : l'énergie d'ionisation de l'ion ;

ϕ : l'énergie nécessaire à la neutralisation de l'ion.

Il n'est pas possible ici, de déterminer les valeurs numériques de E^* et de T^* en fonction de U .

Néanmoins, il est possible de déterminer la zone à laquelle les films réalisés sous $U = 0$ appartiennent puisque qu'alors la contribution de $T_{potentielle}$ est négligeable dans la relation 3.3.8, ce qui correspond à $0,16 < T^* < 0,2$. Pour la détermination de E^* , l'énergie cinétique des ions est négligée et seule l'énergie cinétique des espèces neutres est prise en compte. D'après une simulation à l'aide du logiciel SRIM, cette énergie cinétique est comprise entre 3 et 5 eV. Par conséquent, pour notre réacteur et pour les conditions « normales » (cf. tableau 3.0.1) tout porte à croire que les films déposés en l'absence de polarisation, de morphologie colonnaire et orientés selon la direction [002] normale au substrat appartiennent à une zone située à la lisière entre la « Zone 1 » et la « Zone T » du SZD d'A. Anders [209] (cf. figure 3.3.38).

Avec l'augmentation de U et donc de E_d qui correspond à une augmentation des paramètres T^* et E^* , la structure des dépôts évolue diagonalement sur le SZD vers la zone de pulvérisation

comme indiqué sur la figure 3.3.38. Cette évolution correspond bien à l'apparition de contraintes compressives exprimées par la délamination des films observée par MEB (cf. figures 3.3.26). Dans cette « zone T », alors que E^* et T^* augmentent les films sont toujours colonnaires mais plus denses et l'orientation [002] normale au substrat devient plus inclinée.

Au-delà de $U \simeq -80$ V, la structure des films correspond à la « Zone 3 » typique de la morphologie nanogranulaire constituée de nanocristallites équiaxes moins rugueuse en surface [80, 197] et orientée selon la direction [100] normale au substrat (cf. figure 3.3.21).

Pour une valeur de U atteignant les -400 V, la vitesse de dépôt devient nulle (cf. figure 3.3.30) et apparaît le phénomène d'abrasion du substrat par les ions incidents très énergétiques.

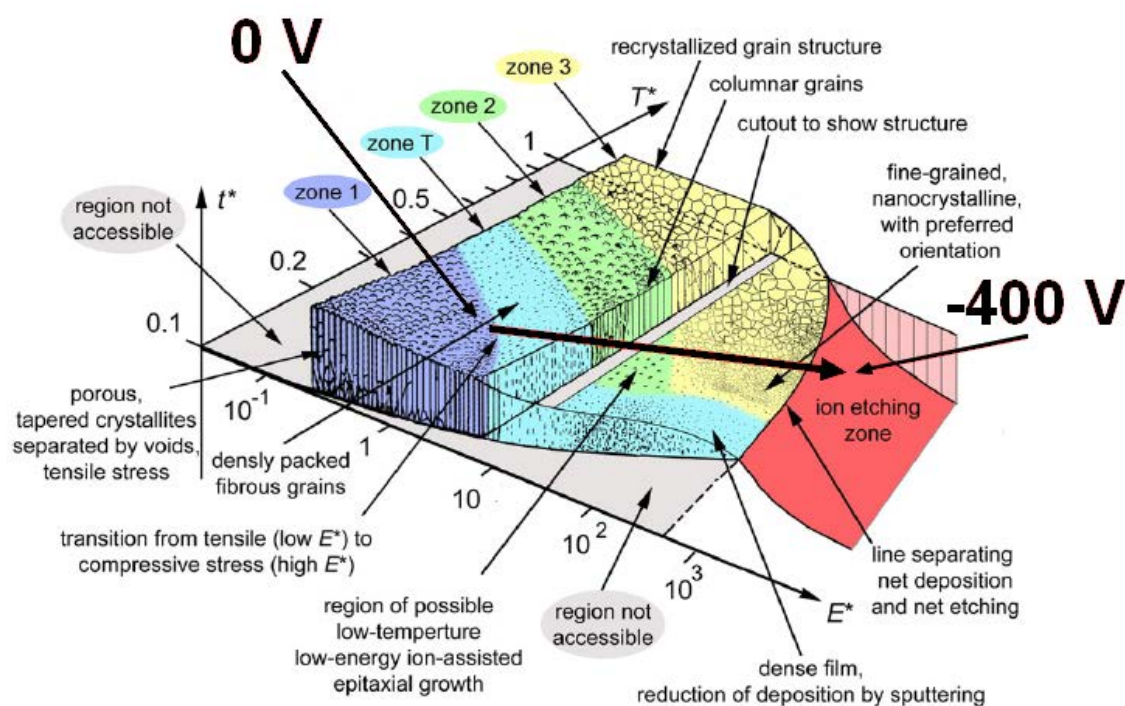


FIGURE 3.3.38: SZD Thornton modifié [209], avec l'indication du trajet pour la morphologie de films élaborés de $U = 0$ V à $U = -400$ V.

Contraintes induites par le biais : C. A. Davis [210] a montré que des contraintes compressives apparaissent même dans les films sujets à un bombardement ionique de faible énergie. Les copeaux courbés des films craquelés (cf. figure 3.3.26) sont témoins de la présence d'un gradient négatif de contraintes qui part de l'interface entre le substrat et le film jusqu'à la surface, une fois que les contraintes internes induites par le biais sont libérées (cf. schéma figure 3.3.39).

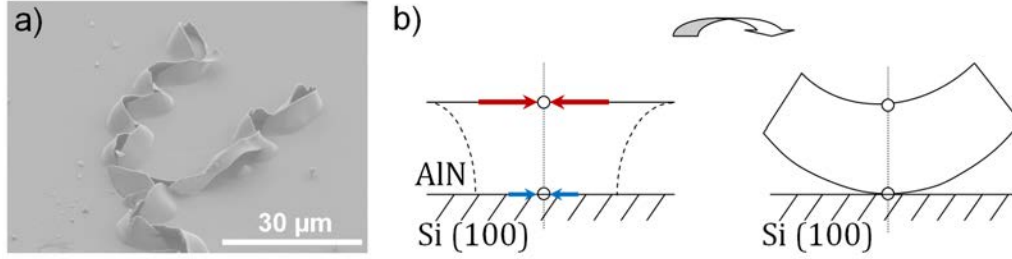


FIGURE 3.3.39: a) Vue de la surface par MEB d'un échantillon élaboré dans les conditions normales et polarisé avec $U = -100$ V. b) Schéma représentant le décollement de la couche suite au développement d'un gradient de contraintes compressives partant de la surface du substrat.

Le modèle de C.A. Davis [210] exprime les contraintes compressives comme :

$$\sigma(U) \approx \frac{E_d(U)^{1/2}}{k\left(\frac{E_d(U)}{E_0}\right)^{5/8} + \frac{1}{m}} \quad (3.3.11)$$

avec, E_0 l'énergie du défaut atomique pouvant relâcher les contraintes dans le cas de l'AlN, soit entre 25 et 28 eV (SRIM) et m , le rapport entre les quantités des ions Ar^+ et N_2^+ incidents et les atomes Al et N.

D'après le modèle de Davis, lorsque $\sigma(U)$ est calculé avec $7 \text{ eV} < E_0 < 11 \text{ eV}$, un maximum apparaît pour $-60 < U < -100$ V. La montée et la chute de σ avec U ont été attribués à la compétition entre l'implantation des ions Ar^+ et le relâchement des contraintes [16, 107, 210]. Ce maximum des contraintes dans des films AlN réalisés par PVD sous bombardement ionique de basse énergie a été observé pour différentes valeurs de U , pour ~ -25 V [16], pour ~ -90 V [107] et pour $E_d = 100$ eV équivalent ici à ~ -140 V [211]. Pour des conditions expérimentales données, la diminution de σ au-delà d'une valeur E_d est dû à un compromis entre la relaxation des contraintes par l'augmentation de T^* et E^* impliquant une augmentation de la mobilité des adatoms et l'augmentation des contraintes compressives causées par les ions implantés [210, 212–214] spécialement quand la quantité d'argon excède 1 at.% [215]. Le modèle de Davis prévoit donc une diminution des contraintes de compression dans les films pour des énergies déposées par atomes incidents E_d supérieures à environ 60 eV.

Cependant, nos résultats pour l'AlN dopé avec 1 at. % d'erbium se sont révélés différents (cf. figure 3.3.21). Des contraintes compressives sont présentes au sein des films élaborés sous $U = 0$ V et $U = -150$ V mais absentes pour le dépôt réalisé avec $U = -80$ V. Le dopage de nos dépôts par 1 at.% d'erbium est supposé être à l'origine de cette différence d'évolution des contraintes compressives par rapport au modèle de C. A. Davis et des travaux présents dans la littérature (cf. figure 3.3.6).

Pour $U \leq -80$ V, la substitution du cation par un ion Er^{3+} dans la maille würtzite III-V rapporté dans la littérature [152, 155, 156, 158, 160] induit le développement d'un gradient de

contraintes compressives au sein de nos dépôts.

Pour $U = -80$ V, l'énergie supplémentaire fournie par l'application de la polarisation U au substrat permet aux adatoms de trouver leur emplacement le plus stable thermodynamiquement et de minimiser le développement des contraintes.

Pour $U \geq -80$ V, l'implantation croissante des ions Ar^+ dans le film associée à la présence des ions Er^{3+} en site substitutionnel dans la maille würtzite AlN provoquent l'augmentation des contraintes compressives dans le film.

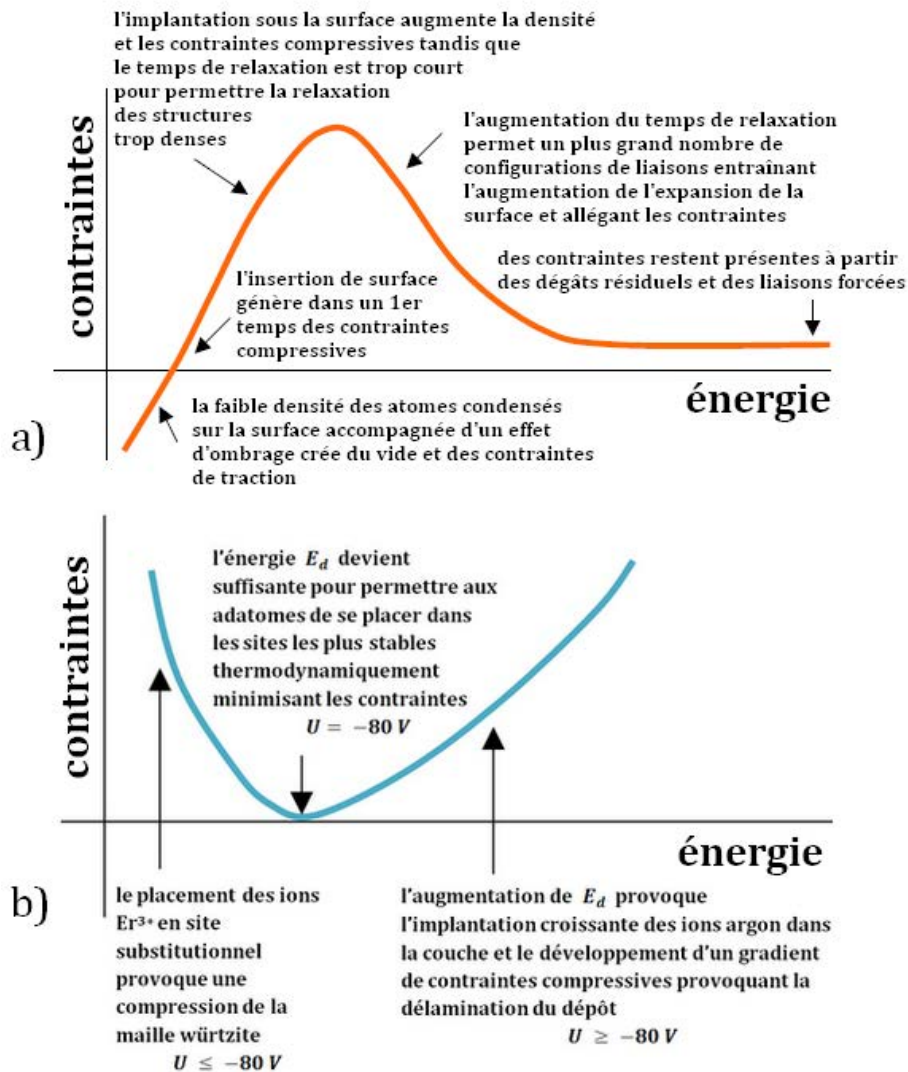


FIGURE 3.3.40: Diagramme schématique des contraintes développées au sein de dépôts réalisés sous bombardement ionique de faible énergie : a) proposé par M. M. M. Bilek & D. R. McKenzie [216], schéma similaire à l'évolution des contraintes exposée par C.A. Davis. b) proposé dans le cas de nos dépôts AlN-Er réalisés dans les conditions normales.

Une fissuration avec décohésion de la surface des films dans sa totalité a été systématiquement observée pour $-90 \text{ V} < U < -200 \text{ V}$. S'il y a bien comme prévue par C. A. Davis une augmentation de σ jusqu'à $U = -90 \text{ V}$, nos observations indiquent qu'au-delà de cette valeur le nombre d'ions

d'Ar⁺ implantés croît significativement (cf. figure 3.3.24) et que σ reste suffisamment importante pour engendrer la décohésion des dépôts (cf. 3.3.21).

En résumé : Il a été montré qu'à partir de la valeur de la polarisation négative U appliquée au substrat pendant le dépôt, il est possible de déterminer une énergie E_d apportée par les ions incidents Ar⁺ et N₂⁺, pour chaque atome d'Al ou de N constituant la couche d'AlN. L'augmentation de E_d introduit des changements radicaux sur la croissance et la structure du dépôt :

- le rapport des ions incidents sur les espèces neutres augmente avec E_d et à partir d'une certaine valeur critique de $E_d \geq 60$ eV, la vitesse de dépôt diminue, conséquence directe de l'augmentation du phénomène de re-pulvérisation ;
- les grains colonnaires pour des valeurs faibles de E_d deviennent équiaxes et il se produit une diminution de leur taille accompagnée d'une densification du dépôt par effet de martelage causé par les ions incidents ;
- un changement d'orientation des domaines cristallisés constitués de plans (002) parallèles au substrat intervient lorsque l'énergie E_d devient supérieure à l'énergie d'activation de formation des plans (100) ;
- sur un diagramme de structure de zone modifié, si on considère que les paramètres T^* et E^* augmentent avec E_d alors les films élaborés sous polarisation nulle se situent à la lisière entre la « Zone 1 » et la « Zone T », puis dans la « zone T » pour $U \leq -90$ V (~ 60 eV) , pour ensuite se déplacer vers la « zone 3 » pour $U \geq -90$ V avant d'atteindre la « zone d'abrasion » de la surface du substrat par les ions incidents.

3.3.7 Caractérisation optique

Après avoir caractérisé les propriétés microstructurales de nos dépôts en fonction de U , nous allons ici nous intéresser aux modifications des propriétés optiques.

Mesure de transmission UV-visible par spectrophotométrie

Le but de ces mesures consiste à évaluer l'effet de la polarisation négative sur les variations de transmission de nos dépôts AlN-Er, à 325 nm et à 532 nm, les longueurs d'onde des lasers qui seront utilisés comme sources d'excitation en spectroscopie de PL et de micro-PL et qui sont d'énergie inférieure au *gap* de l'AlN. L'intérêt de cette caractérisation réside également dans l'étude de l'existence d'états électroniques dans le *gap* de ce semi-conducteur (cf. schéma figure 3.3.41).

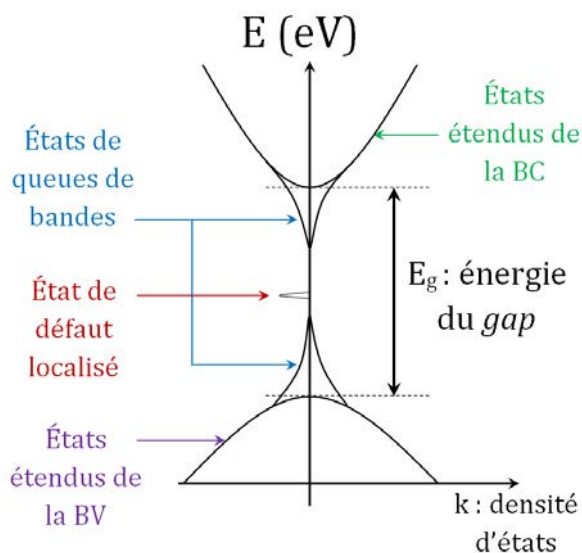


FIGURE 3.3.41: Schéma du diagramme de structure de bandes de l'AlN avec la représentation des états étendus, des queues de bandes et d'un état localisé au milieu du *gap*.

Afin d'étudier les propriétés d'absorption des films élaborés à différentes valeurs de polarisation négative, on a réalisé des dépôts sur substrat de silice fondue, matériau dont la transmission reste proche de 100 % dans toute la gamme UV-visible. La figure 3.3.42 permet de constater que quelle que soit la valeur de U , tous les spectres sont identiques. Ce résultat est interprété comme étant dû à la propriété isolante de la silice qui a annulé l'effet de la polarisation appliquée au substrat pendant l'élaboration des couches minces. Par conséquent, les quatre spectres présentés correspondent à celui d'un film non-polarisé. Ces mesures permettent néanmoins de constater la bonne reproductibilité des caractéristiques de nos dépôts puisque tous les spectres sont superposés.

On observe le phénomène d'interférences (cf. chapitre 2, ellipsométrie) provoqué par la réflexion multiple de l'onde lumineuse incidente à une longueur d'onde λ comprise ici entre 250 et 900 nm.

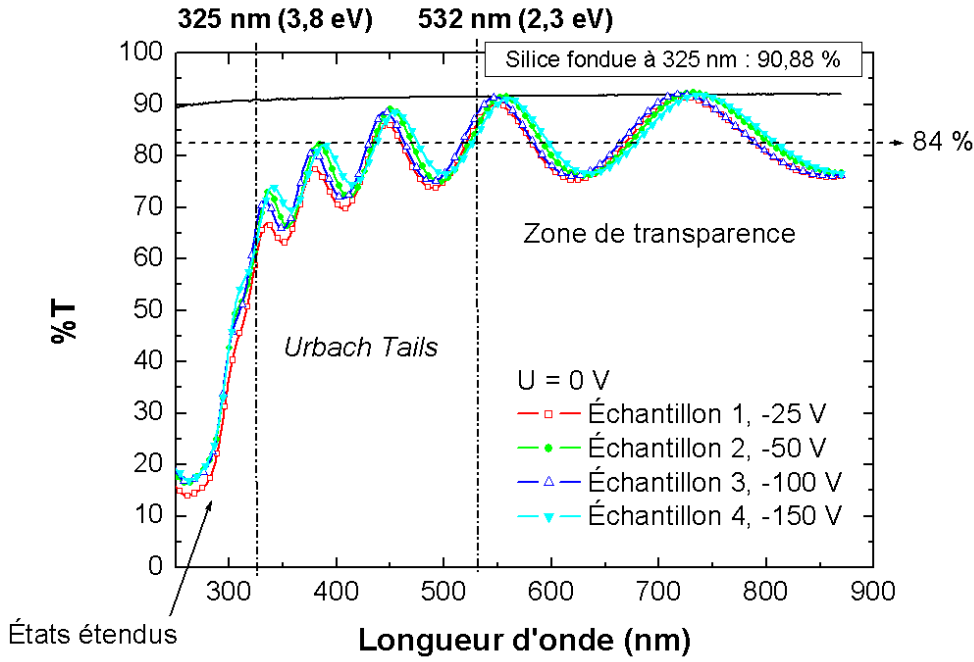


FIGURE 3.3.42: Mesures de transmission dans le domaine UV-Visible pour des films préparés avec les conditions normales sous une polarisation U de -25 à -150 V.

On peut distinguer différentes zones sur ce spectre de transmission typique d'un échantillon colonnaire. De 900 vers 500 nm, s'étend une zone de transparence dans laquelle, la transmission est élevée et comparable à celle de la silice tandis que de 500 jusqu'aux alentours de 325 nm, apparaît une diminution de la transmission qui correspond aux états de queues de bandes (*Urbach Tails*). Pour des valeurs inférieures à 325 nm, la transmission chute brutalement, ce qui correspond à l'absorption bande à bande. Il faut noter que l'on n'observe pas l'absorption vers les deux longueurs d'onde 538 et 557 nm de l'ion Er^{3+} qui correspondent à l'excitation résonnante entre les états $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ et $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$. Cela s'explique par la faible section efficace d'absorption directe des ions de terre rare. Il faudrait un matériau massif et non une couche mince pour être capable de mesurer un signal suffisant avec un tel taux de dopage. De plus, sans simuler le spectre expérimental pour s'affranchir des interférences, il est difficile de déterminer l'existence d'états localisés présents dans le *gap* de la matrice. Le résultat important ici, est l'existence d'une absorption non-nulle à 532 nm et surtout à 325 nm, longueurs d'onde des deux sources d'excitation optique employées respectivement en mesure de micro-PL et de PL continue.

Ce résultat est sensiblement identique à un travail précédent de A. M. Cardenas-Valencia & al., qui de 425 à 850 nm, trouvent une transmission de 96 % [75]. Cette valeur légèrement plus importante de transmission pourrait s'expliquer par l'utilisation d'un substrat saphir et d'une technique de dépôt qui a permis l'obtention d'un film AlN de meilleure qualité cristalline. K. Gurumurugan & al. ont également trouvé une allure semblable à la fois pour un film non-dopé et un film dopé avec de l'erbium [83].

Réflectométrie et ellipsométrie

Dans la suite de ce travail, nous aurons besoin des valeurs des constantes optiques de nos dépôts en fonction de U . Ces valeurs ont été obtenues *in-situ* durant l'élaboration des dépôts et *ex-situ*, respectivement par réflectométrie et par ellipsométrie spectroscopique.

La figure 3.3.43 montre l'intensité mesurée par réflectométrie (cf. chapitre 2, réacteur), de deux dépôts polarisés respectivement à 0 V et -200 V.

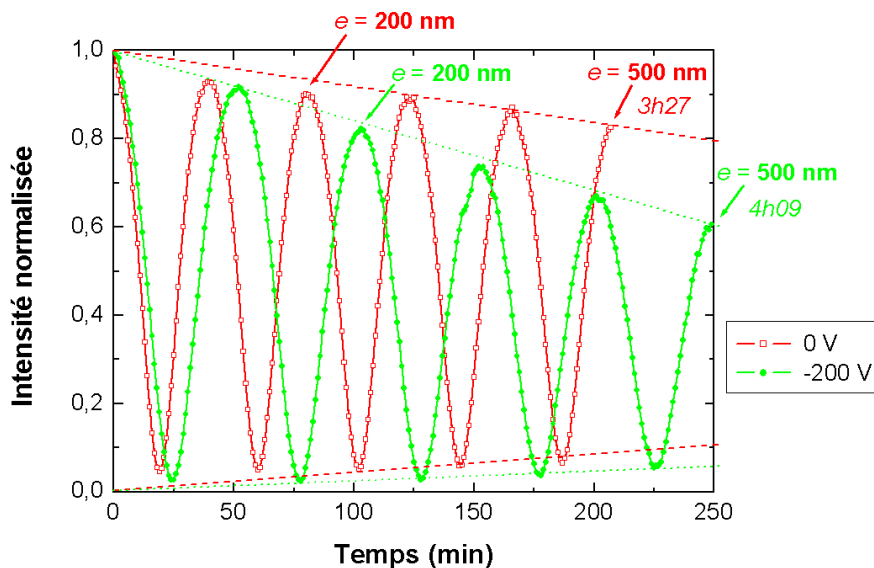


FIGURE 3.3.43: Intensités typiques mesurées par réflectométrie à $\lambda = 400$ nm, acquises en fonction du temps durant le dépôt de deux films de 500 nm d'épaisseur dans les conditions normales sous $U = 0$ et $U = -200$ V.

Ces mesures faites durant l'épaississement du dépôt permettent deux remarques :

- Premièrement, en considérant que l'indice optique n de l'AlN varie peu avec U ($1,9 < n < 2,1$; cf. chapitre 2, réacteur de dépôt), on note que la vitesse de dépôt correspondant ici, à 5 interférences constructives ($5 * \frac{\lambda}{2n}$), est plus importante en l'absence de polarisation.
- Deuxièmement, l'amplitude des oscillations avec une polarisation négative U aussi élevée que -200 V diminue significativement en fonction du temps, tandis que cette amplitude diminue beaucoup moins rapidement pour $U = 0$ V. Un film polarisé contient en effet plus de défauts et est donc plus absorbant, ce qui entraîne une atténuation plus importante [77].

Des mesures d'ellipsométrie ont ensuite été réalisées sur des films de 500 nm d'épaisseur, déposés sur substrat Si dans les conditions normales, sous différentes valeurs de U comprise entre 0 et -200 V (cf. chapitre 2, ellipsométrie, pour les paramètres de mesures et de modélisation).

Les analyses des dépôts par ellipsométrie donnent deux types distincts d'informations via les dispersions de l'indice de réfraction n (cf. figure 3.3.44a) et du coefficient d'extinction k (cf. figure 3.3.44b). Les constantes optiques n et k sont respectivement la partie réelle et imaginaire de l'indice de réfraction complexe \tilde{n} :

$$\tilde{n} = n + i.k \tag{3.3.12}$$

La figure 3.3.44a montre que n augmente dans la région UV. La figure 3.3.44b quant à elle montre que k est faible dans le visible.

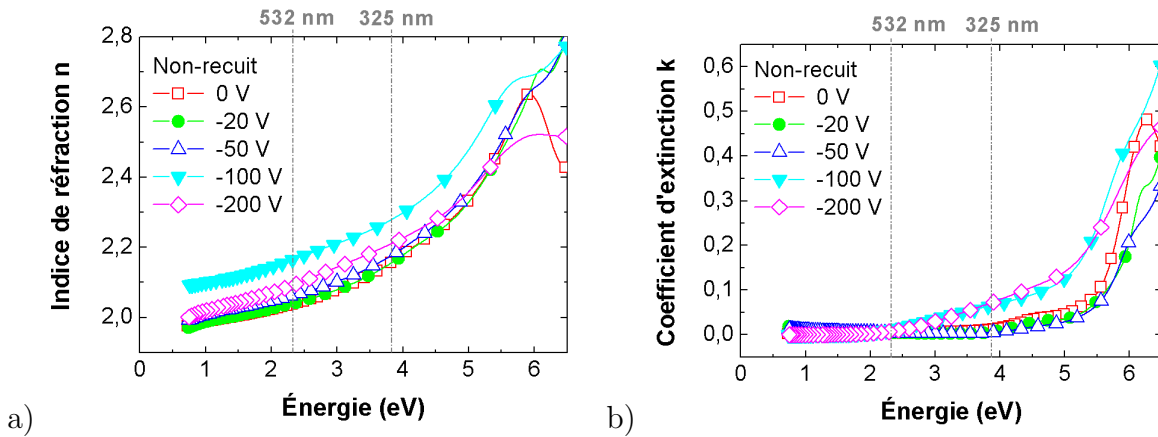


FIGURE 3.3.44: Évolution de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction pour des films de 500 nm d'épaisseur et élaborés dans des conditions normales à différentes valeurs de U . Les lignes verticales en pointillés permettent de suivre cette évolution pour les énergies correspondant aux lasers employés en spectroscopie de PL continue et en micro-PL, respectivement 325 nm (3,8 eV) et 532 nm (2,3 eV).

Si l'indice n renseigne sur la densité du film, le coefficient d'extinction k quant à lui donne des informations sur les propriétés optiques d'absorption et sur la présence de défauts. Ce paramètre qualitatif « présence de défauts » s'avérera utile dans la suite de ce travail pour comprendre les mécanismes de PL.

Absorption

La figure 3.3.45 montre l'évolution de k pour une énergie de 3,8 eV (correspondant à l'énergie d'excitation utilisée en spectroscopie de PL continue), en fonction de la valeur de U appliquée au substrat pendant le dépôt des films. Cette courbe est obtenue en relevant les valeurs de k pour $\lambda = 325$ nm sur la figure 3.3.44b. Sur la figure 3.3.45, l'augmentation de 17 % de k , lorsque

U varie de -50 à -150 V, est cohérente avec les mesures de réflectométrie (cf. figure 3.3.43) qui ont montré que l'absorption des dépôts augmentait brutalement entre -50 et -100 V.

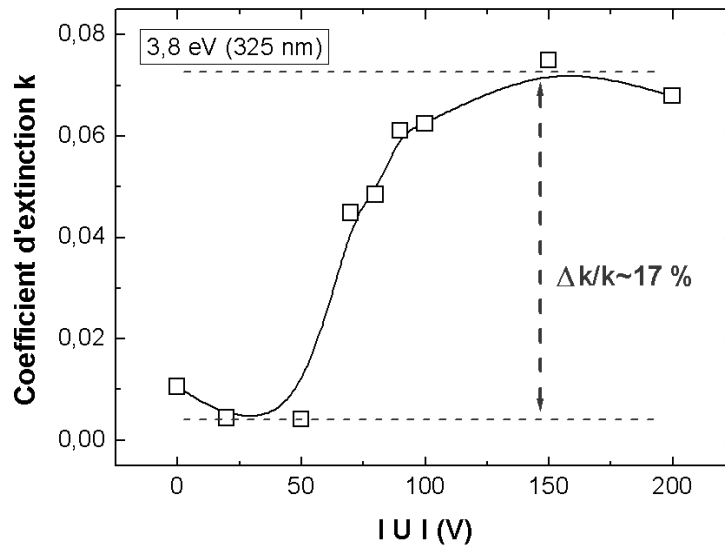


FIGURE 3.3.45: Évolution des valeurs de k pour des films de 500 nm d'épaisseur et élaborés dans des conditions normales dans une gamme de U comprise entre 0 et -200 V, pour une énergie de 3,8 eV (325 nm).

Si l'évolution de k est intéressante, la détermination du coefficient d'absorption α permet lui aussi d'observer très précisément les propriétés optiques de films minces. Ce coefficient d'absorption (exprimé cm^{-1}) est défini par la relation :

$$\alpha = \frac{4\pi \cdot k}{\lambda} \quad (3.3.13)$$

La figure 3.3.46 montre ce coefficient d'absorption α en fonction de U , calculé sur toute la gamme d'énergie comprise entre 0 et 6,5 eV, pour nos films d'épaisseur 500 nm. Sur cette figure, l'absorption $\alpha(E)$ de ces dépôts peut être divisée en trois régions distinctes concernant un matériau semi-conducteur [217] :

- $E \leq 2,5$ eV : région de très faible absorption ;
- $2,5$ eV $\leq E \leq 5,5$ eV : le pied du *gap* ou les queues de bandes (*near band edge* ou *Urbach Tails*) caractéristique du désordre structural ;
- $E \geq 5,5$ eV : région de forte absorption exponentielle déterminant le *gap* optique E_g .

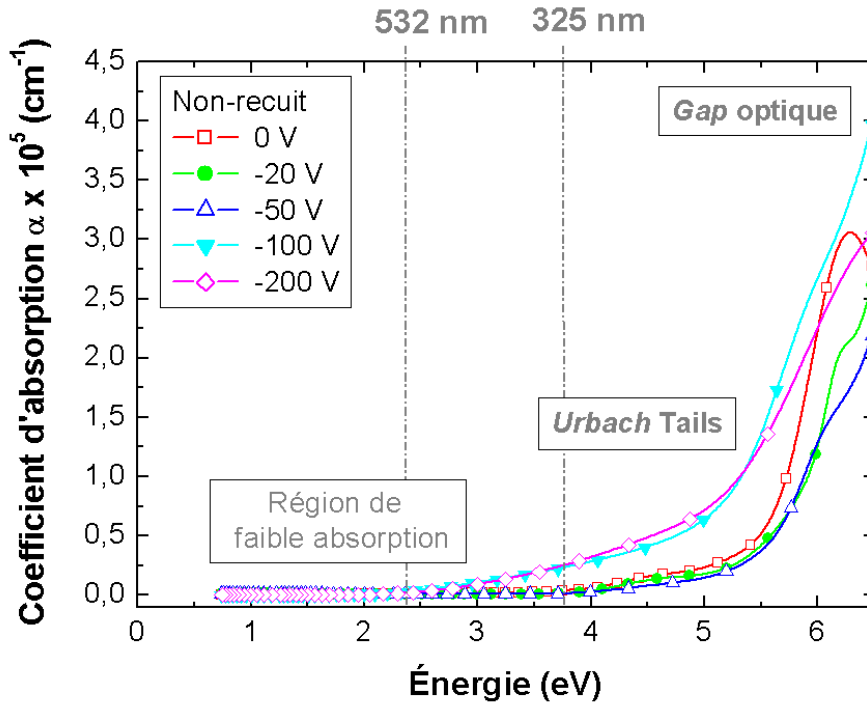


FIGURE 3.3.46: Coefficient d'absorption pour des films de 500 nm d'épaisseur élaborés dans les conditions normales dans une gamme de U comprise entre 0 et -200 V.

Il est possible de simuler correctement l'absorption $\alpha(E)$ à condition d'introduire des pics d'absorption ($\sim 2, \sim 3,4, \sim 4,5$ et $\sim 5,8$ eV) correspondant à la présence d'états localisés dans le *gap*. Ces pics d'absorption sont visibles sur la figure 3.3.47 qui montre l'évolution de $\log(\alpha)$ en fonction de U , calculé sur toute la gamme d'énergie comprise entre 0 et 6,5 eV, pour nos films d'épaisseur 500 nm.⁴ Chacun de ces états est représenté par un oscillateur gaussien centré sur une énergie donnée E_c . L'amplitude A et la largeur à mi-hauteur ΔE de cette gaussienne caractérisent respectivement le nombre et le degré de localisation du défaut dans le *gap*. Dans la littérature, les niveaux d'énergie des oscillateurs introduits pour nos dépôts, correspondent respectivement à des lacunes d'aluminium, à une contamination par l'oxygène, à de l'aluminium en site substitutionnel et enfin à de l'azote en site substitutionnel et interstitiel [104, 181–183] (cf. chapitre 2, ellipsométrie). La densité de ces états localisés dans les dépôts augmente avec U . Néanmoins, l'absorption varie peu pour des films élaborés sous $0 \leq U \leq -65$ V et ceci semble donc indiquer que la densité de défauts et le désordre structural restent faibles et globalement stables.

4. Certains de ces défauts localisés dans le *gap* comme ceux situés à ~ 2 et $\sim 3,4$ eV sont peu visibles en raison de l'échelle du graphique. Cependant, ils ont bien été pris en compte lors du calcul de $n(\lambda)$ et de $k(\lambda)$ (cf. chapitre 2, ellipsométrie).

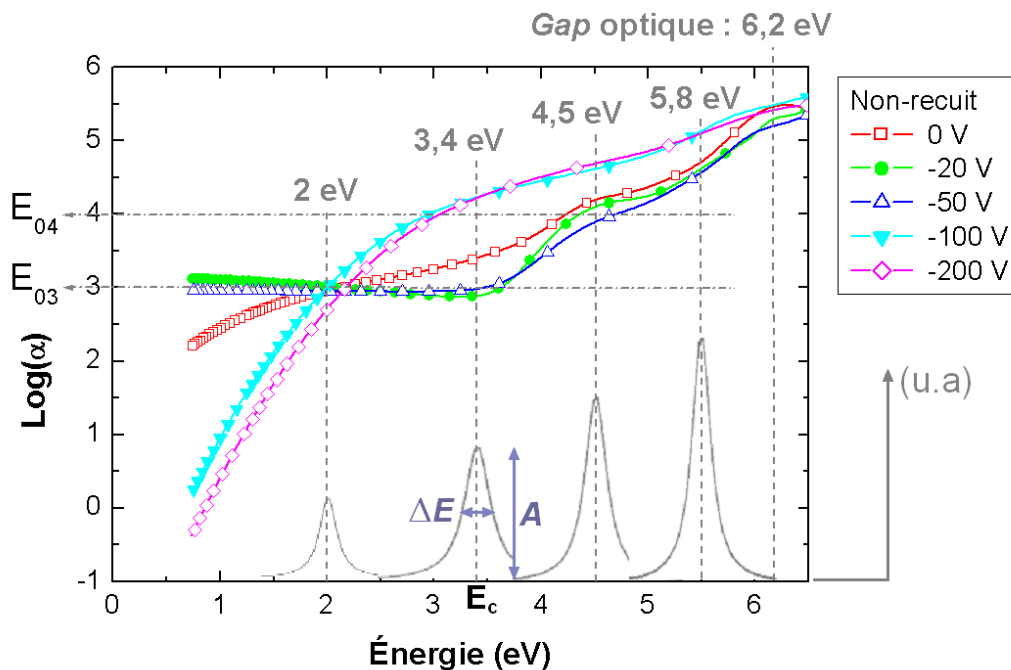


FIGURE 3.3.47: Tracé de $\log(\alpha)$ pour différents dépôts polarisés entre 0 et -200 V élaborés dans les conditions normales en fonction de $h\nu$. Les oscillateurs gaussiens (cf. chapitre 2, ellipsométrie) correspondant à l'absorption par des états localisés dans le *gap* sont également représentés.

À partir des valeurs de $\alpha(E)$, la largeur du *gap* optique est couramment déterminée à l'aide de la relation de Tauc (cf. relation 3.3.14) en traçant la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de E et en effectuant un *fit* sur la partie linéaire de région de forte absorption chaque courbe :

$$(E.\alpha)^{1/p} = aE + b$$

ou autrement dit,

$$(E.\alpha)^{1/p} = B(E - E_g)$$

$$\alpha = \frac{[B(E - E_g)^p]}{E} \quad (3.3.14)$$

avec,

B : une constante qui dépend de la probabilité de transition ;

E_g : l'énergie du *gap* optique ;

p : l'indice caractéristique du processus d'absorption. Il est égal à $1/2$ dans le cas d'un semi-conducteur à *gap* direct.

Cependant, les pics d'absorption au pied du *gap* de l'AlN rendent la méthode citée ci-dessus imprécise pour déterminer des valeurs de *gap* optique correctes. Pour obtenir une valeur plus représentative du *gap* optique d'un matériau, on va de manière conventionnelle considérer la

valeur de l'énergie lorsque $\log(\alpha)$ sera égal à une valeur choisie x et que l'on nommera $E0x$ [218–220]. Il est ainsi possible d'estimer le *gap* optique appelé $E04$ en relevant E pour $\alpha = 1.10^4 \text{ cm}^{-1}$. La figure 3.3.47 montre les courbes de $\log(\alpha)$ pour des films polarisés entre 0 et -200 V pendant le dépôt. Pour une absorption $\alpha = 1.10^4 \text{ cm}^{-1}$, une diminution rapide en énergie est mise en évidence lorsque la polarisation U varie de -50 à -100 V. En comparaison, la valeur d'énergie appelée $E03$ correspondant à $\alpha = 1.10^3 \text{ cm}^{-1}$ varie très peu avec U et son utilisation n'est donc pas pertinente.

L'évolution de $E04$ (cf. figure 3.3.48) met en évidence une diminution brutale de la valeur du *gap* optique de l'AlN, correspondant à une dégradation de la qualité cristalline de nos dépôts au-delà de $U \simeq -50 \text{ V}$ et à une augmentation des états de queues de bandes.

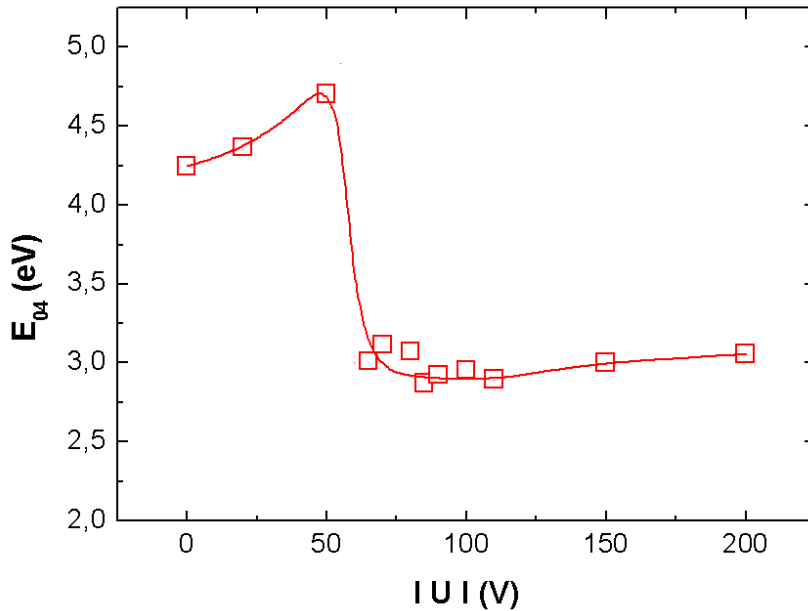


FIGURE 3.3.48: Valeurs du *gap* optique en fonction de la valeur de U appliquée au substrat pendant l'élaboration.

Le schéma figure 3.3.49 montre la corrélation entre le spectre d'absorption et le schéma de structure de bandes de l'AlN.

Dans le cas du matériau monocristallin (cf. figure 3.3.49a), une excitation lumineuse supérieure à 6,2 eV permet de faire transiter un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). En dessous de cette énergie d'excitation, il n'y a pas d'absorption.

Dans le cas du matériau polycristallin (cf. figure 3.3.49b), les états de queues de bandes liés au désordre (*Urbach Tails*) rendent possible l'absorption de photon en dessous de l'énergie de 6,2 eV (ici, $\leq 5,5 \text{ eV}$). De plus, il y a également de l'absorption causée par la présence de défauts localisés dans le *gap*, à certaines énergies (ici, ~ 2 et $\sim 4,5 \text{ eV}$).

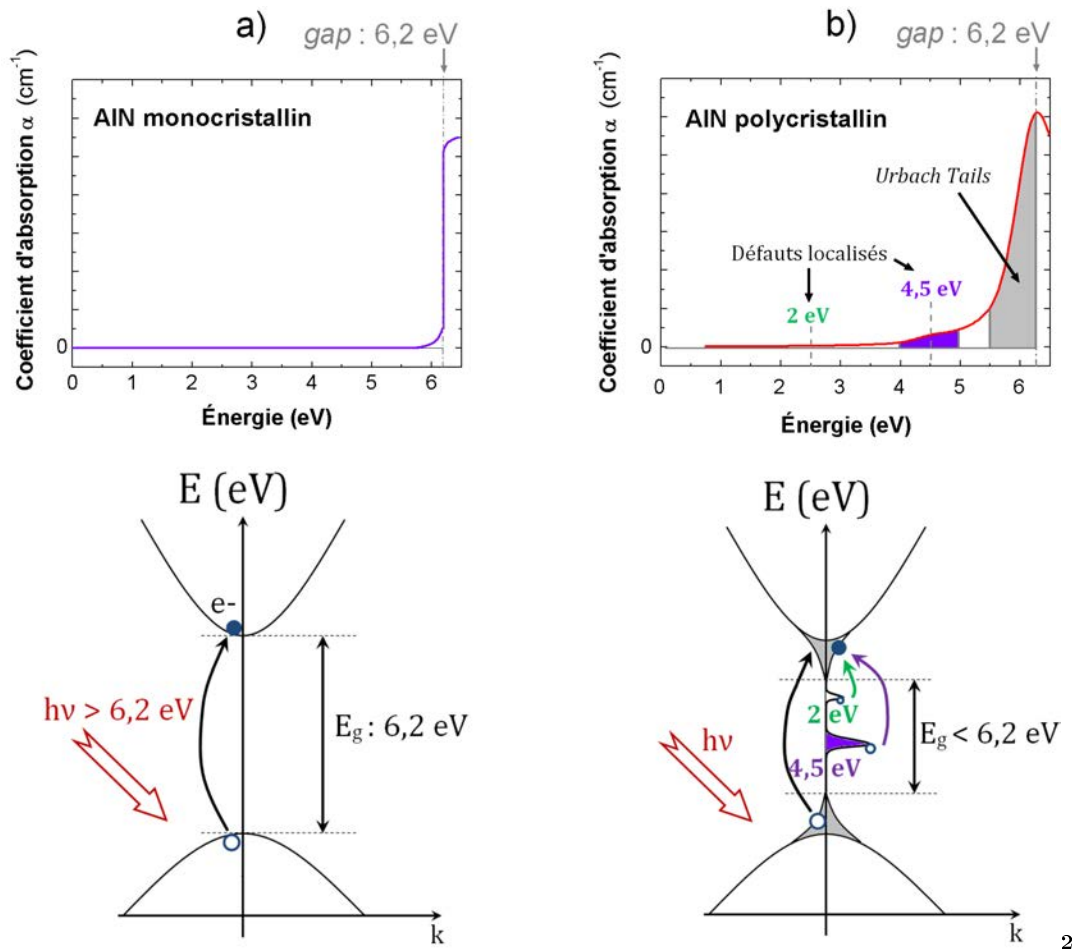


FIGURE 3.3.49: Spectre d'absorption corrélé au schéma de structure de bandes dans le cas d'AIN : a) monocristallin et b) polycristallin.

Indice de réfraction n

L'évolution de la valeur de n pour une énergie de 3,8 eV en fonction de U est montrée sur la figure 3.3.50. Pour des couches élaborées sous U comprise entre 0 et -90 V, n subit une augmentation. Au-delà de -90 V, la valeur de n diminue. L'augmentation de n avec $U \leq -100$ V est attribuée à la densification par *hammer effect* [221] de la couche par l'apport d'énergie E_d des ions, à chaque atome Al et N qui en se condensant constituent la maille wurtzite. Les adatoms ont de plus une mobilité de surface accrue leur permettant de se placer dans des sites thermodynamiquement stables sur le substrat, diminuant le nombre de lacunes dans le dépôt. Pour $U \geq -100$ V, on observe une diminution de n qui peut être liée à l'implantation plus prononcée des ions Ar^+ dans le film observée en EDX (cf. figure 3.3.24). Cette évolution de n confirme bien la discussion sur l'effet de U sur la croissance de nos dépôts exposée au paragraphe 1.3.6.

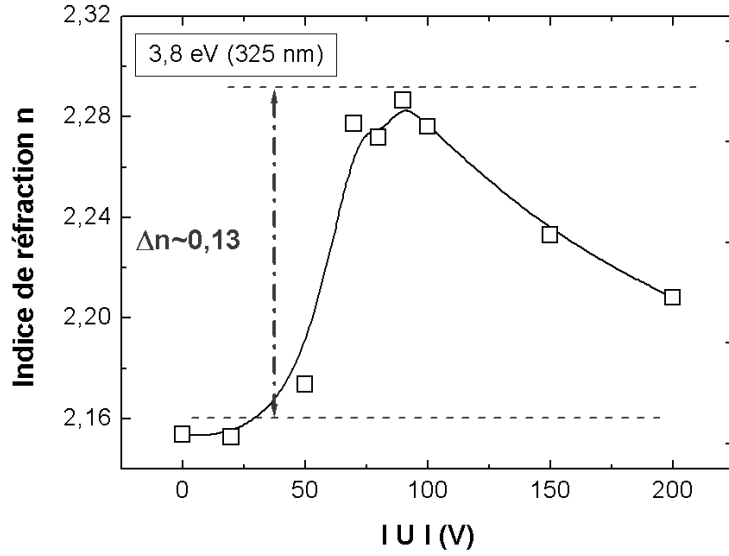


FIGURE 3.3.50: Évolution des valeurs de n pour des films de 500 nm d'épaisseur et élaborés dans des conditions normales dans une gamme de U comprise entre 0 et -200 V, pour une énergie de 3,8 eV (325 nm).

Les propriétés optiques de l'AlN sont nécessairement anisotropiques en raison de la structure de maille hexagonale. Dans le repère de la maille würtzite, on désignera les indices selon l'axe « c » et selon l'axe « a », respectivement par n_c et n_a . Les plans (002) étant les plus denses, on considèrera que $n_c > n_a$.

Dans le repère (x, y, z) de l'ellipsomètre, l'état de polarisation \vec{E}_{pr} (cf. chapitre 2, ellipsométrie) du faisceau réfléchi par le matériau dépend de n_x et n_z tandis que \vec{E}_{sr} dépend de n_x et n_y (cf. encart figure 3.3.51a). Les indices de réfraction n_x et n_y dans le plan (x,y) correspondant à la moyenne des indices des familles de plans perpendiculaires à l'axe z, seront ici considérés quasiment identiques tel que $n_x = n_y$.

Il devient alors possible de quantifier une anisotropie par la différence $|n_z - n_x|$. Dans ce cas, lorsque n_c correspond à n_z alors la différence est positive (ici, de $U = 0$ à $U = -50$ V sur la figure 3.3.51a). Au-delà de -50 V, la différence $|n_z - n_x|$ devient nulle, ce qui indique que n_c est parallèle au plan (x,y).

Ces résultats optiques confirment donc bien ceux obtenus par mesure DRX (cf. paragraphe 1.3.2) qui ont permis de déterminer un basculement de la maille pour $U \simeq -80$ V schématisé sur la figure 3.3.51b.

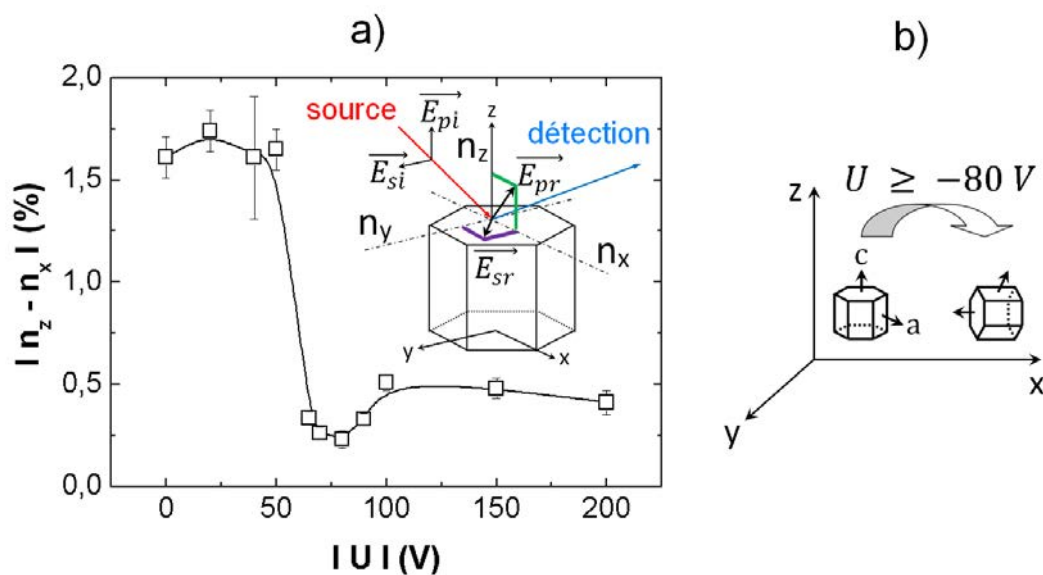


FIGURE 3.3.51: a) Variation de l'anisotropie $|n_z - n_x|$ des dépôts d'AlN en fonction de la polarisation négative U appliquée au substrat pendant l'élaboration. L'encart est un schéma de la réflexion sur la maille würtzite avec l'axe « c » aligné sur l'axe z , dans le repère de l'ellipsométrie (x, y, z) . b) Schéma représentant la rotation de la maille AlN würtzite avec l'axe « c » normal à la surface du substrat qui devient parallèle pour des valeurs de $U \geq -80$ V.

En résumé : Tout comme mesuré pour les propriétés structurales et morphologiques présentées précédemment (cf. paragraphes 1.3.1 à 1.3.6), l'ellipsométrie et la réflectométrie mettent en évidence une rupture des propriétés optiques au-dessus d'une polarisation négative $U \simeq -90$ V.

L'évolution de l'indice de réfraction traduit une densification importante de nos dépôts d'AlN, lorsque U est comprise entre -50 et -100 V. Cette densification peut être attribuée au bombardement énergétique pendant le dépôt par les ions Ar^+ et N_2^+ . Au-delà, l'énergie trop importante des ions provoque leur implantation au sein du film, diminuant ainsi sa densité, ce qu'indique la décroissance de n .

Les films réalisés en dessous de $U \sim -50$ V sont moins absorbants que ceux élaborés sous U plus élevée. Cette augmentation d'absorption témoigne d'un désordre structural et d'une densité de défauts plus importante, évolution confirmée notamment par la détermination du gap optique E_{04} . Le nombre de certains états localisés dans le gap tend également à augmenter avec U , ce qui participe à l'accroissement de l'absorption.

La variation en fonction de U de l'anisotropie $|n_z - n_x|$ relevée dans nos dépôts confirme la rotation de la maille würtzite pour $U \simeq -80$ V.

Spectroscopie de PL continue

L'effet de l'application de U a été examiné d'un point de vue structural. On sait que l'environnement local de l'ion Er^{3+} dans la matrice hôte, dans laquelle il est inséré, joue un rôle majeur dans les mécanismes de luminescence, notamment à cause de l'influence du champ cristallin sur les états électroniques de l' Er^{3+} . Une variation de l'intensité de photoluminescence émise en fonction de la valeur de U est donc attendue.

La figure 3.3.52 montre cette évolution de l'émission de PL, dans le visible et dans l'IR, d'une série de couches minces non-recuites, chacune préparée avec une polarisation différente avec une valeur de U comprise entre 0 et -250 V.

Dans la région visible [325 - 650 nm], les deux raies d'émission de l' Er^{3+} à 538 et à 557 nm (indiquées par des lignes en pointillés sur la figure 3.3.52a) sont faibles et peu visibles comparé à la large bande de PL de la matrice centrée autour de 400 nm. Étant donné que les films présentent une faible PL à 538 et 557 nm, il s'avère difficile de commenter l'évolution de ces deux raies de l'erbium.

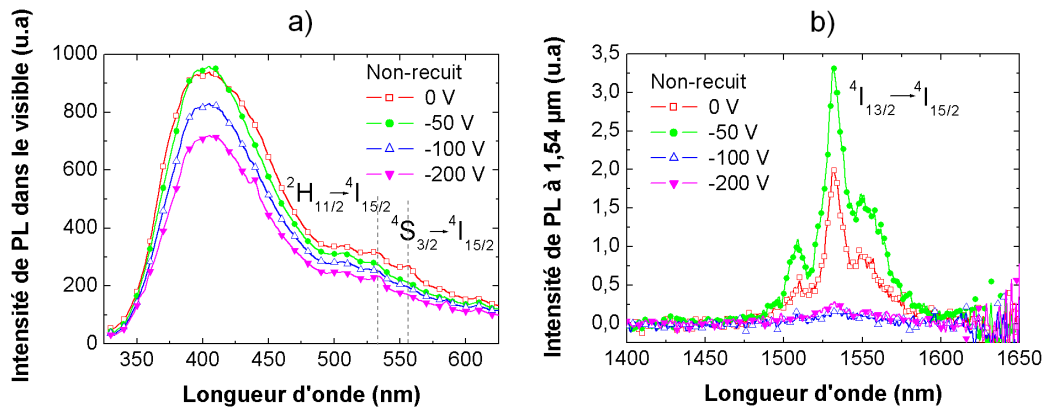


FIGURE 3.3.52: Variation de l'intensité de PL en fonction de la polarisation pour des films non-recuits : a) dans la gamme visible ; b) dans la gamme infrarouge.

L'évolution de l'intensité maximale de PL à $\lambda_{Emission} = 1,54 \mu\text{m}$ de l'ion dopant en fonction de U est représentée sur la figure 3.3.53. Dans la région infrarouge [1400 - 1650 nm], on constate que l'intensité de PL à $1,54 \mu\text{m}$ augmente jusqu'à -50 V . Elle chute ensuite brutalement à -100 V et devient non-mesurable. Lorsque la couche est de morphologie colonnaire, il y a émission de PL et lorsque la couche est de morphologie nanogranulaire, il n'y a pas d'émission de PL.

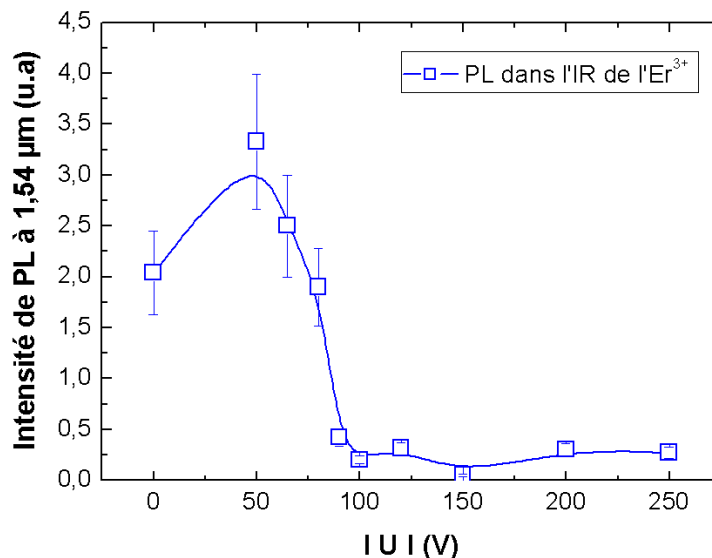


FIGURE 3.3.53: Évolution des intensités maximales de PL du dopant Er^{3+} à $1,54 \mu\text{m}$ en fonction de U .

Contrairement à l'émission à $1,54 \mu\text{m}$ du dopant qui subit une chute brutale à -100 V , l'émission de la matrice à 400 nm ne fluctue que légèrement mais de manière indéniable. Comme il a déjà été évoqué dans le chapitre 1, cette large bande serait liée à des défauts de structure de l'AlN. Cependant, cette PL semble décorrélée de la PL de l'ion erbium.

En résumé : Les films préparés avec une polarisation nulle ou faible ($< -50 \text{ V}$) exhibent une PL intense à $1,54 \mu\text{m}$. Au contraire, une extinction de l'émission de PL est obtenue pour des films élaborés sous une valeur de polarisation négative U supérieure ou égale à -100 V .

En comparaison avec la raie d'émission dans l'infrarouge, les bandes de PL dans le visible sont de faible intensité.

Micro-PL

La figure 3.3.54 montre pour des films polarisés entre 0 et -150 V, leurs spectres de micro-PL acquis avec un spectromètre Raman en excitant de façon résonante l'ion Er^{3+} à 532 nm et en mesurant le signal émis dans le visible. Ici, l'intérêt majeur de cette mesure est de s'affranchir de la PL de la matrice qui masque le signal de l' Er^{3+} sous excitation UV (325 nm). Dans cette expérience, on distingue alors les deux raies d'émission de l' Er^{3+} centrées aux alentours de 538 et de 557 nm. L' Er^{3+} émet donc dans le vert, ce qui est permis en raison du *gap* élevé de l'AlN.

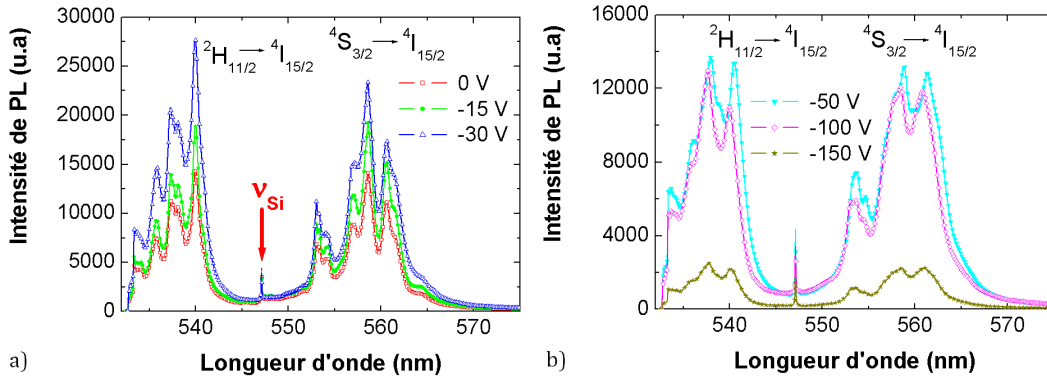


FIGURE 3.3.54: Spectres normalisés de micro-PL acquis sur un spectromètre Raman en excitant de façon résonnante l'ion Er^{3+} pour des films élaborés avec les conditions normales sous U compris entre : a) 0 V et -30 V ; b) -50 V et -150 V.

La séparation de la raie principale en plusieurs pics provient des états multiplets dont la dégénérescence est levée par l'effet du champ cristallin de la matrice. Le niveau électronique $^4I_{15/2}$ est divisé en $(2J + 1)/2 = 8$ états dégénérés (cf. annexe B et figure 1.3.4) sous l'effet d'un champ électrique (cf. figure 3.3.55). Pour avoir tous les états dégénérés $(2J + 1)$, il faudrait appliquer un champ magnétique. Le niveau électronique $^2H_{11/2}$ est également divisé en 6 états dégénérés en utilisant le même calcul. Cependant, la relaxation des électrons ne se produit que de l'état dégénéré de plus basse énergie du niveau $^2H_{11/2}$ vers tous les états dégénérés du niveau $^4I_{15/2}$. C'est la raison pour laquelle on peut (cf. figure 3.3.54) presque dénombrer 8 pics d'émission aux environs de 538 nm.

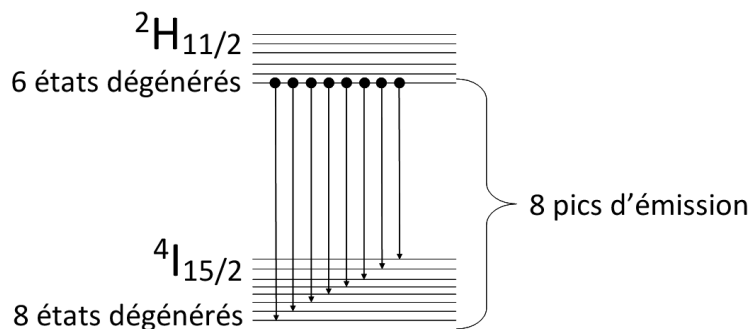


FIGURE 3.3.55: Schéma des états multiplets des niveaux électroniques ${}^4I_{15/2}$ et ${}^2H_{11/2}$ de l'ion Er^{3+} responsables de la présence des multiples pics pour la bande d'émission à 358 nm. Le même raisonnement est également valable pour la bande à 557 nm.

Le pic à 547 nm visible sur tous les spectres correspond au mode vibratoire du substrat Si. Pour le vérifier, on calcule la fréquence (Hz) à 547 nm :

$$\nu_{547nm} = \frac{c}{\lambda} = \frac{300 \cdot 10^6}{547 \cdot 10^{-9}} = 5,48 \cdot 10^{14}$$

On soustrait cette valeur de fréquence à celle de l'excitation à 532 nm pour obtenir la fréquence ν_{Si} du Si :

$$|\nu_{547nm} - \nu_{532nm}| = \nu_{Si}$$

On obtient le mode vibratoire phonon du Si en nombre d'onde $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) qui correspond bien à la valeur caractéristique des phonons optiques du Si (520 cm^{-1}) :

Ces spectres de micro-PL donnent deux types d'informations. Premièrement, l'intensité du spectre du film réalisé en l'absence de polarisation du film (cf. 3.3.54a) est supérieure d'un facteur 5 à celle du film élaboré sous $U = -150 \text{ V}$ (cf. figure 3.3.54b). La deuxième information la plus importante à retenir de ces analyses est le fait que l'on distingue un changement de l'allure des pics avec la variation de U . Pour des faibles polarisations négatives appliquées, les raies sont fines (cf. 3.3.54a) tandis qu'à valeurs plus élevées et notamment vers $U = -50 \text{ V}$ (cf. 3.3.54b), les raies deviennent moins bien définies. Les transitions entre les états électroniques de la couche $4f$ de l' Er^{3+} dépendent de son environnement local en raison de l'effet du champ cristallin qui provoque une levée de dégénérescence des états électroniques. Cette modification de l'aspect des raies d'émission traduit alors la dégradation de la qualité cristalline de la matrice hôte de l' Er^{3+} qui s'opère avec l'augmentation de U , modifiant alors l'environnement local de l' Er^{3+} .

En résumé : Les résultats de mesure de transmission UV-visible, réflectométrie, ellipsométrie, spectroscopie de PL continue confirment la dégradation cristalline de la couche qui se produit avec l'augmentation de U au-delà d'une valeur critique $U \geq -90 \text{ V}$. La largeur du gap optique diminue alors que celle des états de queues de bandes augmente.

Pour des faibles valeurs de U , des défauts dus au désordre provoquent l'augmentation de la largeur des queues de bandes, ce qui favorise l'absorption du laser en spectroscopie continue et donc l'émission de PL. En revanche, d'autres défauts apparaissant avec la variation de U comme les états localisés pourraient agir comme des centres de recombinaisons non-radiatives et s'avérer défavorables à l'émission de PL.

3.3.8 Discussion sur les mécanismes de PL

Absorption par la matrice hôte

La figure 3.3.56 vise à représenter comment une excitation à 3,8 eV peut conduire à de l'absorption par la matrice semiconductrice (SC) alors que le *gap* de l'AlN vaut 6,2 eV (dans le cas d'un monocristal). Cette représentation schématique s'appuie sur des résultats de caractérisation optique présents dans la littérature [181–183]. Les états de queues de bandes dont la distribution est exponentielle, sont représentés pour 0 et -100 V.

Dans le *gap*, il peut exister des états localisés de défauts qui correspondent à des lacunes d'aluminium ou d'azote, la substitution d'aluminium par de l'azote ou l'inverse, et des atomes d'aluminium et d'azote en insertion dans la maille würtzite. D'autres défauts sont également présents comme la contamination par l'oxygène [104]. De plus, avec l'augmentation de U , la présence d'atomes d'argon implantés dans le film devient plus marquée et elle peut créer des contraintes. La dégradation de la qualité cristalline de la couche et donc du désordre avec l'augmentation de U augmente la largeur des queues de bandes.

Dans le cas d'un monocristal avec un *gap* de 6,2 eV, c'est-à-dire sans états de queues de bandes et sans défauts ponctuels, le faisceau incident d'énergie *sub-bandgap* n'est pas absorbée par la matrice car il n'y a pas de défauts dans la matrice à 3,8 eV qui absorbent les photons dans cette gamme d'énergie et qui transmettent l'énergie au dopant pour aboutir à des processus radiatifs.

Par contre, dans le cas d'un polycristal avec un *gap* inférieur (jusqu'à 5,8 eV) et avec une densité variable de joints de grains, il y a de l'absorption elle aussi variable selon la densité des états de queues de bandes et des états localisés.

La distribution des défauts dans les états de queues de bandes généralement modélisée par une exponentielle permet l'absorption du laser d'énergie 3,8 eV pour créer des voies de transfert de charges de la matrice au dopant.

Nous ne pouvons pas exclure l'hypothèse que certains défauts permettent également l'absorption des photons à 3,8 eV.

En ce qui concerne l'émission de la matrice aux environs de 400 nm, les défauts proches du milieu du *gap* sont sans doute responsables de cette émission.

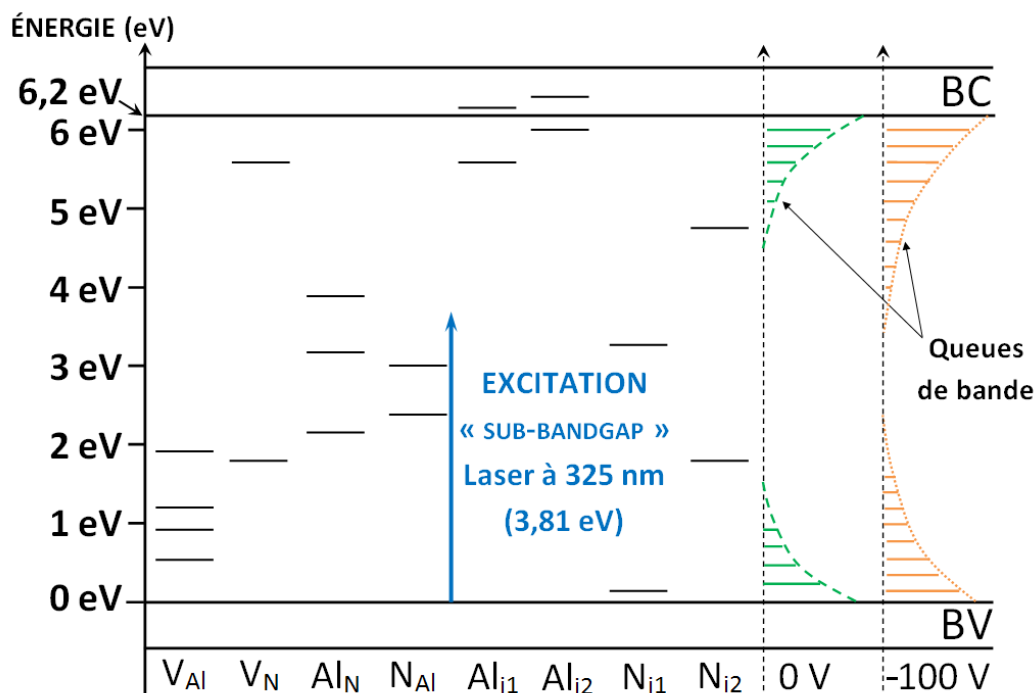


FIGURE 3.3.56: Schéma de l'absorption de l'excitation *sub-bandgap* via les défauts ponctuels présents dans le *gap*. Ce schéma est établi sur la base des résultats de caractérisation optique présents dans la littérature [181–183]. V_{Al} et V_N sont les lacunes d'aluminium et d'azote, Al_N et N_{Al} sont des atomes d'aluminium en substitution des atomes d'azote et inversement, Al_{i1} et Al_{i2} sont des atomes d'aluminium en insertion, idem pour les atomes d'azote avec N_{i1} et N_{i2} .

Émission de PL par l'ion dopant

L'intensité de PL mesurée dépend à la fois de l'absorption (excitation de la matrice), du transfert d'énergie de la matrice au dopant et de l'émission du dopant. L'intensité de PL est optimale si l'absorption est favorisée, si l'énergie n'est pas transférée à des défauts plutôt qu'au dopant et si des processus non-radiatifs n'interviennent pas à la place des processus radiatifs. La figure 3.3.57 représente cette compétition entre processus radiatifs et non-radiatifs et met en évidence la contribution à la fois favorable et défavorable pour l'émission de PL des défauts, ceux qui permettent l'absorption d'une part et ceux qui constituent des voies de transition non-radiative d'autre part.

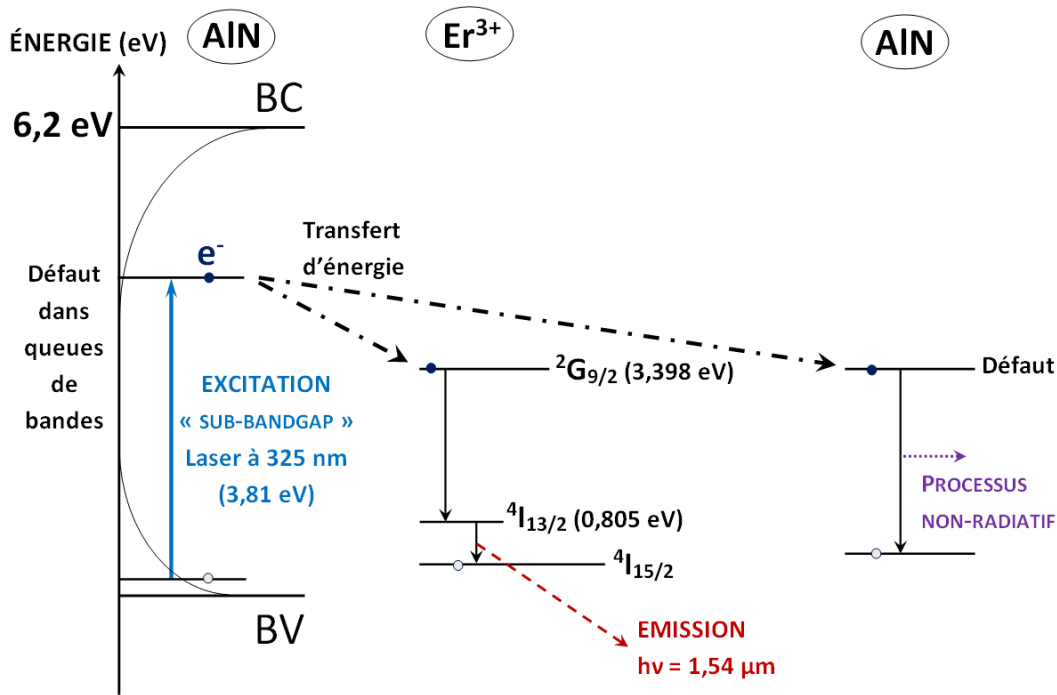


FIGURE 3.3.57: Schéma qui illustre la compétition entre les processus radiatifs et ceux non-radiatifs après absorption de l'excitation optique.

L'hypothèse que les défauts qui perturbent les mécanismes de PL soient situés aux joints de grains semble pertinente si on considère qu'il y a une émission nulle de PL avec une morphologie nanogranulaire qui contient une densité élevée de joints de grains. À l'opposé, dans une morphologie colonnaire, il y a une densité de joints de grains moins importante et l'émission de PL du dopant est détectée.

Afin d'étudier le rôle des phénomènes non-radiatifs et de l'excitation, le recours à d'autres techniques de spectroscopie de PL est nécessaire. La mesure résolue en temps donne des informations sur le temps de déclin de la PL en envoyant un pulse laser sur l'échantillon et en mesurant le temps que dure l'émission de PL. Un temps de déclin de l'émission mesuré très faible traduit la prédominance du non-radiatif dans l'échantillon, l'augmentation en nombre des processus non-radiatifs aux temps de déclin plus courts comparé au temps de déclin des processus radiatifs provoque la diminution du temps de déclin mesuré total. Par spectroscopie de PLE, la mesure de l'émission de PL à 1,54 μm de l'ion Er³⁺ en l'excitant de façon résonante permet de s'affranchir de l'étape du transfert d'énergie de la matrice au dopant et d'estimer l'évolution des processus non-radiatifs en fonction de U .

Résultats de PL résolue en temps

L'intensité de PL dépendante du temps est représentée sur la figure 3.3.58. L'échantillon est excité par un laser pulsé d'énergie 3,5 eV (355 nm) inférieure à celle du *gap* de l'AlN comme en mesure continue. L'émission en fonction du temps est enregistrée après chaque pulse sur un oscilloscope. Le spectre expérimental enregistré correspond à la moyenne de 200 accumulations

de déclin.

Les spectres expérimentaux acquis montrent clairement une diminution du temps de déclin de PL avec l'augmentation de U , signifiant la présence plus marquée de processus non-radiatifs dans les films élaborés à des plus fortes valeurs de U que dans ceux réalisés en l'absence de polarisation ou sous des valeurs de U faibles.

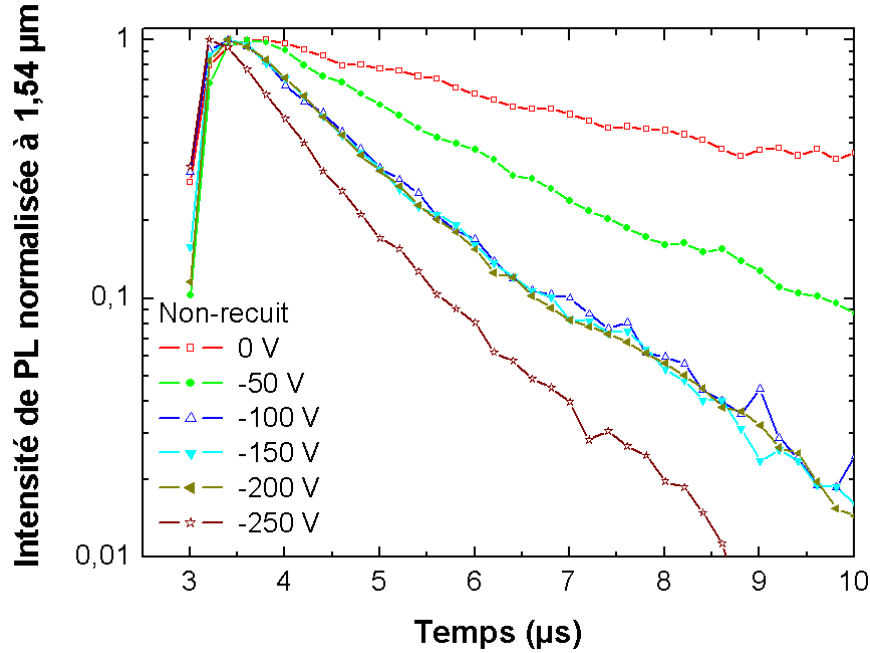


FIGURE 3.3.58: Spectres de temps de déclin de la PL à 1,54 μm en fonction de U .

On rappelle (cf. chapitre 2, spectroscopie de PL, mesure résolue en temps) que l'intensité de luminescence dépendante du temps t s'exprime tel que :

$$I_{PL}(t) = \frac{N^*(t)}{\tau^{rad}} = \frac{1}{\tau^{rad}} N^*(0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.3.15)$$

avec,

N^* : les centres optiquement actifs N (ions Er^{3+}) passant de leur état fondamental à un état excité.

Le temps de déclin de la luminescence d'un ion de terre rare dans une matrice SC est donné par la relation 3.3.16 :

$$\frac{1}{\tau_{Er}} = \frac{1}{\tau_{Er}^{rad}} + \frac{1}{\tau_{Er}^{non-rad}} \quad (3.3.16)$$

avec,

τ_{Er}^{rad} : temps de déclin pour les recombinaisons radiatives (ions Er^{3+});

$\tau_{Er}^{non-rad}$: temps de déclin pour les recombinaisons non-radiatives (défauts de la matrice AlN);

τ_{Er} : temps de déclin mesuré.

Une simulation (*fit*) de ce déclin de PL avec une fonction exponentielle simple ne suffit pas, signifiant que tous les ions Er^{3+} au sein de la matrice n'ont pas le même temps de déclin et ne sont pas situés sur le même site. Une bonne simulation peut être obtenue à l'aide d'une simulation utilisant la somme de deux fonctions exponentielles :

$$y = y_0 + A_1 e^{-x/t_1} + A_2 e^{-x/t_2} \quad (3.3.17)$$

avec,

t_1 et t_2 les deux temps de déclin simulés dont les valeurs seront tracées en fonction de U .

On pourrait également utiliser une fonction exponentielle étirée mais une fonction double exponentielle se révèle suffisante. La signification physique du recours à cette simulation est l'existence d'une distribution de temps caractéristiques de déclin de PL.

Un exemple de cette simulation appliquée sur une courbe de temps de déclin de PL est montrée sur la figure 3.3.59a) pour un échantillon réalisé en l'absence de polarisation, mettant en évidence $t_1 = 15,1 \mu\text{s}$ et $t_2 = 3,4 \mu\text{s}$. La figure 3.3.59b) montre que les deux temps de vie subissent tous les deux une diminution de leurs valeurs respectives avec l'augmentation de U . Le temps de déclin caractéristique de la PL à $1,54 \mu\text{m}$ de l'ensemble des ions Er^{3+} présents dans la couche diminue donc avec l'augmentation de la valeur de polarisation négative appliquée au substrat pendant l'élaboration des films.

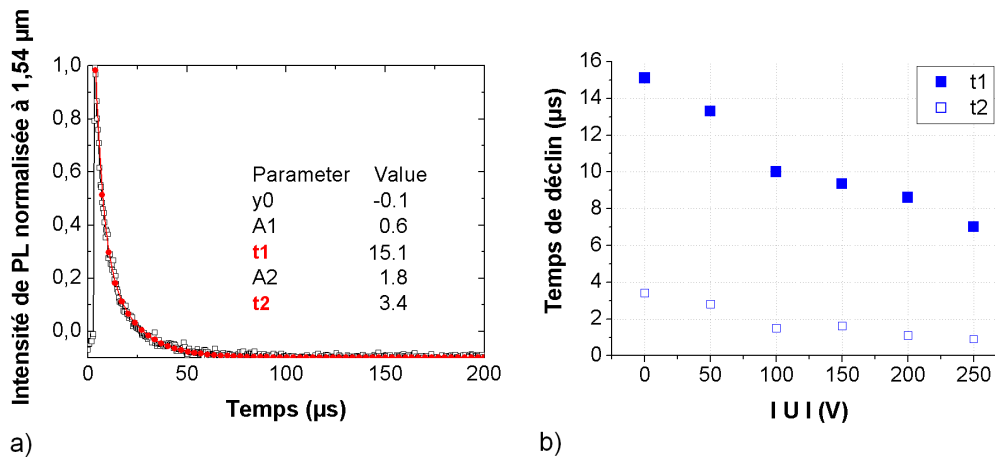


FIGURE 3.3.59: a) Exemple de simulation double exponentielle appliqué sur une courbe expérimentale de mesure de temps de déclin de PL à $1,54 \mu\text{m}$. Les deux temps de déclin calculés valent $3,4$ et $15,1 \mu\text{s}$. b) Valeurs des temps de déclin calculées avec la simulation en fonction de U .

Le temps de déclin mesuré des ions Er^{3+} est fonction du temps de déclin à la fois des combinaisons radiatives et non-radiatives. Ceci explique l'existence d'une distribution de temps caractéristiques de déclin de PL. Il est dans ce cas difficile d'accéder à la valeur de temps de déclin radiatif des ions Er^{3+} présents dans le dépôt. Cette estimation ne sera possible que dans le cas où l'efficacité de PL est optimale, c'est-à-dire quand les défauts non-radiatifs sont quasi-inexistants.

De plus, on rappelle (cf. chapitre 2) que l'intensité de PL (I_{PL}) est égale de manière simplifiée au produit de l'inverse du temps de déclin radiatif, de la section efficace d'absorption (σ_{Er}), du flux du laser continu (ϕ) et du temps de déclin global.

Elle s'exprime à l'aide de la relation 3.3.18 :

$$I_{PL} \simeq \frac{1}{\tau_{Er}^{rad}} \sigma_{Er} \cdot \phi \cdot \tau_{Er} \quad (3.3.18)$$

On voit que les deux relations 3.3.16 et 3.3.18 représentatives du temps de déclin et de l'intensité de PL sont reliées entre elles. Si $\tau_{Er}^{non-rad} \ll \tau_{Er}^{rad}$ alors les défauts vont diminuer le temps de déclin de la PL. Par contre, si $\tau_{Er}^{non-rad} \gg \tau_{Er}^{rad}$ alors $\tau_{Er} \simeq \tau_{Er}^{rad}$ et I_{PL} reste constante et maximale.

Au-delà de $U = -50$ V (cf. figure 3.3.60), les évolutions respectives des courbes de mesure de PL continue en bleu et de mesure de PL résolue en temps en noir sont globalement identiques, c'est-à-dire fonction décroissante de U , cela signifie que la luminescence du système AlN-Er est dominée par des mécanismes non-radiatifs provoqués par la présence de défauts créés par l'augmentation de U . Cependant, on peut observer sur la figure 3.3.60 que les allures respectives de mesure de PL continue et de mesure de PL résolue en temps sont différentes dans la gamme des faibles polarisations ($U < -50$ V). Alors que la courbe de PL continue augmente jusqu'à -50 V, puis devient presque nulle ensuite, celle du temps de déclin diminue quasi-linéairement avec l'augmentation de U . En mesure continue, il y a plus d'émission pour l'échantillon polarisé à -50 V que pour l'échantillon réalisé sous $U = 0$ V alors qu'en mesure résolue en temps, le temps de déclin de l'échantillon polarisé à -50 V est plus faible.

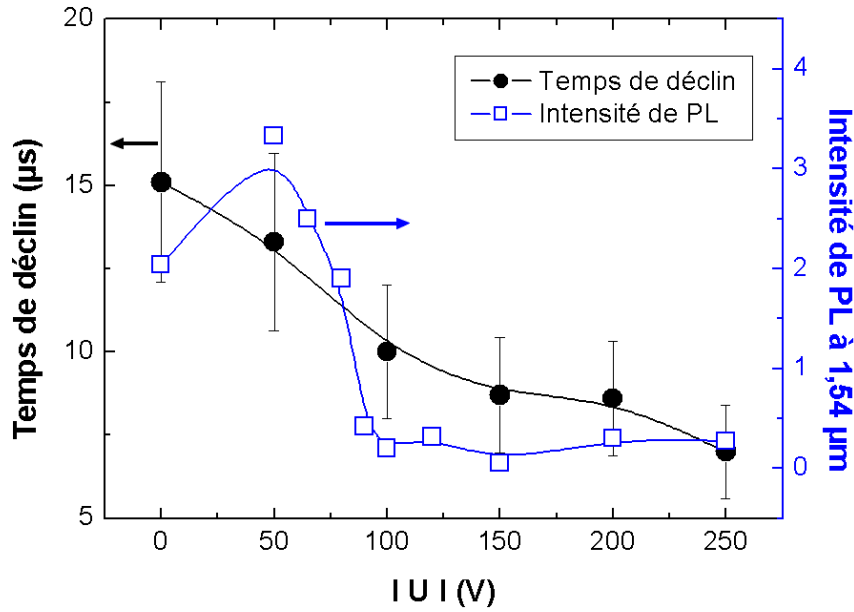


FIGURE 3.3.60: Superposition des valeurs de temps de déclin et de l'intensité de PL à 1,54 µm en fonction de U . Seule la valeur de temps de déclin la plus élevée entre t_1 et t_2 a été conservée, les deux temps présentant la même évolution.

On peut tenter d'expliquer ce comportement par le fait que l'absorption (excitation) de la matrice et/ou du transfert d'énergie aux ions de terre rare dépend fortement de la qualité cristalline de l'échantillon laquelle est modifiée par l'application de U . Le film non-polarisé absorbe moins bien le flux du laser excitateur que le film polarisé à -50 V et émet alors moins d'énergie lumineuse. La présence de défauts d'une énergie avoisinant les 2 eV est d'ailleurs détectée par mesure ellipsométrique sur le film -50 V et non sur le 0 V. Ces défauts pourraient être responsables de la meilleure absorption en mesure continue et donc de la meilleure émission de PL.

Alors que la mesure continue tient compte de l'absorption du faisceau de photon excitateur dans le matériau, puis de l'émission des ions TR correspondant à une intensité de PL mesurée, en mesure résolue en temps, les intensités sont normalisées et ne sont pas prises en considération. La mesure résolue en temps permet d'obtenir par simulation, des valeurs de temps de déclin renseignant sur l'évolution des processus non-radiatifs en fonction de U . L'absorption ne rentre donc pas en jeu et peut être considérée identique pour tous les échantillons analysés. C'est pourquoi les tendances des résultats de mesure de PL continue et de PL résolue en temps peuvent différer. Il apparaît notamment sur la courbe de PL continue de la figure 3.3.60 que le film non-polarisé émet moins de PL que l'échantillon polarisé à -50 V.

En résumé : Les résultats de la mesure résolue en temps montrent que la diminution de PL avec U est fortement corrélée aux processus non-radiatifs. Pour expliquer le fait que l'échantillon non-polarisé ait le plus haut temps de déclin mais pas la plus forte intensité émise en mesure continue, on peut émettre l'hypothèse qu'il absorbe moins bien les photons de l'excitation laser à 3,8 eV que l'échantillon polarisé à -50 V. Par conséquent, pour un échantillon élaboré sans polarisation, il y a moins de transfert d'énergie de la matrice au dopant et une intensité moindre de la PL mesurée.

Résultats de PLE

La mesure de l'émission de l' Er^{3+} à 1,54 μm en faisant varier la longueur d'onde d'excitation est accomplie avec un laser OPO pulsé qui couvre un domaine spectral allant de 425 à 700 nm. La fréquence et la largeur des impulsions sont identiques au laser YAG-Nd utilisé en mesure de PL résolue en temps. Par contre, l'énergie par impulsion est plus élevée (environ 30 mJ). Le signal émis par l'échantillon après chaque pulse est acquis à l'aide d'un oscilloscope. Le signal émis est similaire à celui obtenu en mesure résolue en temps avec une intensité d'émission décroissante avec le temps après chaque impulsion laser qui sonde l'échantillon. Pour chaque énergie d'excitation, l'aire intégrée est calculée afin d'obtenir une valeur de l'intensité de PL émise. Le signal enregistré résulte d'une moyenne sur 20 pulses laser, ce qui permet un très bon rapport signal/bruit.

Contrairement à la mesure continue pour laquelle on excite par l'intermédiaire de la matrice avec une énergie inférieure à celle du *gap* de celle-ci, en spectroscopie de PLE, l'ion Er^{3+} peut être directement excité de manière résonante à certaines énergies qui correspondent à des transitions électroniques entre les niveaux de la couche 4*f* de l' Er^{3+} comme l'illustre la figure 3.3.61).

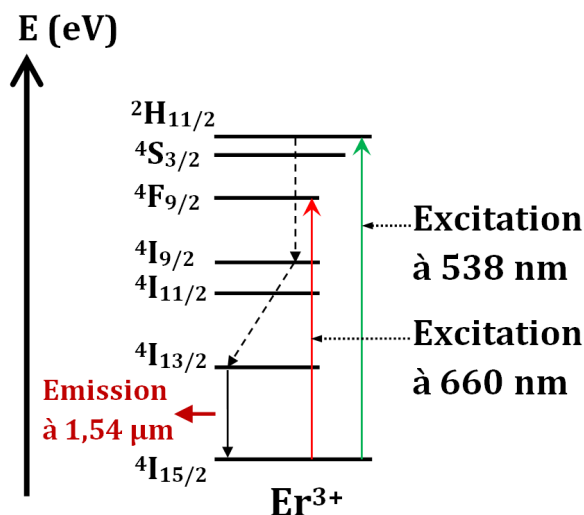


FIGURE 3.3.61: Schéma des niveaux électroniques de la couche 4*f* de l' Er^{3+} .

Le dispositif est réglé de façon à mesurer l'émission de l'échantillon à $1,54 \mu\text{m}$. La longueur d'onde de la source d'excitation est comprise entre 425 et 700 nm. La figure 3.3.62a présente l'intensité de PL émise à $1,54 \mu\text{m}$ en fonction de la longueur d'onde de la source optique excitatrice pour un échantillon non-polarisé. L'effet de l'excitation directe est clairement visible avec la présence d'un pic vers 530 nm qui correspond à une excitation résonante entre les deux états électroniques ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$. Il en résulte une succession de relaxation vers le niveau ${}^4I_{13/2}$, puis vers celle entre les états ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ qui donne lieu à l'émission de photons à $1,54 \mu\text{m}$. On note également une excitation optique plus faible entre les états ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ à 660 nm.

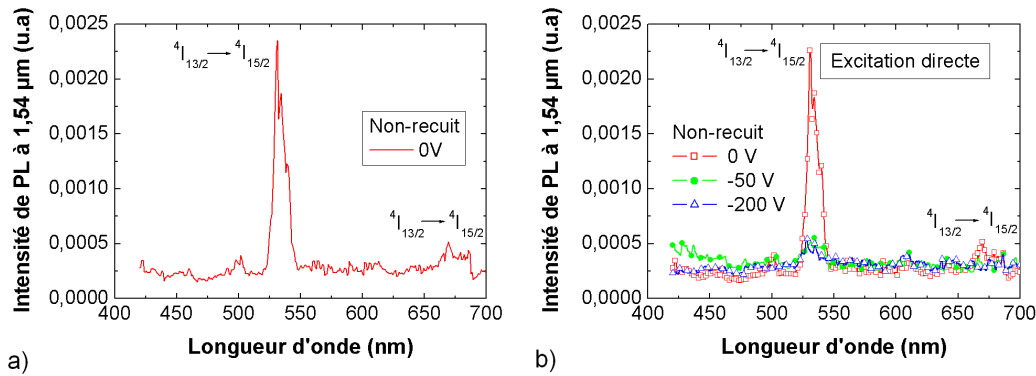


FIGURE 3.3.62: a) Spectre de PLE pour un film élaboré dans les conditions normales avec $U = 0 \text{ V}$; b) Spectres de PLE en fonction des polarisations négatives $U = 0 \text{ V}$, $U = -50 \text{ V}$ et $U = -200 \text{ V}$ appliquées pendant le dépôt.

La figure 3.3.62b fait apparaître que l'échantillon 0 V émet le maximum de PL à $1,54 \mu\text{m}$ par excitation directe. Pour des films de 500 nm d'épaisseur élaborés à différentes valeurs de polarisation négative appliquée, il y a une émission de PL uniquement si U n'est pas trop élevée. C'est-à-dire que seules les couches de morphologie colonnaire émettent de la photoluminescence. Il semble donc que la densité de défauts plus élevée dans une morphologie nanogranulaire joue un rôle dans la suppression des transitions radiatives provoquant la disparition de la photoluminescence. La spectroscopie de PLE fournit des informations sur l'activation optique des ions en fonction de U sans tenir compte des mécanismes d'absorption de la matrice et de transfert d'énergie au dopant. Les résultats confirment que la meilleure PL obtenue avec l'échantillon élaboré sous $U = -50 \text{ V}$ est liée aux processus d'absorption et d'excitation indirecte des ions par la matrice.

Tous les résultats de spectroscopie de PL ont été obtenus par excitation indirecte du système AlN-Er avec dans ce travail une longueur d'onde d'excitation fixée à $\lambda_{Excitation} = 325 \text{ nm}$. Or, le laser OPO employé pour la mesure de PLE ne couvre que la gamme de longueur d'onde comprise entre 425 et 700 nm et l'excitation indirecte des ions Er^{3+} reste faible dans cette gamme spectrale. Comme on peut le voir sur les spectres (cf. figure 3.3.62), leurs lignes de base sont proches de 0 et les incertitudes de mesures hormis sur les mesures à 537 nm sont élevées. Par conséquent, il est délicat de déterminer des valeurs d'excitation indirecte fiables.

Néanmoins, on peut voir que le spectre du film polarisé à -50 V (cf. figure 3.3.62) présente une pente plus prononcée vers les basses énergies, cela correspond à une émission suite à une excitation indirecte, qui est probablement liée à l'absorption par des défauts situés au milieu du *gap*. Pour le film non-polarisé, il y a moins d'absorption que pour un film polarisé à -50 V donc moins de transfert d'énergie de la matrice au dopant et une intensité plus faible de PL émise mesurée en spectroscopie continue. Pour un échantillon polarisé à -200 V, il n'y a pas de PL car les mécanismes non-radiatifs dominent le système.

La figure 3.3.63 permet de donner une représentation schématique et récapitulative des conclusions exposées et qui ont découlé de l'analyse des spectres PL de mesure continue, résolue en temps et d'excitation directe.

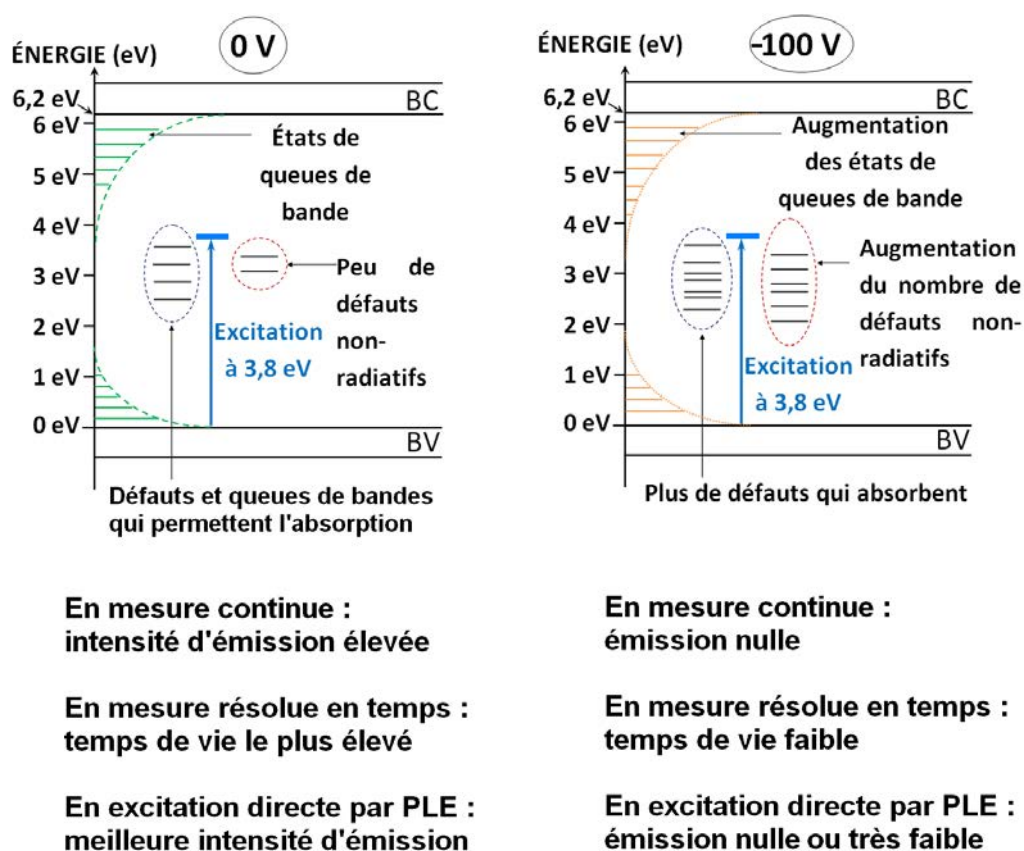


FIGURE 3.3.63: Schéma des structures de bandes variables selon la polarisation négative U appliquée ; a) 0 V ; b) -100 V.

En résumé du chapitre 3.3 (influence de U sur la morphologie et les propriétés optiques du dépôt) :

La variation de la polarisation négative appliquée au substrat permet de modifier la morphologie de la couche mince AlN. Sans application de U , le film est constitué de colonnes qui croissent selon l'axe « c » normal au substrat et qui sont composées de plans

(002) presque parallèles au substrat avec une désorientation d'une dizaine de degrés. Avec l'application de U jusqu'à une valeur approximative de -90 V, ce modèle de croissance est conservé et le diamètre moyen des colonnes augmente.

Au-delà, la structure colonnaire devient nanogranulaire avec une diminution prononcée de la taille des grains qui s'accompagne d'une forte augmentation de la densité de défauts structuraux. La maille würtzite subit également une rotation avec l'augmentation de U . L'axe « c » perpendiculaire au substrat devient parallèle. Les nanograins sont donc constitués de plans (100) presque parallèles au substrat. Cette modification résulte de l'énergie supplémentaire fournit au bombardement ionique (Ar^+ et N_2^+) sur le substrat par l'augmentation de la polarisation négative.

Avec la variation de U , le rapport stœchiométrique Al-N reste inchangé et la teneur en dopage en erbium reste globalement constante. Par ailleurs, les ions Er^{3+} sont répartis de manière homogène au sein de la couche sans localisation préférentielle (près des joints de grains par exemple) ;

Dès -50 V appliqués, les films laissent apparaître des craquelures et pour des valeurs de -200 V, une délamination quasi complète du film peut se produire, ce qui témoigne de la présence de fortes contraintes.

L'effet du changement de morphologie sur la PL peut se résumer au fait qu'une morphologie colonnaire permet l'émission de PL contrairement à une morphologie nanogranulaire qui contient une densité de défauts élevée. Il est vrai que dans la littérature, la plupart des films minces qui émettent de la PL sont présentés comme étant amorphes d'après des résultats de DRX [81, 83, 149] ou de spectroscopie Raman [45]. Cependant, il est envisageable de penser que dans ces études les mesures de DRX en $\theta - 2\theta$ n'aient pas laissé apparaître de pics de la maille AlN sur le spectre car aucun des plans n'étaient parfaitement parallèles au substrat. La spectroscopie Raman quant à elle reste qualitative si on ne se base que sur l'aspect des pics du spectre obtenu sans effectuer de calcul (largeur de pics à mi-hauteur). Par conséquent, il serait envisageable que ces films soient en fait polycristallins et non totalement amorphes tout comme dans certaines publications qui comportent des micrographies MET avec des colonnes clairement visibles [12, 78, 79, 132] ou des nanograins [148]. De plus, les films subissent toujours un recuit après élaboration pour activer thermiquement les ions dopants et obtenir une émission de PL. Comme on le verra dans le sous-chapitre qui suit, un film polycristallin peut ne pas émettre de PL lorsqu'il est non-recuit mais en émettre après recuit. Cela conforte encore plus l'hypothèse que certaines couches ont été considérées à tort dans certains travaux comme étant amorphes alors qu'elles pouvaient être polycristallines.

3.4 Effet de la température de recuit

Le recuit est généralement employé afin de « soigner » des défauts dans le matériau, d'améliorer la cristallinité et de relaxer les contraintes. En supprimant des défauts qui agissent comme des centres non-radiatifs, il peut rendre des dopants optiquement actifs. C'est donc la recherche d'un gain significatif d'émission de luminescence qui est recherché en recuisant les films.

3.4.1 Comparaison entre film non-recuit et recuit par MET

Échantillons préparés par microclivage

Après un recuit de 1000 °C pendant 5 minutes sous atmosphère azote, l'observation des deux types de morphologies colonnaire et nanogranulaire (cf. figures 3.4.1 & 3.4.2) a permis de constater qu'il n'y a pas d'augmentation de la taille des cristallites, que ce soit des colonnes ou des nanograins. Les figures de diffraction et les micrographies en champ sombre ne permettent de détecter aucun changement de cristallisation lié au recuit que ce soit pour une morphologie colonnaire ou pour une morphologie nanogranulaire.

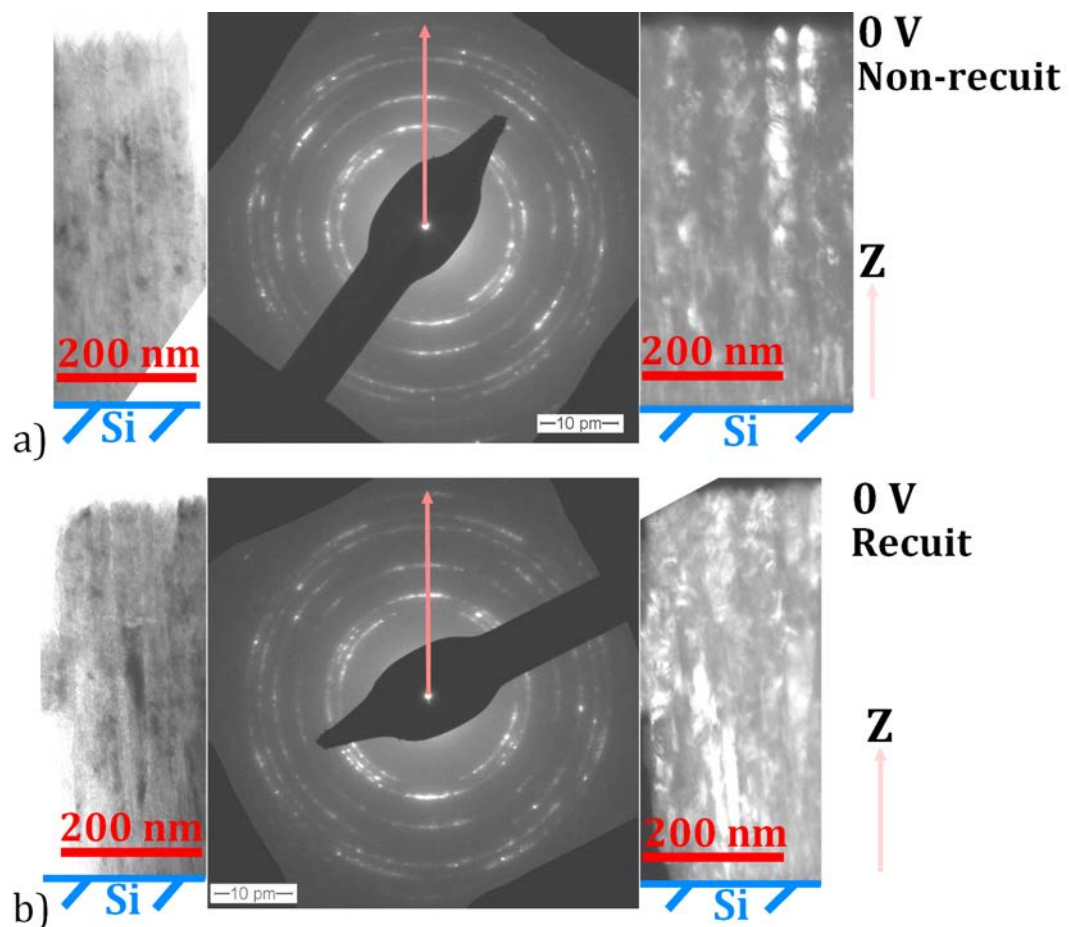


FIGURE 3.4.1: Clichés de diffraction et micrographie champ sombre associée a) avant recuit ; b) après recuit à 1000 °C pour $U = 0$ V.

Avec une température de 1000 °C, on est loin de la température de fusion de l'AlN (> 3000 °C) et un temps de recuit aussi court n'est sans doute pas suffisant pour entraîner une modification de la structure tel qu'un regroupement de grains pour en former des plus gros. Il est possible que le recuit élimine des défauts qu'il n'est pas possible d'observer en champ sombre à cette échelle, notamment des lacunes ou des liaisons pendantes. La même constatation avait été effectuée par J.P. Kar & al. [113]. Le recuit a donc une action très locale de l'ordre de quelques angströms permettant de déplacer des atomes sur de très courtes distances, déplacements permettant alors d'éliminer des défauts ponctuels (insertion, lacunes...). Aucune modification à l'échelle macroscopique n'est donc créée dans le matériau.

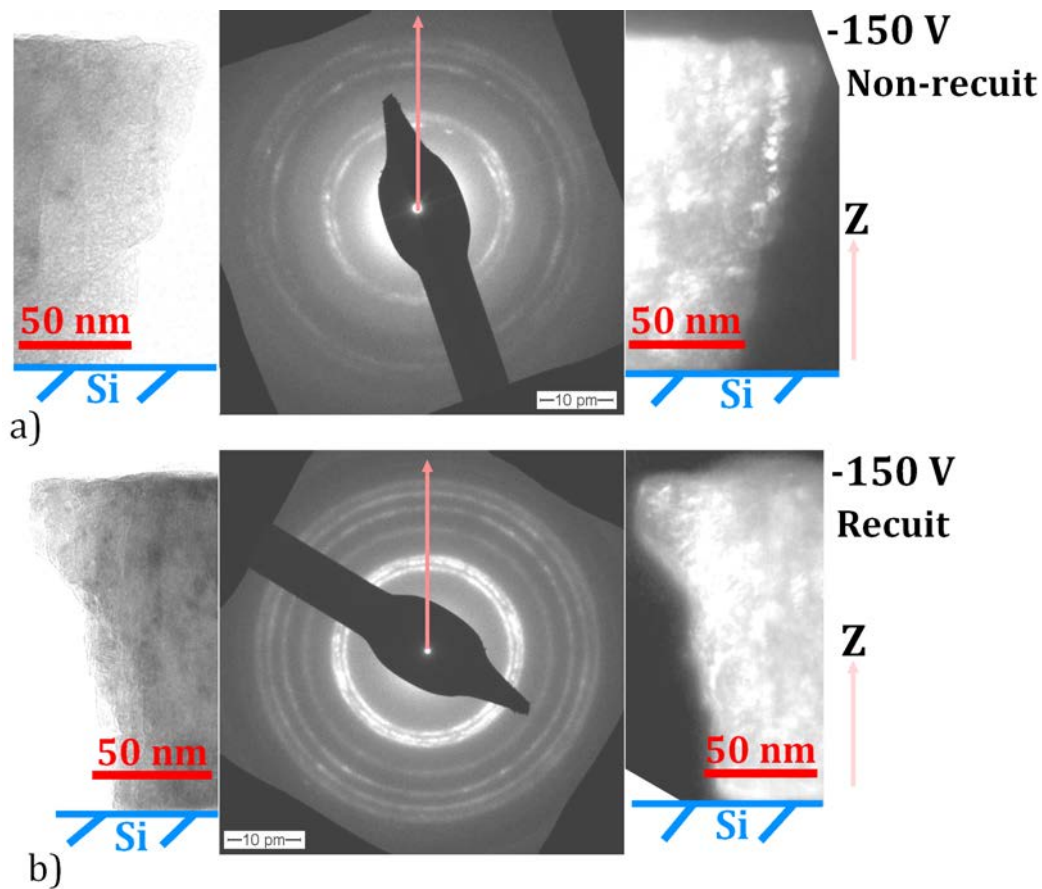


FIGURE 3.4.2: Clichés de diffraction et micrographie champ sombre associée a) avant recuit ; b) après recuit à 1000 °C pour $U = -150$ V.

Le graphique figure 3.4.3 met en évidence la chute du diamètre moyen des domaines cristallisés lors de la transition entre une morphologie colonnaire et nanogranulaire. Chacun des diamètres moyens est une moyenne de résultats de mesures réalisées sur des micrographies en champ sombre de films préparés à quatre différentes valeurs de U .

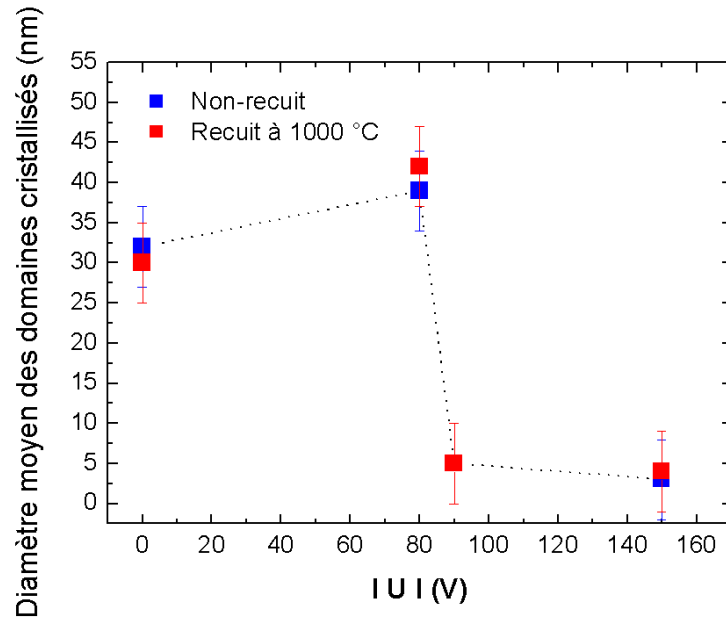


FIGURE 3.4.3: Graphique représentant l'évolution du diamètre moyen \varnothing des domaines cristallisés pour des films de 500 nm d'épaisseur réalisés dans les conditions normales, à différentes valeurs de polarisation U et recuit à 1000 °C. La ligne en pointillé est une courbe de tendance indicative.

Échantillons préparés par FIB

La préparation par FIB qui permet de s'affranchir des effets de variation d'épaisseur sur les zones analysées confirme le fait que le recuit n'apporte pas de changements structuraux visibles sur une micrographie en champ sombre. Cette absence de modification est visible sur la figure 3.4.4, l'échantillon présenté a été élaboré avec $U = -150$ V.

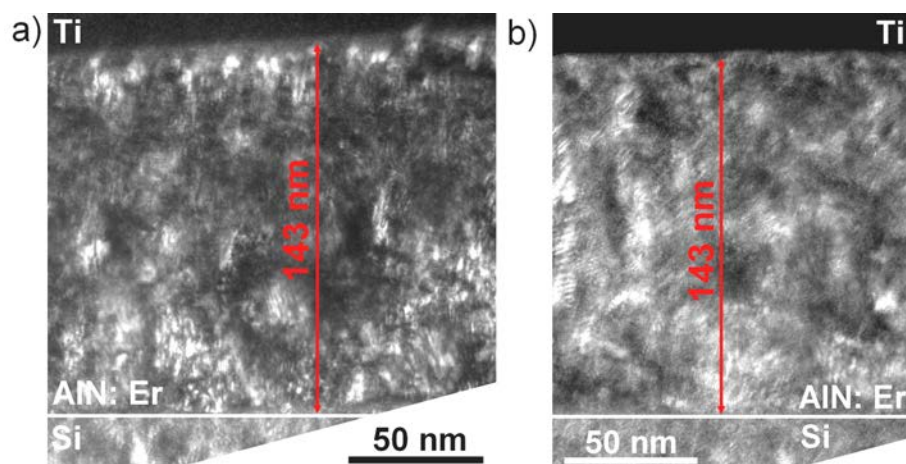


FIGURE 3.4.4: Micrographies MET en champ sombre de la tranche du même film AlN avec $U = -150$ V ; a) Non-recuit ; b) Recuit 1000 °C.

3.4.2 Analyse chimique par EDX

Pour une série de films de morphologie nanogranulaire ($U = -100$ V), la variation de la température de recuit dans une gamme de 400 à 1100 °C ne semble pas exercer une influence significative sur la stœchiométrie Al-N et sur la concentration en différents teneurs en erbium et en argon (cf. figure 3.4.5). Par contre, la teneur en oxygène augmente avec la température de recuit. Il est logique que le recuit n'ait pas d'influence sur la concentration en erbium définie par la composition de la cible composite Al-Er. La concentration en argon est quant à elle dépendante de l'application d'une polarisation négative sur le substrat. Or, tous les films ont subi la même polarisation négative fixée à -100 V. Par conséquent, il est normal que la teneur en argon reste stable. L'élévation de la présence d'oxygène dans la couche mince AlN à température croissante de recuit pourrait s'expliquer par la détérioration de liaisons Al-N, ce qui permettrait l'oxydation de l'aluminium une fois la couche remise à l'air libre. Même si la température théorique de décomposition de l'AlN est de 2200 °C, il est envisageable que quelques liaisons Al-N déjà fragilisées par des défauts créés pendant le dépôt, se rompent et que des liaisons Al₂O₃ se forment.

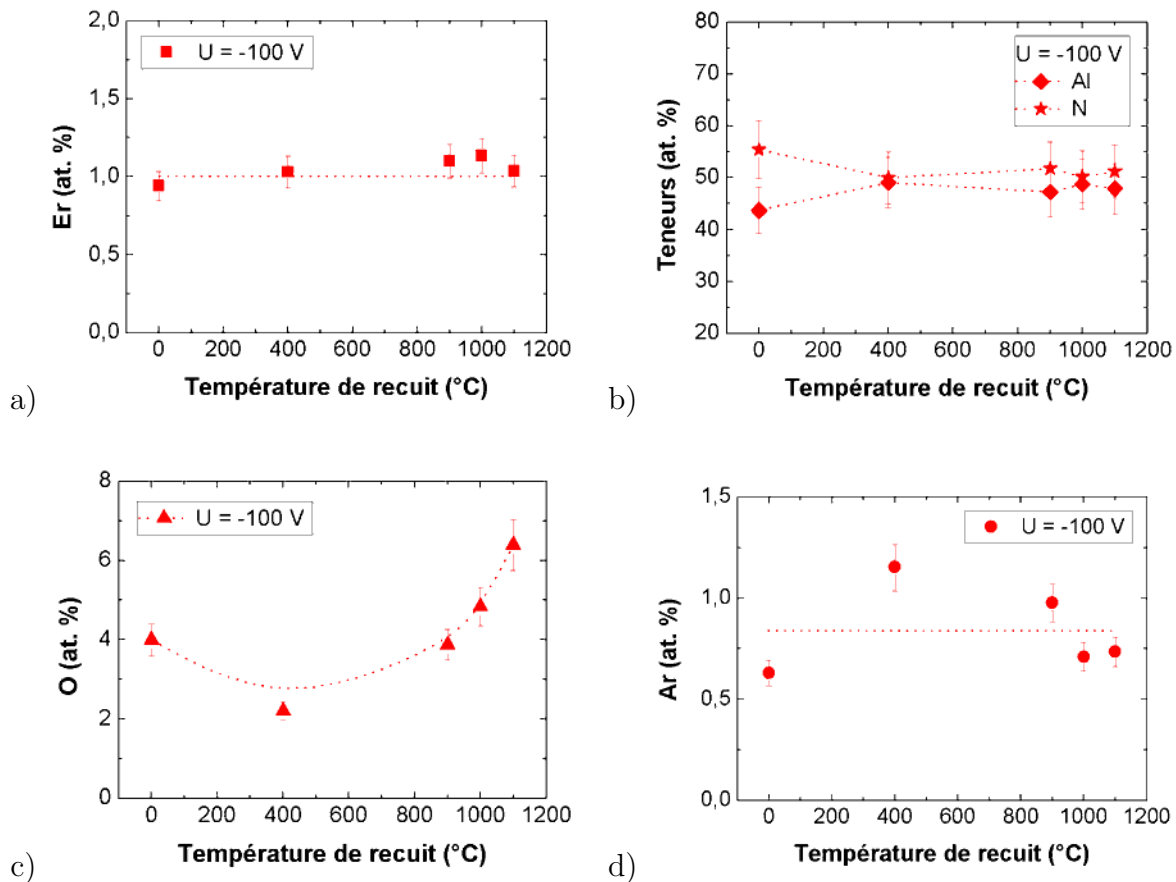


FIGURE 3.4.5: Variation des différents teneurs en fonction de la température de recuit pour $U = -100$ V : a) Er ; b) Al et N₂ ; c) O ; d) Ar.

3.4.3 Comparaison de l'état de surface par MEB avant et après recuit

Comme il a été vu précédemment sur une micrographie MEB, pour un film polarisé sous $U = -100$ V la délamination de la couche semble liée à la présence de fortes contraintes. L'acquisition de micrographies MEB sur le même film non-recuit et recuit à 1000 °C a été effectuée, en vue de déterminer si un traitement thermique permet au film de relaxer ses contraintes. Or, d'après la figure 3.4.6, l'aspect de la couche craquelée reste identique. Les multiples copeaux de la couche décollée qui sont présents à la surface gardent leur forme concave.

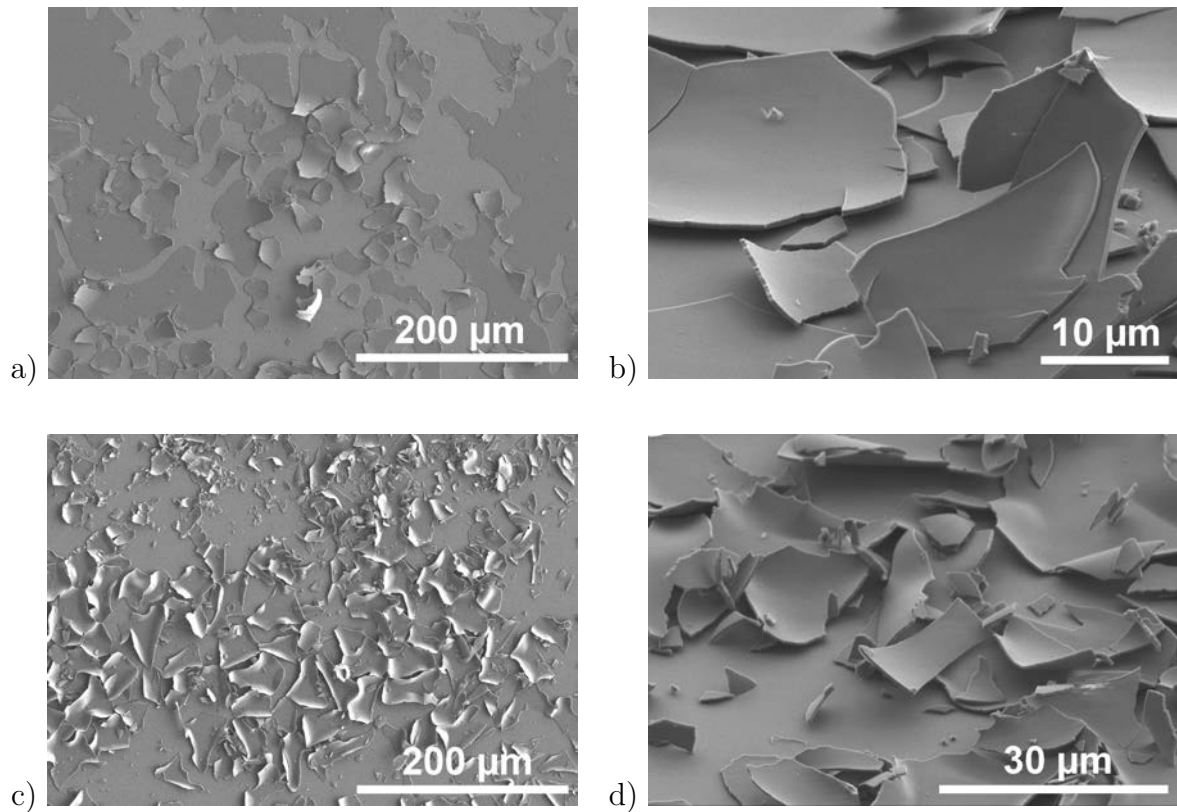


FIGURE 3.4.6: Vue de la surface d'un échantillon polarisé avec $U = -100$ V. a) et b) Non-recuit ; c) et d) Recuit à 1000 °C .

3.4.4 Spectroscopie de PL des échantillons recuits

Des films polarisés ont été soumis à un recuit à 1000 °C pendant 5 minutes sous atmosphère azote. Dans le chapitre 1, il a été mentionné que les films GaN ou AlN dopés avec des ions de terres rares voient toujours leur luminescence augmentée après un traitement thermique. Ce gain d'émission de luminescence est relié à l'effet bénéfique du recuit qui réduit la densité de défauts présents dans le film et donc des voies de recombinaisons non-radiatives.

Mesure continue de PL

La figure 3.4.7 représente l'évolution de l'intensité de PL à 1,54 μm après un recuit, pour des films polarisés à différentes valeurs qui s'étendent de 0 jusqu'à -250 V. L'évolution ressemble beaucoup à celle pour des films non-recuits hormis le fait que les couches nanogranulaires émettent cette fois-ci de la PL.

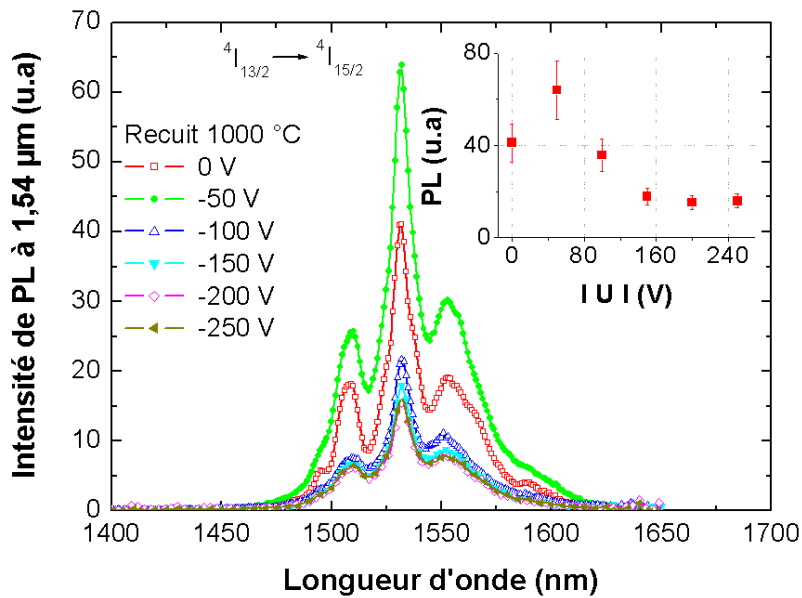


FIGURE 3.4.7: Variation de l'intensité de PL en fonction de la polarisation pour des films recuits ; L'encart montre l'évolution de l'intensité maximale à 1,54 μm en fonction de U .

La différence de gain due au recuit est visible sur la figure 3.4.8, différence de gain plus marquée pour les échantillons de morphologie nanogranulaire dont l'émission de PL avant recuit est non-mesurable. Le gain avec le recuit est de l'ordre d'un facteur 20 pour le film colonnaire alors qu'il est d'environ d'un facteur 50 pour le film nanogranulaire.

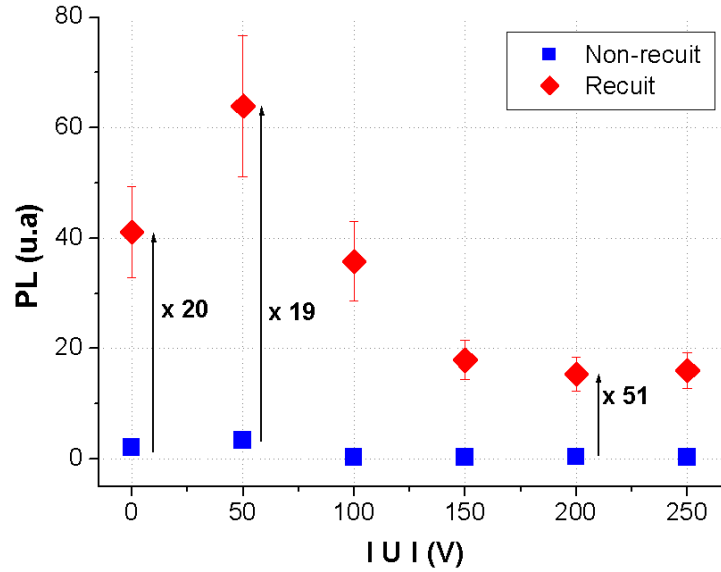


FIGURE 3.4.8: Différence de gain après recuit selon la morphologie.

La figure 3.4.9 permet de visualiser directement sur les spectres de PL cet écart d'intensité provoqué par le recuit, pour des films de morphologie colonnaire ($U = 0$ V) et nanogranulaire ($U = -100$ V). Comme on peut le constater sur la figure 3.4.9, en considérant uniquement les spectres de PL des échantillons une fois recuits, l'allure de la raie d'émission de PL à $1,54 \mu\text{m}$ est différente en fonction de la morphologie, qu'elle soit colonnaire (cf. figure 3.4.9a) ou nanogranulaire (cf. figure 3.4.9b).

Cette différence d'allure de la raie d'émission de l' Er^{3+} à $1,54 \mu\text{m}$ est due à la levée de dégénérescence par le champ cristallin des niveaux électroniques de la couche $4f$ de l'ion Er^{3+} , déjà évoquée lors de l'analyse des spectres de micro-PL en fonction de U (cf. figure 3.3.54). Sous l'effet du champ cristallin de la matrice, les niveaux électroniques de la couche $4f$ de l' Er^{3+} sont divisés en $(2J + 1)/2$ états multiplets. Les transitions électroniques entre l'ensemble de ces états multiplets induisent l'apparition de plusieurs pics d'émission autour de l'émission principale à 1532 nm sur le spectre de PL. Dans le cas d'un dépôt de morphologie colonnaire, on peut distinguer ces pics d'émission dus à la levée de dégénérescence indiqués par les lignes verticales violettes en pointillé (cf. figure 3.4.9a). En comparaison, sur le spectre du film de morphologie nanogranulaire, certains de ces pics ont une intensité plus faible mais qui reste encore détectable (comme le pic à 1508 nm par exemple) tandis que l'intensité d'autres de ces pics devient non-mesurable. De plus (cf. figure 3.4.9), d'autres pics de très faible intensité et non-présents sur le spectre de l'échantillon non-polarisé deviennent visibles (lignes verticales vertes en pointillé), ce qui témoigne de la différence de champ local des ions Er^{3+} entre ces deux types de morphologie.

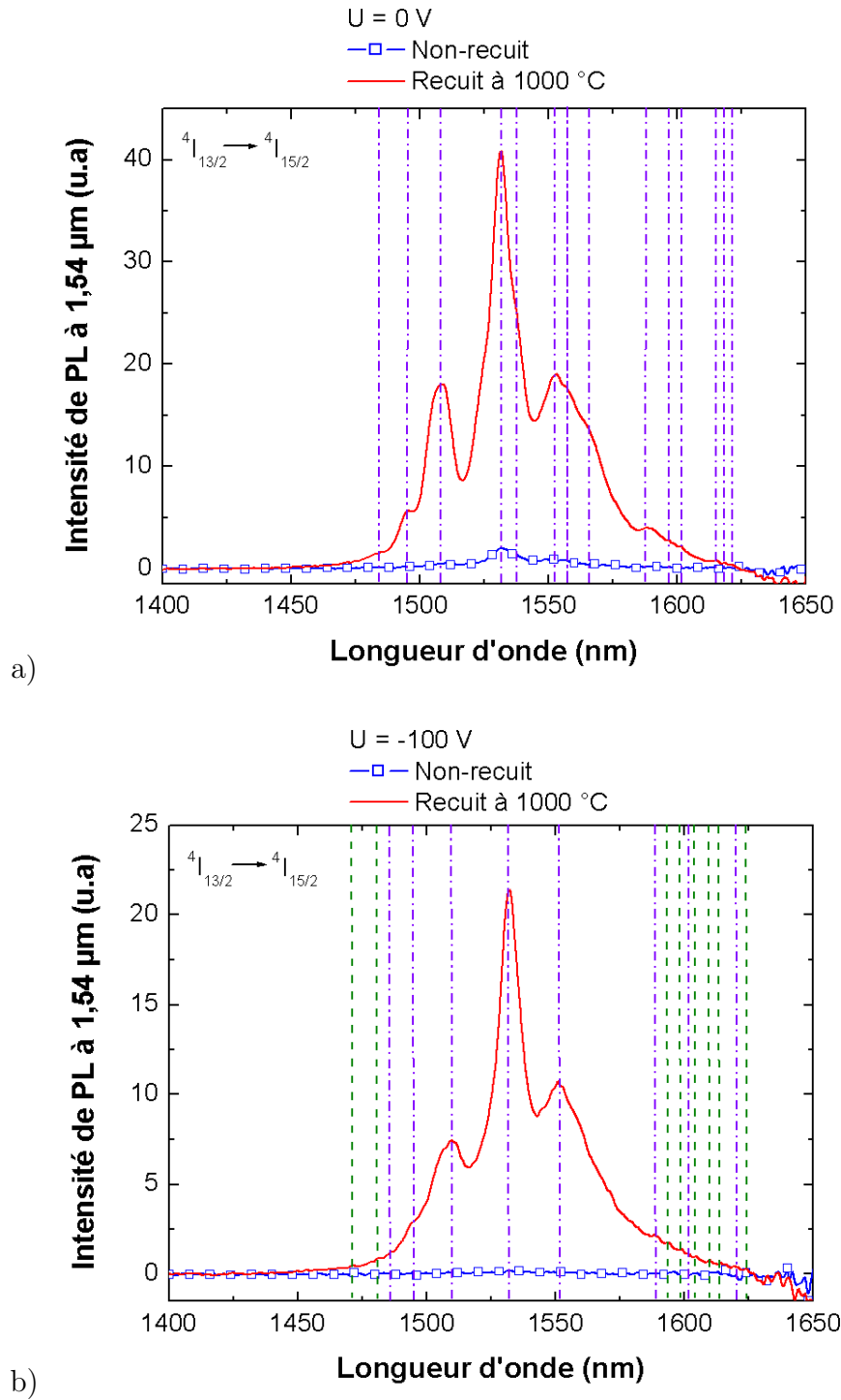


FIGURE 3.4.9: Comparaison de la PL avant/après recuit ; a) Morphologie colonnaire ; b) Morphologie nanogranulaire.

L'examen en particulier des spectres de l'échantillon non-polarisé avant et après recuit à 1000 °C sur la figure 3.4.9a montre l'augmentation après le recuit de l'intensité des pics à 1508 et 1553 nm d'intensité très faible avant le recuit. Le recuit à 1000 °C induit donc une variation du champ local qui permet une émission de PL à partir des transitions entre certains états multiplets des niveaux $^4I_{15/2}$ et $^4I_{13/2}$.

Mesure résolue en temps de PL

La figure 3.4.10a montre les résultats de la mesure résolue en temps en prenant l'exemple de l'échantillon non-polarisé, résultats permettant de constater l'augmentation de la valeur du temps de déclin mesuré après un recuit à 1000 °C. La figure 3.4.10b montre que comme pour la série des dépôts non-recuits, le temps de déclin diminue avec l'augmentation de U .

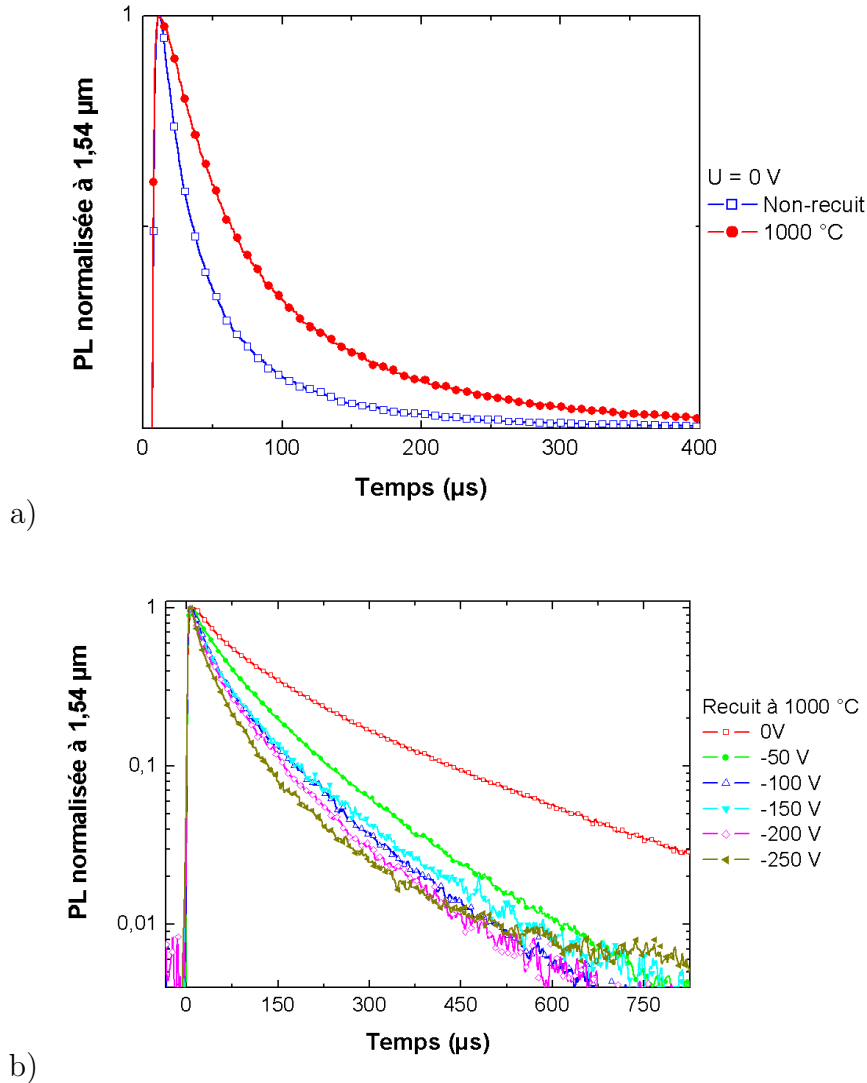


FIGURE 3.4.10: Temps de déclin de la PL à 1,54 μm en fonction de U après recuit ; a) Comparaison des spectres avant et après recuit pour $U = 0$ V ; b) Spectres d'une série d'échantillons réalisés dans les conditions normales polarisés de 0 à -250 V puis, recuits à 1000 °C pendant 5 minutes.

La figure 3.4.11 montre que la valeur de t_1 le temps de déclin le plus long des deux temps de déclin t_1 et t_2 déterminés par la simulation avec une fonction double exponentielle, diminue avec l'augmentation de U . Pour l'échantillon recuit réalisé sous $U = 0$ V, $t_1 = 200$ μs ($t_1 = 15$ μs pour le non-recuit) tandis que pour l'échantillon élaboré sous $U = -250$ V, $t_1 = 75$ μs ($t_1 = 5$ μs pour le non-recuit). L'évolution du temps de déclin en fonction de U observée pour les films non-recuits

reste donc similaire après recuit à 1000 °C mais avec des valeurs de temps de déclin d'un ordre de grandeur supérieur aux films non-recuits. De plus, les évolutions respectives de l'intensité et du temps de déclin de PL sont globalement toutes les deux des fonctions décroissantes avec U , ce qui signifie que le système AlN-Er est encore dominé malgré le recuit, par des processus non-radiatifs qui augmentent progressivement à partir de $U = -50$ V jusqu'à des valeurs plus élevées. Les mesures de PL résolue en temps montre que l'échantillon non-polarisé dont le temps de déclin simulé est le plus élevé, subit moins de processus non-radiatifs que le film polarisé à -50 V. Pour l'échantillon non-polarisé, des processus moins efficaces d'absorption par la matrice et de transfert d'énergie aux ions Er^{3+} pourraient expliquer pourquoi le film préparé à -50 V émet plus de PL en spectroscopie continue.

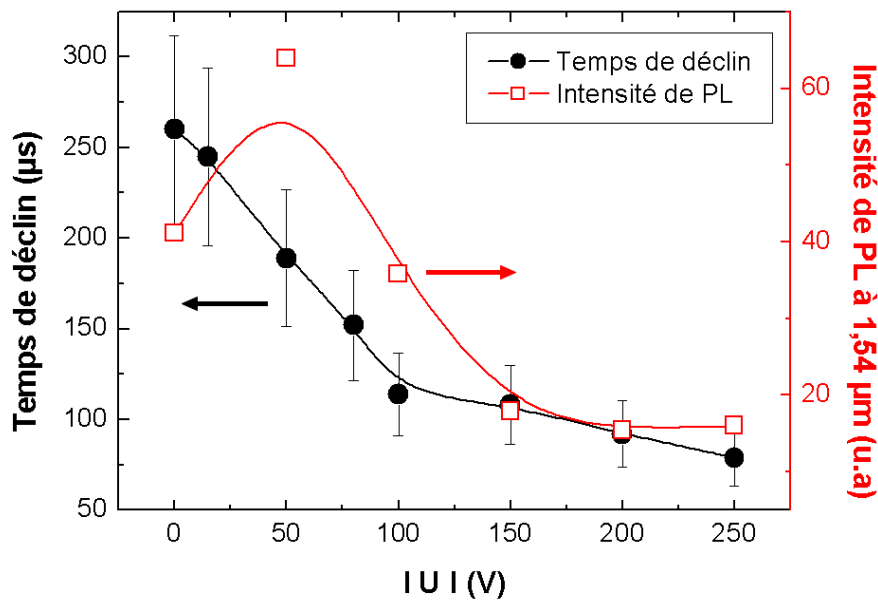


FIGURE 3.4.11: Superposition des valeurs de temps de déclin et de l'intensité de PL à 1,54 μm . Seule la valeur de temps de déclin la plus élevée a été conservée, les deux temps présentant là encore la même évolution.

L'augmentation de la valeur du temps de déclin et le gain observé par la mesure de PL continue suggère donc que l'augmentation de PL est liée à la diminution de recombinaisons non-radiatives et non à l'augmentation du nombre d'ions Er^{3+} émetteurs.

Mesure d'excitation directe de l' Er^{3+} par spectroscopie de PLE

La figure 3.4.12 montre que les processus d'excitation indirecte dans la gamme de longueur d'onde [425 - 700 nm] sont très faibles en raison du *gap* élevé de l'AlN, ce qui se traduit par une ligne de base proche de 0. Seule l'excitation directe donne lieu à une intensité de PL à 1,54 μm mesurable pour une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{Excitation} = 530$ nm et 660 nm. L'évolution de la PL à 1,54 μm est sensiblement identique à la série polarisée non-recuite (cf. figure 3.3.62c), avec cependant des intensités plus élevées des pics de luminescence, ce qui est cohérent avec

la mesure continue de PL et au gain d'émission constaté après le traitement thermique. Le recuit permet d'éliminer des voies de recombinaisons non-radiatives présentes dans la matrice AlN et principalement présentes dans les films polarisés. La faible PL des films nanogranulaires même après recuit est donc liée à l'existence de recombinaisons non-radiatives plutôt qu'à des difficultés à exciter de façon indirecte les ions dopants.

Grâce à l'élimination de ces centres non-radiatifs, les deux pompages optiques à 530 nm (${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$) et à 660 nm (${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$) donnent lieu à une émission améliorée de photons à 1,54 μm en comparaison avec les résultats présentés sur la figure 3.3.62c. Après recuit, l'excitation optique à 660 nm pour un échantillon réalisé sous $U = -150$ V devient détectable.

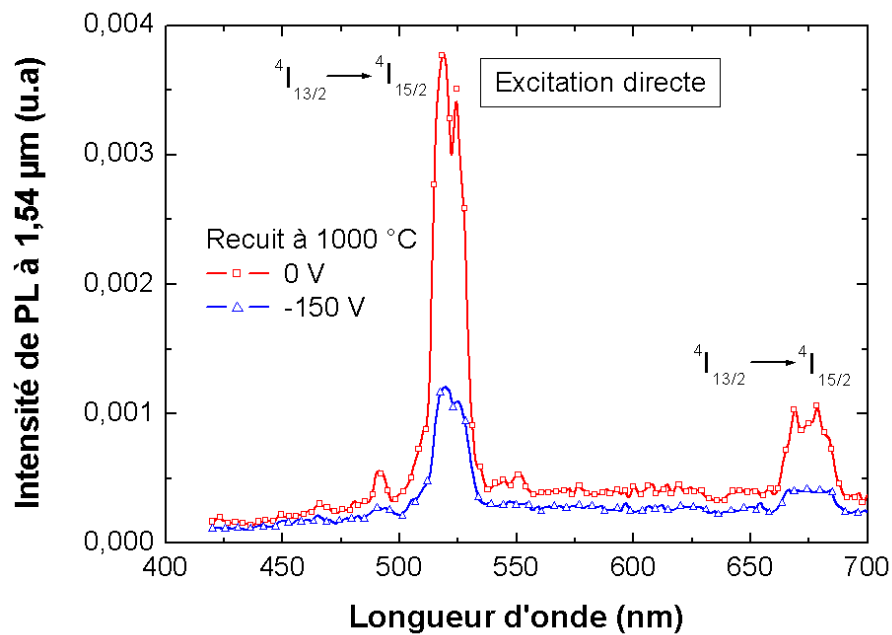


FIGURE 3.4.12: Spectres de PLE deux échantillons réalisés dans les conditions normales dont l'un en l'absence de polarisation et l'autre sous $U = -250$ V puis, recuits à 1000 $^{\circ}\text{C}$ pendant 5 minutes.

Après un recuit à 1000 $^{\circ}\text{C}$, sous une excitation résonante $\lambda_{Excitation} = 530$ nm et 660 nm, l'augmentation de l'émission de PL à 1,54 μm de l' Er^{3+} en comparaison avec les films non-recuits (cf. figure 3.3.62) indique la diminution des processus non-radiatifs.

Influence de la température de recuit sur morphologie colonnaire et nanogranulaire

Pour améliorer la compréhension des mécanismes qui gouvernent l'obtention de PL dans le film AlN-Er, des recuits à différentes températures ont été effectués à la fois sur des morphologies colonnaire et sur des morphologies nanogranulaires. On sait que le recuit à 1000 °C élimine des défauts et donc, supprime des voies de recombinaisons non-radiatives. On sait également que le traitement thermique n'a pas le même effet sur l'intensité de PL suivant la morphologie du film. Le but de l'étude de l'influence de la température de recuit consiste à déterminer si cette influence est identique pour les deux types de morphologie.

Les résultats de mesure de PL continue présentés sur la figure 3.4.13 montrent que pour une morphologie colonnaire, l'intensité de PL à 1,54 μm augmente peu de 0 à 400 °C. L'augmentation la plus importante a lieu pour une température de recuit située entre 400 et 800 °C. L'intensité de PL atteint alors une valeur limite. Au-delà d'une température de recuit de 800 °C, le recuit pendant 5 minutes ne permet pas d'obtenir une intensité de PL plus élevée.

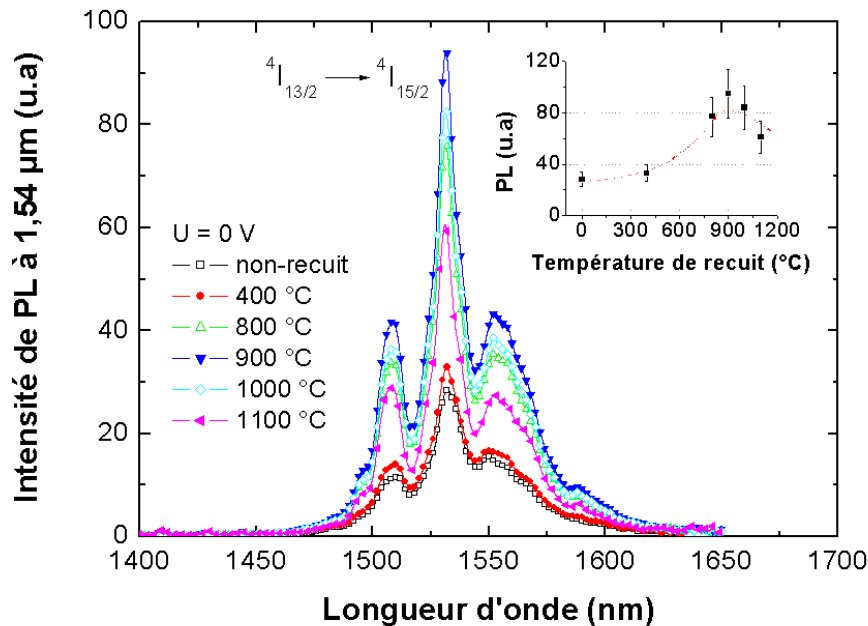


FIGURE 3.4.13: Variation de PL en fonction de la température de recuit pour des films de morphologie colonnaire. L'encart montre l'intensité maximale de PL à 1,54 μm pour chaque spectre.

Pour une morphologie nanogranulaire (cf. figure 3.4.14), l'évolution de l'intensité de PL pour une température de recuit allant de 0 à 800 °C reste identique à l'évolution constatée pour la morphologie colonnaire mais l'intensité de PL augmente jusqu'à 1100 °C sans atteindre une valeur limite.

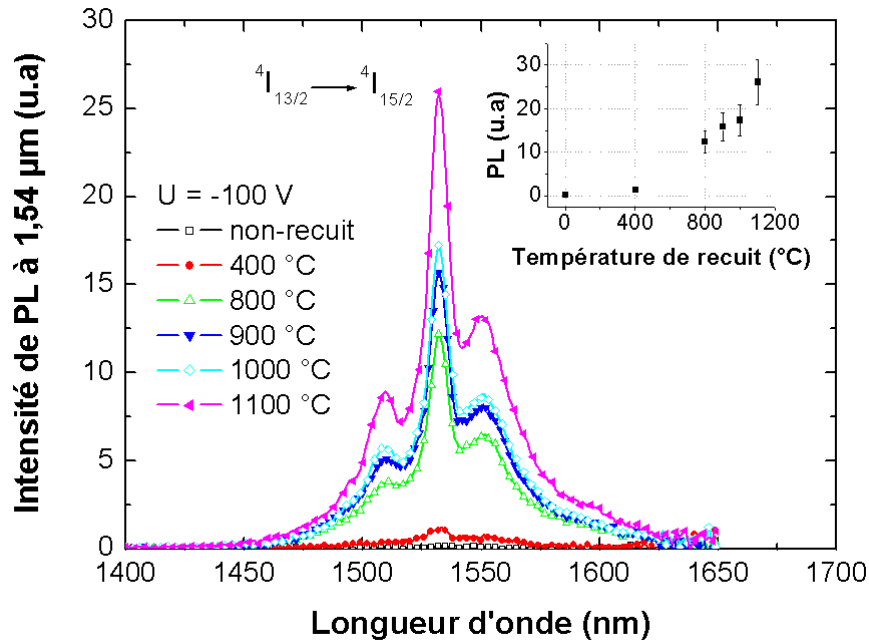


FIGURE 3.4.14: Variation de PL en fonction de la température de recuit pour des films de morphologie nanogranulaire. L'encart montre l'intensité maximale de PL à 1,54 µm pour chaque spectre.

Le premier point important de cette étude de l'émission de PL en fonction de la température de recuit est la différence d'évolution de l'intensité de PL selon le type de morphologie des films. Un autre point important est que l'intensité de PL à la plus haute température de recuit est la plus élevée pour une morphologie colonnaire.

Les mesures de PL résolue en temps sont représentées sur les figures 3.4.15 et 3.4.16 pour les deux séries d'échantillons, respectivement de morphologie colonnaire et de morphologie nanogranulaire. Les résultats montrent clairement une augmentation du temps de déclin de PL qui confirment le fait que des voies de transition non-radiative sont supprimées. En effet, les allures de courbe de PL continue et de temps de déclin sont similaires pour les deux types de morphologies. On peut remarquer que le temps de déclin tend vers une valeur maximale d'approximativement 200 µs quelle que soit la morphologie cristalline du dépôt.

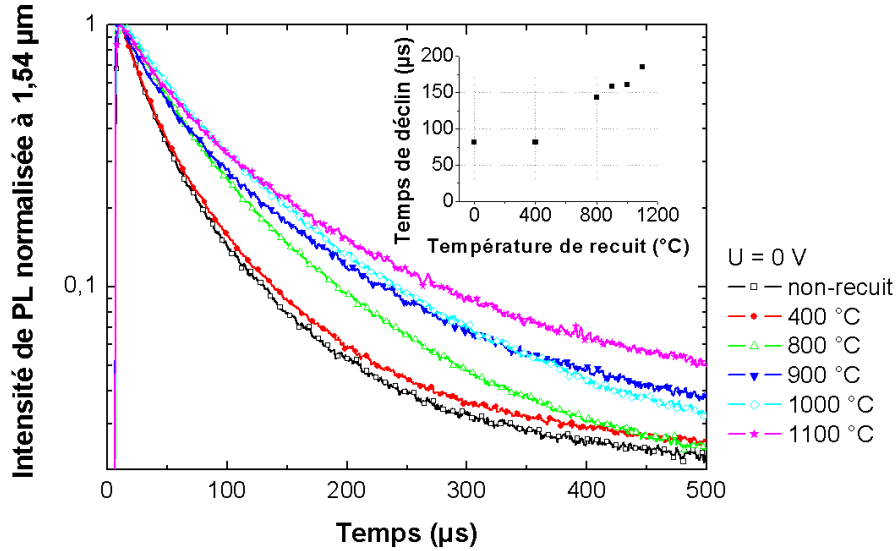


FIGURE 3.4.15: Mesures de PL résolue en temps pour des films de morphologie colonnaire recuits à différentes températures. L’encart montre l’évolution des valeurs de temps de déclin à,154 µm obtenu par simulation double exponentielle. Seul le temps le plus long est présenté, les deux temps caractéristiques calculés suivant la même évolution avec la température de recuit.

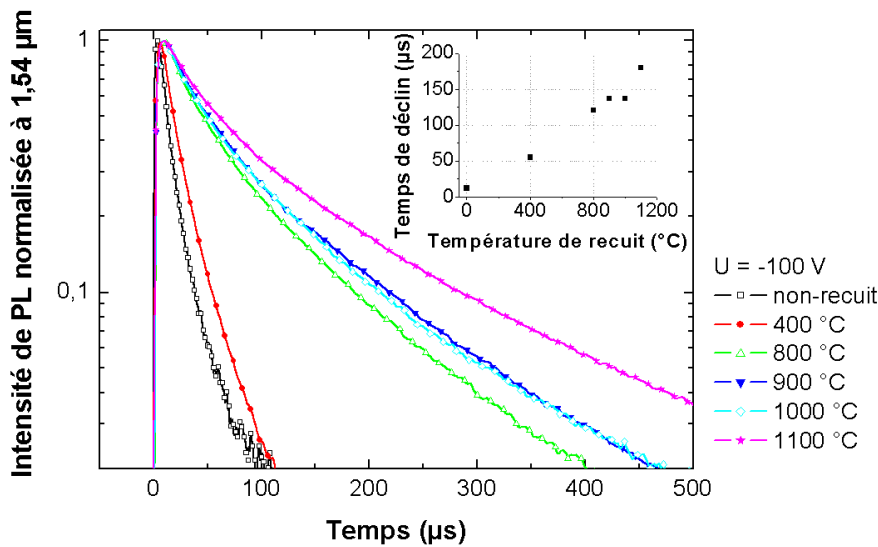


FIGURE 3.4.16: Mesures de PL résolue en temps pour des films de morphologie nanogranulaire recuits à différentes températures. Les encarts montrent l’évolution des valeurs de temps de déclin à,154 µm obtenu par simulation double exponentielle. Seul le temps le plus long est présenté, les deux temps caractéristiques calculés suivant la même évolution avec la température de recuit.

La figure 3.4.17a montre que pour une morphologie colonnaire, l’intensité de l’émission de PL à 1,54 µm en excitant de manière résonante l’Er³⁺ à $\lambda_{Excitation} = 530 \text{ nm}$ et 660 nm, augmente pour une valeur de température de recuit comprise entre 0 et 800 °C. Au-delà de cette valeur,

l'émission de PL à 1,54 μm atteint un palier comme le montre l'encart. Une température supérieure de recuit avec une durée de 5 minutes ne permet donc pas de réduire de façon plus importante le nombre de défauts non-radiatifs.

Pour une morphologie nanogranulaire (cf. figure 3.4.17b), aucun palier d'émission de PL n'est atteint comme le montre l'encart.

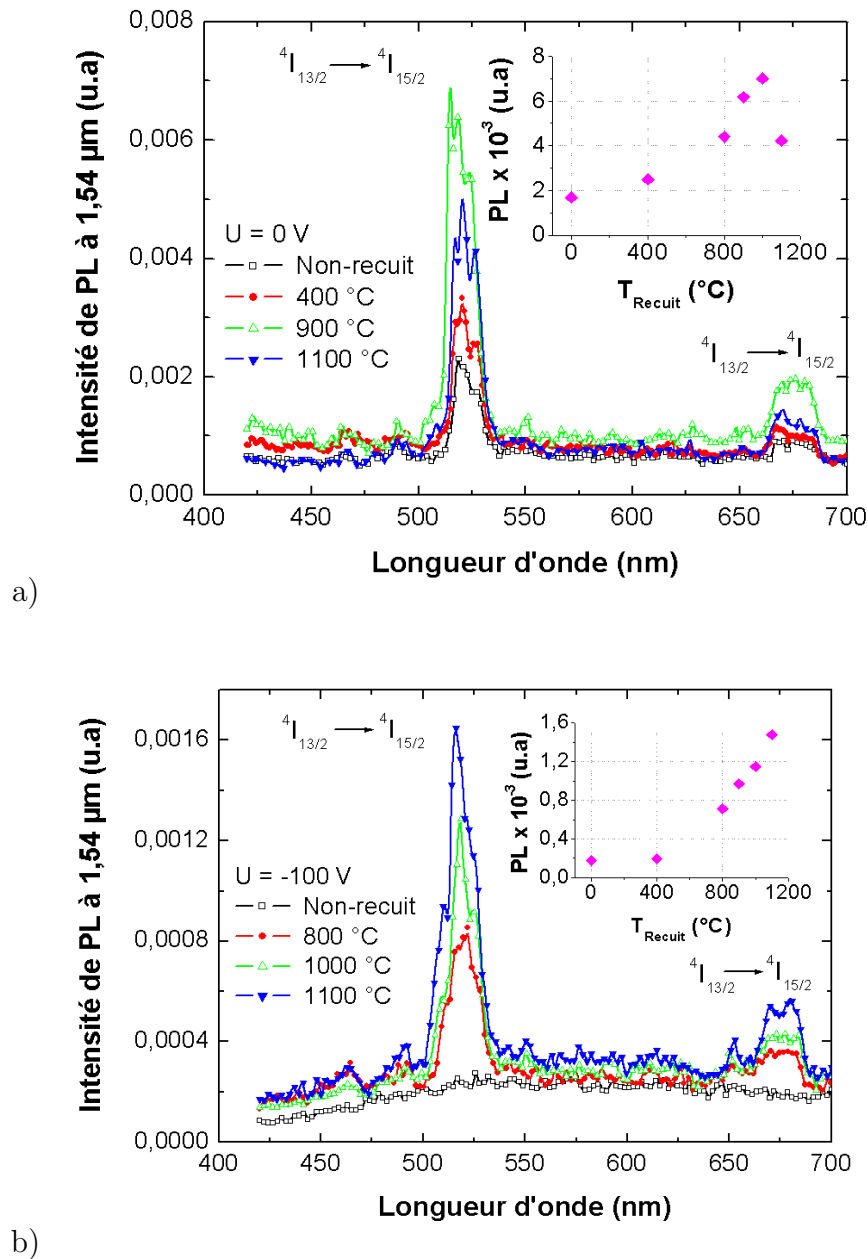


FIGURE 3.4.17: Spectres de PLE en fonction de la température de recuit ; a) Morphologie colonnaire ($U = 0 \text{ V}$) ; b) Morphologie nanogranulaire ($U = -100 \text{ V}$). Les encarts montrent l'évolution de l'intensité de PL à 1,54 μm obtenue par excitation directe.

Les limites du four RTA employé ne permettent pas de savoir à quelle température, il n'y a plus de réduction de la densité de défauts dans le dépôt de morphologie nanogranulaire.

En résumé : Des dépôts de morphologie colonnaire et de morphologie nanogranulaire ont été recuits sous atmosphère azote pendant 5 minutes jusqu'à une température atteignant 1100 °C. Les résultats obtenus par spectroscopie de PL continue montrent une augmentation de l'émission de PL variant selon la morphologie et beaucoup plus marquée pour la morphologie nanogranulaire. La présence de défauts qui agissent comme des centres de recombinaisons non-radiatives a été mise en évidence. Le recuit permet d'éliminer des voies de recombinaison non-radiative augmentant l'émission de PL. Cette étude de l'influence du recuit permet de conclure que le système AlN-Er est dominé par les mécanismes non-radiatifs et non par le transfert d'énergie de la matrice au dopant.

3.5 Relation entre la structure et les propriétés optiques du dépôt

L'émission de PL des ions Er^{3+} présents au sein de la couche d'AlN dépend fortement de leur environnement local dû à la levée de dégénérescence par l'effet du champ cristallin des niveaux électroniques de la couche 4f de l'ion Er^{3+} . À partir des résultats obtenus sur l'influence de la morphologie sur la PL en faisant varier la valeur de U et la température de recuit, une interprétation de l'influence de la croissance de la couche sur les mécanismes de luminescence de l' Er^{3+} dans la matrice AlN est proposée dans le cas d'un dépôt de morphologie colonnaire (cf. figure 3.5.1) et d'un dépôt de morphologie nanogranulaire (cf. figure 3.5.2).

La figure 3.5.1 représente une couche mince d'AlN lorsque la morphologie est dite colonnaire, avec des ions Er^{3+} répartis de manière homogène. L'hypothèse est faite que les défauts non-radiatifs sont majoritairement présents au niveau des joints de grains mais que certains sont présents à l'intérieur même des grains. Cette hypothèse découle d'abord de l'observation par MET de la taille des domaines cristallisés diminuant avec l'augmentation de U accompagné d'une diminution de l'émission de PL des ions Er^{3+} . De plus, après un recuit sous atmosphère azote pendant 5 minutes, la taille des domaines cristallisés reste constante alors que l'émission de PL des ions Er^{3+} augmente. Les défauts non-radiatifs sont des états électroniques possédant un rayon de capture à l'intérieur duquel les ions Er^{3+} n'émettent pas de photons.

Deux cas de figures peuvent se produire expliquant l'absence de recombinaison radiative des ions Er^{3+} situés à l'intérieur du rayon de capture des défauts non-radiatifs :

- Les défauts non-radiatifs peuvent piéger des charges empêchant leur transfert aux ions dopants, l'excitation de ces derniers et l'émission de PL résultant de leur désexcitation ;
- Les ions Er^{3+} peuvent être excités mais lors du processus de relaxation, l'excès d'énergie est transféré au défaut non-radiatif et les recombinaisons sont non-radiatives.

Dans le cas de la morphologie colonnaire (cf. figure 3.5.1), les premiers stades de croissance de la couche font apparaître successivement au-dessus de l'interface avec le substrat une zone amorphe (entre 2 et 5 nm), une zone de transition de quelques dizaines de nanomètres entre 30 et 50 nm)

comportant des domaines cristallisés de petite taille et une zone dans laquelle ces domaines cristallisés croissent sous forme de colonnes alignées et orientées préférentiellement selon la direction [002] perpendiculaire à la surface du substrat. La couche est donc mal cristallisée en dessous de 50 nm d'épaisseur et contient une densité importante de joints de grains et donc de défauts qui agissent comme des centres non-radiatifs et qui neutralisent les ions Er^{3+} . En raison de l'augmentation du diamètre des colonnes \varnothing avec l'épaisseur dans le cas d'un dépôt de morphologie colonnaire, à partir d'une certaine épaisseur, les rayons de capture des défauts deviennent inférieurs au diamètre des colonnes ($\varnothing \simeq 30$ nm pour une couche de 500 nm d'épaisseur). Par conséquent, ces défauts principalement localisés dans les joints de grains entravent peu la luminescence.

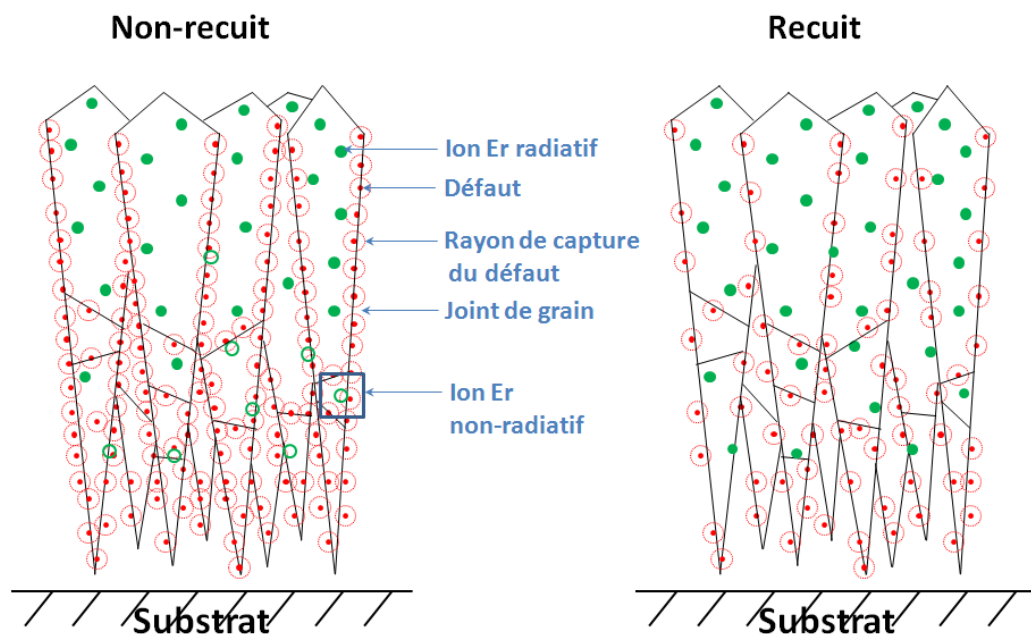


FIGURE 3.5.1: Représentation schématique des mécanismes de PL au sein d'un film de morphologie colonnaire.

Une augmentation de l'intensité de PL mesurée est constatée après un recuit à 1000 °C sans que le diamètre \varnothing des colonnes ne soit modifié. L'hypothèse est faite qu'une grande partie des défauts non-radiatifs situés au niveau des joints de grains disparaissent mais qu'il y a peu d'augmentation en nombre des ions Er^{3+} qui peuvent émettre. Le faible gain alors observé proviendrait alors de la réduction après le traitement thermique, de la densité de défauts dans les joints de grains dans la partie inférieure de la couche qui est mal cristallisée. Les ions Er^{3+} présents dans cette partie du film deviendraient alors capables d'émettre des photons.

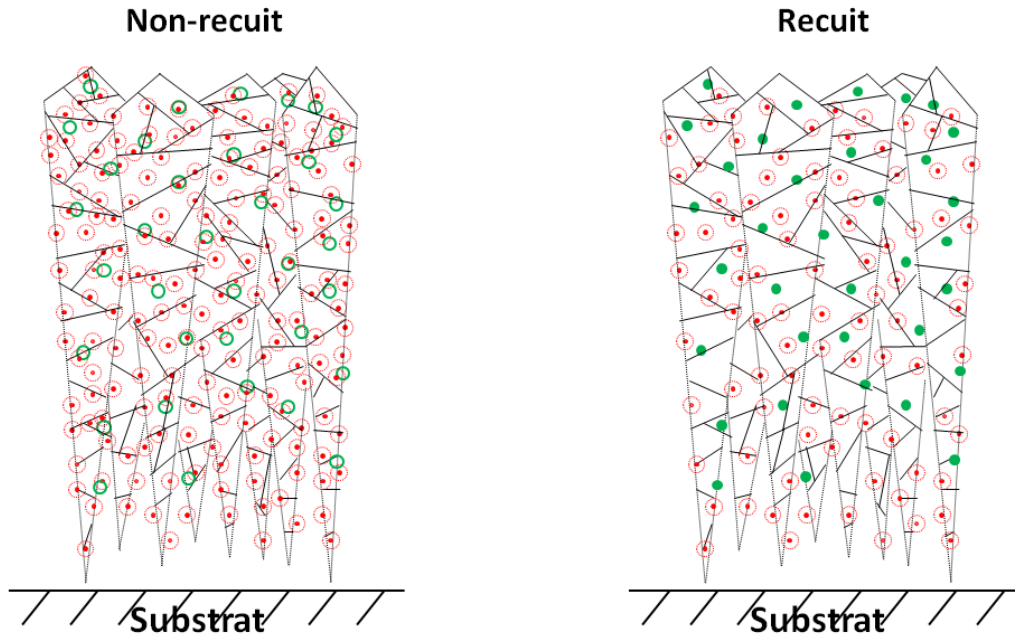


FIGURE 3.5.2: Représentation schématique des mécanismes de PL au sein d'un film de morphologie nanogranulaire, il n'y a plus de colonnes mais leurs traces sont encore visibles sur certaines micrographies MET, c'est pourquoi elles sont délimitées en pointillés.

Dans le cas de la morphologie nanogranulaire (cf. figure 3.5.2) dans laquelle les grains sont de taille plus réduite, avant le recuit à 1000 °C, les rayons de capture des défauts non-radiatifs situés au niveau des joints de grains sont du même ordre de grandeur que le diamètre des grains. Par conséquent, presque tous les ions Er^{3+} se trouvent dans l'incapacité d'émettre des photons. Après un recuit à 1000 °C qui supprime certains défauts localisés au niveau des joints de grains, une grande partie des ions Er^{3+} donne lieu à l'émission de photons.

Cette interprétation permet d'expliquer les résultats expérimentaux observés. Lorsque les films sont non-recuits, une morphologie colonnaire exhibe plus d'intensité de PL qu'une morphologie nanogranulaire. Une fois le recuit effectué, le gain de PL pour une morphologie colonnaire est faible comparé à celui pour une morphologie nanogranulaire.

En résumé : De l'ensemble des résultats de ce chapitre, il en ressort que la cristallisation colonnaire du film semble primordiale dans l'obtention d'un rendement de luminescence élevé. Il est possible également qu'un film nanogranulaire émette de la PL après un recuit mais l'intensité de cette émission ne dépasse pas celle d'un film colonnaire recuit dans les mêmes conditions. L'objectif est d'atteindre un optimum de rendement de PL tout en cherchant à comprendre l'origine des mécanismes non-radiatifs. Une hypothèse est proposée sur le rôle de défauts situés au niveau des joints de grains des films et agissant comme des centres non-radiatifs. Cette hypothèse découle des résultats de mesures liées à la variation de la puissance, de la polarisation et de la température de recuit.

D'autres expériences telles que des recuits et des dépôts sous hydrogène (cf. annexes G) et au chauffage pendant l'élaboration (cf. annexe H) n'ont pas permis de modifier suffisamment la microstructure des dépôts et d'étayer cette hypothèse.

Ainsi, pour confirmer l'hypothèse des défauts non-radiatifs situés au niveau des joints de grains, une solution consisterait à augmenter de manière importante le diamètre des colonnes AIN pour diminuer la densité de joints de grains. On a vu dans ce chapitre que la morphologie colonnaire peut être optimisée en gérant la polarisation négative U et la puissance W . Cependant, ces deux méthodes ne modifient que très peu le diamètre des colonnes et au final, le gain de PL reste relativement faible pour des films de 500 nm d'épaisseur. Une aussi faible épaisseur ne permet pas la réalisation de colonnes de diamètre important. Dans le chapitre suivant, on se propose donc d'étudier l'influence de l'augmentation du diamètre des colonnes (donc la diminution du nombre de joints de grains) en modifiant l'épaisseur des films déposés.

4 Caractérisation de la morphologie colonnaire : influence de la taille des cristallites sur les propriétés optiques des dépôts AlN-Er

4.1 Morphologique et physico-chimique des dépôts colonnaires

On a vu lors du chapitre précédent que la morphologie évolue avec l'épaisseur et que le diamètre des colonnes würtzite de l'AlN colonnaire augmente avec l'épaisseur des dépôts. Des analyses par MET ont donc été menées sur des films de différentes d'épaisseurs pour déterminer le diamètre des colonnes sous la surface. La figure 4.1.1 montre les clichés MET (champ clair pour le film de 16 μm d'épaisseur, champ sombre pour les autres épaisseurs) de lames transverses de films de différentes épaisseurs obtenues par microclivage. Ces clichés permettent la mesure des diamètres des colonnes lorsqu'elles émergent à la surface, diamètres qui sont reportés sur la figure 4.1.2. Sur cette figure, en première approximation, on détermine que pour des films d'épaisseur inférieure à 2 μm , le diamètre des cristallites en surface augmente relativement rapidement. Par contre, pour des épaisseurs supérieures, le diamètre des cristallites ne croissent plus aussi rapidement en raison du mode de croissance Van der Drift dans lequel les cristallites possédant les vitesses de croissance les plus élevées gênent la croissance des cristallites voisines. La croissance latérale des cristallites tend à se stabiliser.

La présence de différentes zones cristallisées désorientées les unes par rapport aux autres au sein d'une même colonne est toujours constatée même pour des fortes épaisseurs. Le désordre à longue distance à l'intérieur des colonnes ne disparaît donc pas avec l'augmentation de l'épaisseur.

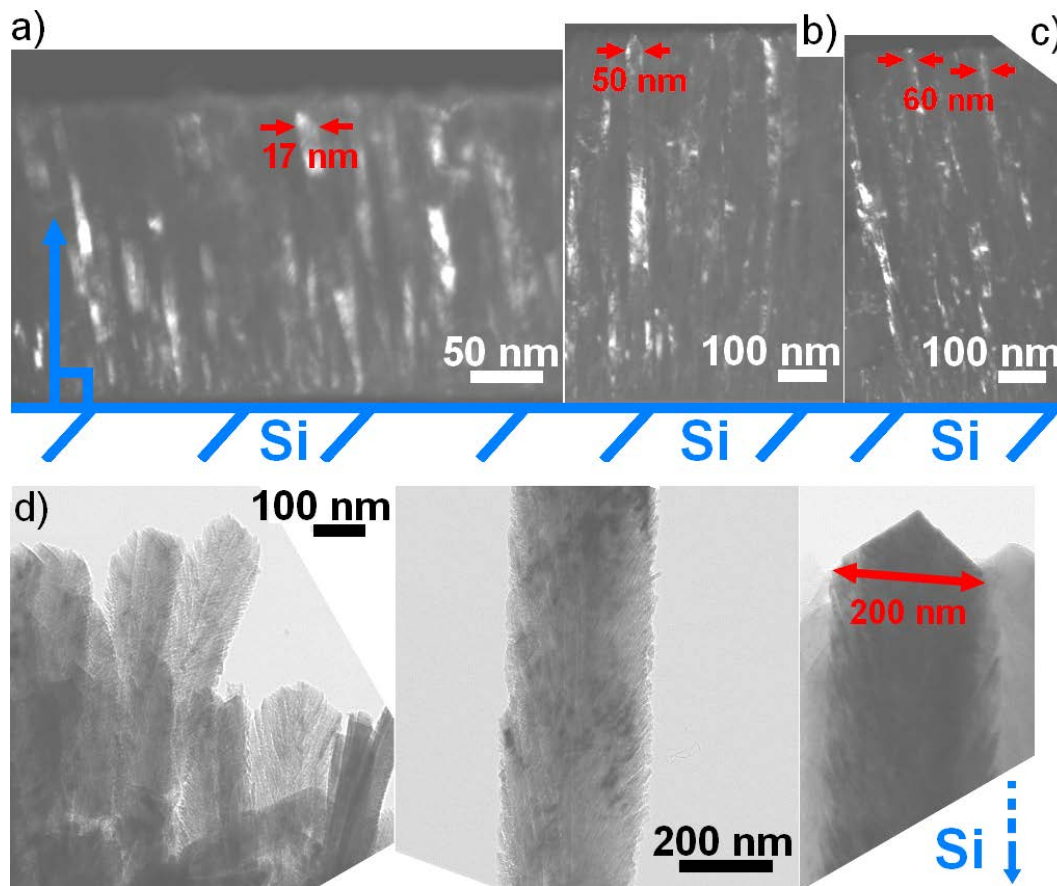


FIGURE 4.1.1: Micrographies de films de morphologie colonnaire réalisés dans les conditions normales de dépôt sous $U = 0$ V et d'épaisseur variée : a) 250 nm ; b) 1 μm ; c) 1,5 μm ; d) 16 μm (champ clair pour le film de 16 μm d'épaisseur, champ sombre pour les autres films).

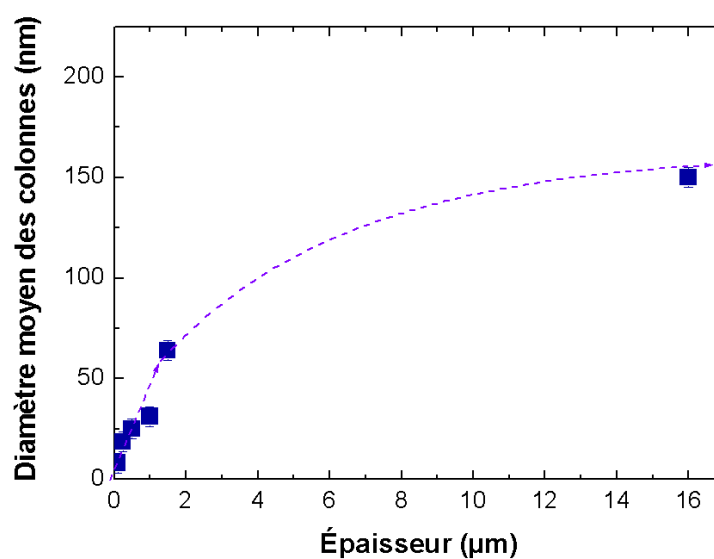


FIGURE 4.1.2: Graphique montrant l'évolution du diamètre moyen \varnothing des colonnes avec l'augmentation de l'épaisseur du film.

Des mesures par AFM sur la surface d'un film d'épaisseur 500 nm présentés sur la figure 4.1.3 permet de mettre en évidence la compatibilité des résultats obtenus en AFM et en MET avec un diamètre des colonnes \varnothing qui vaut ici entre 40 et 50 nm.

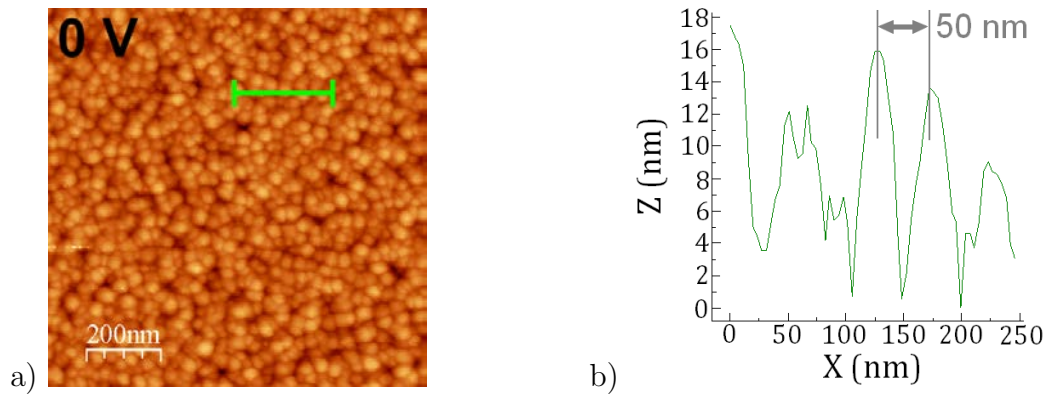


FIGURE 4.1.3: Pour un film de 500 nm d'épaisseur de morphologie colonnaire réalisé dans les conditions normales sous $U = 0$ V : a) image AFM de la surface et b) exemple de profil en Z.

Les mesures AFM sur un échantillon de 22 μm d'épaisseur (cf. figure 4.1.4) de morphologie colonnaire réalisé sous $U = 0$ V avec une pression de travail $P = 0,27$ Pa ($2 \cdot 10^{-3}$ Torr), les autres conditions restant inchangées, montrent que le diamètre moyen des colonnes à la surface du film atteint 1 μm . Cet échantillon a été réalisé à une pression de travail plus basse afin d'augmenter la vitesse de dépôt considérant l'épaisseur importante à déposer.¹

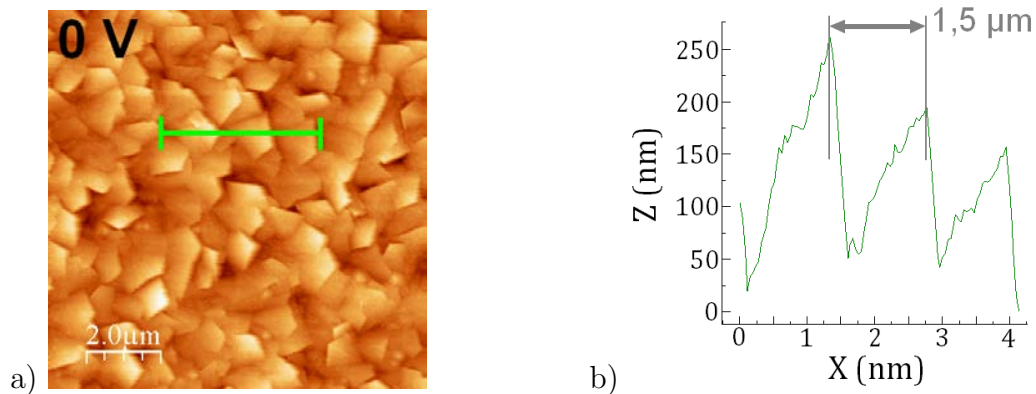


FIGURE 4.1.4: Pour un film de 22 μm d'épaisseur de morphologie colonnaire réalisé sous $U = 0$ V avec $P = 0,27$ Pa ($2 \cdot 10^{-3}$ Torr), les autres conditions restant inchangées : a) image AFM de la surface et b) exemple de profil en Z.

Sur les profils AFM, les valeurs de R_{RMS} calculées (cf. chapitre 3 pour le rappel des explications) valent 4,41 nm pour un film colonnaire de 500 nm d'épaisseur tandis qu'elle atteint 42,95

1. L'échantillon élaboré sous $P = 0,27$ Pa constitue l'échantillon idéal dans ce travail de thèse de par le diamètre important de ses colonnes et de sa forte émission de PL. Compte tenu de la différence de valeur de pression de travail à laquelle il a été réalisé, les résultats de mesures effectués sur cet échantillon de référence ne sont pas inclus sur les graphiques qui décrivent la variation de propriétés structurales ou optiques en fonction de l'épaisseur du dépôt (en particulier sur le graphique figure 4.1.2).

nm pour un film de 22 μm d'épaisseur, soit une valeur d'environ 10 fois supérieure. Ce résultat se révèle cohérent avec l'augmentation du diamètre des colonnes avec l'épaisseur puisque cette R_{RMS} correspond à l'augmentation du volume des pyramides émergeant en surface, profil pyramidale dû à la direction cristalline de vitesse de croissance maximale (*crystal habit* [207]) comme l'illustre la figure 4.1.5.

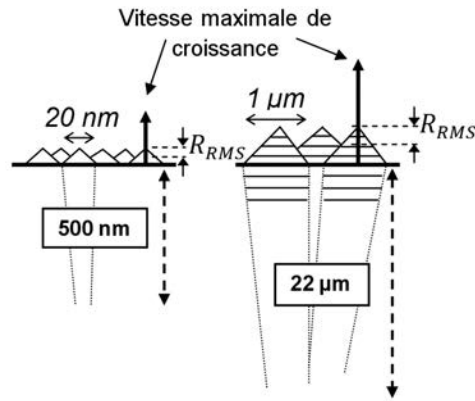


FIGURE 4.1.5: Schéma qui illustre la variation de R_{RMS} avec l'épaisseur pour une morphologie colonnaire.

L'observation de micrographie sur les lames transverses des films (cf. figure 4.1.6) permet de vérifier sur quelques échantillons sélectionnés que l'épaisseur déposée correspond bien à celle estimée pendant le dépôt par réflectométrie optique. En effet, à partir d'une certaine épaisseur, l'intensité du rayonnement réfléchi devient trop faible et il n'est plus possible de suivre l'évolution de l'épaisseur par l'observation du défilement des franges interférentielles. On se base alors sur la vitesse de dépôt calculée à partir des premiers micromètres déposés.

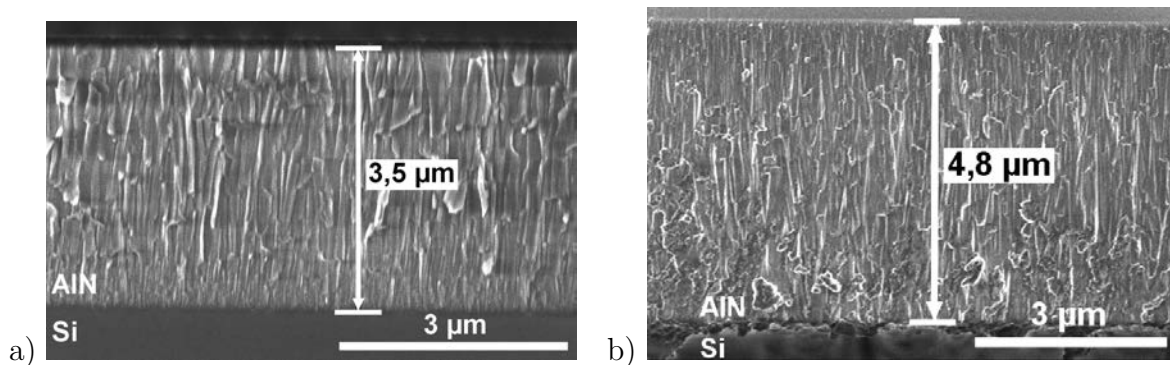


FIGURE 4.1.6: Micrographies MEB obtenues sous un faisceau électronique de 2keV sur la tranche de deux couches de morphologie colonnaire réalisées dans les conditions normales sous $U = 0 \text{ V}$ et d'épaisseur : a) 3,49 μm et b) 4,8 μm .

La figure 4.1.7 montre des résultats de mesures de composition par EDX réalisées à divers endroits d'une sélection de dépôt d'épaisseur différente. Les valeurs des teneurs présentées sont des mesures moyennes établies sur plusieurs mesures consécutives pour chaque dépôt analysé.

Ces mesures montrent que le rapport stœchiométrique Al-N est relativement bien respecté (cf. figure 4.1.7a) puisqu'une légère sur-stœchiométrie en azote disparaît avec l'augmentation de l'épaisseur. Il est observé que la teneur en erbium de 1 at. % reste bien constante (cf. figure 4.1.7b) sur toute l'épaisseur déposée. Seule la teneur en oxygène semble diminuer avec l'épaisseur de la couche (cf. figure 4.1.7c), ceci peut s'expliquer par le fait que la quantité d'atomes d'oxygène résiduel présents dans l'enceinte diminue avec le temps de dépôt (effet *getter*).

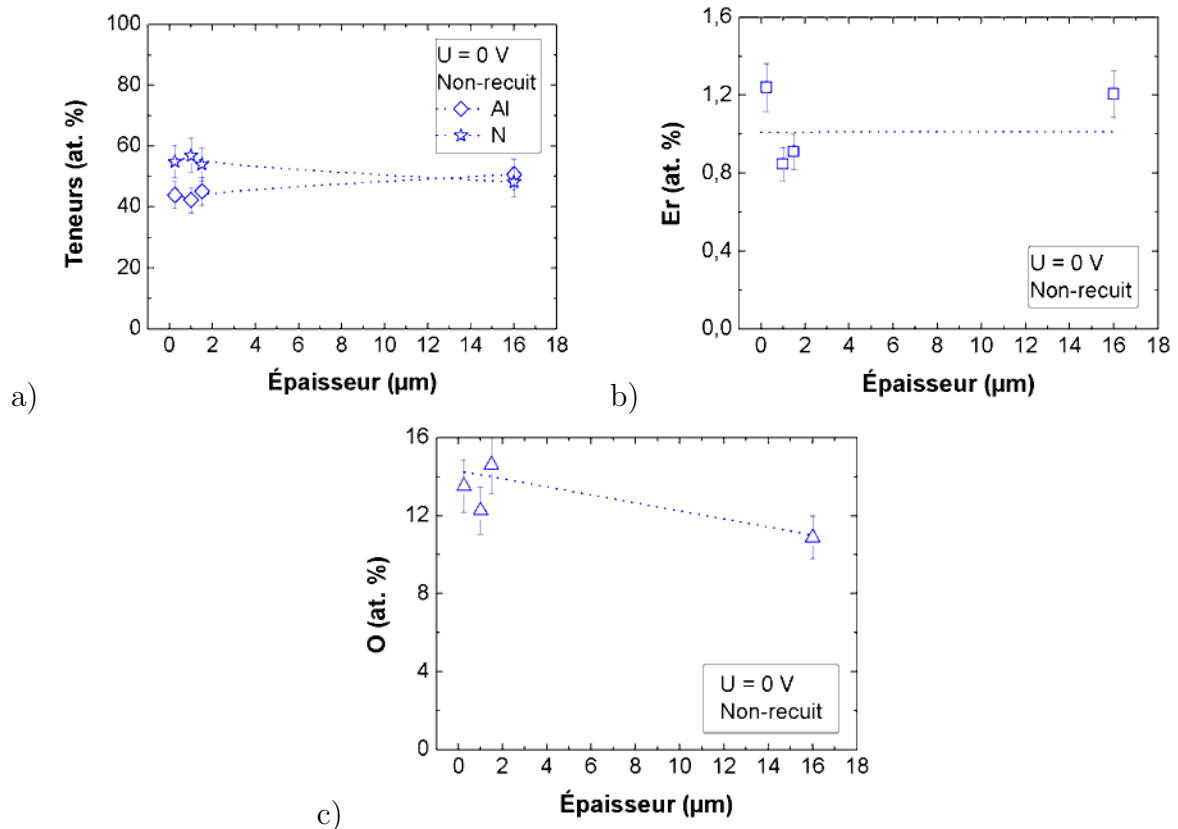


FIGURE 4.1.7: Teneurs des éléments en fonction de l'épaisseur, de films réalisés dans les conditions normales sous $U = 0\text{ V}$: a) Al et N ; b) Er ; c) O.

En résumé : Dans des dépôts colonnaires, une nette augmentation du diamètre des colonnes avec l'épaisseur du dépôt est observée. À partir des mesures EDX, on peut conclure que la stœchiométrie Al-N et la teneur en erbium qui est fixée par la géométrie de la cible composite ne sont pas modifiées avec l'épaississement du dépôt.

4.2 Caractérisation optique

4.2.1 Mesure de transmission UV-visible

La figure 4.2.1 montre les résultats de mesures de transmission effectuées dans une gamme de longueur d'onde [250 - 850 nm] sur des dépôts réalisés sur silice fondue et d'épaisseur variant de 100 nm à 5,7 μm .

On observe sur cette figure le phénomène d'interférences dont la période et l'intensité des oscillations varient toutes deux en fonction de l'épaisseur du film. La disparition des interférences pour les dépôts de plus fortes épaisseurs (3,7 et 5,7 μm) peut s'expliquer par leur plus forte valeur de R_{RMS} et à l'absorption accrue du rayonnement UV-visible atténuant les phénomènes d'interférences dans une couche épaisse.

La transmission à $\lambda = 325$ nm (longueur d'onde du laser He-Cd utilisé en mesure continue de PL) chute continuellement au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche AlN est augmentée.

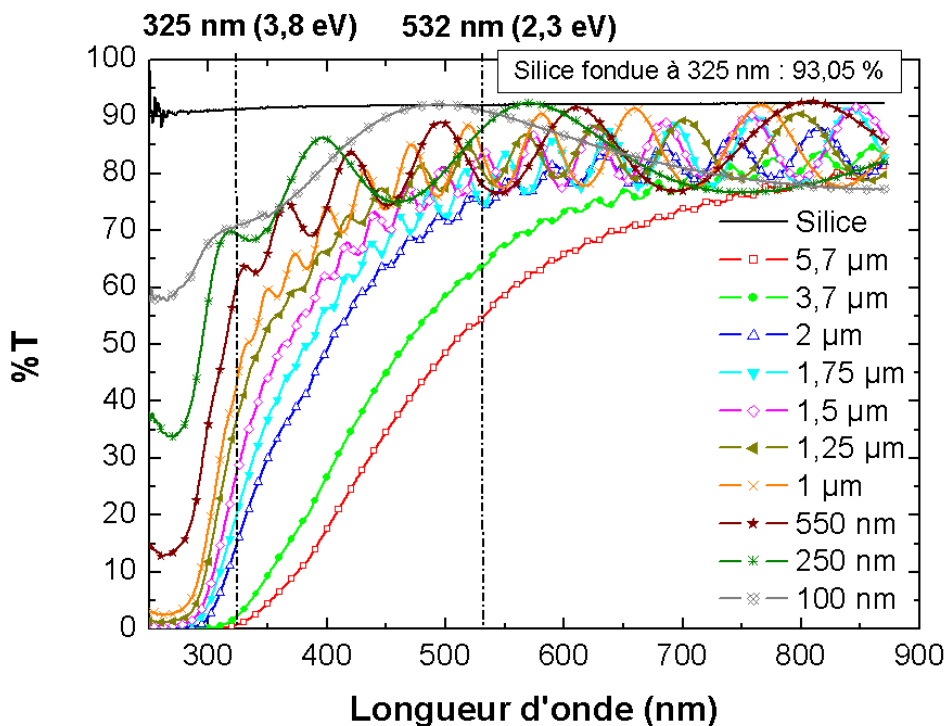


FIGURE 4.2.1: Mesures de transmission dans l'UV-Visible sur des films de morphologie colonnaire réalisés dans les conditions normales sous $U = 0$ V et d'épaisseur variant de 100 nm à 5,7 μm . Les longueurs d'onde de 325 et de 532 nm correspondant aux énergies d'excitation utilisées en spectroscopie de PL continue (3,8 eV) et de micro-PL (2,3 eV) ont été indiquées.

On observe également une baisse plus importante de la transmission à 532 nm (longueur d'onde d'excitation employée en micro-PL) aux environs de 2 μm d'épaisseur.

Là encore, comme dans le cas de la mesure de transmission sur des films de 500 nm d'épaisseur

présentée lors du précédent chapitre, la faible section efficace de capture des ions Er^{3+} et le taux de dopage de 1 at.% empêche d'observer l'absorption de l'erbium à 538 et à 557 nm (respectivement liée aux transitions $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ et $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$).

La figure 4.2.2 montre les résultats des mesures de transmission dans la région infrarouge sur la même série d'échantillons et permet de constater que la couche AlN ne subit quasiment pas de perte de transmission dans ce domaine spectral. La valeur moyenne de l'intensité transmise reste stable et égale à 85 %.

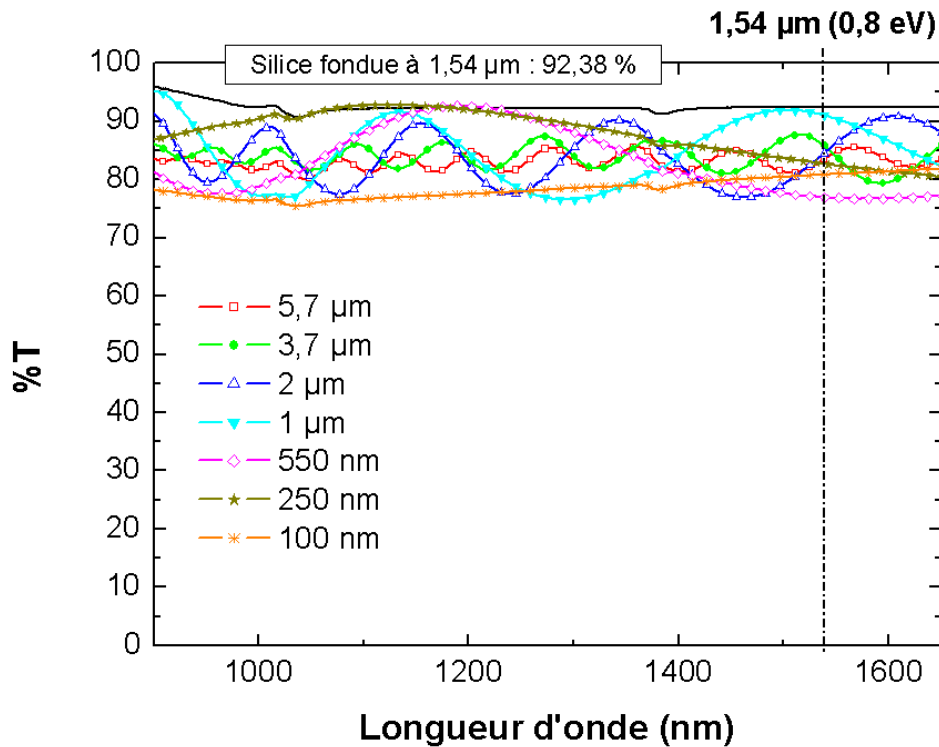


FIGURE 4.2.2: Mesures de transmission dans l'IR sur des films de morphologie colonnaire réalisés dans les conditions normales sous $U = 0$ V et d'épaisseur variant de 100 nm à 5,7 μm . La longueur d'onde de 1,54 μm correspondant à l'émission de PL de l' Er^{3+} a été mentionnée.

Pour $\lambda = 325$ nm (cf. figure 4.2.1), le phénomène interférentiel a peu de conséquence sur la valeur de la transmission, ainsi les valeurs de transmission pour chaque dépôt d'épaisseur différente ont été relevées et représentées sur la figure 4.2.3. Il apparaît nettement que la transmission décroît continuellement de 75 à 0 % avec l'augmentation de l'épaisseur. À partir de 4 μm d'épaisseur, on peut considérer que le faisceau incident est complètement absorbé par la couche. L'évolution de la valeur d'un coefficient d'absorption α (cm^{-1}) peut être approximativement calculée à l'aide de la loi de Beer-Lambert (en négligeant le phénomène interférentiel) :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha \cdot x} \quad (4.2.1)$$

avec,

$\frac{I}{I_0}$: le rapport de l'intensité transmise sur l'intensité initiale ;

x : la distance traversée par le flux incident lumineux, correspondant dans notre cas à l'épaisseur des dépôts.

La figure 4.2.3 montre que l'absorption pour le dépôt de plus faible épaisseur (100 nm) est la plus élevée en raison du fort désordre. Avec l'augmentation de l'épaisseur du dépôt, l'absorption diminue et se stabilise.

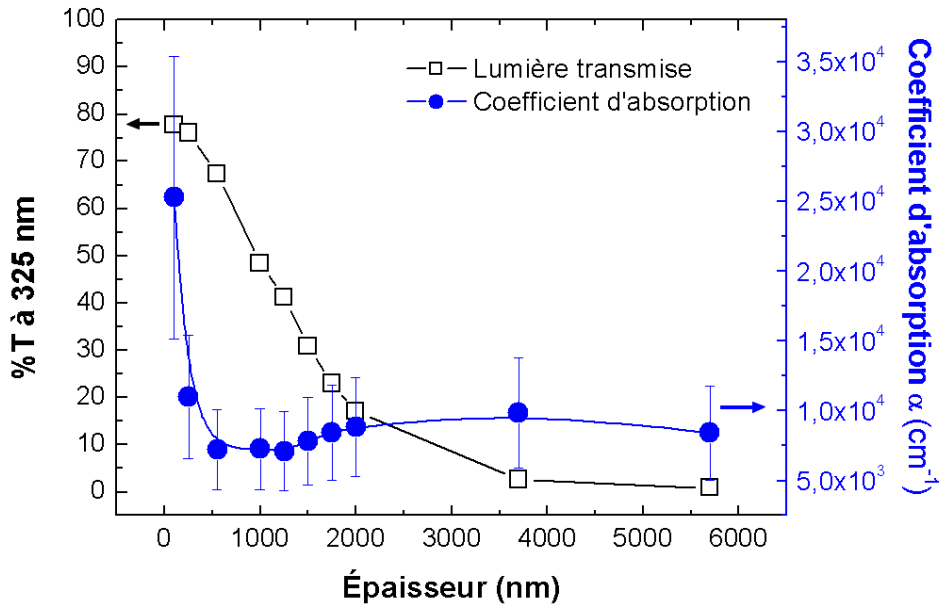


FIGURE 4.2.3: Évolution de la transmission à 325 nm en fonction de l'épaisseur variant de 100 nm à 5,7 μm des dépôts réalisés dans les conditions normales sous $U = 0 \text{ V}$.

Une fois la valeur de α calculée, il est possible de déterminer la valeur du coefficient d'extinction k pour $\lambda = 325 \text{ nm}$ avec la relation :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \tag{4.2.2}$$

Les valeurs trouvées sont listées dans le tableau suivant :

Épaisseur (nm)	100	250	550	1000	1250	1500	1750	2000	3700	5700
k	0,07	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02

Le calcul aboutit a une valeur de $k = 0,02$ dont on verra qu'il correspond relativement bien aux valeurs citées dans la littérature pour des films d'AlN colonnaire et aux valeurs que l'on calculera dans ce travail par des mesures d'ellipsométrie. La valeur $k = 0,07$ ($\alpha = 2,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$) pour un dépôt de 100 nm d'épaisseur est cohérente sachant qu'à une telle épaisseur, la microstructure est fortement désordonnée. En raison du phénomène d'interférences, des barres d'erreur doivent être prises en compte.

4.2.2 Contrôle in-situ du bon déroulement du dépôt par réflectométrie

L'acquisition du signal de réflectométrie pour un échantillon aussi épais que $20\ \mu\text{m}$ permet de noter figure 4.2.4 que la vitesse de dépôt reste constante dans le temps ($1\ \mu\text{m}$ déposé en 2h10 et $4\ \mu\text{m}$ déposés en 8h45 au lieu de 8h40, ce qui donnent respectivement des vitesses de dépôt de $1,28$ et $1,27\ \text{\AA}/\text{s}$ donc une vitesse de dépôt constante). Comme attendu (cf. chapitre techniques expérimentales), la mesure de réflectométrie in-situ permet en outre de calculer directement les indices optiques des films déposés.

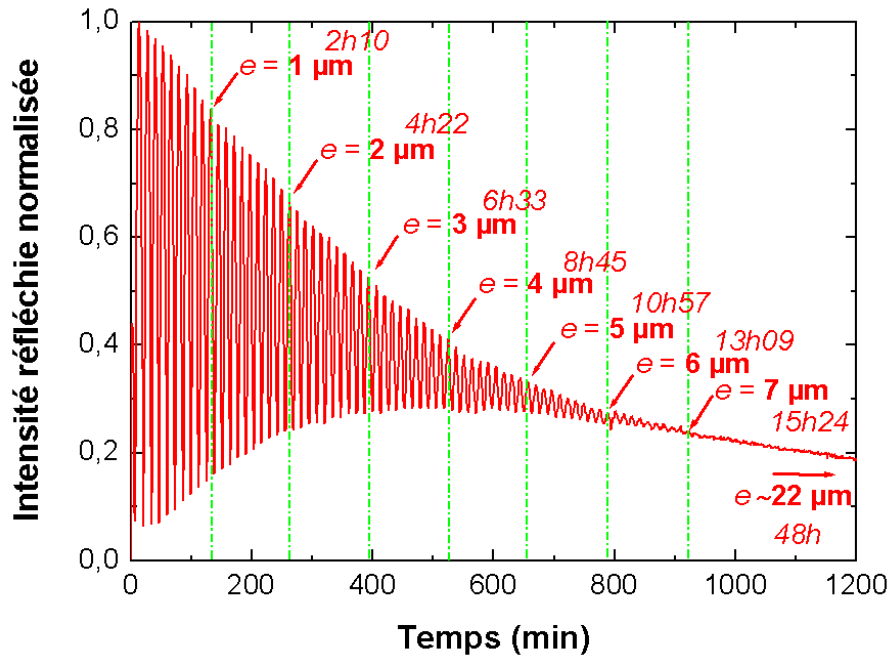


FIGURE 4.2.4: Courbe de réflectométrie d'un dépôt de plus de $20\ \mu\text{m}$ d'épaisseur réalisé dans les conditions normales sous $U = 0\ \text{V}$.

4.2.3 Spectroscopie de PL

PL de dépôts de morphologie colonnaire

La figure 4.2.5 montre les spectres de PL continue à 1,54 μm de films colonnaires ($U = 0$ V) d'épaisseur variant de 250 nm à 16 μm et la figure 4.2.6 montre l'évolution de l'intensité mesurée de PL à 1,54 μm en fonction de l'épaisseur du dépôt. Dans le cas d'un monocristal avec un *gap* de 6,2 eV et sans états de queues de bande pour permettre l'absorption du laser He-Cd d'énergie 3,8 eV inférieure à l'énergie du *gap*, l'excitation des ions Er^{3+} ne serait pas possible. En augmentant le diamètre des colonnes avec l'épaisseur déposée, a lieu de fait, une amélioration de la cristallisation. On aurait pu s'attendre à une diminution de l'absorption par les états de queues de bande de la matrice et à une diminution du transfert d'énergie de la matrice au dopant. Cependant, il existe toujours un désordre à longue distance dans des échantillons épais colonnaires qui correspond à des états de queue de bande. L'absorption du laser He-Cd et l'excitation de l'ion Er^{3+} est donc toujours possible même avec des films de forte épaisseur.

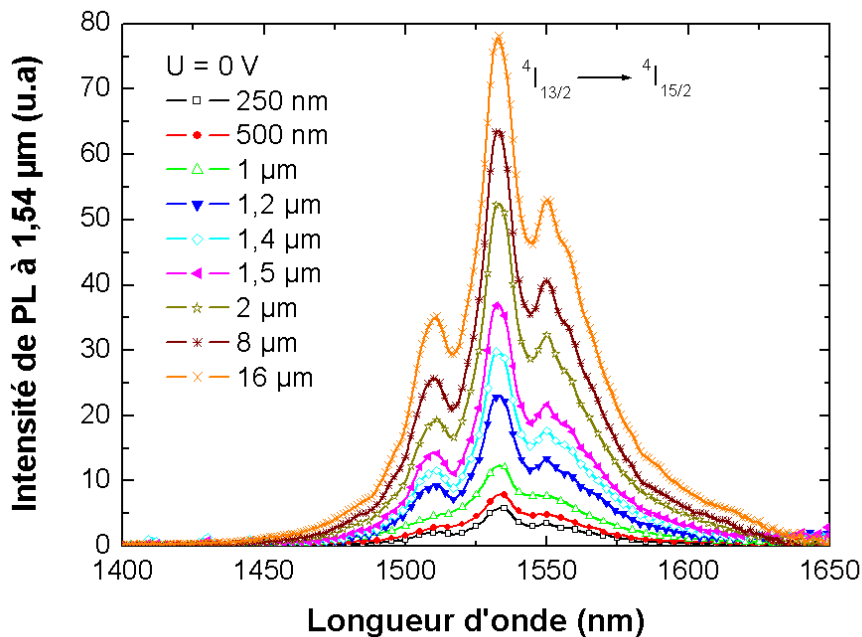


FIGURE 4.2.5: Variation de l'intensité de PL à 1,54 μm sous une excitation $\lambda = 325$ nm en fonction de l'épaisseur variant de 250 nm à 16 μm des dépôts réalisés dans les conditions normales sous $U = 0$ V.

L'intensité n'est pas une fonction linéaire de l'épaisseur (cf. figure 4.2.6). Trois parties distinctes constituent la courbe de l'évolution de l'intensité de PL en fonction de l'épaisseur. De 0 à 1 μm , la PL augmente d'abord lentement, puis de façon très rapide de 1 à 2 μm pour croître de nouveau lentement vers ce qui ressemble à un palier. Deux raisons peuvent être invoquées pour expliquer cette évolution.

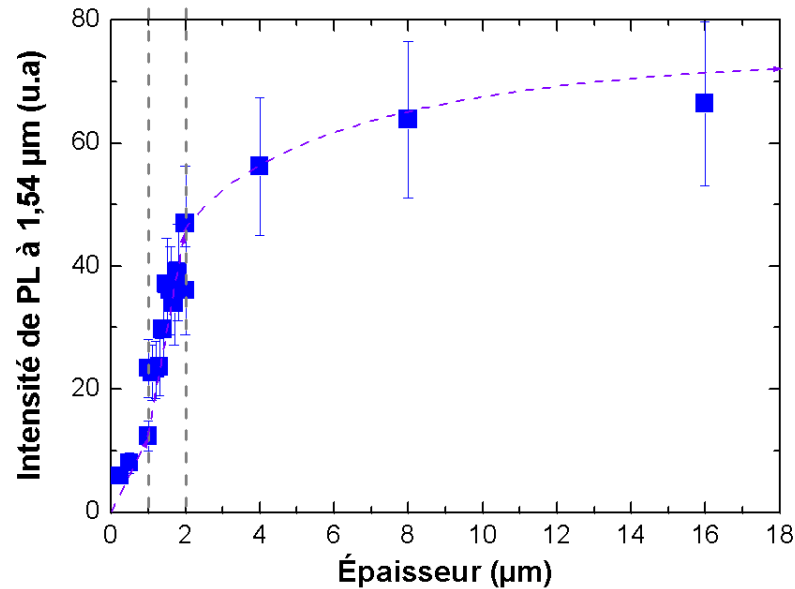


FIGURE 4.2.6: Maxima de PL à 1,54 μm obtenus en fonction de l'épaisseur variant de 250 nm à 16 μm des dépôts réalisés dans les conditions normales sous $U = 0 \text{ V}$.

Rôle des centres non-radiatifs : Premièrement, une des raisons qui pourraient expliquer l'allure de la courbe de PL continue à 1,54 μm serait la différence d'émission de PL entre un film très mince (quelques centaines de nm) et un film très épais (plusieurs μm). En effet, l'hypothèse avancée à la fin du précédent chapitre fait apparaître l'importance des défauts situés dans les joints de grain qui agissent comme des centres non-radiatifs. Durant les premiers stades de croissance d'un film de morphologie colonnaire, les colonnes ne sont pas suffisamment bien formées et leur diamètre reste comparable au rayon de capture des défauts situés dans les joints de grains. Par conséquent, des processus non-radiatifs interviennent encore et l'émission de PL n'est pas optimale. Par contre, au fur et à mesure que l'épaisseur augmente, les colonnes disposent d'un diamètre plus important que le rayon de capture des défauts et l'émission de PL augmente fortement, d'où la forte pente de l'intensité de PL entre 1 et 2 μm d'épaisseur. La présence de ces différentes vitesses d'évolution, l'une moins accentuée que l'autre pourrait être liée au développement de la croissance colonnaire de la couche. En effet, entre 0 et 1 μm , les colonnes apparaissent mais la proportion de défauts reste importante. Ce n'est qu'à partir d'1 μm que leur diamètre augmente significativement et que le rapport « zones cristallisées/défauts » s'accroît, d'où une pente plus marquée. Le fait que l'intensité de PL tende à saturer à partir d'une certaine épaisseur ne peut être expliqué par un changement de morphologie mais par un autre facteur.

L'absorption du laser par l'échantillon : Le nitrure d'aluminium possède une absorption significative à 325 nm, longueur d'onde correspondant à la source excitatrice utilisée en mesure continue de PL. Par conséquent, à partir d'une certaine épaisseur, le faisceau du laser He-Cd n'atteint plus le substrat et ne sonde alors pas la totalité de la couche.

Cette hypothèse est confirmée par des mesures de micro-PL (cf. figure 4.2.7) réalisées à l'aide d'un spectromètre Raman sur cette série d'échantillons. Le spectre du dépôt de 1 μm d'épaisseur est multiplié par un facteur 4 par souci de visibilité. L'augmentation de l'intensité des pics d'émission de l' Er^{3+} à 538 et à 557 nm avec l'épaisseur de la couche est mis en évidence.

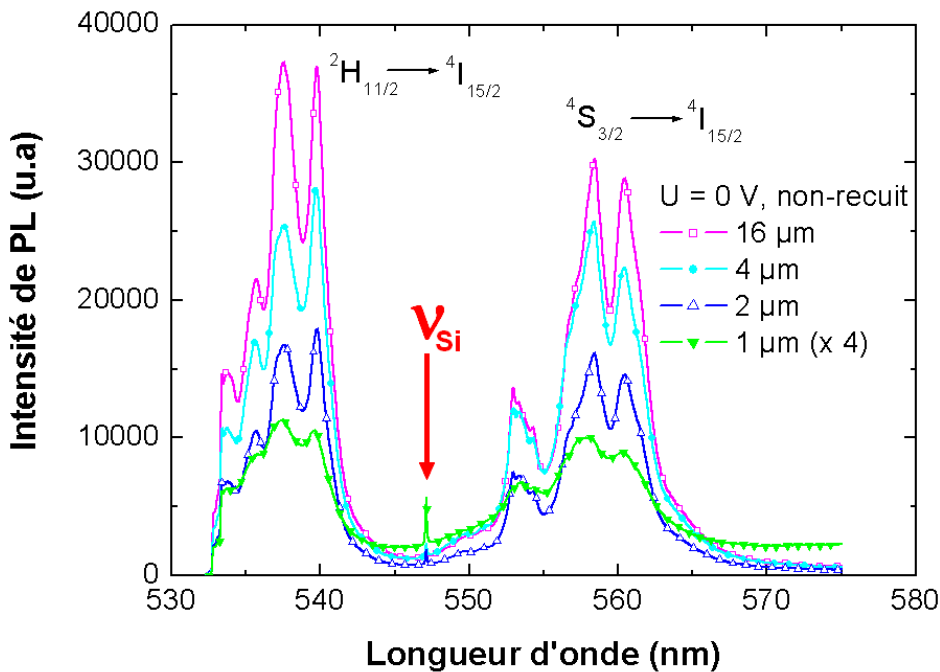


FIGURE 4.2.7: Spectres de micro-PL réalisés avec un spectromètre Raman sur des films de 1, 2 et 16 μm d'épaisseur réalisés dans les conditions normales sous $U = 0 \text{ V}$.

La figure 4.2.8 permet d'observer que le pic caractéristique Raman du substrat Si à 547 nm (mode vibratoire phonon $\nu_{\text{Si}} = 520 \text{ cm}^{-1}$) n'apparaît plus pour une couche de 16 μm d'épaisseur. Le spectre du film d'épaisseur 1 μm n'est pas multiplié par un facteur 4 ici et on peut voir que l'intensité Raman du substrat Si de tous les films (excepté celui de 16 μm d'épaisseur) est identique. En micro-PL, la longueur d'onde de la source optique excitatrice utilisée est de 532 nm. L'absorption par l' AlN est plus faible à 532 qu'à 325 nm, longueur d'onde de l'excitation optique employée en mesure continue de PL (cf. figure 4.2.1), raison pour laquelle le pic caractéristique Raman est encore visible pour un dépôt de 4 μm . Cependant, l'observation de la disparition du pic du substrat pour un film d'épaisseur plus élevée montre clairement le rôle de l'absorption du film dans la mesure de signaux optiques pour les épaisseurs élevées.

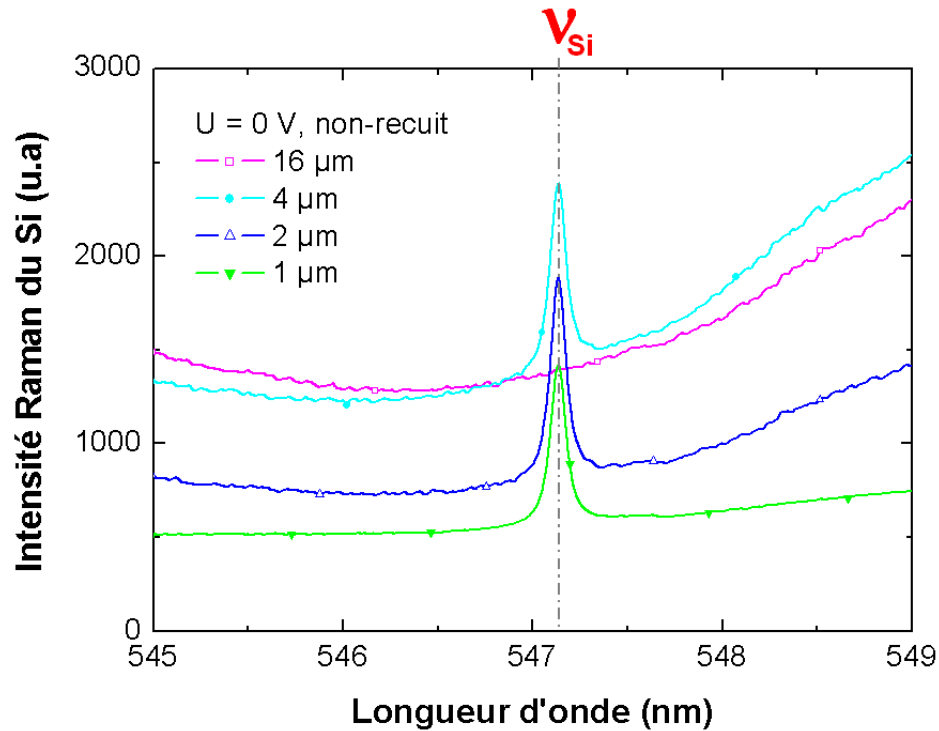


FIGURE 4.2.8: Zoom sur les spectres de micro-PL au niveau du mode de vibration ν_{Si} du substrat Si dont l'intensité varie selon l'épaisseur du dépôt.

Cette absorption joue donc un rôle important dans l'évolution de la PL constatée à $1,54 \mu\text{m}$ (4.2.6). Pour des épaisseurs importantes, le laser He-Cd ne sonde que les premiers micromètres de la surface du film (environ $2 \mu\text{m}$), ce qui explique pourquoi l'intensité de PL n'augmente quasiment plus à partir de cette épaisseur.²

Au-delà de cette épaisseur critique, la faible augmentation de PL constatée reflète toutefois l'amélioration structurale de la couche. En effet, le diamètre des colonnes des deux derniers micromètres d'un film de $8 \mu\text{m}$ est plus élevé que dans les deux derniers micromètres d'un film de $4 \mu\text{m}$ (cf. schéma figure 4.2.9) étant donné que le diamètre des colonnes augmente avec l'épaisseur déposée. Par conséquent, les sommets des colonnes d'un film de $8 \mu\text{m}$ contiennent une plus grande quantité d'ions Er^{3+} optiquement actifs qu'en haut d'un film de moindre épaisseur.

2. Pour ces dépôts réalisés dans les conditions normales sous $U = 0 \text{ V}$, l'allure des spectres de micro-PL est différente avec des pics moins fins que celle des spectres des échantillons de 500 nm d'épaisseur élaborés sous $U < -50 \text{ V}$ présentés dans le chapitre précédent. Cette différence témoigne d'une structure moins bien cristallisée pouvant être expliquée par les traces de contamination en oxygène plus élevées (cf. figure 4.1.7c).

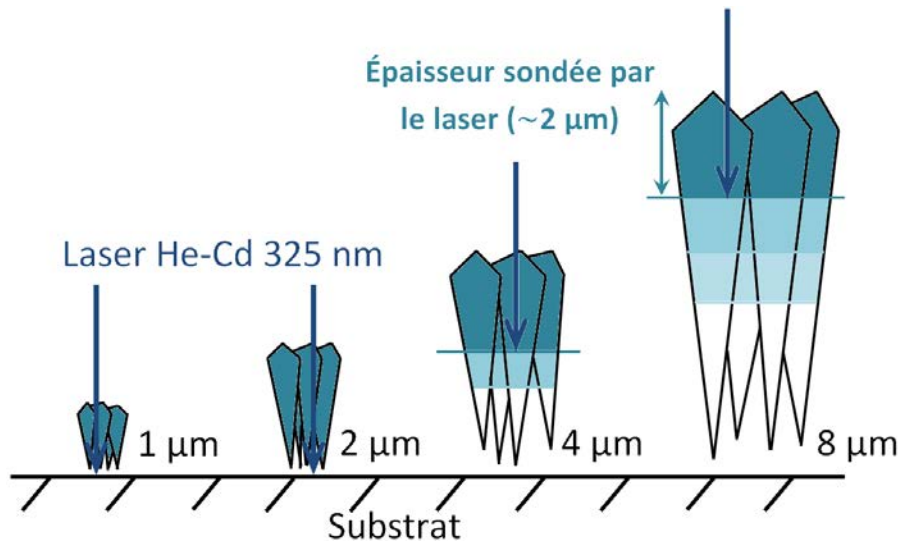


FIGURE 4.2.9: Effet de la variation d'épaisseur dans une morphologie colonnaire sur l'absorption du laser He-Cd à 325 nm.

Les mesure de transmission dans la gamme UV-Visible (cf. figure 4.2.1) ont permis de constater que l'absorption est plus élevée à 325 nm qu'à 532 nm. De plus, ces dépôts ont été élaborés à la fois sur un substrat de silice fondue (pour les mesures de transmission) et un substrat Si (100) pour s'assurer que peu importe l'emploi de l'un ou l'autre de ces substrats, l'évolution de l'intensité de PL restait inchangée. Cette précaution s'avérait nécessaire pour pouvoir relier les valeurs de transmission et celles de PL. La figure 4.2.10 met en évidence que l'évolution de l'intensité de PL à 1,54 μm reste inchangée selon l'emploi d'un substrat de silice fondue ou de silicium (100).

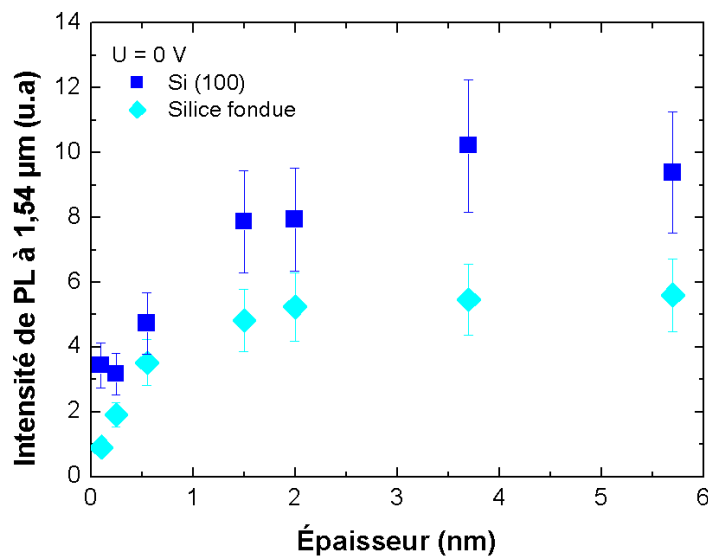


FIGURE 4.2.10: Évolution de l'intensité de PL en fonction de l'épaisseur de films réalisés dans les conditions normales sous $U = 0$ V et déposés sur deux types de substrat sans polarisation.

Par contre, l'intensité de PL est plus faible (d'un facteur 2 maximum) avec un substrat de silice fondue. L'explication tient du fait que la configuration géométrique de mesure est différente selon le substrat utilisé pendant le dépôt.

La mesure de PL continue d'une couche AlN-Er directement déposée sur substrat de silicium est représentée sur la figure 4.2.11a. Dans cette configuration, si on suppose une épaisseur de dépôt de $6\ \mu\text{m}$ alors avec une excitation $\lambda_{Excitation} = 325\ \text{nm}$, seuls les deux premiers micromètres de la surface seront sondés. Le spot du laser He-Cd fait quant à lui $2\ \text{mm}$ de diamètre. Suite à l'excitation optique, le volume d'AlN-Er émet des photons à $\lambda_{Emission} = 1,54\ \mu\text{m}$ dans toutes les directions de l'espace. Les photons émis mesurés par le système de détection peuvent être divisés en deux catégories : ceux émis dans la direction du système de détection, donc directement mesurée et ceux émis vers le silicium mais subissant une réflexion les dirigeant dans la direction du système de détection. Les autres photons à $\lambda_{Emission} = 1,54\ \mu\text{m}$ ne remplissant pas une de ces deux conditions ne sont pas mesurés.

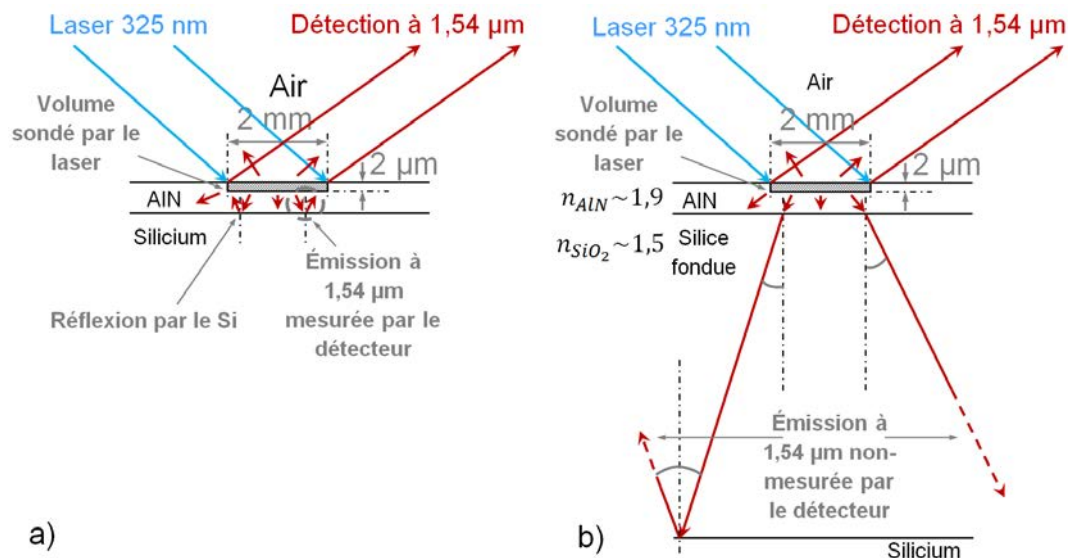


FIGURE 4.2.11: Schéma de la mesure de PL continue dans le cas d'un dépôt AlN-Er : : a) réalisé sur silicium et b) réalisé sur silice fondue, un substrat de silicium nu est placé sous la silice fondue pour que le signal émis par le dépôt sous excitation à 325 nm, soit réfléchi et capté par le système de détection.

Pour mesurer l'intensité de PL en mesure continue des dépôts réalisés sur silice fondue, il a fallu placer un substrat de silicium nu sous la face de la silice fondue sans dépôt, ceci afin que le rayonnement émis à $1,54\ \mu\text{m}$ soit réfléchi par le silicium et mesuré par le système de détection de PL. Cette configuration de mesure est illustrée sur la figure 4.2.11b. Les photons émis à $\lambda_{Emission} = 1,54\ \mu\text{m}$ par le volume excité et mesurés par le système de détection ne peuvent être que ceux émis dans la direction du système de détection. Les photons émis dans la direction du substrat ne subissent pas de réflexion, la transmission de l'infrarouge de la silice fondue étant proche de 100 %. Ces photons traversent alors l'intégralité de l'épaisseur du substrat de silice fondue ($2\ \text{mm}$) en subissant au préalable une déviation de leur direction à

l'interface AlN/SiO₂ d'après la loi de Snell-Descartes ($n_1 \sin(\theta_1) = n_2 \sin(\theta_2)$). Connaissant les indices de réfraction de l'AlN ($n \sim 1,9$) et du SiO₂ ($n \sim 1,5$), pour un rayon incident d'angle 45° par rapport à la normale au substrat, le rayon réfracté forme un angle de 67°. Par conséquent, les photons émis vers le substrat de silice fondue traversent l'intégralité du substrat et sont déviés du centre du volume excité par réfraction à l'interface AlN/SiO₂. Ils subissent une seconde déviation de leur direction de propagation en étant réfléchis à l'interface SiO₂/Si rendant impossible leur mesure par le système de détection. De par la configuration de mesure de PL continue pour les dépôts effectués sur silice fondue, on constate donc que seule la moitié des photons émis par ce même élément de volume peut être détecté, raison pour laquelle l'intensité de PL des échantillons réalisés sur silice fondue est plus faible d'un facteur 2 que pour les échantillons élaborés sur silicium.

La figure 4.2.12a montre les spectres de PL continue obtenus dans la gamme visible [325 - 625 nm] sur des dépôts d'AlN d'épaisseurs différentes.

La figure 4.2.12b représente en fonction de l'épaisseur du dépôt, l'évolution de l'intensité maximale de la large bande d'émission centrée aux alentours de 400 nm et liée à la présence de défauts dans l'AlN [52, 53, 55, 58, 59, 65, 104, 114–116]. Jusqu'à une épaisseur de dépôt de 2 µm, l'intensité augmente puis, diminue. Pour des films d'épaisseur inférieure à 2 µm, il y a un nombre important de défauts contribuant à l'émission à 400 nm. Étant donné que de plus en plus de matière est sondée avec l'augmentation de l'épaisseur, l'intensité de PL mesurée augmente.

La diminution de l'intensité de PL se produit ensuite en raison de l'amélioration de la cristallisation de la couche avec l'augmentation de l'épaisseur et en raison de la limite d'absorption du laser dans la couche. Pour le film de 4 µm d'épaisseur, seuls les 2 premiers micromètres de la partie supérieure de la couche sont sondés. Comme cette portion de la couche est mieux cristallisée et contient moins de défauts contribuant à la raie d'émission à 400 nm, l'intensité de PL mesurée diminue. Pour les dépôts d'épaisseurs plus élevées (8 et 16 µm), les deux premiers micromètres de la partie supérieure sont encore mieux cristallisés et l'intensité de PL mesurée diminue encore.

La figure 4.2.12c représente la variation des intensités de PL de l'Er³⁺ à 538 et à 557 nm en fonction de l'épaisseur des dépôts. La même évolution de la PL dans le visible comparée à celle dans l'infrarouge en fonction de l'épaisseur (cf. figure 4.2.5) est observée. La densité de centres non-radiatifs situés au niveau des joints de grains diminue lorsque l'épaisseur du dépôt AlN-Er augmente et donc que la taille des domaines cristallisés augmentent.

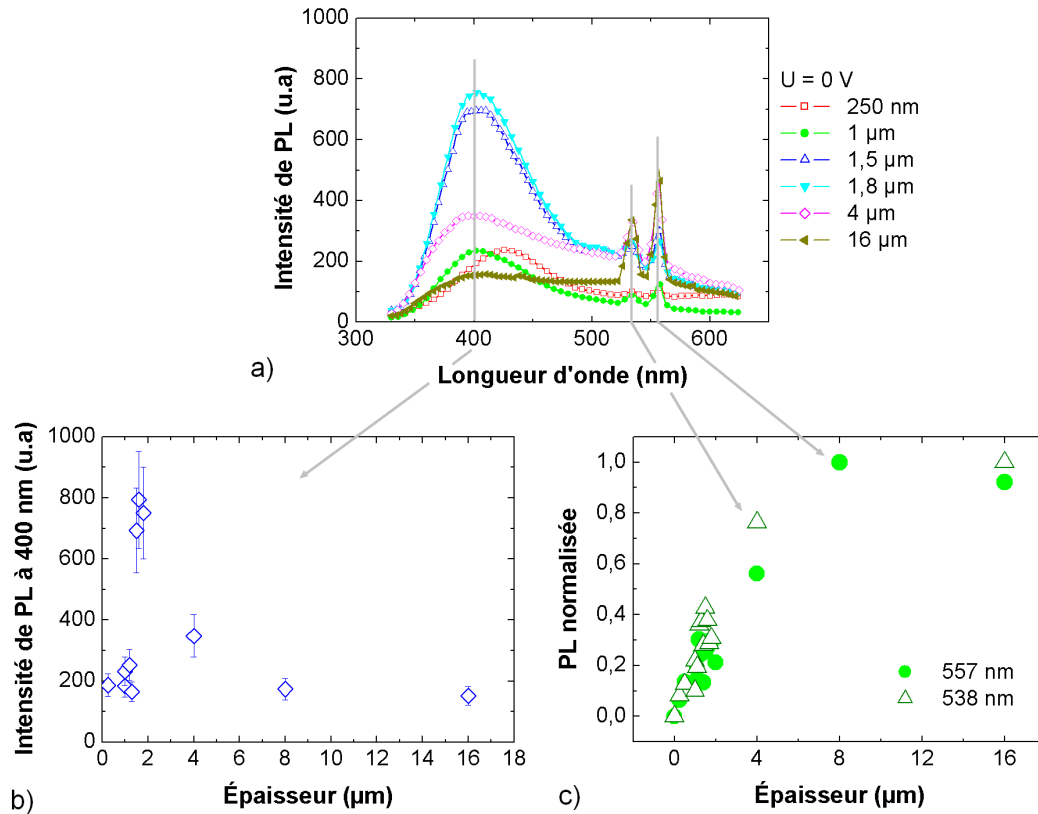


FIGURE 4.2.12: a) Spectres de PL dans la gamme visible de films réalisés dans les conditions normales sous $U = 0$ V et d'épaisseur variant de 250 nm à 16 μm. b) Variation de l'intensité maximale de la large bande d'émission de PL de l'AlN centrée aux alentours de 400 nm. c) Variation de l'intensité maximale de PL de l'Er³⁺ pour les deux pics à 538 et 557 nm. Les intensités ont été normalisées pour pouvoir être tracées sur le même graphique.

Les mesures continue de PL seules, ne permettent pas de déterminer si le rendement de PL est dépendant de l'épaisseur et s'il tend vers un maximum. Effectivement, pour des dépôts d'épaisseur > 2 μm, l'intégralité de la couche n'est pas sondée en raison de l'absorption par l'AlN du laser à 325 nm (cf. figure 4.2.3). Seule la partie supérieure (~ 2 μm) du film est excitée, raison pour laquelle l'intensité de PL à 1,54 μm atteint un palier pour des épaisseurs de couche > 2 μm. Sans l'effet de l'absorption, l'intensité de PL serait supérieure à celle observée puisque le volume de matière sondée augmente ainsi que la quantité d'ions Er³⁺ susceptibles d'être optiquement actifs.

La figure 4.2.13 montre les spectres de temps de déclin de la PL à 1,54 μm mesurés sur des films de différentes épaisseurs. L'encart représente l'évolution du temps de déclin t_1 le plus long simulé par une fonction double exponentielle. Pour une épaisseur < 2 μm, le temps de déclin suit la même évolution que la courbe de PL continue (cf. figure 4.2.5), indiquant que le système est guidé par les processus non-radiatifs. On rappelle que le guidage du système par les processus non-radiatifs a été établie lors du chapitre précédent pour des films de 500 nm d'épaisseur élaborés sous différentes valeurs de U (cf. figure 3.3.60) et recuits à différentes températures (cf.

figure 3.4.11). Pour des dépôts d'épaisseur $< 2 \mu\text{m}$, l'importance des mécanismes non-radiatifs permet d'expliquer pourquoi l'intensité de PL augmente linéairement. Effectivement, même s'il y a de plus en plus d'ions Er^{3+} excités, la présence encore importante de joints de grains et donc de défauts non-radiatifs dans cette gamme d'épaisseur $[0 - 2 \mu\text{m}]$ déposée empêche l'obtention d'une plus forte émission de PL.

Pour une épaisseur $> 2 \mu\text{m}$, contrairement à l'intensité mesurée en PL continue (cf. figure 4.2.5), t_1 devient constant indiquant que le système est peut-être guidé par les processus radiatifs à partir de cette épaisseur critique.

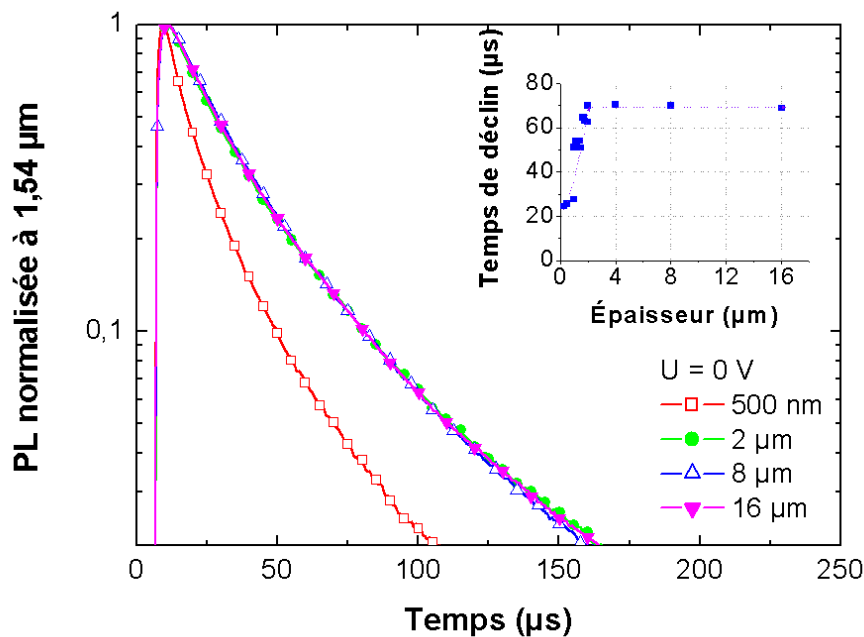


FIGURE 4.2.13: Variation du temps de déclin en fonction de l'épaisseur de films réalisés dans les conditions normales sous $U = 0 \text{ V}$; L'encart montre les valeurs obtenues par simulation.

La figure 4.2.14a montre les spectres de PLE sur des dépôts de différentes épaisseurs avec une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{\text{excitation}}$ variant de 425 à 700 nm.

La mesure d'excitation montre qu'en excitant de manière résonante à 530 et à 660 nm l'ion Er^{3+} , l'émission augmente significativement avec l'épaisseur. Le pompage optique entre les états ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ à 660 nm qui donne de l'émission à 1,54 μm devient important pour le film de 16 μm, il est égal à la moitié de l'émission à 1,54 μm provoquée par le pompage optique ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$. En comparaison, ce pompage optique à 660 nm est inexistant pour le film de 500 nm, ce qui démontre très nettement la forte prédominance des processus non-radiatifs au sein des films de faible épaisseur.

Pour les films de cette série, il y a suffisamment de signal pour distinguer une différence de comportement au niveau de l'excitation non-résonante entre un film de faible épaisseur (cf. figure 4.2.14b) et un film de forte épaisseur (cf. figure 4.2.14c). L'excitation indirecte est du

même ordre de grandeur que l'excitation directe dans le cas du film de faible épaisseur en raison de la présence importante de défauts permettant l'absorption à une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{Excitation} \leq 500$ nm. Pour le film de forte épaisseur mieux cristallisé, l'excitation indirecte est significativement plus faible que l'excitation directe.

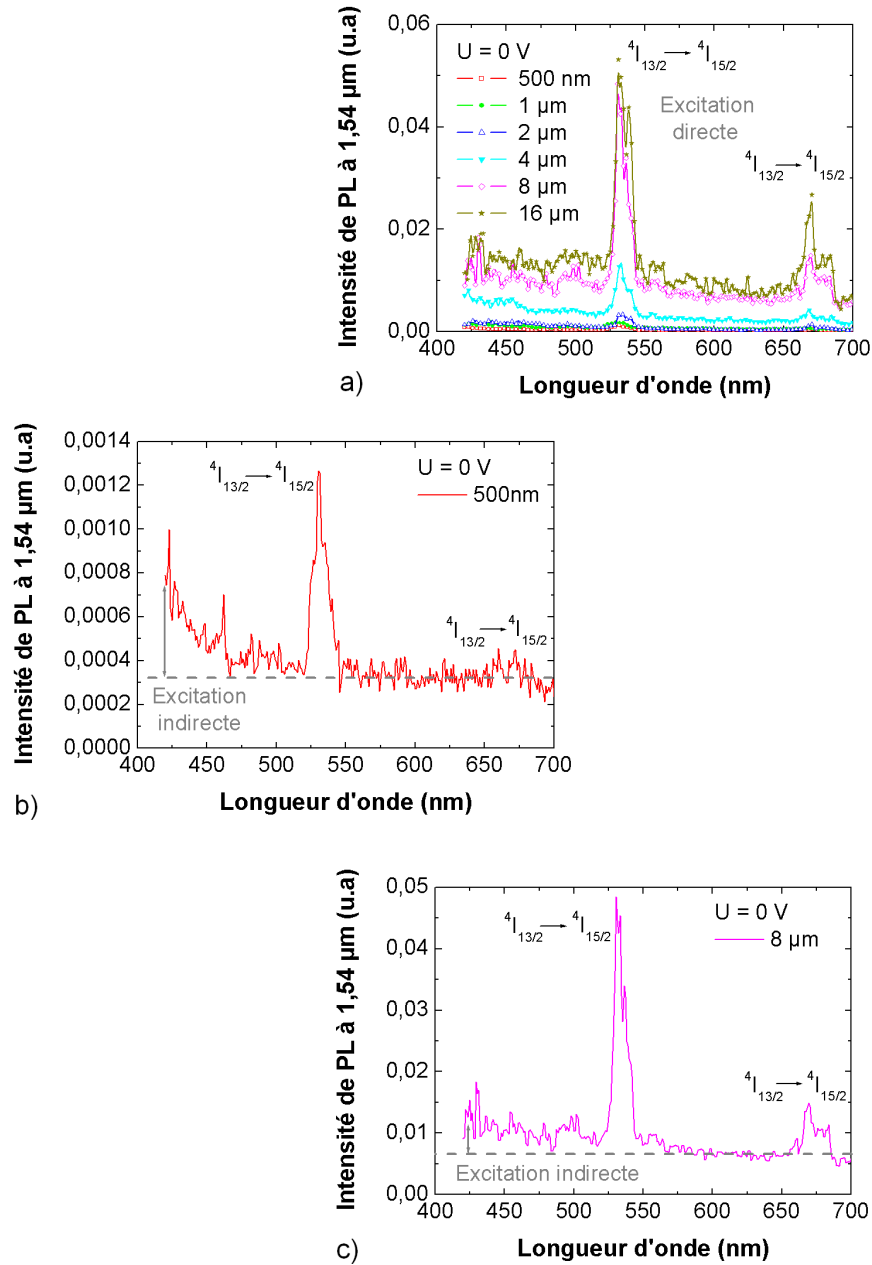


FIGURE 4.2.14: Spectre de PLE en fonction de l'épaisseur de films réalisés dans les conditions normales sous $U = 0$ V ; a) Superposition de tous les spectres ; b) Spectre du film de 500 nm ; c) Spectre du film de 8 µm.

La mesure du temps de montée de photoluminescence à $1,54 \mu\text{m}$ a été possible sur l'échantillon de $22 \mu\text{m}$ très épais car son émission est suffisamment intense. En effet, dans le cas contraire, on ne mesure que la réponse de l'instrumentation comme on peut le constater sur la figure 4.2.15, au-delà d'une résistance du PM (cf. chapitre 2, spectroscopie de PL) $R = 7,12 \text{ k}\Omega$, le temps de montée de PL devient indétectable puisqu'il est compris dans le temps de réponse de l'instrumentation.

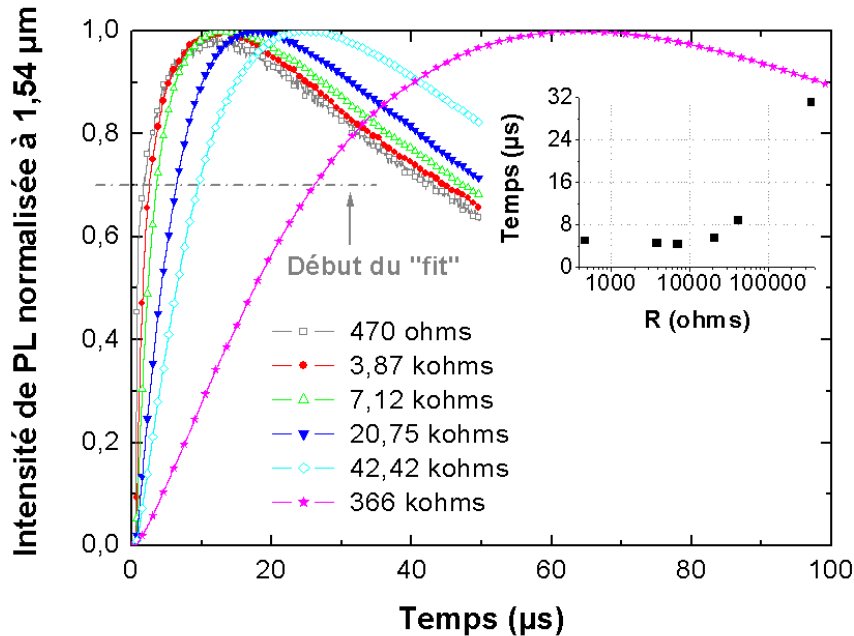


FIGURE 4.2.15: Pour un dépôt de plus de $20 \mu\text{m}$ d'épaisseur réalisé dans les conditions normales sous $U = 0 \text{ V}$, variation en fonction de la résistance du photomultiplicateur choisie des temps de montée de la PL à $1,54 \mu\text{m}$; L'encart montre l'évolution de la valeur du temps de montée. On constate qu'à partir d'une résistance R de $20 \text{ k}\Omega$, on ne mesure plus le temps de montée de PL mais le temps de réponse de l'instrumentation.

L'allure de l'intensité de PL normalisée en fonction du temps pour $R = 7,12 \text{ k}\Omega$ est visible sur la figure 4.2.16. L'acquisition du temps de montée a été possible à l'aide d'une simulation avec une fonction double exponentielle sur une partie sélectionnée de la courbe qui correspond à la montée et au début de la diminution du signal émis de PL. Le temps t_1 de $4 \mu\text{s}$ correspond à la montée tandis que le temps t_2 correspond au temps de déclin. La valeur obtenue de $4,4 \mu\text{s}$ du temps de montée confirme que le processus d'excitation est indirect avec un transfert des charges d'un état électronique donneur de la matrice hôte à la couche électronique $4f$ de l'ion dopant. Dans le cas d'une excitation directe, sans ces processus de transfert successif qui comprend des recombinaisons de charges, ce temps de montée serait significativement plus court.

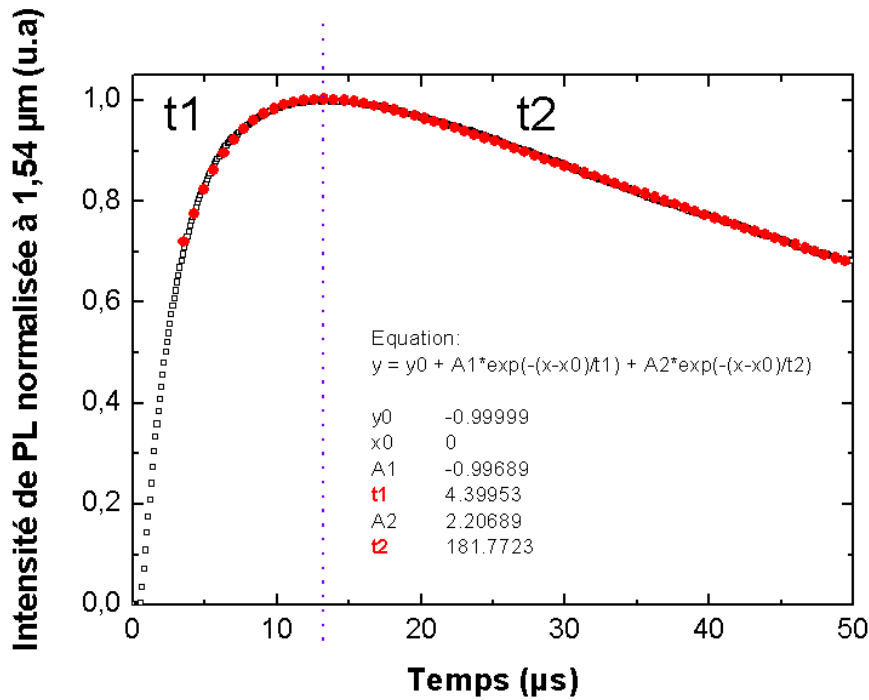


FIGURE 4.2.16: Temps de montée de la photoluminescence à 1,54 μm obtenue par simulation avec une fonction double exponentielle, avec une valeur de résistance $R = 7,12 \text{ k}\Omega$.

Le schéma 4.2.17 illustre ces transferts d'énergie en prenant en compte l'émission possible dans le visible et dans l'infrarouge de l'ion l' Er^{3+} . Dans la matrice, un état donneur ND passe à un état excité ND^* après excitation optique. L'excès d'énergie peut être transféré aux états électroniques de la couche $4f$ de l' Er^{3+} , soit aux états ${}^2H_{11/2}$ ou ${}^4S_{3/2}$ avec un temps de transfert caractéristique τ_{tr1} soit à l'état ${}^4I_{13/2}$ avec un temps de transfert caractéristique τ_{tr2} . Le transfert à l'état ${}^4I_{13/2}$ peut donner lieu à une émission de luminescence à 1,54 μm par relaxation radiative. Le transfert aux états de plus haute énergie peut conduire à une émission de photons dans le visible à 537 et 558 nm ou par relaxations successives jusqu'à l'état ${}^4I_{13/2}$, il peut entraîner également une émission à 1,54 μm .

Le temps de montée de la luminescence à 1,54 μm est donc égal à la somme du temps de transfert de l'état donneur à l'état ${}^2H_{11/2}$ de l' Er^{3+} et du temps de relaxation vers l'état ${}^4I_{13/2}$. Dans un film de silice dopé avec de l'erbium, Falconieri & al. ont trouvé un temps de relaxation de 3,6 μs entre l'état ${}^4I_{9/2}$ et ${}^4I_{13/2}$, ce qui correspond bien au temps de montée mesurée ici [222].

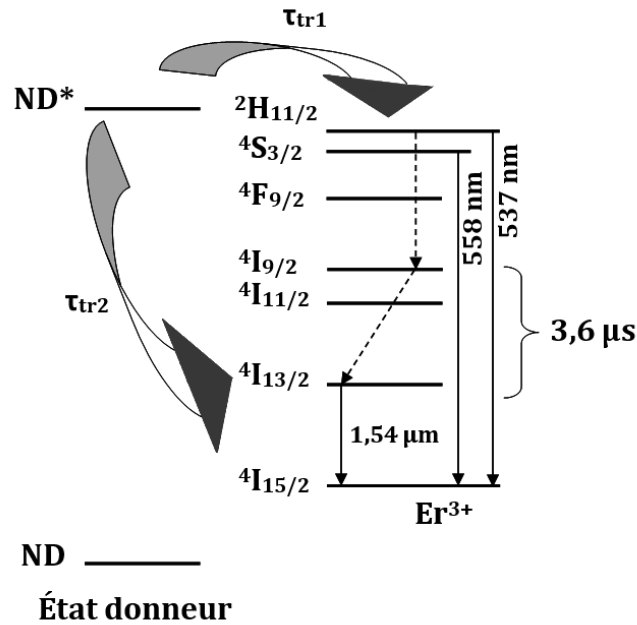


FIGURE 4.2.17: Modèle de transfert d'énergie d'un état donneur de la matrice aux états électroniques de l'ion dopant.

En résumé : Pour des dépôts de morphologie colonnaire élaborés sous $U = 0$ V, l'intensité de PL mesurée augmente avec une forte pente jusqu'à une épaisseur critique estimée dans notre étude à une valeur d'environ $2 \mu\text{m}$. Au-delà de cette valeur critique, l'intensité de PL se stabilise (cf. figures 4.2.6 et 4.2.10).

L'augmentation significative de l'intensité de PL jusqu'à une épaisseur de $2 \mu\text{m}$ se produit en raison de la diminution de la densité des joints de grains et de l'augmentation de l'épaisseur dans un film de morphologie colonnaire. Les ions Er^{3+} deviennent de moins en moins gênés par les défauts non-radiatifs situés au niveau des joints de grains au fur et à mesure que le dépôt s'épaissit.

Au-delà de $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur, le laser employé en spectroscopie de PL continue est totalement absorbé par la couche et n'atteint plus le substrat. Par conséquent, pour des dépôts d'épaisseurs plus élevées, seuls les premiers micromètres de surface sont sondés. L'amélioration de la cristallisation avec l'épaisseur déposée, qui se traduit par une augmentation du diamètre des colonnes à la surface de la couche explique alors la faible augmentation de l'intensité de PL mesurée.

Pour des films d'épaisseur supérieure à $2 \mu\text{m}$, la valeur constante du temps de déclin de PL déterminée par mesure résolue en temps tend à prouver que la PL du système AIN-Er devient, pour des fortes épaisseurs gouverné par les mécanismes radiatifs.

PL de dépôts de morphologie nanogranulaire

Une étude identique de la PL a été réalisée pour des films de différentes épaisseurs élaborés sous $U = -150$ V de polarisation négative. Les résultats d'analyse par MET du chapitre précédent ont montré que la taille des nanograins ne change pas avec l'augmentation de l'épaisseur du film. Par conséquent, l'effet néfaste sur l'émission de PL des défauts non-radiatifs situés au niveau des joints de grains reste constant quelque soit l'épaisseur des dépôts. Dans le cas d'un dépôt de morphologie nanogranulaire, seule la quantité de matière sondée (et donc d'ions Er^{3+} capables d'émettre des photons) rentrera en compte dans l'évolution de l'intensité de PL mesurée en fonction de l'épaisseur.

La figure 4.2.18 montre les valeurs de l'intensité maximale de PL à $1,54 \mu\text{m}$ en fonction de l'épaisseur comprise entre 0 et $\sim 4 \mu\text{m}$, de deux séries de dépôts réalisées simultanément sous $U = -150$ V, dont l'une a été réalisée sur Si (100) et l'autre sur silice fondue. Les dépôts réalisés sur substrat Si (100) ont bien subi l'application de la polarisation négative contrairement aux dépôts effectués sur silice fondue. Par conséquent, les films sur Si (100) sont de morphologie nanogranulaire ($U = -150$ V) alors que les dépôts sur silice fondue sont de morphologie colonnaire ($U = 0$ V).

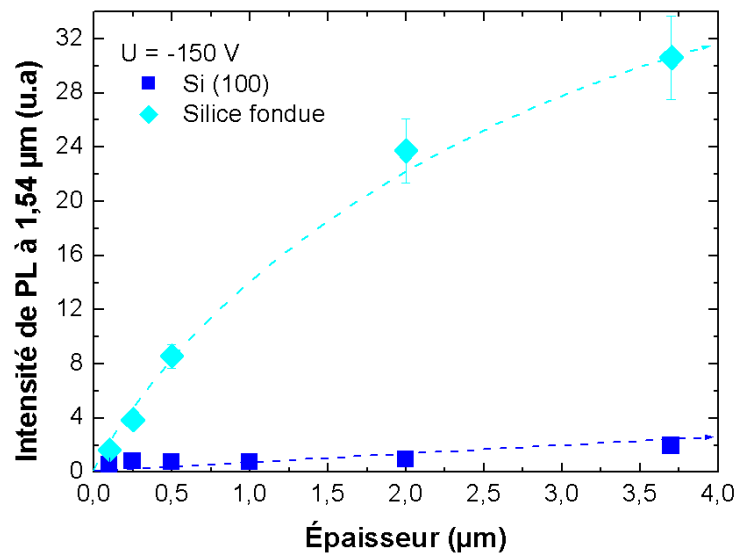


FIGURE 4.2.18: Évolution de l'intensité de PL en fonction de l'épaisseur de films réalisés dans les conditions normales sous $U = -150$ V et déposés sur deux types de substrat, Si (100) et silice fondue.

L'évolution de l'intensité de PL en fonction de l'épaisseur du dépôt est différente entre les films de morphologie nanogranulaire et entre les films de morphologie colonnaire. L'émission de PL reste très faible pour les films de morphologie nanogranulaire et ce, peu importe leur épaisseur.

L'augmentation de l'intensité mesurée est uniquement due à la quantité plus importante de ions Er^{3+} capables d'émettre en raison d'une épaisseur plus élevée. Pour les films de morphologie

colonnaire de différentes épaisseurs, les valeurs d'intensité mesurées sont plus importantes en raison de l'efficacité de PL augmentant avec l'épaisseur.

Les valeurs de l'intensité de PL pour les dépôts réalisés sur silice fondue ont été multipliées par deux en raison des photons émis à $1,54 \mu\text{m}$ non-mesurés dû à la configuration géométrique de la mesure de PL (cf. 4.2.11). Il est donc possible de comparer les intensités de chacune de ces deux séries entres elles.

La figure 4.2.19 montre les spectres de PL à $1,54 \mu\text{m}$ des films de morphologie nanogranulaire déposés sur substrat Si et d'épaisseur comprise entre 100 nm et $3,7 \mu\text{m}$. L'encart permet d'observer l'évolution linéaire de l'intensité maximale de PL avec l'augmentation de l'épaisseur du dépôt. Globalement, les valeurs des intensités mesurées restent faibles et d'un ordre de grandeur inférieur à celles enregistrées pour des films de morphologie colonnaire d'épaisseurs comparables (cf. 4.2.18).

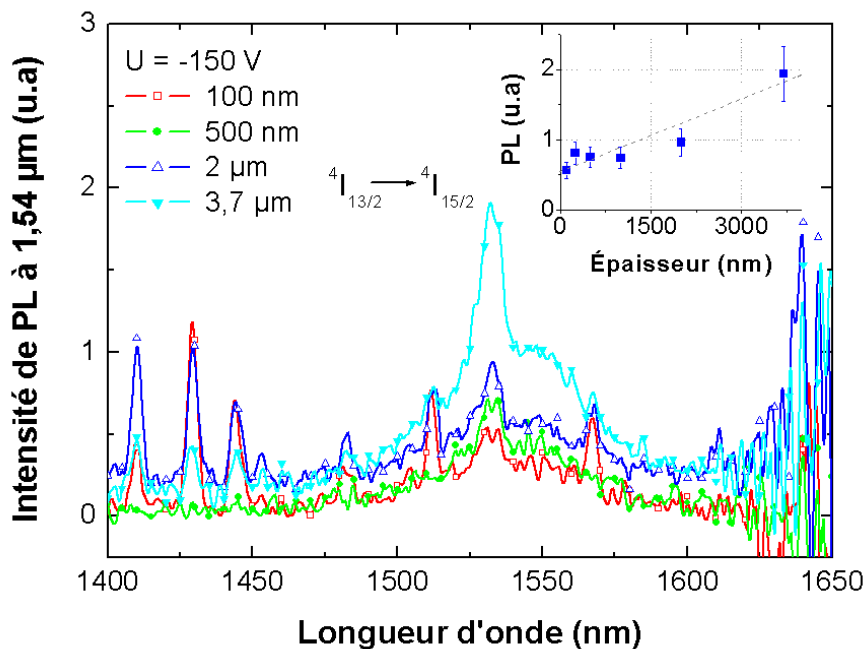


FIGURE 4.2.19: Variation de l'intensité de PL en fonction de l'épaisseur ; L'encart montre les maxima de PL pour chaque épaisseur.

En résumé : Lorsque l'épaisseur d'une couche de morphologie nanogranulaire augmente, la taille des domaines cristallisés n'est pas modifiée et l'intensité de PL mesurée suit une augmentation linéaire mais l'ensemble des valeurs mesurées restent faibles. Cette faible augmentation de l'intensité de PL est due à l'augmentation du nombre d'ions Er^{3+} pouvant émettre des photons en raison d'une épaisseur de dépôt plus importante. La quantité d'ions Er^{3+} émetteurs n'est pas élevée en raison de la densité importante de joints de grains.

4.3 Modélisation de l'émission de PL

4.3.1 Principe du modèle

Des modèles de calcul de l'émission thermique [223], puis de la photoluminescence pour l'émission optique d'un film mince ont été développés au sein de l'équipe [224] ainsi que par d'autres auteurs [225]. Concernant plus particulièrement les modèles traitant de la photoluminescence, le modèle de P. Pigeat & al. a permis de mettre en évidence la dépendance de l'évolution de l'intensité de PL en fonction de l'épaisseur du dépôt d'AlN-Er. La détermination des constantes optiques du film est également possible à partir de ce modèle. Quant au modèle mis au point par R. Furstenberg & al., il permet de s'affranchir des effets d'interférences et d'absorption qui changent l'allure des spectres de photoluminescence de films minces ou de systèmes multi-couches et peuvent masquer la présence de pics caractéristiques d'émission.

Le modèle proposé ici consiste à diviser couche par couche le film mince à partir d'une interface donnée et à déterminer un volume ΔV selon la profondeur z dans une couche d'épaisseur d (cf. figure 4.3.1).

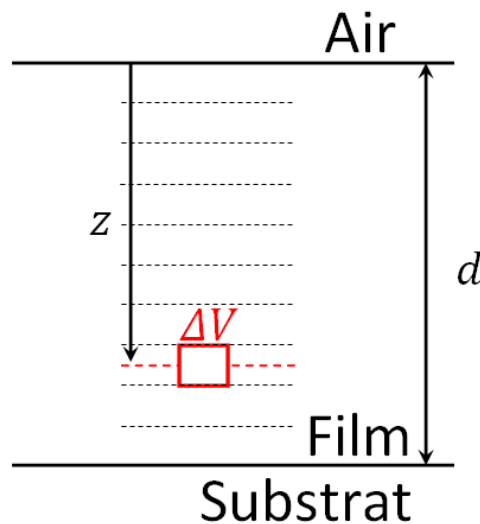


FIGURE 4.3.1: Représentation schématique d'un élément de volume ΔV au sein d'un film mince.

Pour chaque élément de volume ΔV , on calculera le rayonnement émis et/ou absorbé en utilisant la théorie optique des films minces, théorie qui prend en compte les phénomènes interférentiels liés aux réflexions multiples sur les différentes interfaces.

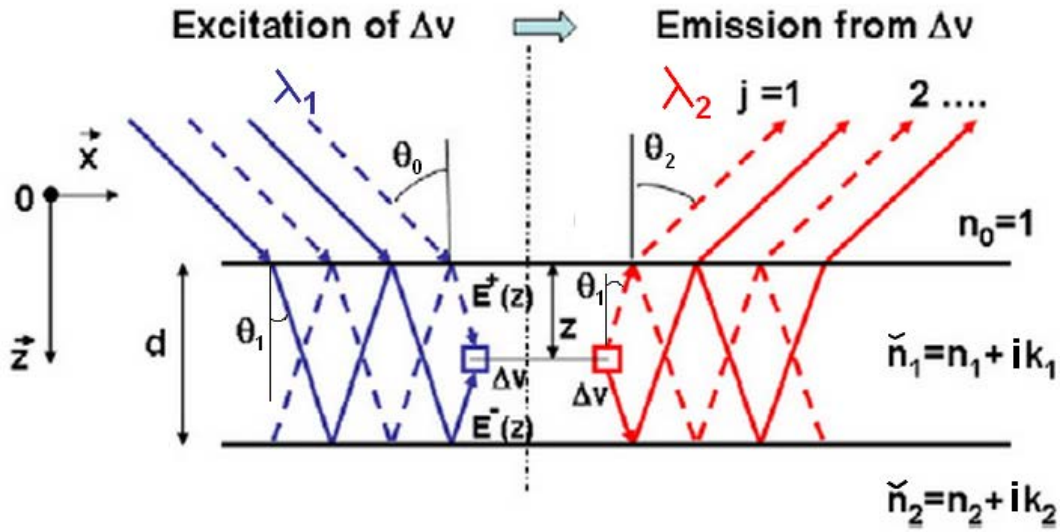


FIGURE 4.3.2: Schéma optique explicatif des phénomènes interférentiels dans un film mince [224] : à droite, pour le rayonnement incident d'excitation sur ΔV ; à gauche pour le rayonnement de PL émis par ce même volume ΔV .

Sur la figure 4.3.2 est représenté le schéma d'ensemble du système optique constitué du film d'AlN d'épaisseur $d(t)$ à l'instant t .³ Ce film a un indice complexe $\tilde{n}_1 = \mathbf{n}_1 = n_1 - i.k_1$ où n_1 et k_1 sont respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction caractéristiques de l'AlN. Dans notre cas, le matériau 2 d'indice complexe $\tilde{n}_2 = \mathbf{n}_2 = n_2 - i.k_2$ est le substrat de silicium. À gauche du schéma figure 4.3.2 est représenté l'ensemble des rayonnements incidents (venant du vide $\tilde{n}_0 = \mathbf{n}_0 = 1$, sous une incidence θ_0) qui viennent éclairer un élément de volume ΔV situé à la profondeur z dans un film d'épaisseur $d(t)$. Si cet éclairage est monochromatique (λ_1) alors la loi de Snell-Descartes veut que :

$$\mathbf{n}_{0(\lambda_1)} \sin(\theta_{0(\lambda_1)}) = \mathbf{n}_{1(\lambda_1)} \sin(\theta_{1(\lambda_1)}) \quad (4.3.1)$$

À droite du schéma figure 4.3.2 est représenté l'ensemble des rayonnement émis du même élément de volume ΔV à la longueur d'onde $\lambda_1 \neq \lambda_2$ et émergeant de la surface dans la direction d'observation $\theta_{2(\lambda_2)}$. Là encore,

$$\mathbf{n}_{0(\lambda_2)} \sin(\theta_{2(\lambda_2)}) = \mathbf{n}_{1(\lambda_2)} \sin(\theta_{1(\lambda_2)}) \quad (4.3.2)$$

Deux catégories de rayonnements indiqués sur la figure 4.3.2 seront à prendre en compte : Les rayonnements incidents ou émergeant de la partie supérieure (E^+) et inférieure (E^-) de ΔV .

3. Dans le calcul, l'épaisseur est incrémentée d'une épaisseur fixe Δd . L'instant t correspond en réalité au temps nécessaire pour incrémenter de Δd . Il est possible de le calculer en fonction de la vitesse de dépôt de la couche mais dans notre cas, l'étude de l'intensité de PL en fonction du temps ne constitue pas le sujet d'étude principal et la notation $d(t)$ sert uniquement à représenter l'incrément de l'épaisseur du dépôt lors du calcul.

De surcroît, deux autres catégories de rayonnement seront à étudier séparément :

- les rayonnements polarisés parallèlement au plan d'incidence noté p ;
- ceux polarisés perpendiculairement au plan d'incidence noté s .

Si les indices i et j se réfèrent aux milieux 0, 1 et 2 (respectivement air, AlN, substrat), on devra écrire les coefficients de Fresnel pour chaque interface et pour chaque sens de propagation, c'est-à-dire $i \rightarrow j$ (interface air/AlN) ou $j \rightarrow i$ (interface AlN/air) :

$$r_{ij}, t_{ij} = \begin{cases} r_{ijp} = \frac{\mathbf{n}_0 \cos(\theta_1) - \mathbf{n}_1 \cos(\theta_0)}{\mathbf{n}_0 \cos(\theta_1) + \mathbf{n}_1 \cos(\theta_0)}, & t_{ijp} = \frac{2\mathbf{n}_0 \cos(\theta_0)}{\mathbf{n}_0 \cos(\theta_1) + \mathbf{n}_1 \cos(\theta_0)} \\ r_{ijs} = \frac{\mathbf{n}_0 \cos(\theta_1) - \mathbf{n}_1 \cos(\theta_0)}{\mathbf{n}_0 \cos(\theta_1) + \mathbf{n}_1 \cos(\theta_0)}, & t_{ijs} = \frac{2\mathbf{n}_0 \cos(\theta_0)}{\mathbf{n}_0 \cos(\theta_0) + \mathbf{n}_1 \cos(\theta_1)} \end{cases}$$

et

$$r_{ji}, t_{ji} = \begin{cases} r_{jip} = \frac{\mathbf{n}_1 \cos(\theta_0) - \mathbf{n}_0 \cos(\theta_1)}{\mathbf{n}_1 \cos(\theta_0) + \mathbf{n}_0 \cos(\theta_1)}, & t_{jip} = \frac{2\mathbf{n}_1 \cos(\theta_1)}{\mathbf{n}_1 \cos(\theta_0) + \mathbf{n}_0 \cos(\theta_1)} \\ r_{jis} = \frac{\mathbf{n}_1 \cos(\theta_0) - \mathbf{n}_0 \cos(\theta_0)}{\mathbf{n}_1 \cos(\theta_1) + \mathbf{n}_0 \cos(\theta_0)}, & t_{jis} = \frac{2\mathbf{n}_1 \cos(\theta_1)}{\mathbf{n}_1 \cos(\theta_1) + \mathbf{n}_0 \cos(\theta_0)} \end{cases}$$

Soit une onde plane incidente selon une direction r de la forme :

$$E(r) = E_0 \exp(-i(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} r)) \quad (4.3.3)$$

L'amplitude E_0 du rayonnement incident étant donnée, le calcul permet de déterminer l'amplitude $E_i(z)$ du rayonnement venant éclairer l'élément de volume ΔV à la hauteur (z) dans un film d'épaisseur d à l'instant t . Ce calcul sera écrit ici pour $\theta_0 = 0$ dans un souci de simplification.

$$E_i(z) = E_i^+(z) + E_i^-(z) \quad (4.3.4)$$

Soit

$$E_i(z) = E_0 \cdot t_0 \cdot e^{-\varphi_1 \cdot z} \frac{1}{1 - r_{12} \cdot r_{10} \cdot e^{-\varphi_1 \cdot 2d}} + E_0 \cdot t_{01} \cdot r_{12} \cdot e^{-\varphi_1(2d-z)} \frac{1}{1 - r_{12} \cdot r_{10} \cdot r_{12} \cdot e^{-\varphi_1 \cdot 2d}} \quad (4.3.5)$$

avec $\varphi_1 = \frac{2\pi}{\lambda_1} \mathbf{n}_1$.

De la même manière est calculée l'amplitude $E_E(z)$ de l'onde émergeant du film d'AlN et émis par le même élément de volume ΔV à la longueur d'onde λ_2 avec à l'origine une amplitude « source » $E_L(z)$.

$$E_E(z) = E_L^+(z) + E_L^-(z) = E_L(z) \cdot t_{10} (e^{-i\varphi_2 \cdot z} + r_{12} \cdot e^{-i\varphi_2(d-z)}) \frac{1}{1 - r_{12} \cdot r_{10} \cdot e^{-\varphi_2 \cdot 2d}} \quad (4.3.6)$$

avec $\varphi_2 = \frac{2\pi}{\lambda_2} \mathbf{n}_1$.

À un instant donné $t = t_0 + \Delta t$ avec Δt un incrément de temps, le film a une épaisseur $d(t)$. Pour chaque incrément d'épaisseur Δz de 0 à $d(t)$, on calcule $E_i(z)_p$ et $E_i(z)_s$.

À chaque pas de programme pour une épaisseur $d(t)$, l'énergie $\Delta W_i(z)$ reçue par l'élément de volume ΔV est calculée comme étant la somme des énergies apportées par les rayonnements p et s à la longueur d'onde λ_1 , soit :

$$\Delta W_i(z) = \sum_p^s \varepsilon_0 \cdot |\mathbf{n}_1| \cdot |E_i(z)_j|^2 \cdot \Delta V \quad (4.3.7)$$

avec E_0 considérée égale à l'unité et ε_0 la constante diélectrique du vide. Dans le même temps t , on calcule de la même manière l'énergie enregistrée à la longueur d'onde λ_2 liée au rayonnement d'amplitude $E_L(z)$ émise par ce même élément de volume Δz :

$$\Delta W_E(z) = \sum_p^s \varepsilon_0 \cdot |\mathbf{n}_1| \cdot |E_E(z)_j|^2 \cdot \Delta V \quad (4.3.8)$$

Pour chaque pas du programme on considérera qu'une partie $\gamma(z)$ de l'énergie incidente (à λ_1) est absorbée pour exciter les ions luminescents présents dans cet élément de volume (cf. figure 4.3.3). $\gamma(z)$ est un paramètre pouvant caractériser à la fois des effets de *quenching* lié à la densité d'ions Er^{3+} dans ΔV et la densité d'ions Er^{3+} à la côte z pouvant caractériser une probabilité d'émission de photons de longueur d'onde λ_2 . Les amplitudes $E_L(z)$ et $E_i(z)$ seront alors liées par la relation :

$$|E_L(z)|^2 = \gamma(z) \cdot |E_i(z)|^2 \quad (4.3.9)$$

Pour chaque pas du programme, on calculera l'énergie émise à λ_2 avec une énergie absorbée à λ_1 pour obtenir l'énergie enregistrée par un détecteur de PL. Sommée alors sur tous les ΔV de l'épaisseur $d(t)$, la photoluminescence des films en fonction de leurs épaisseurs est déterminée.

Dans notre étude, on considère le dopage en erbium homogène et identique pour toutes les épaisseurs de nos films (cf. chapitre 4.1.7). Le paramètre $\gamma(z)$ sera donc ici considéré comme une constante.

La figure 4.3.4a représente à titre d'exemple l'intensité calculée en unité arbitraire en fonction de l'épaisseur d'un film AlN-Er réalisé dans les conditions normales sous un bias $U = 0$ V, éclairé par rayonnement de longueur d'onde de 325 nm et émettant un rayonnement de longueur d'onde de 1,54 μm .

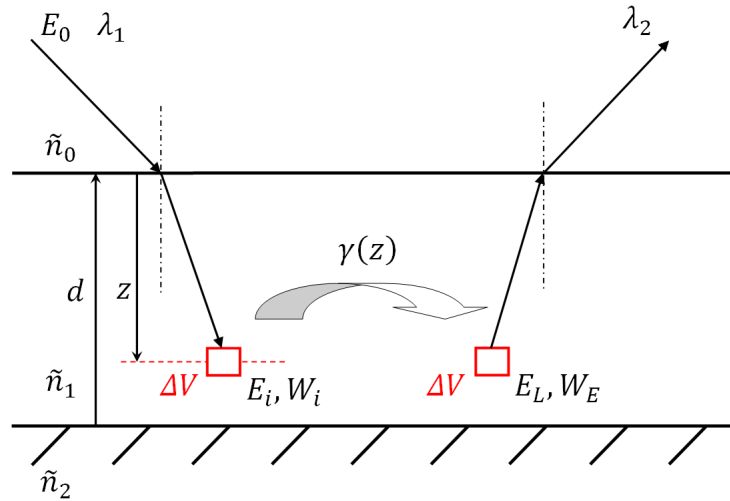


FIGURE 4.3.3: Schéma représentatif de l'absorption d'un rayonnement de longueur d'onde λ_1 par un élément de volume Δz et de l'émission de ce même élément de volume d'un rayonnement de longueur d'onde λ_2 . Schéma faisant intervenir $\gamma(z)$ un paramètre traduisant l'efficacité de l'absorption de l'énergie par ΔV et de l'émission de l'énergie émise par les ions Er^{3+} à l'intérieur de ΔV .

Les valeurs d'indices optique du film d'AlN utilisées pour simuler l'intensité de PL en fonction de l'épaisseur du dépôt sont celles obtenues par ailleurs, sur nos échantillons par mesure ellipsométrique :

$\lambda_1 = 325 \text{ nm}$	$\lambda_2 = 1,54 \text{ }\mu\text{m}$
$n_{1(\lambda_1)} = 2$	$n_{1(\lambda_2)} = 1,92$
$k_{1(\lambda_1)} = 0,01$	$k_{1(\lambda_2)} = 0,005$

Le coefficient $\gamma(z)$ n'étant à priori pas connu, toutes les courbes calculées seront normalisées à l'unité pour $d \rightarrow \infty$. Dès lors, dans cette étude, seules les allures générales des courbes PL pourront être comparées et commentées. Comme mentionné par ailleurs [224], on constate sur cette courbe qu'en raison des interférences sur le rayonnement incident à la longueur d'onde λ_1 et sur le rayonnement émis à λ_2 , de très faibles variations d'épaisseur peuvent engendrer des très fortes variations de PL. La courbe résultante de PL est la superposition de deux périodes T_1 et T_2 qui crée un effet de Moiré pour des faibles épaisseurs (cf. figure 4.3.4a), mis en évidence sur la figure 4.3.4b avec un grossissement pour des épaisseurs comprises entre 3 et 4 μm .

$$T_1 = \frac{\lambda_1}{2n_1(\lambda_1)} = 81 \text{ nm} \text{ et } T_2 = \frac{\lambda_2}{2n_1(\lambda_2)} = 405 \text{ nm}.$$

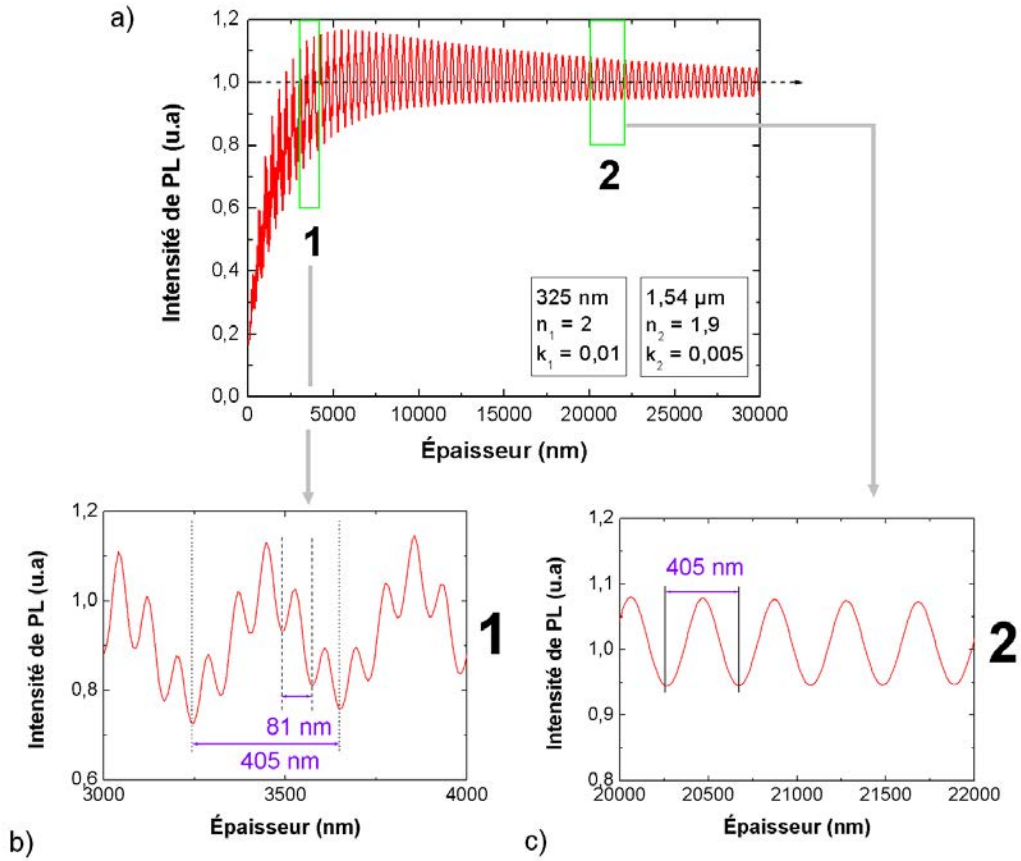


FIGURE 4.3.4: a) Intensité du rayonnement émis à une longueur d'onde de $1,54 \mu\text{m}$ en fonction de l'épaisseur d'un film mince élaboré dans les conditions normales sous $U = 0 \text{ V}$ et soumis à un rayonnement de longueur d'onde de 325 nm . Zoom pour une épaisseur de dépôt comprise entre : b) 3 et $4 \mu\text{m}$; c) 20 et $22 \mu\text{m}$.

Au-delà de $10 \mu\text{m}$ (cf. figure 4.3.4c), l'épaisseur du film est telle que l'effet interférentiel pour $\lambda_1 = 325 \text{ nm}$ avec $k_{1(\lambda_1)} = 0,01$ devient négligeable. Le rayonnement incident λ_1 ne peut exciter le matériau que sur une épaisseur de pénétration à la surface du film égale à quelques μm . Pour $\lambda_1 = 325 \text{ nm}$ avec $k_{1(\lambda_1)} = 0,01$, seulement $\frac{1}{100}$ du rayonnement incident I_0 excite un élément de volume à une profondeur de $2 \mu\text{m}$. La courbe de photoluminescence ne pourra faire apparaître pour des films épais qu'un palier en énergie seulement pondéré par le comportement interférentiel à $1,54 \mu\text{m}$ oscillant avec une période de $T_2 = \frac{\lambda_2}{4n_1(\lambda_2)}$ sans atténuation pour $k_{1(\lambda_2)} = 0$ ou avec une atténuation en $\exp(-\frac{4\pi k_1(\lambda_2)}{\lambda_2} \cdot z)$ très faible.

Sur la figure 4.3.5 (similaire à la figure 4.2.9 mais cette fois-ci, la couche est considérée dans son ensemble sans prendre en compte le diamètre des colonnes variant avec l'épaisseur du dépôt), on a schématisé ce phénomène de saturation observé sur la courbe de PL. La zone hachurée au sein du dépôt est l'épaisseur concernée par le rayonnement incident à 325 nm dont l'intensité diminue avec la profondeur selon $\exp(-\frac{4\pi k_1(\lambda_1)}{\lambda_1} \cdot z)$. Ici, sur ce schéma au-delà de 3 μm la zone émettant à une longueur d'onde de 1,54 μm restera constante si le rendement est indépendant de z .

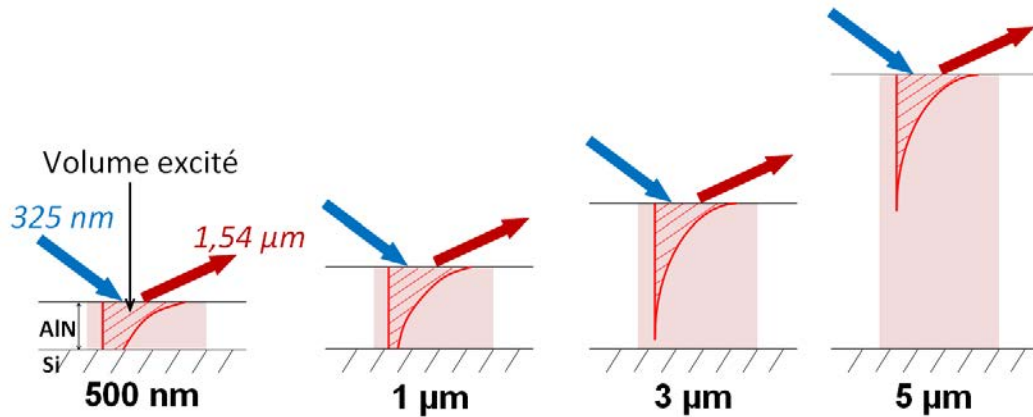


FIGURE 4.3.5: Schéma explicatif du palier observé sur l'émission à 1,54 μm sous illumination à $\lambda = 325 \text{ nm}$ lors de l'épaississement du dépôt.

Dans une étude antérieure, des variations de la PL en fonction de l'épaisseur, prévues par ce modèle ont pu être mises en évidence sur des dépôts, présentant sur le même échantillon une épaisseur uniformément décroissante [224] (cf. schéma figure 4.3.6).

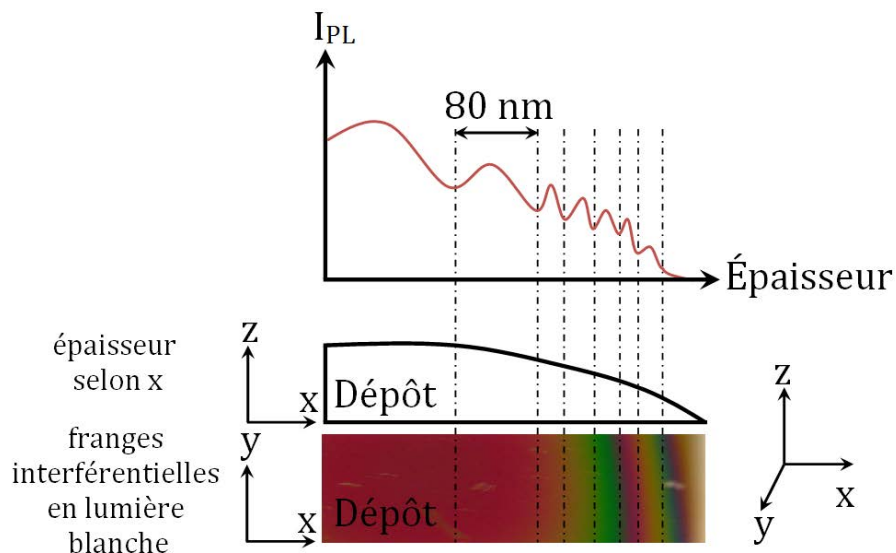


FIGURE 4.3.6: Sur un dépôt réalisé dans les conditions normales sous $U = 0$, variation de l'intensité de PL mesurée en fonction de l'épaisseur uniformément décroissante de ce même échantillon.

Dans notre étude, les mesures de PL en fonction de l'épaisseur de nos dépôts ont été menées sur des échantillons d'épaisseur différente réalisés séparément. La précision des mesures ainsi effectuées ne permet pas dans ces conditions de discerner correctement les variations liées à des différences d'épaisseur de l'ordre de la distance entre deux extrema interférentiels, à savoir $\frac{T_1}{2} = 40 \text{ nm}$ pour $\lambda_1 = 325 \text{ nm}$. Pour permettre la comparaison de nos mesures expérimentales avec le modèle, on a volontairement lissé (moyennée) les courbes théoriques (cf. figure 4.3.7). Des écarts significatifs peuvent exister entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales en raison des effets du phénomène d'interférences quand il existe.

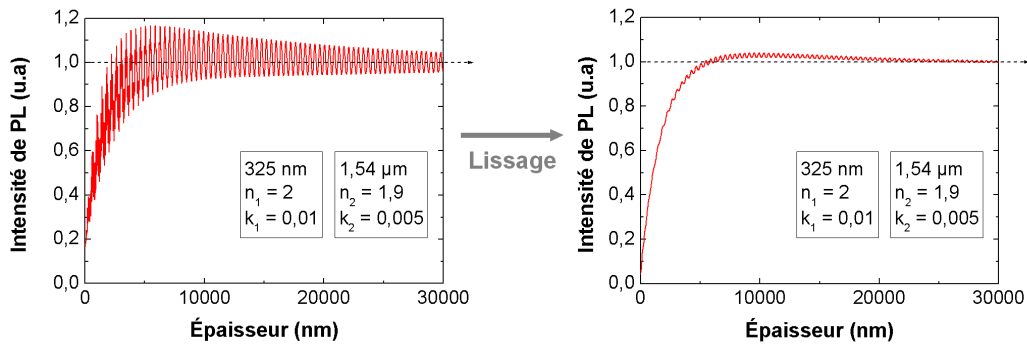


FIGURE 4.3.7: Exemple de lissage d'une courbe d'intensité du rayonnement émis à une longueur d'onde de $1,54 \mu\text{m}$ en fonction de l'épaisseur d'un film mince élaboré dans les conditions normales sous $U = 0 \text{ V}$ et soumis à une rayonnement de longueur d'onde de 325 nm .

Pour observer l'influence des paramètres $k_{1(\lambda_1)}$ et $k_{1(\lambda_2)}$ sur l'allure des courbes de PL, on a volontairement fait varier séparément ces paramètres. On fixe tout d'abord $n_{1(\lambda_1)}$, $k_{1(\lambda_1)}$ et $n_{1(\lambda_2)}$ respectivement à 2, 0,01 et 1,9. On considère également que le paramètre $\gamma(z) = 1$. La figure 4.3.8 montre l'influence, sur les courbes lissées de la PL, d'une augmentation du coefficient d'extinction du matériau dans l'infrarouge à $\lambda_2 = 1,54 \mu\text{m}$, ici pour $k_{1(\lambda_2)}$ égal à : 0 / 0,005 / 0,01.

On note que sur les courbes de PL lissées et normalisées à l'unité pour $d \rightarrow \infty$, la variation du coefficient d'absorption pour la longueur d'onde émise par les ions dopants (ici pour l'ion Er^{3+} , $\lambda_2 = 1,54 \mu\text{m}$) n'a pas de conséquence notable. Cette influence est par contre particulièrement visible sur les courbes PL non-lissées (cf. figure 4.3.9). Dans ce cas, l'augmentation du coefficient d'absorption pour la longueur d'onde λ_2 émise éteint le battement du phénomène interférentiel.

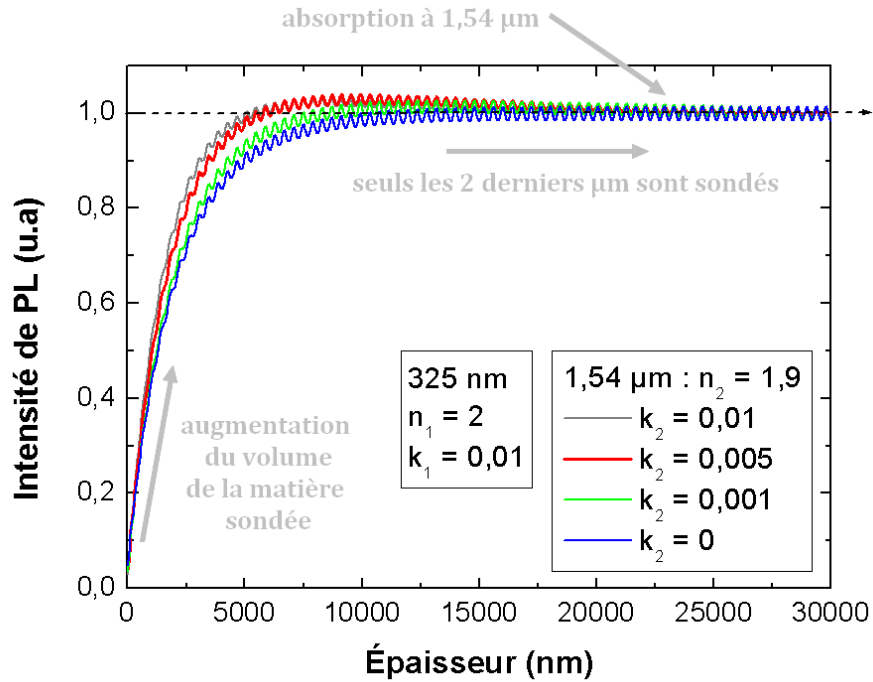


FIGURE 4.3.8: Effet de la variation de la valeur du coefficient d'extinction k de l'AlN pour la longueur d'onde $\lambda_2 = 1,54 \mu\text{m}$ sur l'émission de PL lissée et normalisée de dépôts réalisés dans les conditions normales sous $U = 0 \text{ V}$ en fonction de l'épaisseur.

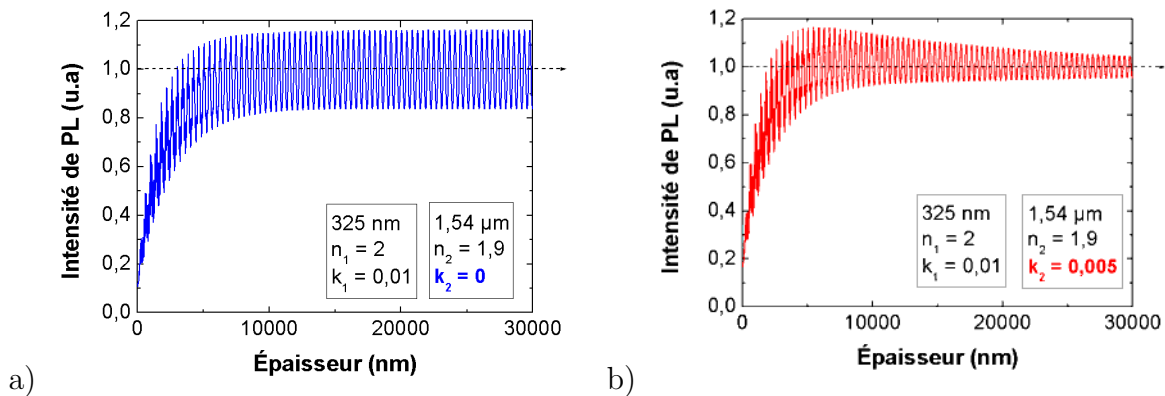


FIGURE 4.3.9: Intensité du rayonnement émis à une longueur d'onde de $1,54 \mu\text{m}$ en fonction de l'épaisseur d'un film mince élaboré dans les conditions normales sous $U = 0 \text{ V}$ et soumis à un rayonnement de longueur d'onde de 325 nm . Pour des films épais, l'intensité des oscillations varie avec le coefficient d'extinction choisi ici avec des valeurs de : a) 0 et b) 0,005.

Toutes les courbes d'intensité de PL en fonction de l'épaisseur du dépôt ont été normalisées pour pouvoir comparer leurs pentes et à partir de quelle épaisseur la stabilisation apparaît. Cependant en considérant la variation des valeurs du coefficient d'extinction k_2 (pour $\lambda_2 = 1,54 \mu\text{m}$), en normalisant il semble que le film ayant une valeur de k_2 égale à 0 (absorption nulle) ait une intensité de PL inférieure au film possédant une valeur de k_2 égale à 0,01 correspondant

à une absorption supérieure. En réalité sans normaliser, l'intensité de PL du film le moins absorbant reste supérieure quelque soit l'épaisseur déposée comme le montre la figure 4.3.10.

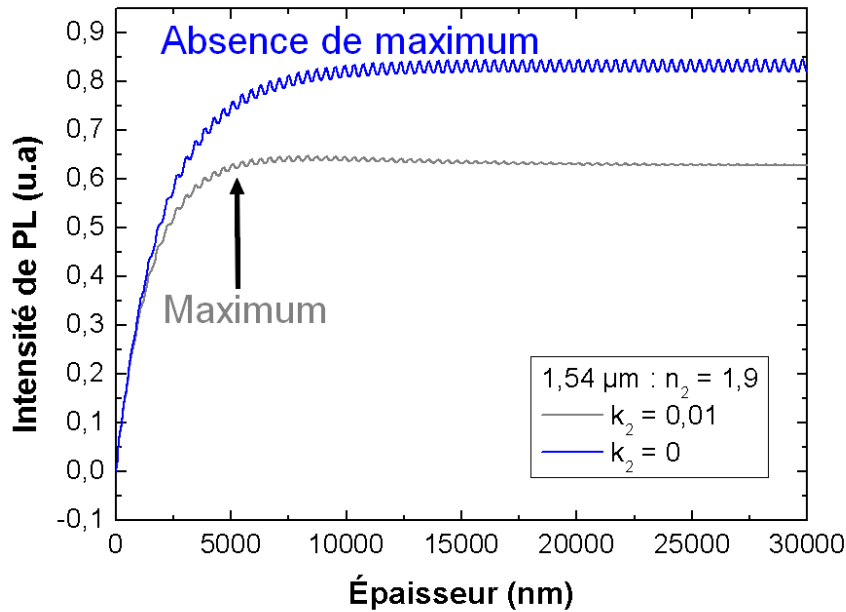


FIGURE 4.3.10: Comparaison de l'émission de PL lissée de deux dépôts réalisés dans les conditions normales sous $U = 0$ V en fonction de l'épaisseur. Pour la longueur d'onde $\lambda_2 = 1,54$ μm , l'un des dépôts possède une valeur d'absorption nulle ($k_2 = 0$) tandis que l'autre a une valeur $k_2 = 0,01$.

Il reste à expliquer la présence d'un maximum d'intensité de PL pour les films possédant des valeurs de k_2 égales à 0,01 et 0,005. Le schéma figure 4.3.1 permet de comparer selon l'épaisseur du dépôt, la différence d'absorption du rayonnement émis à $\lambda_2 = 1,54$ μm suite à une excitation à $\lambda_1 = 325$ nm, par un volume ΔV compris dans les 2 premiers μm de la surface de la couche.

Pour des dépôts de quelques nm d'épaisseur, le rayonnement émis par ΔV se propage dans toutes les directions de l'espace. Les rayons émis vers le substrat peuvent être réfléchis et peuvent repartir vers la surface de la couche (cf. figure 4.3.11a).

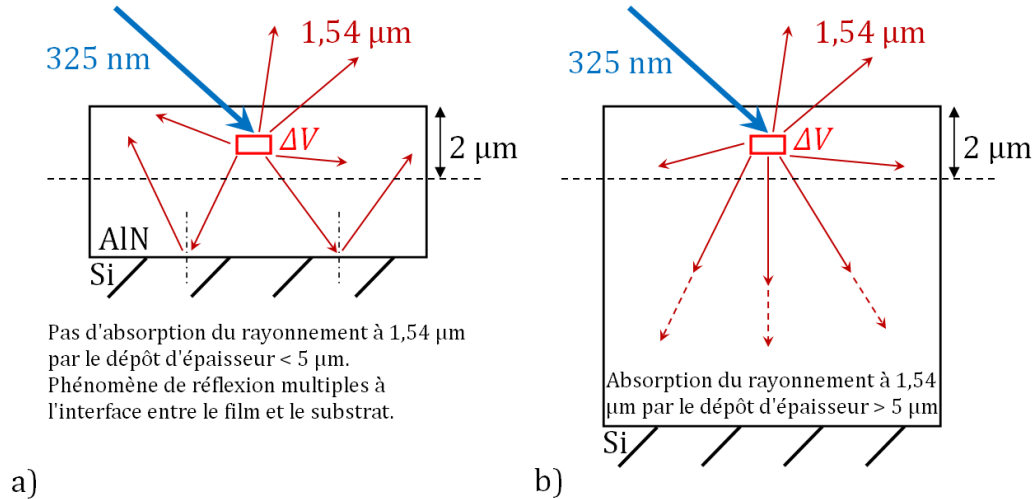


FIGURE 4.3.11: Représentation schématique du comportement du rayonnement émis par un volume ΔV compris dans les 2 premiers μm de la couche, suite à une excitation à $\lambda_1 = 325 \text{ nm}$.

Pour des dépôts d'épaisseur plus élevées, les rayons émis vers le substrat sont absorbés (cf. figure 4.3.11b) en raison de l'absorption non-nulle à $1,54 \mu\text{m}$ de l'AlN. Ce raisonnement permet d'expliquer la raison pour laquelle sur la figure 4.3.8a, pour des valeurs $k_2 = 0,01$ et $0,005$, il y a l'existence d'un maximum d'intensité de PL pour une épaisseur de dépôt inférieure à $15 \mu\text{m}$. Au-delà, le phénomène d'absorption à $1,54 \mu\text{m}$ induit des pertes du rayonnement émis à $1,54 \mu\text{m}$.

De la même manière, pour $n_1(\lambda_1)$, $k_1(\lambda_2)$ et $n_1(\lambda_2)$ fixés respectivement à 2, 1,9 et 0,005, on observera sur la figure 4.3.12 les conséquences sur les courbes lissées de la PL d'une augmentation du coefficient d'extinction $k_1(\lambda_1)$ du matériau pour le rayonnement incident d'excitation. L'influence est ici beaucoup plus significative puisque outre l'apparition d'une épaisseur optimale pour un rendement de PL maximum, on note que lorsque le coefficient d'absorption du matériau pour le rayonnement incident diminue (éclairage d'une épaisseur plus importante du matériau), le palier de PL constaté est atteint pour des épaisseurs plus importantes (cf. principe schématisé figure 4.3.5).

Le raisonnement de la figure 4.3.11 reste valable pour expliquer la présence d'un maximum d'intensité de PL pour tous les films sauf pour celui avec une valeur de k_1 égales à 0,005 ne présentant pas de maximum. Pour des films d'épaisseur inférieure à $5 \mu\text{m}$, le rayonnement incident à $\lambda_1 = 325 \text{ nm}$ subit le phénomène de réflexions multiples par le substrat. Par conséquent, le volume ΔV est excité plus d'une fois, d'où la présence d'un maximum. Au-delà, d'une épaisseur de $5 \mu\text{m}$, le rayonnement incident à $\lambda_1 = 325 \text{ nm}$ est complètement absorbé par la couche et ne peut être réfléchi par le substrat et le volume ΔV n'est excité qu'une fois, raison pour laquelle l'intensité de PL diminue et se stabilise.

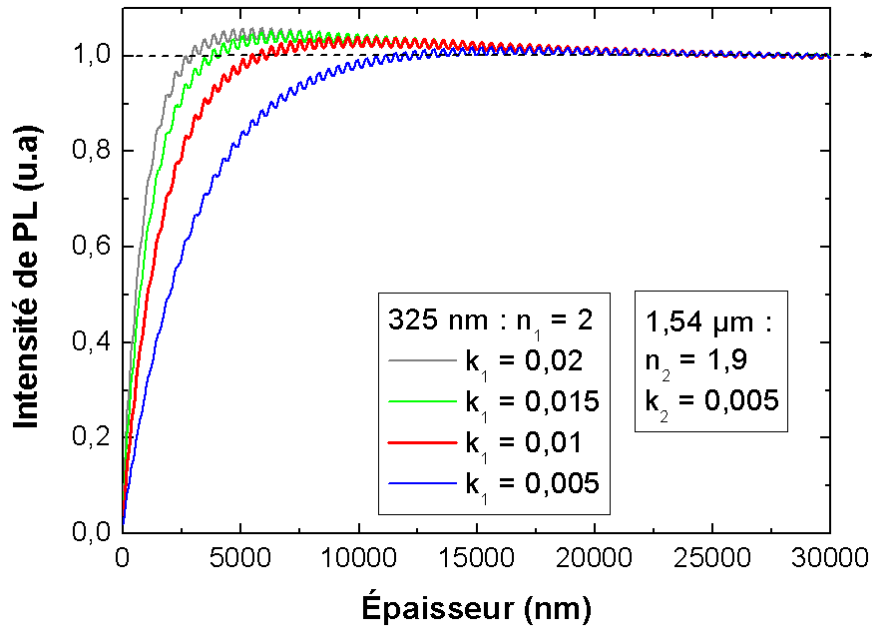


FIGURE 4.3.12: Effet de la variation de la valeur du coefficient d'extinction k de l'AlN pour la longueur d'onde $\lambda_1 = 325$ nm sur l'émission de PL lissée et normalisée de dépôts réalisés dans les conditions normales sous $U = 0$ V en fonction de l'épaisseur.

4.3.2 Comparaison théorie-expérience

Comme indiqué précédemment, des mesures de PL continue à $\lambda_2 = 1,54$ μm sous excitation à $\lambda_1 = 325$ nm ont été réalisées sur des échantillons différents pour des épaisseurs différentes de dépôt (mesurées par MET). La figure 4.3.13 montre ces points expérimentaux ainsi que la courbe théorique en unité arbitraire normalisée pour $d \rightarrow \infty$ obtenue avec une efficacité $\gamma(z)$ (cf. relation 4.3.9) égale à l'unité et avec les valeurs de indices n_1 et k_1 pour λ_1 et λ_2 mesurées par ellipsométrie. Cette figure met en évidence un écart important (colorié en bleu pâle sur la courbe) entre la courbe théorique et la courbe expérimentale, pour des épaisseurs comprises entre 0 et 10 μm . La théorie indique ici des valeurs de PL plus importante que celle mesurées expérimentalement. Le rapport entre la courbe théorique (cf. figure 4.3.13) et la valeur des points expérimentaux permet le calcul d'un coefficient $\gamma(z)$ qui représente une efficacité de PL en fonction de l'épaisseur des films (cf. figure 4.3.3). De ce calcul, on en déduit que le prorata de l'énergie émise à λ_2 sur l'énergie absorbée à λ_1 n'est pas constante avec l'épaississement des films.

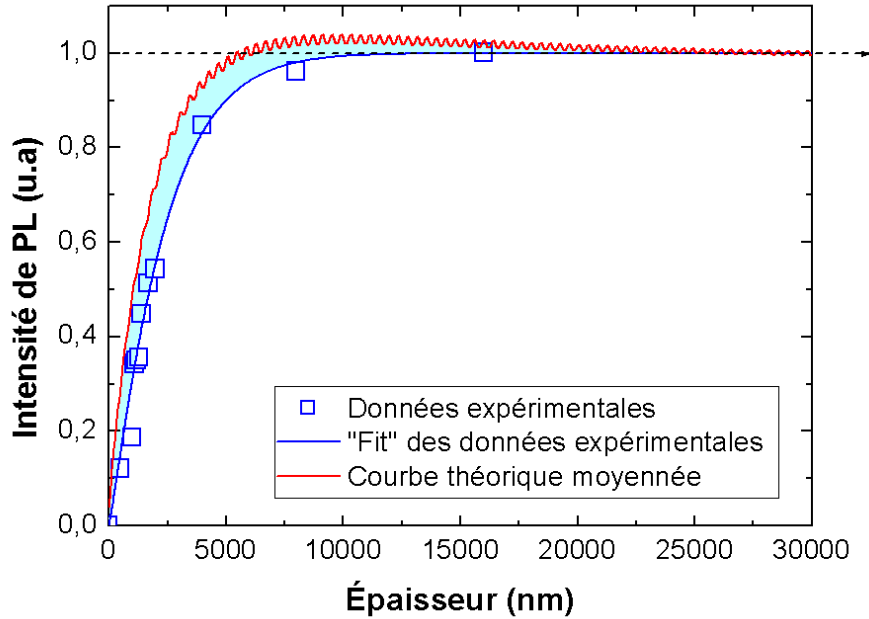


FIGURE 4.3.13: Comparaison entre la courbe théorique (cf. figure 4.3.7) obtenue en rouge par simulation et la courbe expérimentale (cf. figure 4.2.6) en bleu obtenue par le *fit* des points expérimentaux de l'émission de PL en fonction de l'épaisseur de dépôts réalisés dans les conditions normales sous $U = 0$ V en fonction de l'épaisseur.

Puisque le taux de dopage en erbium a été mesuré comme ayant une valeur constante pour toutes les épaisseurs réalisées, une variation provoquée par des phénomènes de *concentration quenching* ne peut être mise en cause.

Par contre, un paramètre que l'on a mesuré et qui varie considérablement avec l'épaisseur de nos dépôts est la morphologie cristalline de la matrice AlN et en particulier la taille des domaines cristallisés. Pourtant quel que soit le volume de ces domaines cristallisés, la densité d'ions Er^{3+} reste inchangée. Seul se trouve modifié pour chaque tranche de matière $\Delta V(z)$ (cf. figure 4.3.3), le rapport surface sur volume des domaines cristallisés de volume ΔV_c . Nous le calculerons dans la suite. Cette modification de ΔV_c avec la variation de l'épaisseur du dépôt correspond à la variation du paramètre $\gamma(z)$ traduisant l'efficacité de PL et qui a été considéré égal à l'unité lors du calcul de la courbe théorique. En appliquant à ce paramètre $\gamma(z)$ une valeur de 1, la courbe théorique simulée passe au-dessus des points expérimentaux et il est donc nécessaire de prendre en compte la variation de $\gamma(z)$ avec l'épaisseur du dépôt afin que les points théoriques et expérimentaux soient confondus.

Pour une tranche de matière $\Delta V(z)$ (cf. figure 4.3.14), on calcule le volume ΔV_c d'une tranche de cristallite :

$$\Delta V_c = \pi \left(\frac{\varnothing(z)}{2} \right)^2 \cdot \Delta z \quad (4.3.10)$$

avec $\varnothing(z)$ le diamètre des colonnes à une profondeur z dans la couche.

En s'inspirant de l'hypothèse de l'existence des défauts non-radiatifs situés majoritairement au niveau des joints de grains, on considère une couronne d'épaisseur r_c (cf. figure 4.3.14a) à l'intérieur des colonnes de diamètre $\varnothing(z)$ augmentant avec l'épaisseur déposée. Cette couronne est associée au volume des joints de grains ΔV_{jdg} , c'est-à-dire au volume dans lequel les ions Er^{3+} sont incapables d'émettre des photons.

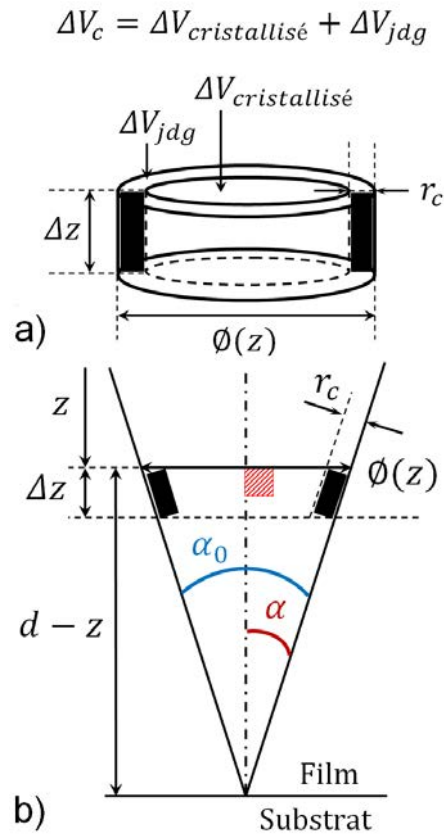


FIGURE 4.3.14: a) Représentation schématique de la couronne d'épaisseur r_c à l'intérieur des colonnes de diamètre $\varnothing(z)$; b) Schéma explicatif du calcul de k pour une hauteur $(d - z)$ dans le film réalisé dans les conditions normales d'élaboration sous $U = 0$ V et d'épaisseur d .

À l'inverse, dans le volume cristallisé $\Delta V_{\text{cristallisé}}$ au sein de la colonne, l'émission des ions Er^{3+} est possible. Chacun de ses deux volumes ΔV_{jdg} et $\Delta V_{\text{cristallisé}}$ se calculent à l'aide des deux relations suivantes :

$$\Delta V_{\text{cristallisé}} = \pi \left(\frac{\emptyset(z)}{2} - r_c \right)^2 \cdot \Delta z \quad (4.3.11)$$

et

$$\Delta V_{\text{jdg}} = \Delta V_c - \Delta V_{\text{cristallisé}} \quad (4.3.12)$$

Pour déterminer le diamètre des colonnes $\emptyset(z)$, on considère l'ouverture α_0 des colonnes coniques (cf. schéma figure 4.3.14b) :

$$\frac{\frac{\emptyset(z)}{2}}{d-z} = \tan(\alpha)$$

$$\emptyset(z) = 2 \tan(\alpha)(d-z)$$

$$\emptyset(z) = 2 \tan\left(\frac{\alpha_0}{2}\right)(d-z)$$

$$\emptyset(z) = \Lambda.(d-z)$$

Le schéma figure 4.3.15a représente l'évolution du rapport volume des joints de grains ΔV_{jdg} sur le volume $\Delta V_{\text{cristallisé}}$ des disques de diamètre $\emptyset(z) = \kappa(d-z)$ selon la hauteur z dans l'épaisseur du dépôt.

On considère des disques de diamètre $\emptyset(z) = \kappa(d-z)$ à la hauteur z des colonnes cristallisées coniques pour $\kappa = 0,012$, valeur de κ calculée à partir d'un cliché MET pris sur la tranche d'un film de 16 μm d'épaisseur, avec des cristallites émergeant à la surface avec un diamètre \emptyset de 200 nm (cf. figure 4.1.1d).

Le calcul (schématisé figure 4.3.15a) du rapport du volume des joints de grains ΔV_{jdg} sur le volume $\Delta V_{\text{cristallisé}}$ est effectué à partir des relations 4.3.10, 4.3.11 et 4.3.12 :

$$\frac{\Delta V_{\text{jdg}}}{\Delta V_{\text{cristallisé}}} = \frac{\left[\left(\frac{\emptyset(z)}{2} \right)^2 - \left(\frac{\emptyset(z)}{2} - r_c \right)^2 \right]}{\left(\frac{\emptyset(z)}{2} - r_c \right)^2} \quad (4.3.13)$$

Le calcul d'après la relation 4.3.13 donne une allure qui suit très correctement le rendement de PL établit pour tous les points expérimentaux (cf. figure 4.3.15b) lorsque r_c (cf. figure 4.3.14a) est pris égal à 2 nm, valeur physiquement compatible au rayon de capture des centres non-radiatifs situés au niveau des joints de grains.

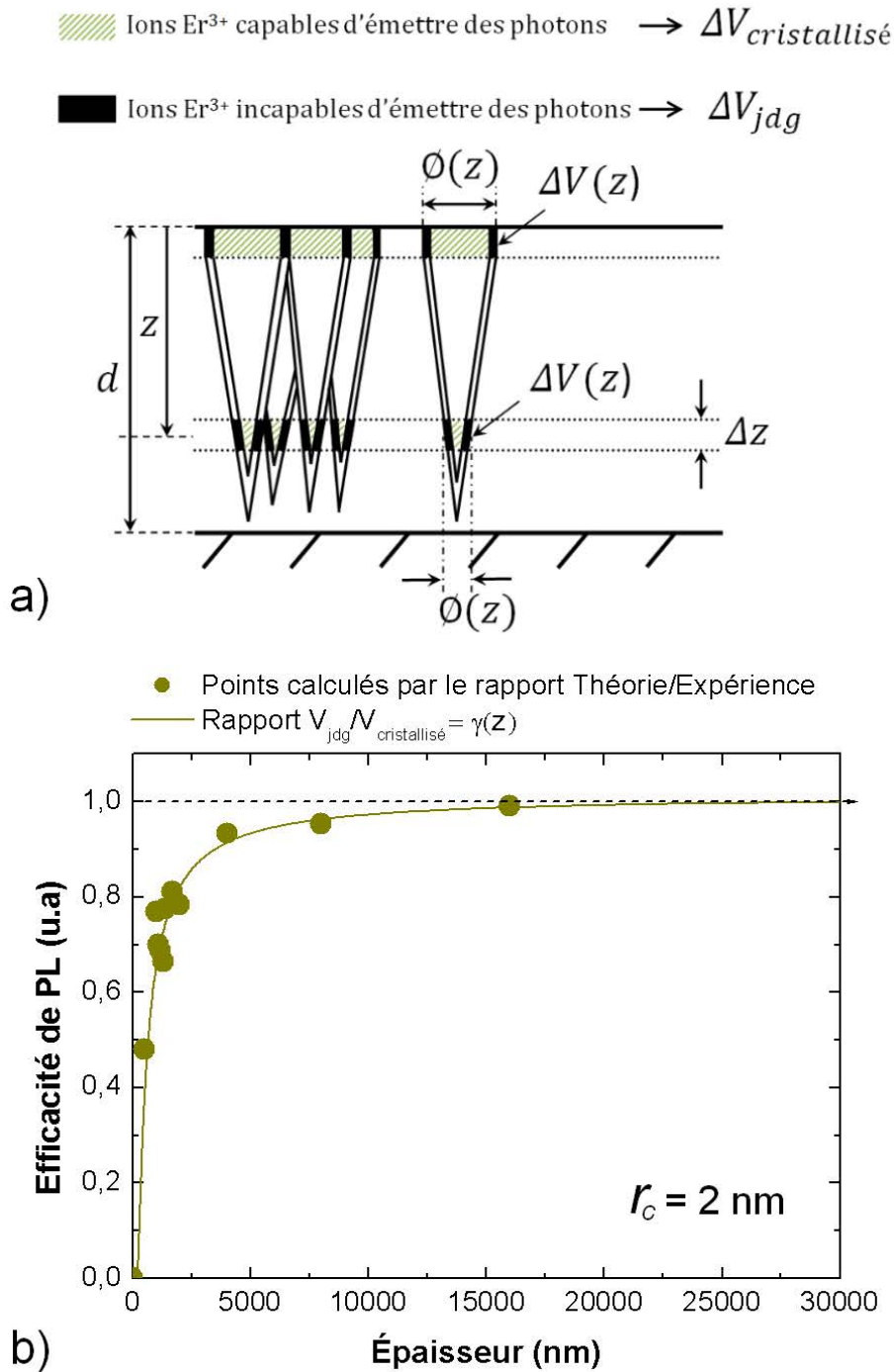


FIGURE 4.3.15: a) Représentation schématique de l'évolution avec l'épaisseur du rapport rapport volume des joints de grains V_{jdg} sur le volume $V_{\text{cristallisé}}$ pour une tranche Δz du dépôt réalisé dans les conditions normales sous $U = 0 \text{ V}$; b) Variation de ce même rapport calculé avec $r_c = 2 \text{ nm}$ en fonction de l'épaisseur du film, comparé aux points calculés par le rapport des valeurs théorique sur les valeurs expérimentales de l'intensité de PL à $1,54 \mu\text{m}$.

Dans un premier temps, sur quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur, les cristallites sont inexistantes (zone amorphe) ou nanométriques (germes). La morphologie comporte plus de volume « joints de grains » V_{jdg} (d'épaisseur r_c) que de volume cristallisé $V_{\text{cristallisé}}$. La plupart

des ions Er^{3+} sont compris dans le rayon de capture des défauts non-radiatifs situés au niveau des joints de grains. La PL est alors pratiquement nulle. Les colonnes commencent à apparaître et le rapport V_{jdg} sur $V_{cristallisé}$ tend vers l'unité avec l'augmentation de l'épaisseur. En injectant la variation du rapport $\frac{V_{jdg}}{V_{cristallisé}} = \gamma(z)$ calculé précédemment (cf. figure 4.3.15) dans le calcul de la courbe théorique, celle-ci passe alors parfaitement par les données expérimentales (cf. figure 4.3.16).

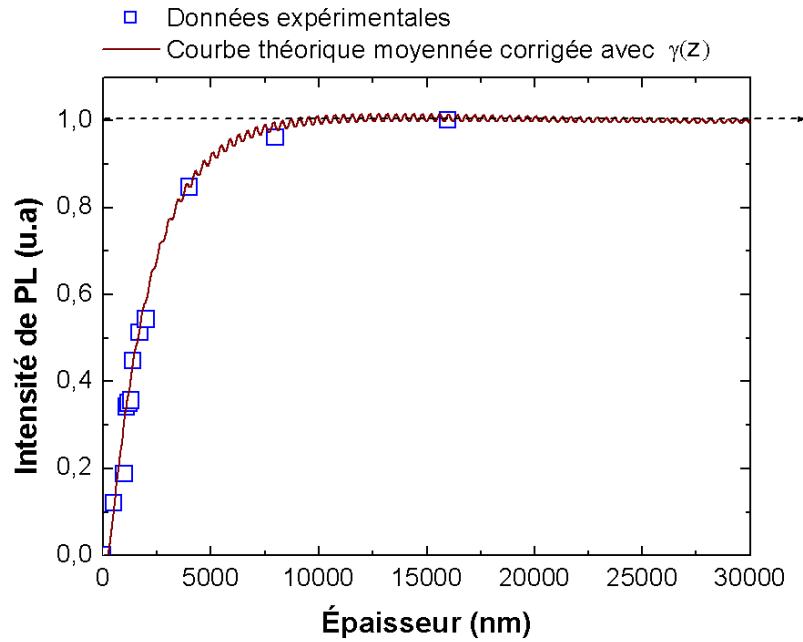


FIGURE 4.3.16: Courbe théorique moyennée prenant en compte la variation du paramètre $\gamma(z)$ calculée à partir d'un modèle de croissance colonnaire superposé aux données expérimentales obtenues par spectroscopie de PL continue.

En résumé : Un modèle optique de photoluminescence a été mis au point, faisant intervenir une efficacité de PL $\gamma(z)$ fonction de la profondeur au sein d'un dépôt.

Il a été démontré que si le paramètre $\gamma(z)$ d'un dépôt à morphologie colonnaire est considéré constant avec la variation de z et égal à l'unité, alors les valeurs théoriques surestiment les valeurs expérimentales.

En considérant un volume de joints de grains d'épaisseur r_c dans lequel les ions Er^{3+} ne peuvent émettre de PL, on montre que l'on peut modéliser une efficacité de PL d'une cristallite colonnaire qui permet de traduire très correctement les courbes de PL enregistrées expérimentalement.

Pour confirmer cette hypothèse sur l'évolution de l'efficacité de PL en fonction de l'épaisseur, des mesures de luminescence ont été réalisées sur une section transverse

d'un échantillon épais observé sous MEB (spectroscopie de cathodoluminescence).

4.3.3 Confirmation par spectroscopie de CL

La figure 4.3.17 montre le cliché MEB en vue latérale d'un fragment prélevé sur l'échantillon idéal d'AlN-Er réalisé dans ce travail de thèse. L'épaisseur total du dépôt fait ici $19\ \mu\text{m}$. L'encart en haut à gauche permet de visualiser la surface de la couche et de déterminer un diamètre moyen \varnothing des colonnes égal à $1\ \mu\text{m}$.

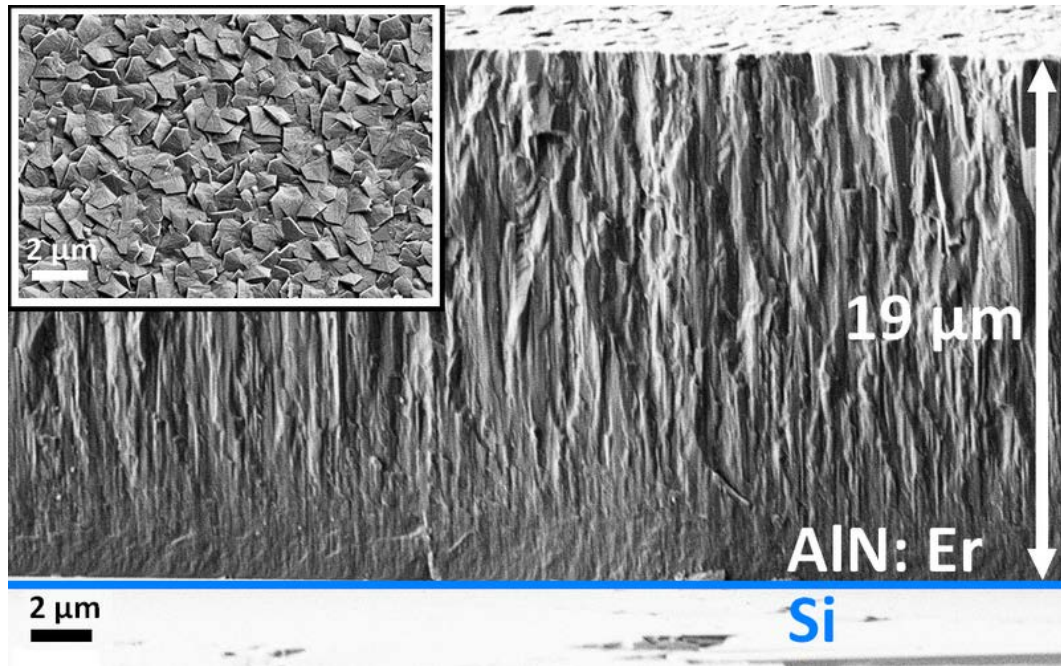


FIGURE 4.3.17: Micrographie MEB de la tranche d'un dépôt de morphologie colonnaire d'une vingtaine de micromètres d'épaisseur réalisé dans les conditions normales sous $U = 0\ \text{V}$. L'encart montre une vue de la surface de ce même échantillon.

En spectroscopie continue de PL, dans des films d'épaisseur supérieure à $2\ \mu\text{m}$, une absorption totale du laser se produit et l'intégralité du film n'est alors pas sondée. Des mesures de cathodoluminescence (CL) à l'aide d'un MEB ont permis de s'affranchir de ce phénomène d'absorption en sondant latéralement directement la tranche d'un échantillon très épais (vingtaine de μm) avec un faisceau électronique d'énergie égale à $7\ \text{keV}$ (cf. figure 4.3.17). Le système de détection du montage de spectroscopie de CL utilisée permet uniquement d'enregistrer le signal émis par l'échantillon dans la gamme visible. Cependant, d'après les mesures de spectroscopie continue (cf. figures 4.2.5 et 4.2.12), l'intensité de PL dans l'infrarouge et dans le vert en fonction de l'épaisseur du dépôt, suit la même évolution. Une dizaine de points de mesures a été réalisée sur les $19\ \mu\text{m}$ d'épaisseur de l'échantillon, chaque point étant espacé d'un micromètre de hauteur (cf. figure 4.3.18a).

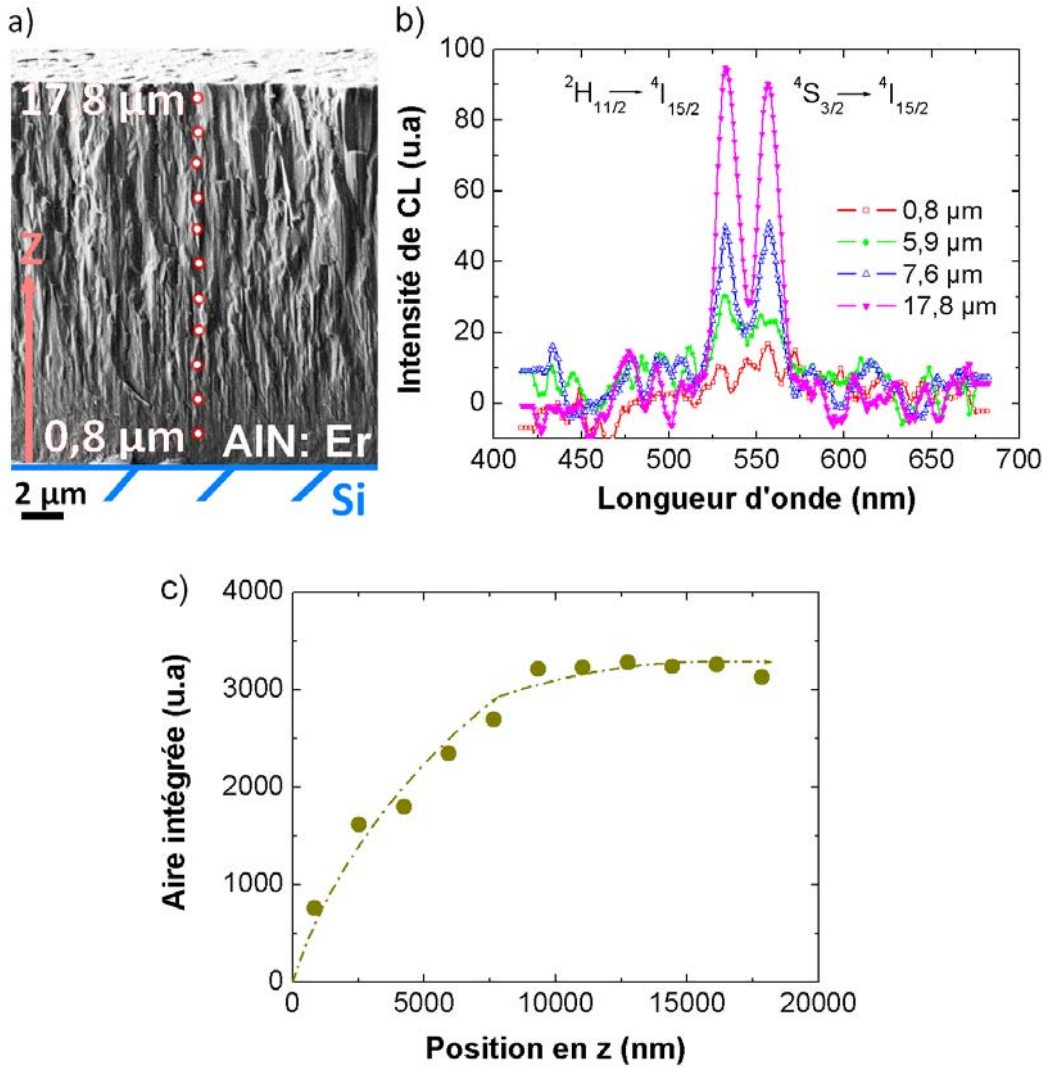


FIGURE 4.3.18: Résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie de CL ; a) Emplacement des points de mesures sur la tranche du dépôt de morphologie colonnaire d'une vingtaine de micromètres d'épaisseur réalisé dans les conditions normales sous $U = 0$ V. b) Spectres de CL en fonction de quatre épaisseurs différentes du dépôt allant de 0,8 à 17,8 μm. c) Valeurs d'aires intégrées des spectres de CL acquis à chaque point de mesure le long de la tranche du film. La courbe en pointillé est une courbe de tendance indicative.

La figure 4.3.18b montre des spectres de CL réalisés à des hauteurs comprises entre 0,8 et 17,8 μm. Les deux raies d'émission à 533 et à 557 nm correspondent respectivement aux transitions $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ et $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ de la couche 4f de l' Er^{3+} . L'évolution de l'aire intégrée de chaque spectre en fonction de la position en z (cf. figure 4.3.18c) correspond bien à l'évolution de l'efficacité de PL simulée par le modèle optique faisant intervenir le rôle non-radiatif des joints de grains dans une cristallite colonnaire (cf. 4.3.15). On constate que l'intensité de CL augmente jusqu'à une épaisseur d'approximativement 10 μm avant de se stabiliser. Il faut garder à l'esprit qu'avec un faisceau incident d'électrons de 7 keV, il existe un volume d'interaction faisant environ 300 nm de profondeur. Ce résultat a été obtenu par simulation Monte-Carlo

au *Georgia Institute of Technology* de Metz. Cependant, même en tenant compte de ce volume d'interaction (hauteur du point de mesure $z \pm 150$ nm), la mesure par spectroscopie de CL permet d'avoir une valeur plus locale du rendement de luminescence contrairement à la mesure continue de PL où la couche est sondée dans la profondeur. Le fait que l'intensité de CL atteigne une valeur limite vers $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur correspond bien à l'hypothèse que le rayon de capture des défauts situés dans les joints de grains devient négligeable par rapport au diamètre des colonnes. Ceci correspond à l'absence d'évolution notable de la structure du film et notamment de la stabilisation du diamètre des colonnes à partir de $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur déposée (cf. figure 4.3.17). Une couche bien cristallisée avec une minimisation de la densité de défauts situés dans les joints de grains par unité de volume (rapport volume des joints de grains sur volume cristallisé proche de 1) permet d'atteindre une bonne efficacité de luminescence.

En résumé : La comparaison des mesures de PL en fonction de l'épaisseur des dépôts et les résultats de simulation mettent en évidence une variation du rendement de PL avec l'augmentation de l'épaisseur d'un dépôt. Cette évolution est confirmée par une mesure de CL en sens transverse sur l'épaisseur d'un dépôt très épais. Cette évolution est mise sur le compte de l'augmentation du volume du domaine cristallisé. Considérant la présence de défauts non-radiatifs situés au niveau des joints de grains et considérant un rayon de capture r_c de ces défauts, leur nombre au sein du matériau diminuera comme le volume des joints de grains améliorant ainsi l'efficacité de PL globale du dépôt.

Conclusions et perspectives

Conclusions

Ce travail de thèse intitulée « **Étude de la photoluminescence de films d'AlN dopé erbium (AlN-Er) déposés par PVD magnétron RF** » s'est focalisé sur l'étude de la corrélation entre les propriétés structurales d'une matrice semi-conducteur III-V AlN et l'efficacité de luminescence du lanthanide Er^{3+} . La recherche menée pendant cette thèse a permis d'obtenir des résultats à la fois dans le domaine de l'élaboration du matériau nitrure III-V AlN et dans le domaine des propriétés optiques des semi-conducteurs dopés terre rare en général.

Pour pouvoir étudier la corrélation entre l'efficacité de PL et la morphologie cristalline de la matrice AlN, des films ont été élaborés sous un flux d'ions de basse énergie généré par l'application d'une polarisation négative U sur le substrat. Il a ainsi été possible d'obtenir différentes tailles de domaines cristallisés allant de la « morphologie colonnaire » pour $U = 0$ V jusqu'à la « morphologie nanogranulaire » pour $U \geq -90$ V, en passant par différentes tailles intermédiaires. Les analyses par microscopie électronique ont mis en évidence que la morphologie colonnaire est constituée de domaines cristallisés en forme de colonnes dont le diamètre augmente avec l'épaisseur du film. La morphologie nanogranulaire possède quant à elle une densité de joints de grains très importante avec des domaines cristallisés équiaxes de taille de l'ordre de 5 nm. La technique de caractérisation DRX a montré que l'orientation préférentielle de l'AlN würtzite développé sous polarisation négative évoluait d'un axe « c » perpendiculaire au substrat pour $U = 0$ V à un axe « c » couché parallèlement au substrat pour $U \geq -90$ V.

Ce changement de taille des domaines cristallisés et d'orientation préférentielle avec la valeur de U ne sont pas brutaux. Les analyses par MET et DRX ont permis de déterminer une gamme de tension U pour cette transition, qui sur notre réacteur est comprise entre -50 V et -90 V.

Pour comprendre l'effet de U sur la morphologie cristalline d'AlN obtenue, l'énergie $E_d(U)$ (exprimée en eV) apportée par les ions incidents Ar^+ et N_2^+ attirés par cette polarisation, aux atomes Al et N formant quant à eux le dépôt d'AlN würtzite, a été calculée. Nos expériences ont mis en évidence qu'à partir d'une valeur d'énergie de l'ordre de 60 eV (équivalent ici à $U \simeq -90$ V), il se produit une re-pulvérisation du film déposé se traduisant par une diminution de la vitesse de dépôt. De plus, la détérioration de la croissance épitaxiale par un effet de martelage (*hammer effect*), par l'insertion d'argon, par la création de lacunes et de défauts

d'empilement, provoquée par les ions incidents crée la transition de la morphologie colonnaire à la morphologie nanogranulaire. Une interprétation physique et thermodynamique a montré que l'apport d'énergie des ions incidents pouvait permettre d'activer énergétiquement la formation durant le dépôt des plans (100) dans le plan de la surface [202, 204, 205]. L'axe « c » quasi-perpendiculaire à la surface du substrat pour $U = 0$ V devient quasi-parallèle à la surface du substrat lorsque la barrière d'énergie nécessaire à la formation des plans (100) peut-être franchie. Dans un Diagramme de Structure de Zone Thornton modifié [209], il a été possible de déterminer que des films de morphologie colonnaire réalisés sous $U = 0$ V se situaient à la lisière entre la « Zone 1 » et la « Zone T ». En augmentant la valeur de U jusqu'à -90 V, les morphologies des films se déplacent alors jusqu'à la « Zone T ». Pour des valeurs de U plus élevées, la « Zone 3 » définit le mieux les films de morphologie nanogranulaire. Avec cette transition de zone, il y a un développement de contraintes compressives très marquées au sein de nos dépôts avec une délamination visible à l'œil nu. Ces contraintes ont été reliées à l'implantation des ions Ar^+ dans le film, implantation devenant de plus en plus prononcée avec l'augmentation de U .

Après ce travail de caractérisation de la morphologie cristalline des films AlN, la corrélation entre cette morphologie cristalline et l'efficacité de luminescence a été étudiée. Comme l'ont montré les mesures EDX, la concentration en dopant Er de 1 at. %, permettant l'obtention d'un maximum d'intensité de luminescence [78, 226] est homogène dans toute l'épaisseur du dépôt. Les mesures par ellipsométrie, réflectométrie et spectrophotométrie ont montré qu'avec l'augmentation de U , se produit une augmentation du nombre d'états localisés et une augmentation de la largeur des queues de bandes, traduisant un désordre structural plus important. La caractérisation des échantillons par spectroscopie de PL continue a clairement indiqué que l'augmentation du nombre de défauts structuraux dans la matrice d'AlN fait chuter l'intensité de PL mesurée. Des mesures d'excitation de PL ont mis en évidence qu'une plus grande quantité d'ions Er^{3+} était optiquement active dans le film réalisé sous $U = 0$ V. Des mesures de PL résolue en temps ont quant à elles montré que le système AlN-Er est guidé par des processus non-radiatifs.

De plus, en effectuant un recuit sur les films d'AlN-Er, il a été montré qu'il est possible d'augmenter l'intensité de PL en éliminant un certain nombre de défauts et donc en supprimant des voies de recombinaisons non-radiatives. Ayant observé que la taille des domaines cristallisés ne varie pas après un recuit mais que l'intensité de PL augmente, ce comportement suggère que les centres non-radiatifs sont situés au niveau des joints de grains.

L'étude de films de morphologie colonnaire avec des diamètres de colonnes différents a donc été particulièrement approfondie. Une telle étude n'a jamais été reportée dans la littérature. Comme le diamètre des colonnes augmente avec l'épaisseur déposée, le rayon de capture des centres non-radiatifs devient de plus en plus négligeable pour des films d'épaisseur croissante

et par conséquent, la perturbation des recombinaisons radiatives par ces centres non-radiatifs diminuent. Les mesures de PL continue obtenue sur cette série d'échantillon ont été ensuite simulées à l'aide d'un programme de calcul, s'appuyant sur un modèle optique [224, 225], afin de confirmer le phénomène d'absorption du laser excitateur dans l'AlN, ne permettant de sonder que les derniers micromètres à la surface de la couche. Il a été prouvé que les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales étaient comparables à condition de faire intervenir un paramètre $\gamma(z)$ traduisant l'efficacité de la PL en fonction de l'épaisseur z dans la couche. Cette efficacité de PL peut être exprimée comme étant égale au rapport du volume des joints de grains sur le volume cristallisé en fonction de dz . Afin de valider l'existence de $\gamma(z)$ sensible à la profondeur au sein du dépôt colonnaire et donc, de valider l'hypothèse de la présence de centres non-radiatifs situés au niveau des joints de grains, des mesures par spectroscopie de CL sur la coupe transverse d'un échantillon d'une vingtaine de μm d'épaisseur ont été réalisées. Il a ainsi été démontré qu'en augmentant le volume des domaines cristallisés, la densité de joints de grains et donc le nombre des centres non-radiatifs peuvent diminuer jusqu'à l'obtention d'un optimum d'efficacité de luminescence.

Ce travail de thèse a donc permis la compréhension de la croissance de films würtzite sous flux d'ions de basse énergie, à l'aide d'un raisonnement physique et thermodynamique. Il a également permis de montrer le potentiel important du matériau AlN pour l'obtention de propriétés optiques à l'aide du dopage avec des ions de terre rare.

Perspectives

Les propriétés de photoluminescence, du matériau AlN-Er ayant servi comme système modèle, sont dorénavant bien comprises. Le modèle optique mis au point durant cette thèse est adaptable à tous les lanthanides. Il est donc envisageable de doper l'AlN avec d'autres ions de terre rare pour élargir le champ d'applications potentielles de ce matériau dans le domaine optoélectronique.

À partir des diverses mesures réalisées au cours de cette thèse, on a pu montrer que l'augmentation du désordre (largeur des queues de bandes) de la matrice et l'augmentation de la densité d'états localisés dans le *gap* de l'AlN, peuvent provoquer à la fois l'existence et l'extinction de la PL. Des études plus approfondies mériteraient d'être menées, afin de déterminer les catégories de défauts permettant l'absorption et le transfert d'énergie à l'ion TR et les autres catégories agissant comme des centres de recombinaisons non-radiatives, défauts non-déterminés avec certitude dans la littérature.

Il serait également possible de tirer profit de la propriété piézoélectrique de l'AlN. Sous l'application d'une force mécanique ou d'un courant, le champ électrique local environnant les ions de terre rare pourrait être modifié, engendrant une répercussion sur leur émission de PL. Une expérimentation simple consisterait à faire passer un courant électrique entre 2 électrodes

conductrices, chacune située en dessous (Si) et au-dessus (Al) d'une couche d'AlN dopé terre rare. Le développement d'un tel système pourrait permettre le développement de capteurs réagissant à des contraintes mécaniques ou à un courant électrique.

Par ailleurs, la technologie photovoltaïque basée sur le silicium, ne permet pas une absorption importante du rayonnement solaire dans la gamme ultraviolet. Il serait particulièrement intéressant d'employer des ions de terre rare absorbant les photons UV et réémettant des photons dans le visible qui pourraient alors, être convertis en électricité. L'augmentation de l'efficacité de la conversion photovoltaïque par l'utilisation de lanthanide, fait déjà l'objet de recherche notamment avec des films de SiO_2 dopé Er^{3+} et enrichi en Si [227].

Annexes

Annexe A : Propriétés de l'AIN

La maille élémentaire de la structure hexagonale est montrée sur le schéma figure A.1a. Trois plans parallèles à l'axe z sont indiqués en rouge (cf. figure A.1b). Ces trois plans sont cristallographiquement équivalents dans la structure hexagonale. La figure A.1c montre la vue de dessus de la maille élémentaire hexagonale. En considérant les trois plans parallèles à l'axe z (cf. figure A.1b), c'est-à-dire les plans notés $(\bar{1}\bar{1}0)$, (100) et (010) avec les notations d'indices de Miller, ces plans sont cristallographiquement équivalents mais les indices de Miller ne permettent pas de les différencier. Ces plans ne sont pas des permutations comme dans le cas de la maille cubique. $\{100\}_{cubique} = (100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (00\bar{1})$. Les indices entre accolades signifient que toutes les permutations doivent être effectuées pour trouver les indices particuliers de chaque face. Les plans obtenus par permutation d'indice et par leur changement de signe sont équivalents dans le cas de la maille cubique. Par exemple, les plans $(hkl), (lkh), (klh), (\bar{h}\bar{k}\bar{l}), \dots$

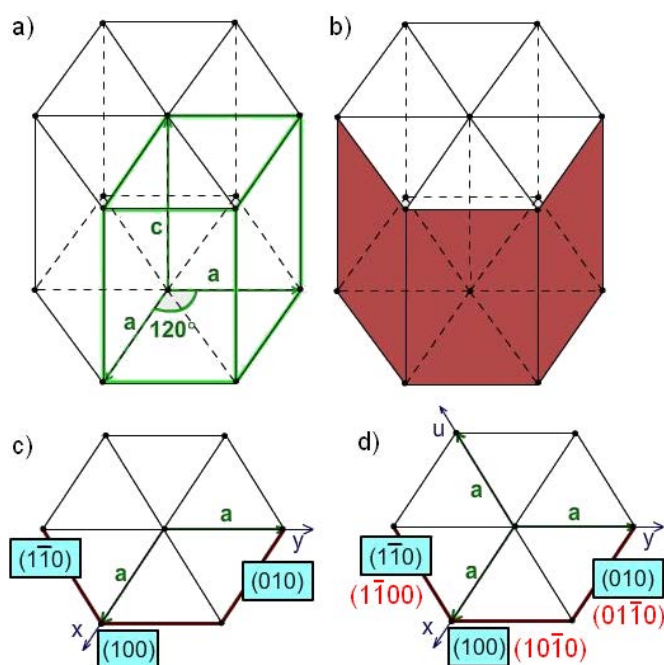


FIGURE A.1: a) Représentation schématique de la maille élémentaire de la structure hexagonale avec b) trois plans parallèles à l'axe z sélectionnés en rouge. Vue de dessus de la maille élémentaire avec les notations de ces trois plans c) avec les indices de Miller et d) avec les indices de Miller-Bravais.

L'introduction d'un quatrième axe u (cf. figure A.1d) qui forme un angle de 120° avec les axes x et y permet d'introduire un quatrième indice noté i . La désignation de plans avec 4 indices $(hkil)$ avec $i = -(h + k)$ constitue la notation d'indices de Miller-Bravais. Les indices de Miller-Bravais des trois plans pris comme exemple ici et indiqués en rouge figure A.1d, sont maintenant tous de la forme $\{10\bar{1}0\}_{hexagonale}$. La similarité de ces trois plans parallèles à l'axe z est dorénavant plus visible avec la notation des indices de Miller-Bravais.

Dans notre étude présentée ici, on a utilisé la notation de Miller simple (hkl) pour les familles de plans (002), (100) et (101) puisqu'aucune ambiguïté n'est possible.

Caractéristiques thermiques et mécaniques

Le nitrure d'aluminium est un matériau de type céramique extrêmement dur [228,229] avec un point de fusion supérieur à 2000°C [230]. Il dispose d'une très bonne conductivité thermique qui avoisine 2 W/cm.K^{-1} [231,232]. Cette propriété rend ce matériau utile dans le cas des applications à haute température, par exemple les revêtements de composants électroniques qui permettent de dissiper la chaleur et d'éviter la surchauffe. Des mesures par rayons X dans une large gamme de température de 77 à 1269 K ont montré que l'expansion thermique de l'AlN est isotrope. À température ambiante, elle vaut $2,56 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ [233]. Les coefficients d'expansion thermique affichent des valeurs moyennes de $\Delta a/a = 4,2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ et $\Delta c/c = 5,3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ [234].

Caractéristiques électriques

Un mono-cristal exhibe une résistivité ρ comprise entre 10^{11} et $10^{13}\ \Omega\cdot\text{cm}$ [30]. Cette valeur a été confirmée par des travaux postérieurs [24,26]. Il est possible d'obtenir un AlN de type n ou de type p en dopant respectivement avec du mercure (Hg) ou du sélénium (Se) [235]. Dans ces deux cas, la résistivité était trop élevée pour être mesurée rigoureusement. La réalisation d'un AlN de type n dans une étude différente a permis une mesure de résistivité aboutissant à une valeur faible de résistivité telle que $\rho = 10^3\ \Omega\cdot\text{cm}$ [236]. Cependant, les auteurs de cette étude n'ont pas réussi à déterminer la source d'électrons. À la suite d'investigations plus poussées sur cet AlN dopé type n , il s'est avéré que la résistivité augmentait brusquement de deux ordres de grandeurs avec l'augmentation de la tension appliquée [237]. Cette observation a notamment permis le développement d'éléments de mémoire résistive commutable fonctionnant à 20 MHz. Des travaux plus récents ont permis la réalisation d'AlN de type n en dopant avec du Si [238] et de type p en dopant avec du magnésium (Mg) [74]. L'utilisation combinée de ces deux matériaux a ensuite abouti à la création d'une diode électroluminescente qui émet à 210 nm. En choisissant une masse effective d'électron $m_e = 0,48 \pm 0,05\ m_0$ et une énergie de bande interdite de 6 eV, une équipe a calculé la mobilité des électrons limitée par les phonons en fonction de la température. Cette mobilité décroît rapidement avec l'augmentation de la température. Elle vaut $2000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ à 77 K mais seulement $300\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ à 300 K. À 290 K, des mesures par

Effet Hall effectuées sur des films d'AlN de type p ont donné une valeur très approximative de la mobilité des trous de l'ordre de $\mu_p = 14 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [30, 31].

Caractéristiques piézoélectriques

Le nitrure d'aluminium est également piézoélectrique. Des contraintes induites par une force provoquent la génération d'une charge électrique (effet direct). Si les électrodes ne sont pas court-circuitées alors une tension associée à la charge électrique apparaît.

Les relations entre les forces appliquées et les réponses résultantes dépendent des propriétés piézoélectriques de la céramique, de la taille et de la forme de la pièce et de la direction de l'excitation électrique ou mécanique. Afin d'identifier les directions dans un élément piézoélectriques, trois axes sont communément utilisés. Ces axes désignés par les chiffres « 1 », « 2 » et « 3 » sont analogues aux axes d'un repère orthogonal classique. L'axe « 3 » (« polar axe ») est choisi parallèlement à la direction de polarisation dans la céramique. Les coefficients piézoélectriques comprenant un double indice permettent de relier les quantités électriques et mécaniques. Le premier indice donne la direction du champ électrique associé à la tension appliquée tandis que le second indice donne la direction des contraintes mécaniques.

La constante d (m/V) est la constante piézoélectrique se rapportant aux contraintes mécaniques produites par l'application d'un champ électrique.

Avec une force constante :

$$d = \frac{\text{contraintes développées}}{\text{champ électrique appliqué}} \quad (\text{A.1})$$

Avec un champ électrique constant :

$$d = \frac{\text{densité de charges}}{\text{contraintes appliquées}} \quad (\text{A.2})$$

Pour le coefficient d_{33} , la force est appliquée selon la direction « 3 » et la charge électrique est collectée selon la même direction. La figure A.2 représente schématiquement la création d'une différence de potentiel selon la direction « 3 » lorsqu'une force est appliquée selon la même direction. À titre de comparaison, pour le coefficient d_{31} , la charge électrique est collectée selon la direction « 3 » mais la force est appliquée selon une direction perpendiculaire à l'axe « 3 ». Les propriétés piézoélectriques de l'AlN font l'objet d'études [15] et rendent notamment ce matériau intéressant pour des applications relevant du domaine de la microélectronique comme les MEMS (*Micro-Electro-Mechanical-Systems*) [194] ou les CMOS (*Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*) [193]. En raison de sa vitesse de propagation acoustique élevée (10700 m/s [239]), le nitrure d'aluminium constitue un matériau intéressant pour l'élaboration de guides d'ondes (SAW : *Surface Acoustic Wave*) [240–244] ou de filtres FBAR (*Film Bulk Acoustic Wave Resonator*) [112].

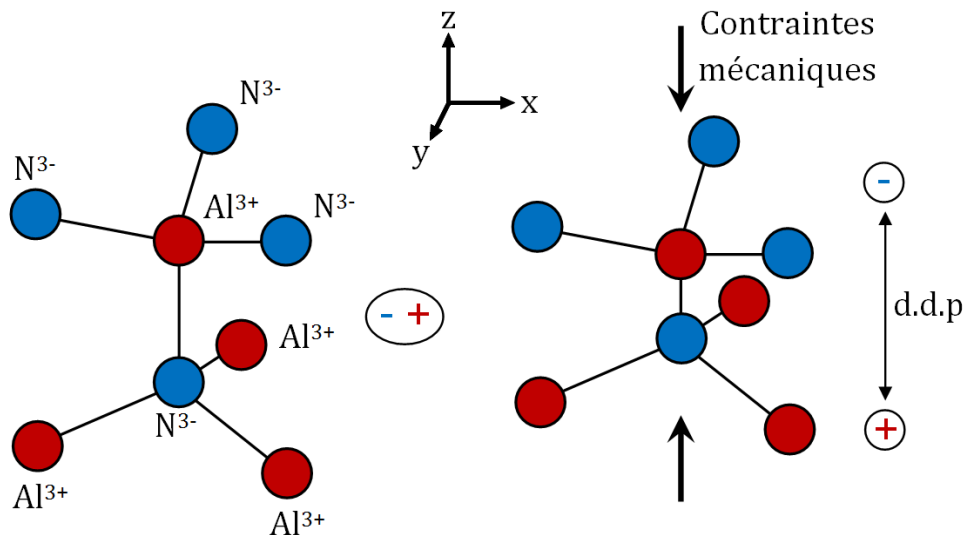


FIGURE A.2: Représentation schématique illustrant la création d'une différence de potentiel (d.d.p) au sein de la maille AlN provoquée par l'application d'une force mécanique selon la direction « 3 ».

Récapitulatif non-exhaustif de valeurs des différentes propriétés

Paramètres de base

- Rayon de l'atome d'aluminium (pm) : 118
- Rayon de l'atome d'azote (pm) : 56
- Masse molaire (g.mol⁻¹) : 20,495
- Structure cristalline : würtzite
- Nombre d'atomes dans 1 cm³ : 9,58.10²²
- Température de Debye (K) : 1150
- Densité à 300 K (g.cm⁻³) : 3 - 4
- Paramètre de maille « a » (Å) : 3,112
- Paramètre de maille « c » (Å) : 4,982
- Énergie de bande interdite (eV) : 6,2
- Densité d'états effective de la bande de conduction (cm⁻³) : 6,3.10¹⁸
- Densité d'états effective de la bande de Valence (cm⁻³) : 4,8.10²⁰

Propriétés thermiques et mécaniques

- Point de fusion (K) : 3023 (entre 100 et 500 atm d'azote)
- Conductivité thermique (W.cm⁻¹.K⁻¹) : 2 - 3,4
- Diffusion thermique (cm².s⁻¹) : 1,47
- Expansion thermique linéaire α_a (1/°C) : 4,2.10⁻⁶
- Expansion thermique linéaire α_c (1/°C) : 5,3.10⁻⁶

- Module de Young (GPa) : 308
- Résistance à la flexion (MPa) : 340 - 450
- Résistance à la rupture (MPa.m^{1/2}) : 3,1 - 3,6

Propriétés électriques à 300 K

- Tension de claquage (V.cm⁻¹) : 1,17.10⁷- 2,5.10⁷
- Résistivité (Ω.cm) : 10¹¹- 10¹³

Propriétés piézoélectriques

- Constante d_{33} (pm/V) : 8
- Vitesse de propagation acoustiques (ondes longitudinales) (m.s⁻¹) : 10700

Propriétés optiques

- Indice de réfraction n : 1,8 - 1,9 ; film amorphe
- Indice de réfraction n : 1,9 - 2,1 ; film polycristallin
- Indice de réfraction n : 2,1 - 2,2 ; film monocristallin.

Annexe B : Levées de dégénérescence de la couche 4f de l'erbium

Dans le cas de la couche 4f de l'ion Er^{3+} , le nombre quantique n est égal à 4, le nombre quantique secondaire l est compris entre $[0; 3]$, le nombre quantique magnétique m_l (ou m) est compris entre $[-3; 3]$, le nombre quantique de spin m_s (ou s) est égal soit à $\frac{1}{2}$, soit à $-\frac{1}{2}$ (\uparrow ou \downarrow).

En connaissant la configuration électronique d'un ion terre rare, il est possible de déterminer tous ses niveaux d'énergie en évaluant ses moments cinétiques orbitaux, de spin et le moment cinétique total. Chacun des niveaux énergétique peut être désigné par un terme spectroscopique $^{2S+1}L_J$.

L désigne le moment cinétique orbital total :

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad (\text{B.1})$$

Il est désigné par une lettre selon sa valeur.

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

S représente le moment cinétique de spin total :

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (\text{B.2})$$

J correspond au moment cinétique total, c'est un nombre quantique associé à la projection :

$$\vec{J} = \vec{S} + \vec{L} \quad (\text{B.3})$$

Notons que $|L - S| \leq J \leq |L + S|$. Il existe $2J + 1$ états électroniques pour J donné.

Cette façon de caractériser chaque niveau énergétique à l'aide du triplet L, S, J correspond au régime de couplage Russel-Saunders (« couplage LS »). Les niveaux d'énergie de l' Er^{3+} de la couche 4f seront présentés dans la suite.

Détermination du terme fondamental

Les couches et les sous-couches remplies ne contribuent pas aux moments cinétiques orbitaux et de spin, les moments des couches pleines s'annulant entre eux ($L = 0; S = 0; J = 0$). Par conséquent, dans le cas de l'ion Er^{3+} , on ne prend que la couche 4f en considération pour déterminer le niveau d'énergie du terme fondamental. Les règles de Hund donnent des critères pour

déterminer le terme fondamental. Les deux premières conditions des règles de Hund stipulent qu'il faut choisir les valeurs de S et de L maximale, celles-ci sont calculées dans la suite.

Valeur du moment cinétique orbital total L

Les 11 électrons s'organisent dans la couche $4f$ selon le principe d'exclusion de Pauli (*chaque orbitale définie par n , l , et m_l ne peut recevoir que deux électrons dont les spins sont antiparallèles*) et selon les règles de Hund (*les électrons se disposent de manière à réaliser le nombre maximum d'états à spins parallèles*). Le tableau ci-dessous présente l'organisation des 11 électrons dans le cas de la couche $4f$ de l'ion Er^{3+} pour $n = 4$ et $l = 3$.

m_l	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
m_s	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow

Ce qui donne $L = |2 \times (-3) + 2 \times (-2) + 2 \times (-1) + 0 + 1 + 2 + 3| = 6$

Le moment orbital total est alors désigné par la lettre I .

Valeur du moment cinétique de spin total S

Dans la couche $4f$, il y a 11 électrons dont 7 présentent un *spin up* $\frac{1}{2}$ et dont 4 présentent un *spin down* $-\frac{1}{2}$.

Ce qui donne $S = 7 \times (\frac{1}{2}) + 4 \times (-\frac{1}{2}) = \frac{3}{2}$

Valeur du moment cinétique total J

On calcule les deux valeurs possibles de J pour $L = 6$ et $S = \frac{3}{2}$.

$J = |L - S| = \frac{9}{2}$ et $J = |L + S| = \frac{15}{2}$

La troisième condition des règles de Hund permet de déterminer lequel des deux termes spectroscopiques ${}^4I_{9/2}$ et ${}^4I_{15/2}$ correspond au niveau fondamental. Cette condition stipule que $J = |L - S|$ si la couche est moins de moitié pleine et que $J = |L + S|$ si la couche est plus que moitié pleine. Ici, la couche $4f$ contient 11 électrons sur 14. Par conséquent, le niveau fondamental de l'ion Er^{3+} est ${}^4I_{15/2}$.

Hamiltonien

$$H\psi = E\psi \quad (\text{B.4})$$

ψ représente la fonction d'onde associée à l'atome, E l'énergie du niveau et H l'hamiltonien d'interaction. Dans le cas de l'erbium, on considère que c'est un ion libre qui possède N électrons et un noyau de charge positive $+Z.e$. Or, il est impossible de trouver la solution exacte de l'équation de Schrödinger pour des systèmes avec plus d'un électron. Il faut utiliser l'approximation du champ central dans laquelle chaque électron est supposé se déplacer de

façon indépendante dans le champ du noyau. De plus, cet électron subit le potentiel moyen de chacun des autres électrons, sous la forme d'un champ moyen sphérique. C'est cette méthode qui a permis d'évaluer les niveaux d'énergie des ions de terres rares. L'hamiltonien peut se décomposer sous la forme de trois termes :

$$H = H_{conf} + H_{el} + H_{S-O} \quad (\text{B.5})$$

Hamiltonien de configuration H_{conf}

Le premier terme est l'hamiltonien de configuration H_{conf} , lui-même constitué de deux termes. L'un représente l'énergie cinétique de chaque électron de l'ion libre. L'autre représente l'énergie potentielle de l'électron dans le champ du noyau. La somme de ces deux termes reflète le déplacement de manière indépendante de chaque électron dans le champ du noyau (énergie cinétique). À ce déplacement s'ajoute le potentiel moyen créé par les autres électrons (énergie potentielle). L'hamiltonien de configuration (cf. relation B.6) permet d'obtenir les positions énergétiques pour une configuration électronique donnée.

$$H_{conf} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z \cdot e^2}{r_i} \quad (\text{B.6})$$

où,

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} (h = 6,23 \cdot 10^{-34} \text{ J.s})$$

$m = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, masse de l'électron.

$\nabla^2(r_i) = \nabla(r_i) \cdot \nabla(r_i) = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$, opérateur laplacien d'une particule i , ici un électron.

$Z = 68$, numéro atomique de l'ion.

$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, charge élémentaire du proton, l'opposée de la charge électrique de l'électron.

r_i représente le vecteur de coordonnées de l'électron i .

Hamiltonien H_{el} (cf. relations B.5 et B.7)

Le second terme hamiltonien H_{el} reflète les interactions coulombiennes entre les électrons. Ce terme permet de représenter la dégénérescence des niveaux électroniques $4f$ en termes spectroscopiques notés ^{2S+1}L . Ces interactions électrostatiques sont fonction de la distance entre deux électrons i et j . Cette distance varie selon les différents états électroniques de la même configuration.

$$H_{el} = e^2 \sum_{i>j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (\text{B.7})$$

où, r_j représente le vecteur de coordonnées de l'électron j .

Les électrons d'un ion interagissent par le biais des forces de Coulomb qui sont inversement proportionnelles à la distance r_{ij} entre deux électrons i et j .

$$r_{ij} = |r_i - r_j| = \sqrt{(r_i - r_j) \cdot (r_i - r_j)} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2} \quad (\text{B.8})$$

Hamiltonien H_{S-O} aussi appelé hamiltonien de couplage (cf. relation B.9)

Le troisième terme H_{S-O} décrit l'interaction entre le moment cinétique de spin et le moment cinétique orbital de chaque électron i . Ce couplage entre les moments S et L qui conduit à une deuxième levée de dégénérescence en sous-niveaux $^{2S+1}L_J$. Ceux-ci sont définis par leurs nombres quantiques J .

$$H_{S-O} = \lambda_i \sum_i s_i \cdot l_i \quad (\text{B.9})$$

où,

λ_i représente les coefficients de couplage spin-orbite.

s_i le spin de l'électron i .

m_i le moment orbital angulaire de l'électron i .

Dans le cas des ions de terres rares, les hamiltoniens H_{el} et H_{S-O} sont introduits comme perturbation.

Hamiltonien du champ cristallin H_{cf}

Les relations précédentes (B.5, B.6, B.7 et B.9) s'appliquent dans le cas où l'ion est considéré comme libre. Dans ce cas, nous avons vu que ses niveaux d'énergie de la couche $4f$ sont totalement dégénérés et qu'il possédait $2J + 1$ niveaux dégénérés dû au couplage entre le moment cinétique de spin et le moment cinétique orbital de chaque électron. Cependant, l'ion lorsqu'il est introduit dans une matrice hôte cristalline voit sa symétrie et le champ local modifiés. Il faut alors considérer l'influence du champ cristallin créé par les atomes de la matrice hôte sur les électrons $4f$ de l'ion de terres rares. Cette perturbation s'exprime sous la forme d'un hamiltonien qui est fonction de la symétrie du champ cristallin de la matrice :

$$H_{cf} = -e \sum_i V(\vec{r}_i) \quad (\text{B.10})$$

où, V est un potentiel électrique statique.

Les niveaux J sont dégénérés en M_J niveaux appelés « niveaux Stark ».

La figure B.1 représente de façon schématique les levées de dégénérescence des niveaux électroniques de la couche $4f$ de l' Er^{3+} , levées de dégénérescence caractéristiques de chaque terme hamiltonien correspondant aux interactions électrostatiques H_{el} , aux interactions spin-orbite H_{S-O} et à l'effet du champ cristallin H_{cf} .

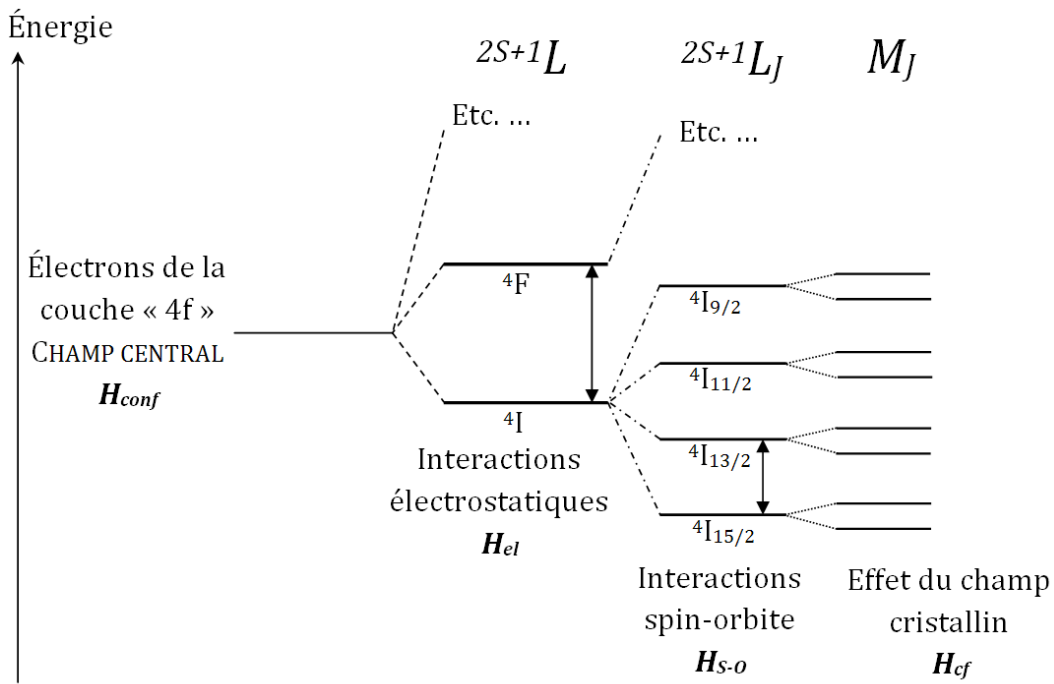


FIGURE B.1: Représentation schématique des trois levées de dégénérescence des niveaux électroniques de la couche $4f$ de l' Er^{3+} , dues aux interactions électrostatiques, au couplage spin-orbite et au champ cristallin.

Annexe C : Microscopie Électronique à Transmission

Mode diffraction et mode imagerie électroniques

Le MET est composé de différents éléments, chacun ayant une fonction particulière :

- les condenseurs : ce sont de 2 à 4 lentilles qui conditionnent le mode d'éclairage parallèle ou convergent de l'échantillon (objet) ;
- l'objectif : il est la lentille du microscope assurant la mise au point sur l'objet, de cette lentille de distance focale usuelle de 2 à 3 mm dépend la résolution spatiales du microscope. L'objectif forme une première image agrandie de l'objet appelée « image intermédiaire ». Le grandissement de l'objectif G dépend du microscope, il vaut $G = 25$ dans le cas du Philips CM20 utilisé principalement dans notre étude ;
- le système projecteur : il est composé de 2 à 4 lentilles (de diffraction, intermédiaire et de projection finale) et projette sur l'écran soit le cliché de diffraction, soit l'image de l'objet selon le mode d'excitation. Le grandissement total de l'image G est le produit du grandissement de l'objectif et du système projecteur et est compris entre 10^3 et 10^6 .

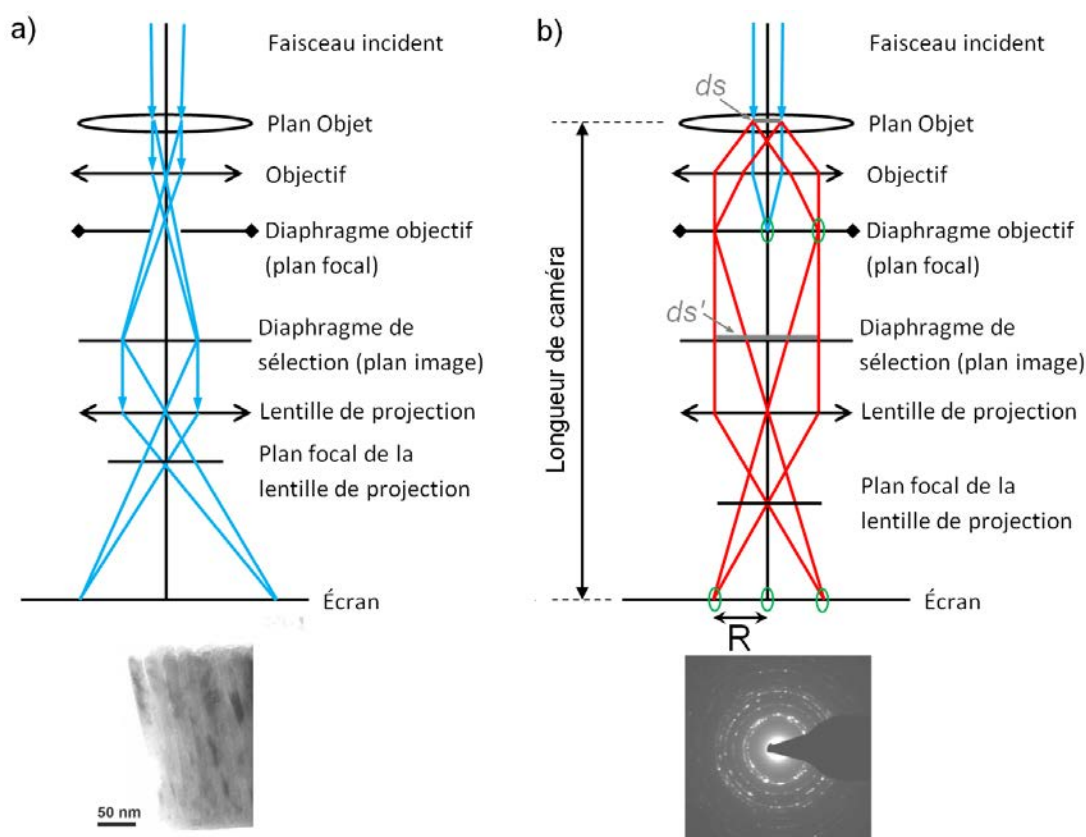


FIGURE C.1: Représentation schématique : a) de l'obtention d'une image en transmission et b) de l'obtention d'un cliché de diffraction.

Plusieurs diaphragmes permettent de choisir l'obtention d'une image (cf. figure C.1a) ou d'une figure de diffraction (cf. figure C.1b). Il en existe trois différents :

- diaphragme de condenseur : situé sous le condenseur et centré selon l'axe optique, il permet de garder uniquement la partie centrale du faisceau incident ;
- diaphragme objectif : situé dans le plan focal de l'objectif, il permet de sélectionner une partie des faisceaux diffractés par l'objet pour former l'image ;
- diaphragme de sélection : situé dans le plan image, il permet de sélectionner une partie de l'objet pour former son cliché de diffraction (microdiffraction à aire sélectionnée).

Pour acquérir une figure de diffraction à aire sélectionnée, une partie de l'objet de diamètre ds est sélectionnée par l'aire de diamètre ds' , dans le plan image de l'objectif, par le diaphragme de sélection (cf. figure C.1b). La figure de diffraction permet de visualiser les directions dans lesquelles vont les électrons et de caractériser des cristaux (organisation des atomes, orientation...).

Le faisceau d'électrons incidents est diffracté par l'échantillon sous un angle 2θ par les plans hkl formant un spot à la distance R du centre du diagramme (cf. figure C.2) qui est le point d'impact sur l'écran du faisceau transmis sans déviation selon l'axe optique.

On sait d'après la loi de Bragg et pour un ordre de diffraction égal à un que :

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

La distance entre l'échantillon et l'écran est appelée « longueur de caméra » et notée L . Cette distance appelée « constante du microscope » est déterminée expérimentalement à partir d'un échantillon étalon. Géométriquement,

$$\tan(2\theta) = \frac{R}{L} \quad (\text{C.2})$$

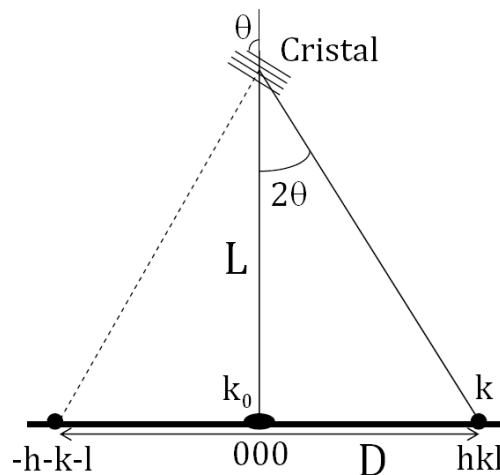


FIGURE C.2: Schéma explicatif du calcul sur un matériau cristallin de la distance interplanaire d_{hkl} .

Comme les angles sont petits alors $\tan(2\theta) \simeq 2 \sin(\theta) \sim 2\theta$, ce qui donne :

$$2\theta = \frac{\lambda}{d_{hkl}} \quad (\text{C.3})$$

et

$$2\theta = \frac{R}{L} \quad (\text{C.4})$$

En regroupant les relations C.3 et C.4, on obtient :

$$\frac{R}{L} = \frac{\lambda}{d_{hkl}} \iff d_{hkl} = \frac{L \cdot \lambda}{R} \quad (\text{C.5})$$

Il est plus aisé de mesurer la distance entre deux spots symétriques sur l'écran. La relation ci-dessus est donc souvent exprimée sous la forme :

$$d_{hkl} = \frac{2L \cdot \lambda}{D} \quad (\text{C.6})$$

La figure C.3 montre les anneaux de diffraction typiques de l'AlN würtzite. Seul le quart du cliché de diffraction théorique est représenté dans un souci de simplicité. Le faisceau d'électrons primaires transmis et non-dévié au travers de l'échantillon est au centre 0 des cercles. Les anneaux de diffraction sont désignés selon la notation des indices de Bravais-Miller dont le troisième indice est égale à l'opposé de la somme des deux premiers indices. Les indices de Bravais-Miller aident le repérage des plans symétriques dans une structure hexagonale. Dans la suite, seuls les plans (100), (002) et (101) nous intéressant particulièrement dans le cadre de notre étude, on utilisera uniquement les indices de Bravais pour simplifier les notations.

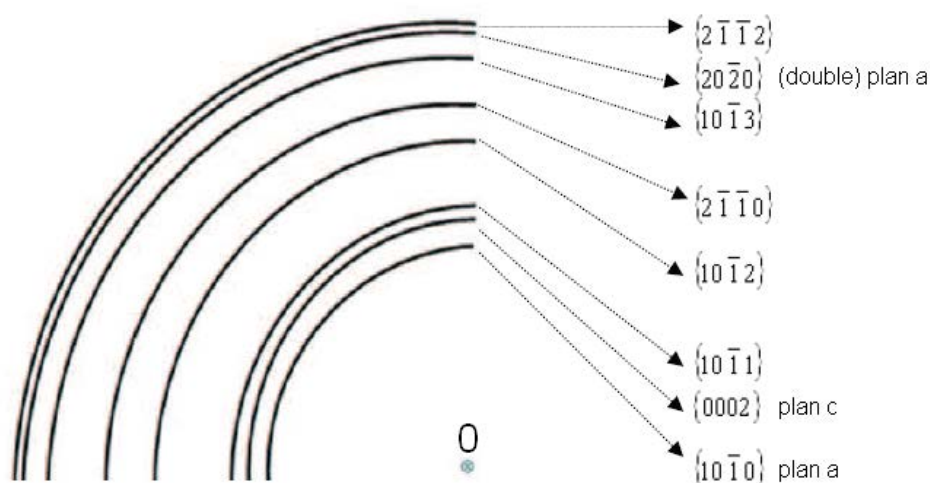


FIGURE C.3: Anneaux de diffraction typiques de l'AlN würtzite de groupe de symétrie $P6_{3mc}$ selon la fiche JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) N°25- 1133.

Champ clair et champ sombre

Le MET permet d'acquérir des images avec deux types de contraste appelés « champ clair » et « champ sombre ».

En champ clair (cf. figure C.4a), l'écran est situé dans le plan image et le diaphragme d'objectif dans le plan focal. Un faisceau d'électrons est transmis en ligne droite et les électrons non-diffractés forment l'image. Ce sont donc les parties qui diffusent peu comme les zones riches en éléments légers ou les joints de grains qui constituent les zones claires de l'image. Sans échantillon, 100 % du faisceau est transmis et l'image est totalement claire.

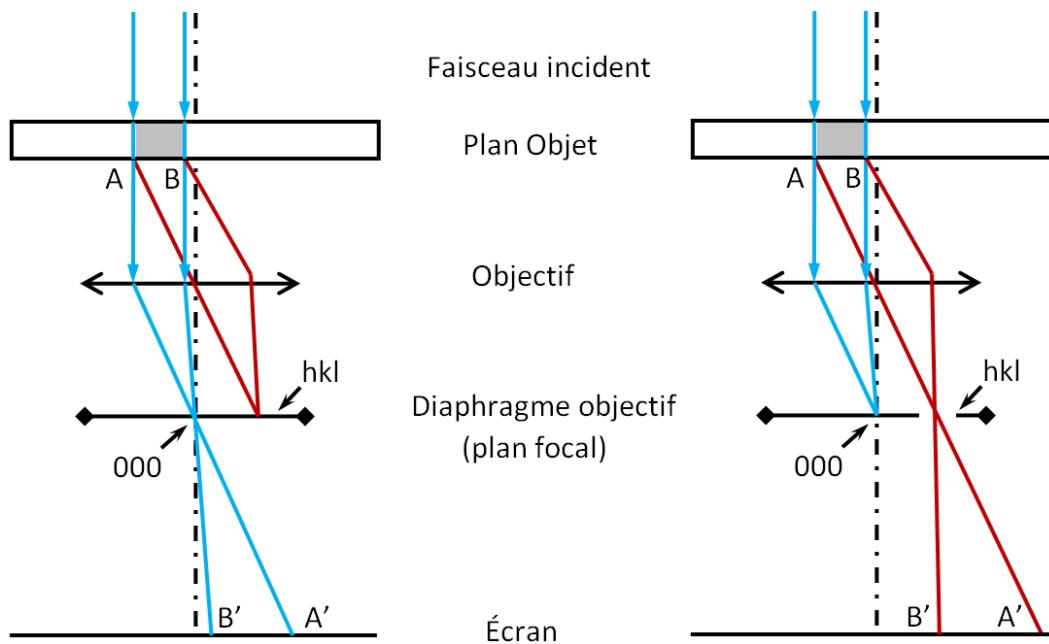


FIGURE C.4: Schémas explicatifs de l'obtention des modes de contraste sur un matériau cristallin en MET : a) champ clair et b) champ sombre.

En champ sombre (cf. figure C.4b), un faisceau particulier diffracté à une position hkl , indices de Miller caractéristiques de chaque famille de plans composant un matériau cristallin, est sélectionné. L'image est alors formée par les électrons diffractés à un angle particulier. Seules les parties du matériau en position de Bragg et qui diffusent forment une image claire tandis que toutes les parties de l'échantillon qui diffractent à un angle différent apparaissent sombre. Avec les bons réglages, il est possible d'obtenir un meilleur contraste que le champ clair bien que l'intensité soit réduite puisqu'on n'utilise qu'une partie du faisceau. En champ sombre, l'image est formée à partir des électrons qui ont été dispersés par l'échantillon. Sans échantillon, les électrons ne sont pas dispersés et l'image apparaît totalement sombre.

Haute résolution

Ce mode d'imagerie consiste à observer la matière à l'échelle atomique. Pour ce faire, le diaphragme est centré sur l'axe optique de façon à laisser passer le faisceau d'électrons primaires

transmis au travers de l'échantillon et un ensemble de faisceaux diffractés. L'ensemble des interférences du faisceau transmis et des faisceaux diffractés donnent une image constituée de lignes de points représentant des plans atomiques comme sur la figure C.5a, qui montre une micrographie haute résolution obtenue sur la tranche d'un film d'AlN würtzite. De cette image, il est possible en sélectionnant une zone désirée d'effectuer une transformée de Fourier rapide (FFT : *Fast Fourier Transform*) permettant d'obtenir l'équivalent d'une figure de diffraction. Les familles de plans atomiques visibles sur l'image peuvent ainsi être déterminées par leur mesure de distance interréticulaire d_{hkl} . La transformée de Fourier sur l'échantillon d'AlN (cf. figure C.5b) donne une valeur de distance interréticulaire égale à 0,248 nm, ce qui correspond à la famille de plans (002) de la maille AlN würtzite.

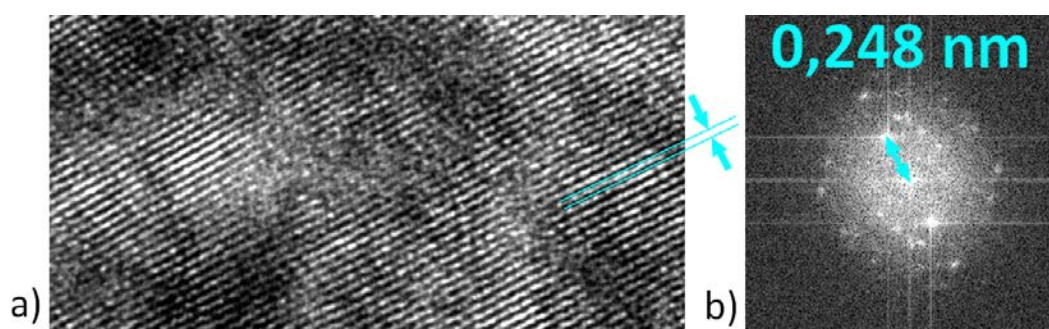


FIGURE C.5: a) Micrographie haute résolution d'un échantillon d'AlN réalisé dans le cadre de notre étude avec b) sa transformée de Fourier associée.

EDX

La base de la spectroscopie EDX (*Energy Dispersive X-ray*) repose sur l'exploitation des rayonnements X émis lors des diffusions inélastiques avec un transfert important d'énergie. Les niveaux électroniques profonds du matériau à analyser sont ionisés avec un transfert d'énergie très variable (de 0,1 keV à 170 keV) et cela provoque une génération de photons X ou d'électrons Auger. Une raie d'émission de photons X représente l'énergie entre 2 orbitales atomiques et est caractéristique de l'atome. C'est ce qui permet de savoir si un élément donné est présent ou non dans l'échantillon. Les éléments légers émettent plus d'électrons Auger que de photons X. Le rôle d'un système de détection de rayons X est d'enregistrer les photons X émis par le volume irradié et de déterminer pour chaque élément présent dans l'échantillon, les intensités de raies caractéristiques. Cette technique présente deux avantages : une bonne efficacité du comptage et une analyse simultanée de toutes les raies du spectre. La résolution spatiale en MET peut atteindre des valeurs voisines de 1 nm. Durant ce travail, les analyses sont réalisées en mode nanosonde avec une taille de faisceau localisé d'environ 10 nm.

a)

Échantillon	1	2
EDX	$\text{Al}_{41}\text{N}_{56,6}\text{Er}_{1,7}\text{O}_7$	$\text{Al}_{43,2}\text{N}_{48}\text{Er}_{0,6}\text{O}_{8,2}$
RBS	$\text{Al}_{43}\text{N}_{49}\text{Er}_{1,4}\text{O}_{6,6}$	$\text{Al}_{42,5}\text{N}_{52}\text{Er}_{0,5}\text{O}_5$

b)

Échantillon	3
EDX	$\text{Al}_{43,2}\text{N}_{48}\text{Er}_{0,6}\text{O}_{8,2}$
Microsonde de Castaing	$\text{Al}_{42,5}\text{N}_{52}\text{Er}_{0,5}\text{O}_5$

TABLE C.1: Composition en at.% de films AlN-Er obtenus par analyse a) EDX et RBS et b) EDX et microsonde de Castaing.

Un étalonnage de cette technique de mesure à cause de la surévaluation des éléments de masse faible a été nécessaire [80]. Pour cela, le coefficient de Cliff Lorimer de l'Er a été calculé [177]. Puis, l'emploi de deux autres techniques analytique, la spectroscopie RBS (*Rutherford Back Scattering*) et la microsonde de Castaing ont confirmé que la calibration était correcte. Le tableau C.1 rend compte des résultats d'analyses obtenus par le biais de ces trois différentes méthodes et permet de constater la bonne calibration du système de mesure par spectroscopie EDX.

Annexe D : Clichés MET en champ sombre dynamique

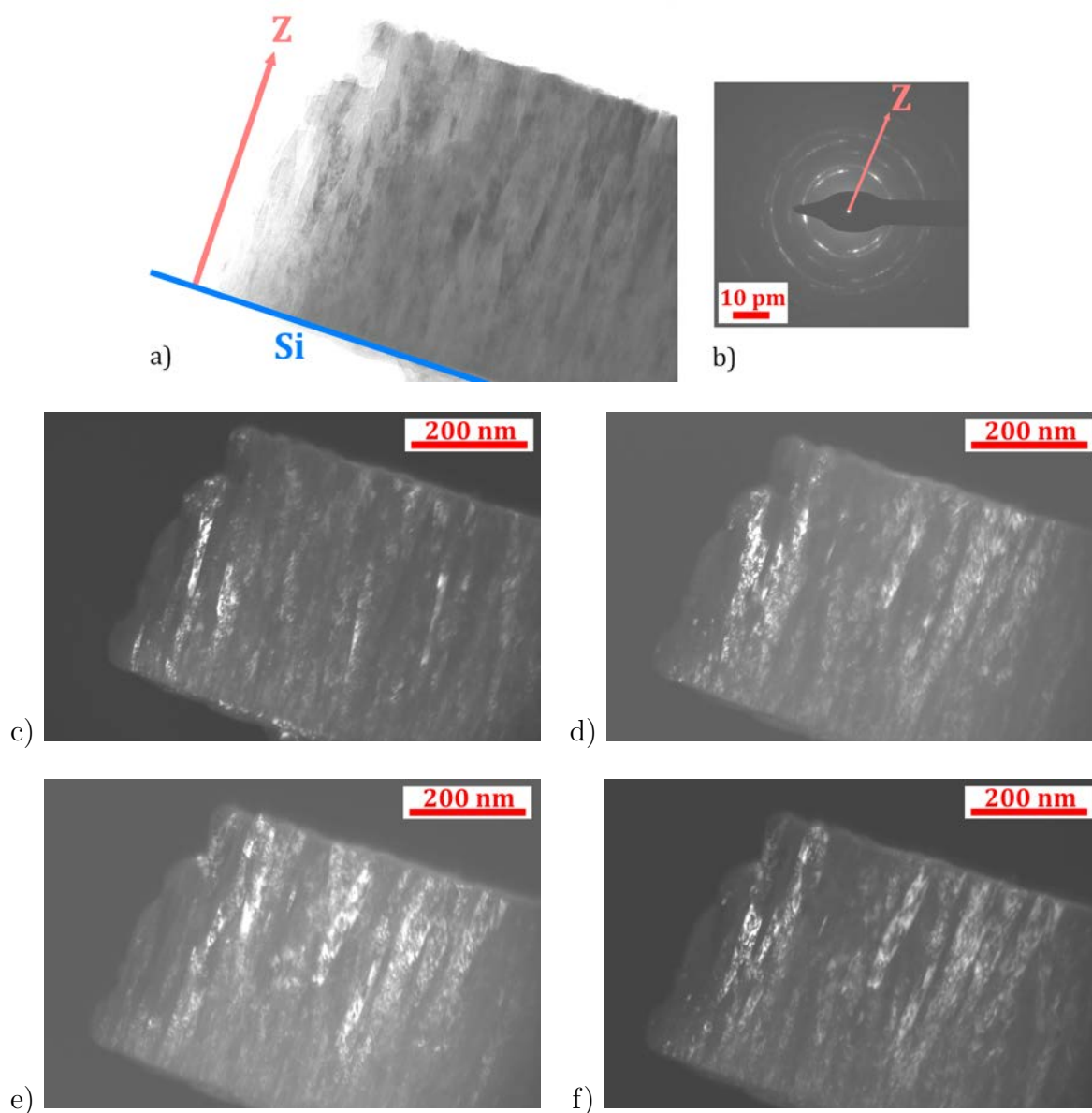


FIGURE D.1: Analyse MET sur la lame transverse d'un film d'AlN-Er de morphologie colonnaire préparé dans les conditions normales sous $U = -80$ V : a) et b) Cliché en champ clair et cliché de diffraction associée; c), d), e) et f) : clichés en champ sombre dynamique.

Annexe E : Profils linéaires EDX

Sur la figure E.1, le profil linéaire est réalisé suivant la direction de croissance de la couche polarisée négativement sous $U = -80$ V pendant le dépôt. Le profil linéaire met en évidence que la teneur en erbium reste constante dans toute l'épaisseur du dépôt.

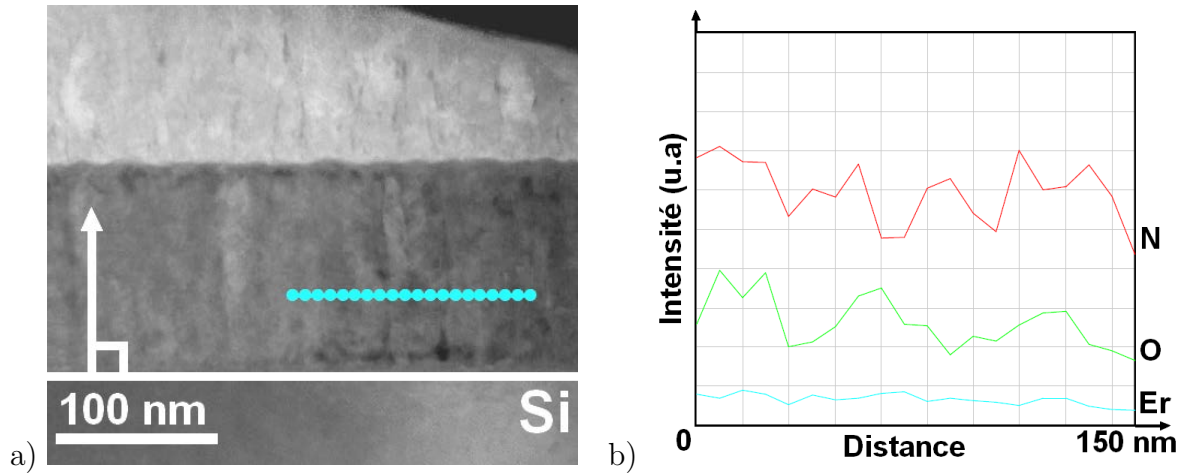


FIGURE E.1: Profil linéaire EDX réalisé parallèlement au substrat et traversant plusieurs colonnes pour un échantillon élaboré dans les conditions normales sous $U = -80$ V d'épaisseur totale de 135 nm et préparé par FIB. a) Cliché obtenu en champ sombre; b) Graphique montrant l'évolution des teneurs en erbium, oxygène et azote le long du segment de 150 nm de longueur indiquée sur le cliché.

Sur la figure E.2, le profil linéaire est réalisé suivant la direction de croissance de la couche polarisée négativement sous $U = -80$ V pendant le dépôt. Le profil linéaire met en évidence que la teneur en erbium reste constante dans toute l'épaisseur du dépôt.

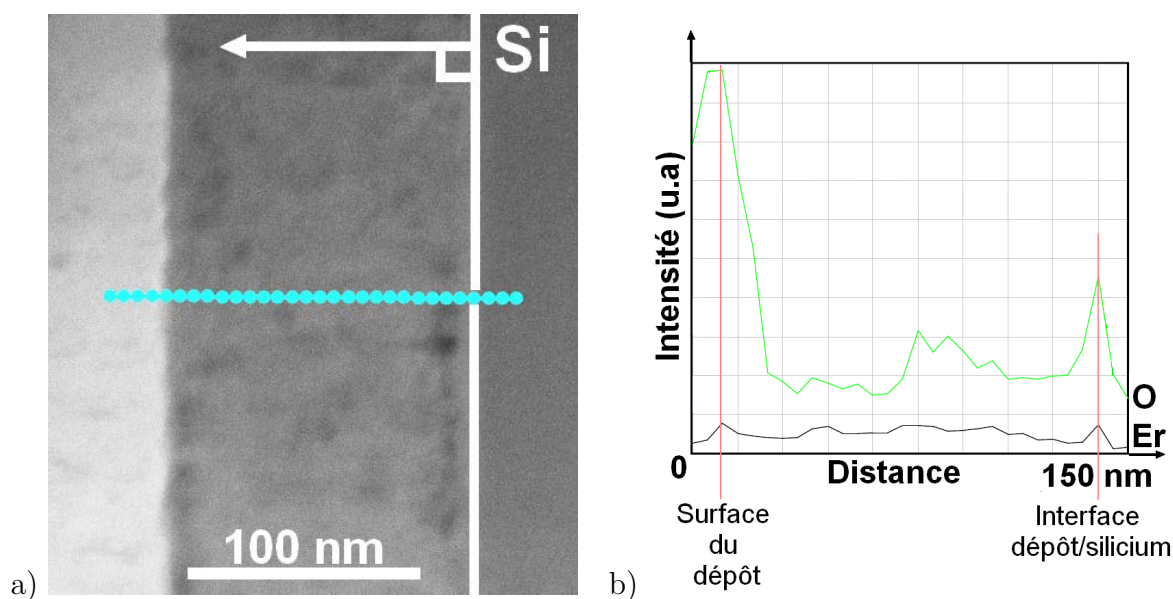


FIGURE E.2: Profil linéaire EDX réalisé perpendiculairement à la surface du substrat pour un échantillon élaboré dans les conditions normales sous $U = -80$ V d'épaisseur totale de 135 nm et préparé par FIB. a) Cliché en champ sombre ; b) Graphique montrant l'évolution des teneurs en erbium et oxygène le long du segment de 170 nm de longueur indiquée sur le cliché.

Annexe F : SRIM

La figure F.1 montre l'interface du logiciel SRIM avec les valeurs des différents paramètres à introduire pour le calcul du taux de re-pulvérisation d'un matériau soumis à un bombardement d'ions :

- 1 : la nature des ions incidents (ici Ar⁺) ;
- 2 : l'énergie de ces ions ;
- 3 : l'angle d'incidence de ces ions ;
- 4 : la nature du matériau soumis au bombardement ionique (ici, AlN : 3,4 g/cm³) ;
- 5 : la stoechiométrie du matériau bombardé (ici, Al-N : 50-50) et l'énergie de liaison des atomes.

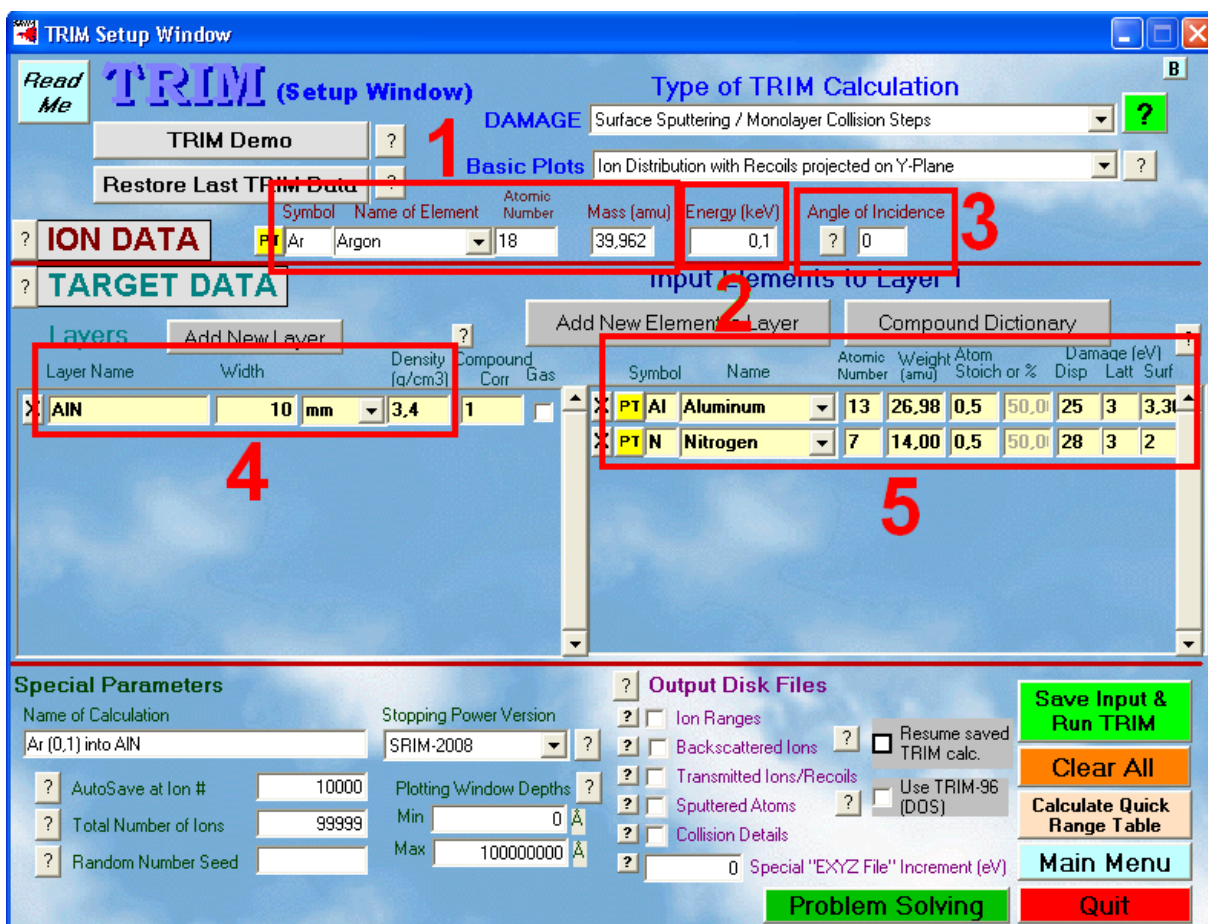


FIGURE F.1: Interface du logiciel SRIM avec les valeurs des différents paramètres à introduire pour le calcul du taux de re-pulvérisation d'un matériau soumis à un bombardement d'ions.

3

Angle of Incidence of Ion

This varies the angle of incidence of the ion with respect to the target surface. Normally, the ion is perpendicular to the target surface, along the X-axis at an angle defined as 0° . This angle may be changed to any angle from $0 - 89.9^\circ$. The change in ion direction is assumed to be in the XY plane.

FIGURE F.2: Précisions sur le paramétrage de l'angle d'incidence.

5

Binding Energies of Target Atoms

This data input is beyond the knowledge of most TRIM users. All of the values requested are known for only a small number of targets. TRIM gives reasonable values as defaults.

- **Displacement Energy** - This is the energy that a recoil needs to overcome the lattice forces and to move more than one atomic spacing away from its original site. If the recoiling atom does not move more than one lattice spacing, it is assumed that it will hop back into its original site and give up its recoil energy into phonons. Typical values are about 15 eV for semiconductors and 25 eV for metals. For fragile materials like polymers, a value as low as 2 - 5 eV may be more accurate. For users who understand the physics of displacements, individual energies may be input for each of the different target atoms. For targets with several layers containing the same element, for example SiO_2 on Si, it will be necessary to input Si as two different target atoms (i. e. enter Si twice) to assign different displacement energies to the different layers.
- **Surface Binding Energy** - If you are interested in sputtering, then this parameter is key to the sputtering yield (number of target atoms leaving the target surface). This is the energy that target atoms must overcome to leave the surface of the target (units = eV). Note that this is not the traditional chemical binding energy for surface atoms, for it includes all surface non-linearities such as those produced by radiation damage, surface relaxation, surface roughness, etc. Typically, the Heat of Sublimation is a good estimate of this energy. For single element targets, TRIM will default to a table of energies for each element. During a specialized sputtering calculation, special plots are available on the Menu of Plots to show you what effect small changes of the surface binding energy will have on sputtering yield.
- **Lattice Binding Energy** - This is the energy that every recoiling target atoms loses when it leaves its lattice site and recoils in the target. Typically it is about 1 - 3 eV, but values are not known for most compounds. This energy is assumed to go into phonons. The lattice binding energy is, unfortunately, rather significant in calculating sputtering yield. Changing the binding energy from 1 to 3 eV may lower the sputtering yield by up to 2x

FIGURE F.3: Précisions sur le paramétrage de l'énergie de liaison des atomes constituant le matériau cible.

Annexe G : Recuit et dépôt de films sous hydrogène

Recuit sous hydrogène

Afin de réduire le nombre de défauts non-radiatifs situés au niveau des joints de grains (qui peuvent être des liaisons pendantes), des recuits sous hydrogène ont été effectués. Les figures G.1 et G.2 comparent les résultats de PL obtenus entre des films de morphologie colonnaire et nanogranulaire qui ont été recuits sous atmosphère azote ou sous un mélange azote-hydrogène (90-10) aussi appelé *forming gas*. Les mesures sur films non-recuits servent de référence. Il apparaît à la suite de la mesure continue de PL que les résultats précédents de l'évolution de l'intensité de PL à 1,54 μm en fonction de U sont confirmés. C'est-à-dire que le film de morphologie colonnaire ($U = 0 \text{ V}$) exhibe plus de PL que le film de morphologie nanogranulaire ($U = -200 \text{ V}$) quand les films sont non-recuits. De plus, après un recuit à 1000 $^{\circ}\text{C}$ sous atmosphère azote ou sous *forming gas*, le gain d'émission de PL est plus important pour un dépôt de morphologie nanogranulaire que pour un dépôt de morphologie colonnaire. Avec l'augmentation de la température de recuit sous azote on retrouve typiquement la même évolution de l'intensité de PL à la fois pour la morphologie colonnaire et pour la nanogranulaire. Comme précédemment, une valeur limite est bien atteinte à partir de 800 $^{\circ}\text{C}$ pour un film colonnaire tandis que l'intensité continue d'augmenter à 1100 $^{\circ}\text{C}$ pour un film nanogranulaire.

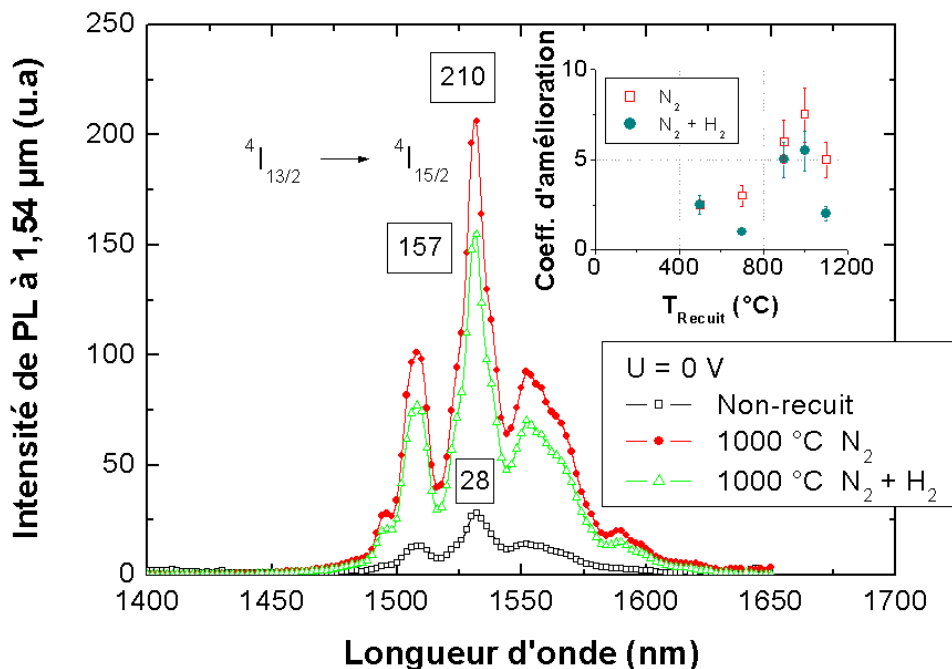


FIGURE G.1: Influence d'une atmosphère hydrogène pendant le recuit sur un film de morphologie colonnaire. L'encart montre les coefficients d'amélioration respectifs de chaque atmosphère de recuit et pour différentes températures de recuit par rapport à un film non-recuit.

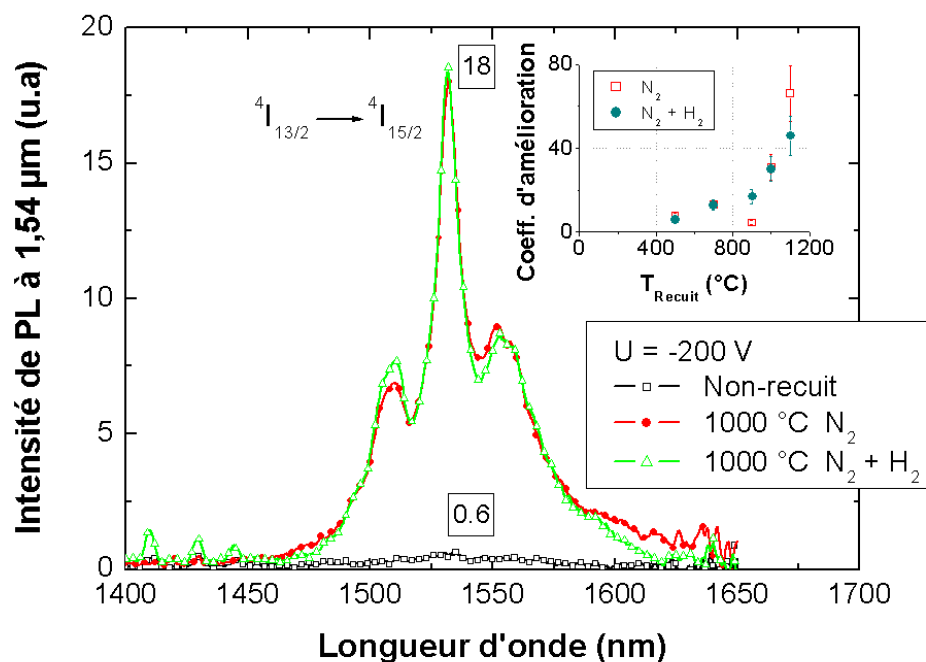


FIGURE G.2: Influence d'une atmosphère hydrogène pendant le recuit sur un film de morphologie nanogranulaire. L'encart montre les coefficients d'amélioration respectifs de chaque atmosphère de recuit et pour différentes températures de recuit par rapport à un film non-recuit.

Cependant et contrairement à ce qui était attendu, il apparaît que le recuit sous *forming gas* n'améliore pas plus l'émission de PL qu'un recuit sous azote. Cette absence d'influence de l'hydrogène pendant le traitement thermique se veut contradictoire avec les résultats de S. J. Pearton & al. dont le traitement par hydrogénation de leurs dépôts a permis d'améliorer leur rendement de luminescence [125]. Cependant, un recuit au cours duquel les espèces ne subissent qu'une agitation thermique n'est pas tout à fait semblable à un traitement par hydrogénation assisté par plasma dans lequel l'énergie des ions vaut 25 eV et qui permet une mobilité des espèces plus importante comparée à un recuit. Dans notre cas, il est probable que la concentration en hydrogène dans le *forming gas* employé ou bien que le temps de recuit ne soient pas suffisants pour détecter un gain de PL provoqué par l'ajout d'hydrogène dans les films, ou bien que l'hydrogène ne permette pas de passiver les défauts présents dans la couche. Cela signifierait que les défauts non-radiatifs ne sont pas des liaisons pendantes. Il serait intéressant d'étudier dans l'avenir l'effet de la concentration d'hydrogène sur la PL. L'influence du temps de recuit sur l'intensité de PL mériterait également d'être examinée. Ces deux facteurs contribuent à diminuer la densité de défauts dans les couches et donc à éliminer des mécanismes de transition non-radiative qui limitent la luminescence des ions Er³⁺.

Dépôt sous hydrogène

Les figures G.3 et G.4 présente les résultats de PL pour des films non-recuits et recuits à 1000 °C sous azote pendant 5 min. Ces films ont été élaborés sous *forming gas* et sous différentes valeurs de U . Il apparaît que l'intensité de PL pour les films non-recuits reste du même ordre de grandeur que la PL de films préparés sous un mélange argon-azote (cf. figure 3.3.53). Le même constat est valable une fois les couches recuites (comparaison avec figure 3.4.7).

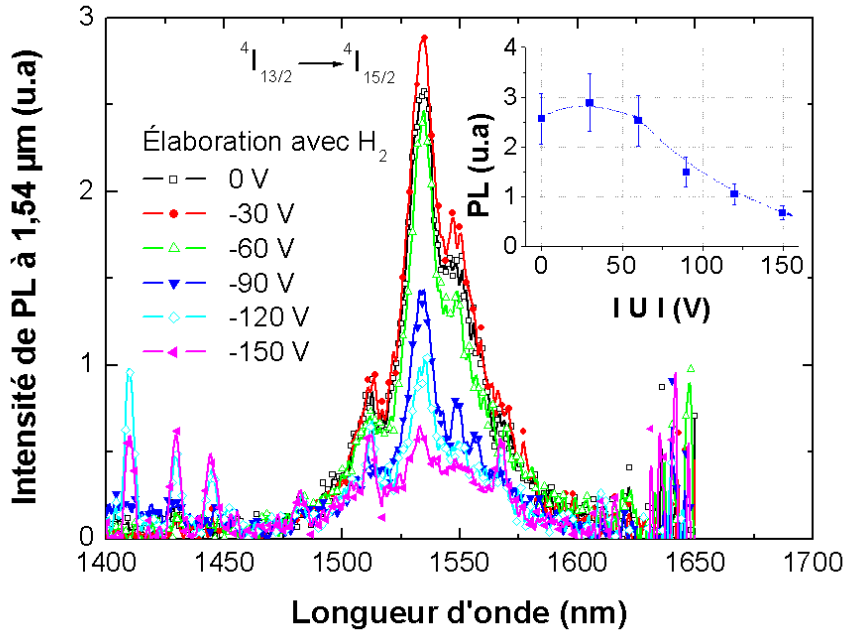


FIGURE G.3: Résultats de l'influence de l'introduction d'hydrogène dans le plasma (*forming gas*) pendant l'élaboration en fonction de U pour des échantillons non-recuits. L'encart montre l'évolution de l'intensité maximale de PL à 1,54 μm en fonction de U .

En comparant les figures 3.4.7 (cf. chapitre 3) et G.5 qui donnent les valeurs approximatives du gain de PL après le recuit, les résultats montrent que le gain dû au recuit suit la même tendance que celle observée sans hydrogène pendant le dépôt. Ce gain est faible pour les films de morphologie colonnaire et beaucoup plus prononcé pour les films de morphologie nanogranulaire. L'écart de gain le plus marqué se situe dans une gamme de U comprise entre -90 et -120 V.

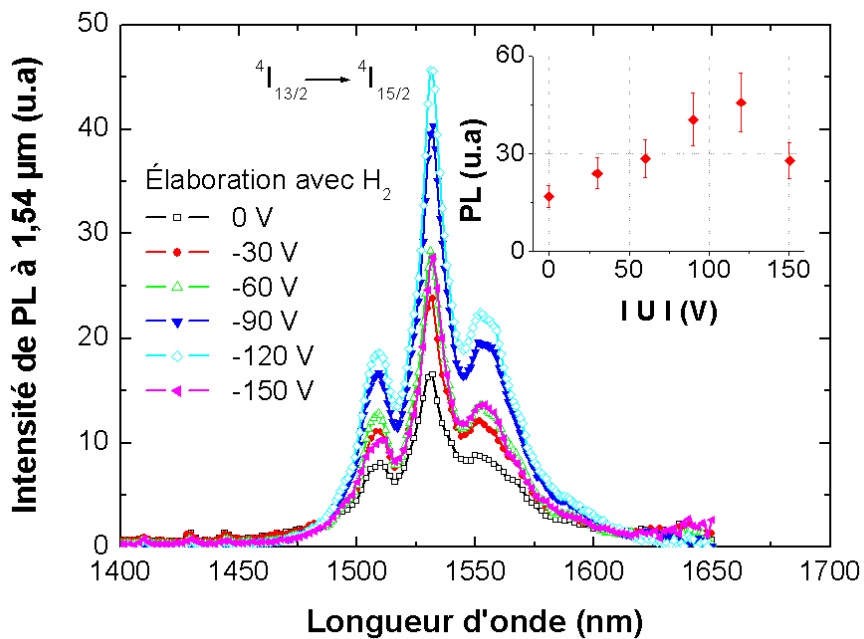


FIGURE G.4: Résultats de l'influence de l'introduction d'hydrogène dans le plasma (*forming gas*) pendant l'élaboration en fonction de U pour des échantillons recuits à 1000 °C sous azote pendant 5 min. L'encart montre l'évolution de l'intensité maximale de PL à 1,54 μm en fonction de U .

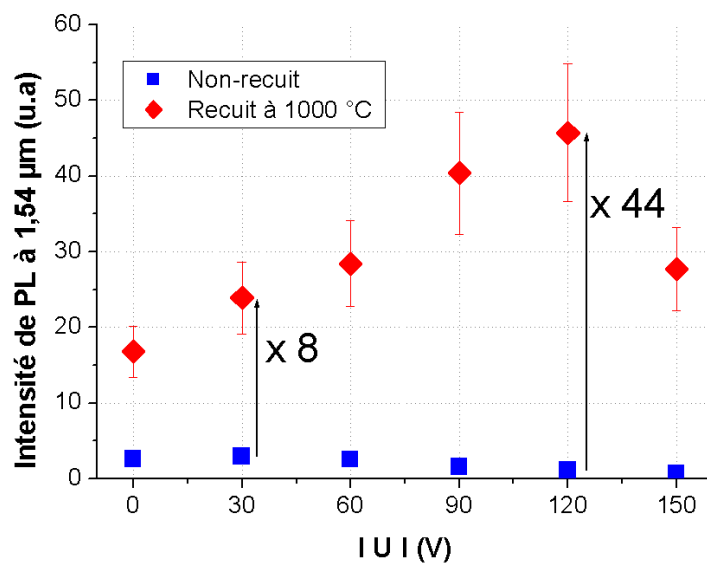


FIGURE G.5: Différence de gain après recuit selon la morphologie avec l'introduction d'hydrogène pendant le dépôt.

Les figures G.6 et G.7 rendent compte de l'évolution des temps de déclin obtenus sur cette série d'échantillon élaborés sous hydrogène et avec différentes valeurs de U . Cette évolution est identique à celle observée lors de dépôt sans introduction d'hydrogène, ce qui prouve que l'utilisation du *forming gas* ne modifie pas le fait que ce sont les mécanismes non-radiatifs qui gouvernent la PL de l'AlN-Er. La seule différence vient de la série non-recuite (cf. figure G.6) pour laquelle le temps de déclin de l'échantillon non-polarisé est inférieur à celui de l'échantillon élaboré sous une polarisation négative $U = -30$ V. Le dépôt non-polarisé non-recuit comporterait alors plus de centres non-radiatifs que le dépôt réalisé sous $U = -30$ V. Des défauts propres à l'échantillon non-polarisé pourraient avoir été créés par le *forming gas*.

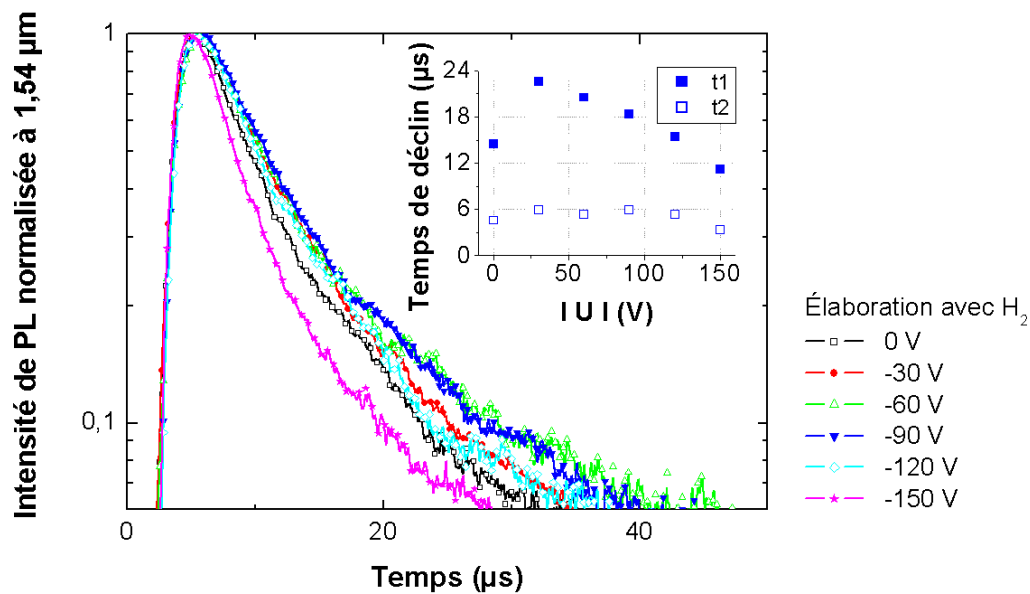


FIGURE G.6: Temps de déclin de la PL à 1,54 μm en fonction de U sur les échantillons non-recuits. L'encart montre l'évolution des valeurs de temps de déclin t_1 et t_2 obtenues par simulation double exponentielle.

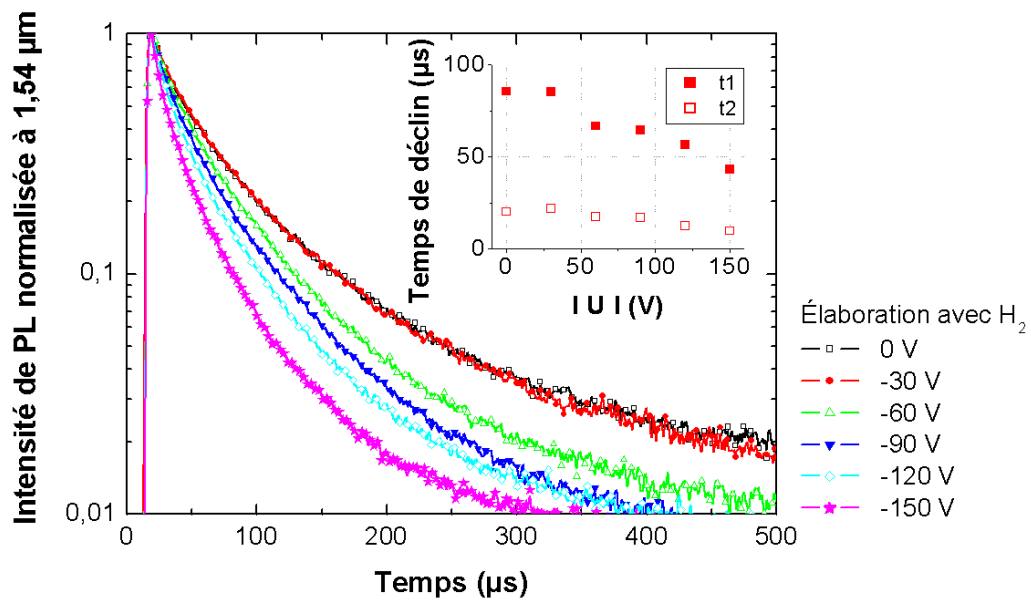


FIGURE G.7: Temps de déclin de la PL à 1,54 μm en fonction de U sur les échantillons recuits à 1000 °C. L'encart montre l'évolution des valeurs de temps de déclin t_1 et t_2 obtenues par simulation double exponentielle.

Annexe H : Dépôt de films à haute température

Les figures H.1 et H.2 présentent les résultats de mesure de PL continue pour des films colonnaires (a) et nanogranulaires (b) réalisés pour différentes températures de substrat allant de 400 jusqu'à 600 °C. Les encarts qui montrent l'évolution de l'intensité de PL en fonction de la température d'élaboration T permettent de remarquer que l'effet est très similaire à celui des recuits après dépôt.

Pour un film de morphologie colonnaire (cf. figure H.1), le gain mesuré sur l'intensité de PL avant et après un recuit de 400 °C est inexistant (d'un facteur 1,5). Entre un dépôt réalisé à température ambiante et un dépôt élaboré avec $T = 400$ °C, le gain est d'un facteur 2.

Pour un film de morphologie nanogranulaire (cf. figure H.2), après un recuit à 400 °C, le gain sur l'intensité de PL comparé à un film non-recuit est d'un facteur 7. Entre un dépôt réalisé à température ambiante et un dépôt élaboré avec $T = 400$ °C, le gain est d'un facteur 5.

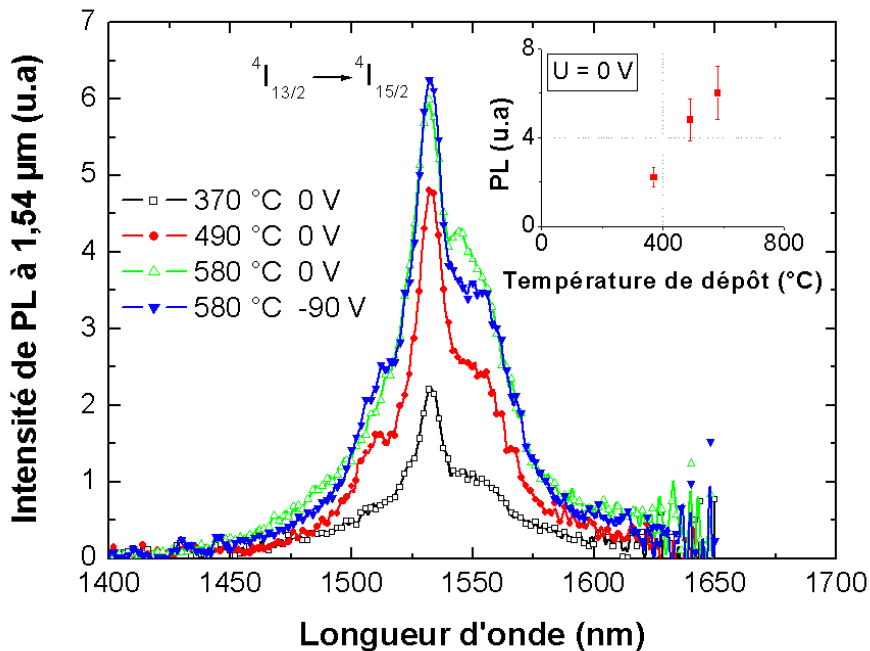


FIGURE H.1: Spectres de PL pour des films de morphologie colonnaire élaborés sous $U = 0V$ et à différentes températures de substrat T . L'encart montre l'intensité maximale à 1,54 μm de chaque spectre en fonction de T .

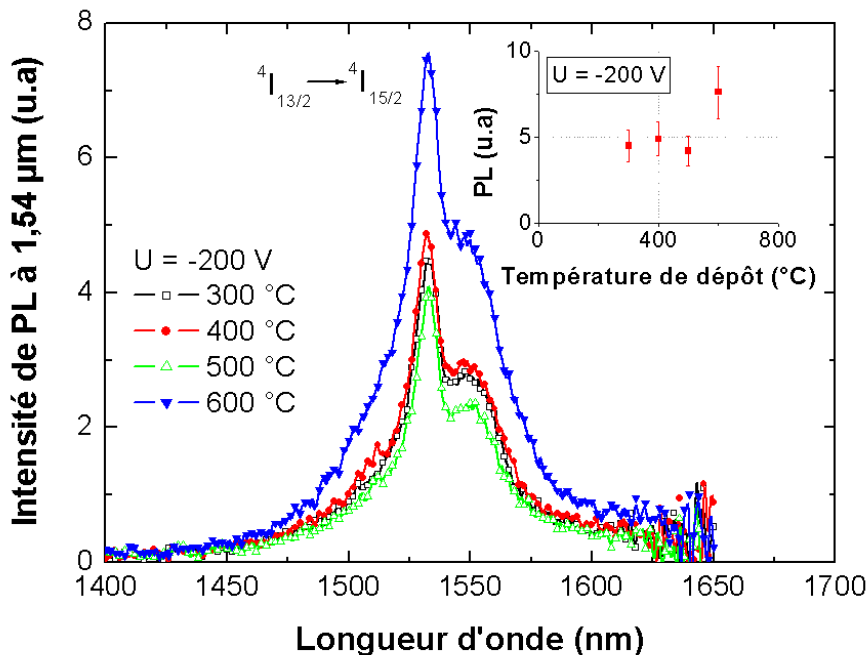


FIGURE H.2: Spectres de PL pour des films de morphologie nanogranulaire élaborés sous $U = -200\text{V}$ et à différentes températures de substrat T . L'encart montre l'intensité maximale à $1,54\ \mu\text{m}$ de chaque spectre en fonction de T .

La figure H.3 représente la comparaison de gain entre l'élaboration à haute température et un recuit qui restent globalement similaires.

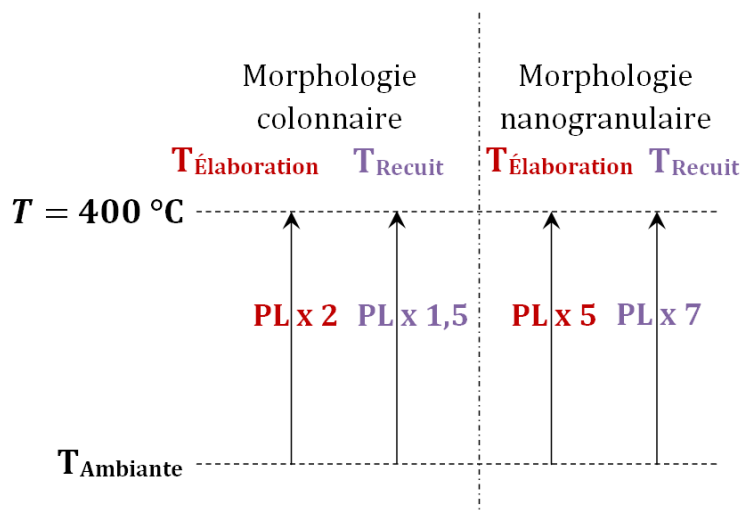


FIGURE H.3: Comparaison des gains sur l'intensité de PL mesurée en fonction de la température d'élaboration des dépôts et de la température de recuit. .

Augmenter la température pendant l'élaboration des films a sans doute permis d'éliminer des défauts de structure pendant la croissance même du film mais le gain constaté reste du même ordre de grandeur que celui obtenu à la suite d'un traitement thermique. La température

maximale atteinte (600 °C) est de loin inférieure à la température de fusion de l'AlN (2800 °C) et ne permet pas une modification structurale importante du matériau. Sur la figure H.1, lorsque la température de dépôt vaut 580 °C, un film réalisé à -90 V de polarisation exhibe la même intensité de PL qu'un film non-polarisé. Ce résultat s'accorde bien avec ceux obtenus sur la série d'échantillons polarisés sous différentes valeurs de U et recuits à 1000 °C (cf. figure 3.4.9) pour lesquels le film non-polarisé et le film polarisé à -100 V pendant leur élaboration exhibent la même intensité de PL après le recuit.

Les micrographies MET de la figure H.4 montrent que la structure obtenue sur deux couches déposées à 400 °C reste similaire à des dépôts effectués à température ambiante et ce, quelque soit la valeur de polarisation négative appliquée au substrat.

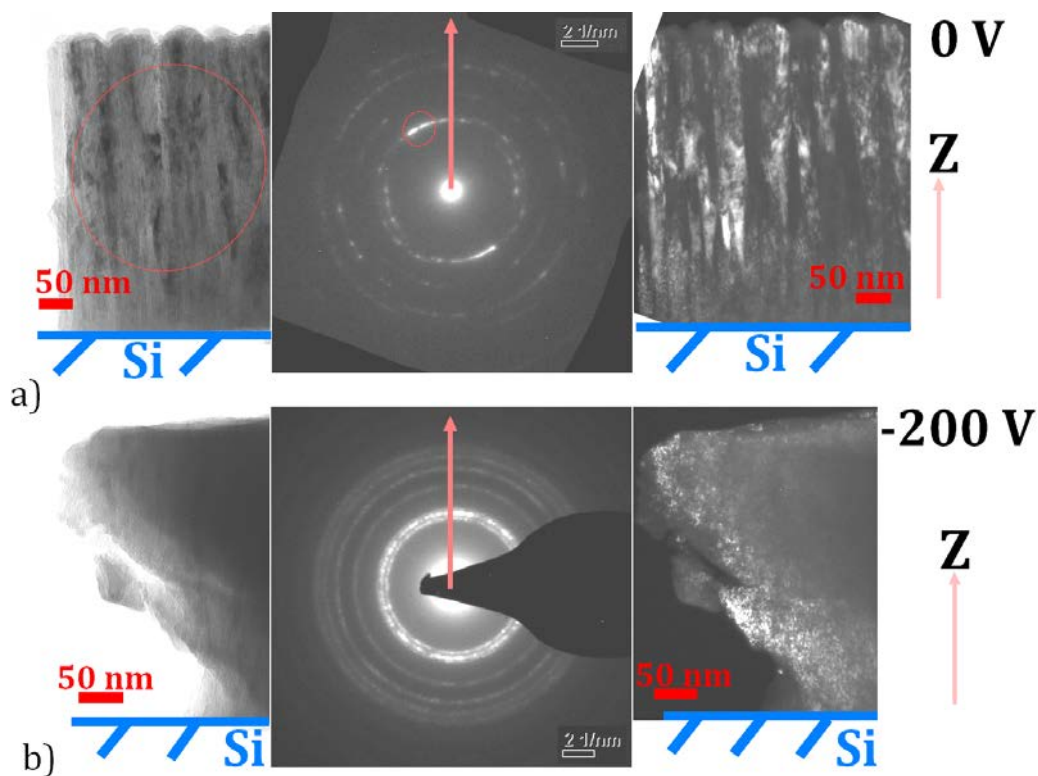


FIGURE H.4: Micrographies et cliché de diffraction pour deux échantillons élaborés à environ 400 °C, a), b) 0 V c) -200 V. Le cercle rouge sur la micrographie en champ clair indique l'endroit où est effectué le cliché de diffraction tandis que le cercle rouge sur le cliché de diffraction indique les spots qui sont choisis pour acquérir la micrographie en champ sombre.

Pour expliquer le fait qu'il n'y ait pas de différence notable sur le gain de PL mesuré par rapport à un film non-recuit réalisé à température ambiante, entre le dépôt à haute température et un recuit après élaboration, on peut se référer à la discussion sur l'effet de l'augmentation de l'énergie des ions incidents sur le substrat (cf. chapitre 3). Tout comme lors d'un traitement thermique, c'est uniquement la température homologue $T_h = \frac{T}{T_f}$ qui est intervenue et non $T^* = T_h + T_{potentielle}$ la température caractéristique permettant le réarrangement des atomes dû

à l'apport d'énergie de particules chargées à un point d'impact sur la surface provoquant un échauffement localisé. Avec uniquement la contribution de T_h , la microstructure de nos dépôts ne peut pas être fondamentalement modifiée (cf. figure 3.3.38).

L'apport d'énergie thermique qui permet de supprimer des défauts créés à cause de U peut être donc effectuée pendant l'élaboration du film (in-situ) ou après à l'aide d'un traitement thermique (ex-situ). Une grande partie des défauts non-radiatifs situés au niveau des joints de grains sont éliminés pendant l'élaboration du film à 600 °C. Les deux méthodes, recuit ou élaboration à haute température sont équivalents quant au rendement final de luminescence.

Bibliographie

- [1] S. N. Mohammad et H. Morkoç, *Progress in Quantum Electronics*, vol. 20, no. 5-6, pp. 361–525, 1996.
- [2] F. A. Ponce et D. P. Bour, *Nature*, vol. 386, no. 6623, pp. 351–359, 1997.
- [3] H. Morkoç, *Materials Science and Engineering : B*, vol. 43, pp. 137–146, Janvier 1997.
- [4] Y. Taniyasu, M. Kasu et T. Makimoto, *Nature*, vol. 441, pp. 325–328, Mai 2006.
- [5] K. P. O'Donnell, M. Auf der Maur, A. Di Carlo et K. Lorenz, *Physica Status Solidi RRL*, 2011.
- [6] A. J. Steckl, M. Garter, R. Birkhahn et J. Scofield, *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 17, pp. 2450–2452, 1998.
- [7] A. J. Steckl, J. H. Park et J. M. Zavada, *Materials Today*, vol. 10, pp. 20–27, Juillet 2007.
- [8] A. J. Steckl, J. C. Heikenfeld, D. S. Lee, M. J. Garter, C. C. Baker, Y. Wang et R. Jones, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 8, no. 4, pp. 749–766, 2002.
- [9] J. M. Zavada, S. X. Jin, N. Nepal, J. Y. Lin, H. X. Jiang, P. Chow et B. Hertog, *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 7, pp. 1061–1063, 2004.
- [10] K. P. O'Donnell et B. Hourahine, *The European Physical Journal Applied Physics*, vol. 36, no. 2, pp. 91–103, 2006.
- [11] J. M. Zavada et D. Zhang, *Solid-State Electronics*, vol. 38, pp. 1285–1293, Juillet 1995.
- [12] S. S. Hussain, V. Brien, H. Rinnert et P. Pigeat, *Physica Status Solidi C*, vol. 7, no. 1, pp. 72–75, 2010.
- [13] X. H. Xu, H. S. Wu, C. J. Zhang et Z. H. Jin, *Thin Solid Films*, vol. 388, pp. 62–67, Juin 2001.
- [14] H. Cheng et P. Hing, *Surface and Coatings Technology*, vol. 167, pp. 297–301, Avril 2003.
- [15] C. J. Ho, T. K. Shing et P. C. Li, *Tamkang Journal of Science and Engineering*, vol. 7, no. 1, pp. 1–4, 2004.
- [16] F. Medjani, R. Sanjines, G. Allidi et A. Karimi, *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 260–265, Septembre 2006.
- [17] Z. Vashaei, T. Aikawa, M. Ohtsuka, H. Kobatake, H. Fukuyama, S. Ikeda et K. Takada, *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, pp. 459–462, Janvier 2009.
- [18] H. Cheng, Y. Sun et P. Hing, *Thin Solid Films*, vol. 434, pp. 112–120, Juin 2003.

- [19] H. Cheng, Y. Sun, J. X. Zhang, Y. B. Zhang, S. Yuan et P. Hing, *Journal of Crystal Growth*, vol. 254, pp. 46–54, Juin 2003.
- [20] B. Wang, Y. N. Zhao et Z. He, *Vacuum*, vol. 48, pp. 427–429, Mai 1997.
- [21] H. Cheng, Y. Sun et P. Hing, *Surface and Coatings Technology*, vol. 166, pp. 231–236, Mars 2003.
- [22] Z. Q. Yao, Y. Q. Li, J. X. Tang, W. J. Zhang et S. T. Lee, *Diamond and Related Materials*, vol. 17, pp. 1785–1790, Juillet 2008.
- [23] M. Penza, M. De Riccardis, L. Mirengi, M. A. Tagliente et E. Verona, *Thin Solid Films*, vol. 259, pp. 154–162, Avril 1995.
- [24] W. M. Yim, E. J. Stofko, P. J. Zanzucchi, J. I. Pankove, M. Ettenberg et S. L. Gilbert, *Journal of Applied Physics*, vol. 44, pp. 292–296, Janvier 1973.
- [25] T. L. Chu et R. W. Kelm, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 122, no. 7, pp. 995–1000, 1975.
- [26] G. A. Cox, D. O. Cummins, K. Kawabe et R. H. Tredgold, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 28, no. 4, pp. 543–548, 1967.
- [27] A. J. Noreika et M. H. Francombe, *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 6, no. 4, pp. 722–726, 1969.
- [28] P. B. Perry et R. F. Rutz, *Applied Physics Letters*, vol. 33, pp. 319–321, Août 1978.
- [29] J. Bauer, L. Biste et D. Bolze, *Physica Status Solidi (A)*, vol. 39, no. 1, p. 1736181, 1977.
- [30] J. Edwards, K. Kawabe, G. Stevens et R. H. Tredgold, *Solid State Communications*, vol. 3, no. 5, pp. 99–100, 1965.
- [31] K. Wongchotigul, N. Chen, D. P. Zhang, X. Tang et M. G. Spencer, *Materials Letters*, vol. 26, pp. 223–226, Mars 1996.
- [32] J. Duchene, *Thin Solid Films*, vol. 8, no. 1, pp. 69–79, 1971.
- [33] F. Karel et J. Mares, *Czechoslovak Journal of Physics B*, vol. 22, pp. 847–853, Septembre 1972.
- [34] J. Rosa, *Czechoslovak Journal of Physics B*, vol. 22, pp. 854–860, Septembre 1972.
- [35] M. Beshkova, Z. Zakhariyev, M. V. Abrashev, J. Birch, A. Postovit et R. Yakimova, *Materials Science and Engineering : B*, vol. 129, pp. 228–231, Avril 2006.
- [36] V. Y. Davydov, Y. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. M. Tsaregorodtsev, A. N. Smirnov, A. O. Lebedev, V. M. Botnaryk, Y. V. Zhilyaev, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky et O. K. Semchinova, *Journal of Crystal Growth*, vol. 189–190, pp. 656–660, Juin 1998.
- [37] H. Hobert, H. H. Dunken, J. Meinschien et H. Stafast, *Vibrational Spectroscopy*, vol. 19, pp. 205–211, Avril 1999.
- [38] M. Kuball, J. M. Hayes, A. D. Prins, N. W. A. van Uden, D. J. Dunstan, Y. Shi et J. H. Edgar, *Applied Physics Letters*, vol. 78, pp. 724–726, Février 2001.

- [39] M. Kuball, *Surface and Interface Analysis*, vol. 31, no. 10, pp. 987–999, 2001.
- [40] X. Li, C. Zhou, G. Jiang et J. You, *Materials Characterization*, vol. 57, pp. 105–110, Août 2006.
- [41] C. Y. Lin et F. H. Lu, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no. 3, pp. 691–698, 2008.
- [42] M. C. Luo, X. L. Wang, J. M. Li, H. X. Liu, L. Wang, D. Z. Sun, Y. P. Zeng et L. Y. Lin, *Journal of Crystal Growth*, vol. 244, pp. 229–235, Octobre 2002.
- [43] C. Mirpuri, S. Xu, J. D. Long et K. Ostrikov, *Journal of Applied Physics*, vol. 101, pp. 024312–024312–8, Janvier 2007.
- [44] A. R. Zanatta, C. T. M. Ribeiro et F. Alvarez, *Journal of Applied Physics*, vol. 92, pp. 6349–6350, Novembre 2002.
- [45] A. R. Zanatta, C. T. M. Ribeiro et U. Jahn, *Journal of Applied Physics*, vol. 98, pp. 093514–093514–8, Novembre 2005.
- [46] C. T. M. Ribeiro, F. Alvarez et A. R. Zanatta, *Applied Physics Letters*, vol. 81, pp. 1005–1007, Août 2002.
- [47] W. J. Meng, J. A. Sell, T. A. Perry, L. E. Rehn et P. M. Baldo, *Journal of Applied Physics*, vol. 75, pp. 3446–3455, Avril 1994.
- [48] E. Ruiz, S. Alvarez et P. Alemany, *Physical Review B*, vol. 49, no. 11, p. 7115, 1994.
- [49] H. C. Lee, K. Y. Lee, Y. J. Yong, J. Y. Lee et G. H. Kim, *Thin Solid Films*, vol. 271, pp. 50–55, Décembre 1995.
- [50] Y. J. Yong, J. Y. Lee, H. S. Kim et J. Y. Lee, *Applied Physics Letters*, vol. 71, pp. 1489–1491, Septembre 1997.
- [51] J. C. Loretz, B. Despax, P. Marti et A. Mazel, *Thin Solid Films*, vol. 265, pp. 15–21, Septembre 1995.
- [52] J. W. Lee, J. J. Cuomo, Y. S. Cho et R. L. Keusseyan, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, no. 7, pp. 1977–1980, 2005.
- [53] K. Abe, S. Nonomura, S. Kobayashi, M. Ohkubo, T. Gotoh, M. Nishio, S. Nitta, S. Okamoto et Y. Kanemitsu, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 227-230, pp. 1096–1100, Mai 1998.
- [54] M. Yang, T. P. Chen, Y. Liu, L. Ding, J. I. Wong, Z. Liu, S. Zhang, W. Zhang et F. Zhu, *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 55, no. 12, pp. 3605–3609, 2008.
- [55] V. Ligatchev, T. K. S. Wong, S. Yoon, J. Ahn et Rusli, *Diamond and Related Materials*, vol. 12, pp. 1897–1902, Octobre 2003.
- [56] A. Brudnik, A. Czapla et E. Kusior, *Thin Solid Films*, vol. 478, pp. 67–71, Mai 2005.
- [57] P. Feng, J. De Jesus, G. Morell, O. Resto, L. F. Fonseca et B. Weiner, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 24, pp. 55–60, Janvier 2006.

- [58] T. Ogawa, M. Okamoto, Y. Mori et T. Sasaki, *Applied Surface Science*, vol. 113-114, pp. 57–60, Avril 1997.
- [59] J. Sun, J. Wu, H. Ling, W. Shi, Z. Ying et F. Li, *Physics Letters A*, vol. 280, pp. 381–385, Mars 2001.
- [60] X. D. Wang, K. W. Hipps et U. Mazur, *Langmuir*, vol. 8, pp. 1347–1353, Mai 1992.
- [61] L. Huang, X. D. Wang, K. W. Hipps, U. Mazur, R. Heffron et J. T. Dickinson, *Thin Solid Films*, vol. 279, pp. 43–48, Juin 1996.
- [62] H. Y. Chen, S. Han, C. H. Cheng et R. S. Huang, *Applied Surface Science*, vol. 228, pp. 128–134, Avril 2004.
- [63] J. M. Zavada, R. G. Wilson, C. R. Abernathy et S. J. Pearton, *Applied Physics Letters*, vol. 64, pp. 2724–2726, Mai 1994.
- [64] Y. Shishkin, R. P. Devaty, W. J. Choyke, F. Yun, T. King et H. Morkoc, *Physica Status Solidi (A)*, vol. 188, no. 2, pp. 591–594, 2001.
- [65] A. Olszyna, J. Siwiec, R. Dwilinski, M. Kaminska, J. Konwerska-Hrabowska et A. Sokolowska, *Materials Science and Engineering : B*, vol. 50, pp. 170–173, Décembre 1997.
- [66] J. Li, Z. Y. Fan, R. Dahal, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin et H. X. Jiang, *Applied Physics Letters*, vol. 89, pp. 213510–213510–3, Novembre 2006.
- [67] J. Li, K. B. Nam, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin et H. X. Jiang, *Applied Physics Letters*, vol. 81, pp. 3365–3367, Octobre 2002.
- [68] G. i. M. Prinz, A. Ladenburger, M. Schirra, M. Feneberg, K. Thonke, R. Sauer, Y. Taniyasu, M. Kasu et T. Makimoto, *Journal of Applied Physics*, vol. 101, pp. 023511–023511–5, Janvier 2007.
- [69] E. Silveira, J. A. Freitas, M. Kneissl, D. W. Treat, N. M. Johnson, G. A. Slack et L. J. Schowalter, *Applied Physics Letters*, vol. 84, pp. 3501–3503, Avril 2004.
- [70] E. Kuokstis, J. Zhang, Q. Fareed, J. W. Yang, G. Simin, M. A. Khan, R. Gaska, M. Shur, C. Rojo et L. Schowalter, *Applied Physics Letters*, vol. 81, pp. 2755–2757, Octobre 2002.
- [71] R. A. R. Leute, M. Feneberg, R. Sauer, K. Thonke, S. B. Thapa, F. Scholz, Y. Taniyasu et M. Kasu, *Applied Physics Letters*, vol. 95, pp. 031903–031903–3, Juillet 2009.
- [72] G. M. Prinz, A. Ladenburger, M. Feneberg, M. Schirra, S. B. Thapa, M. Bickermann, B. M. Epelbaum, F. Scholz, K. Thonke et R. Sauer, *Superlattices and Microstructures*, vol. 40, no. 4, pp. 513–518, 2006.
- [73] Y. Taniyasu, M. Kasu et T. Makimoto, *Applied Physics Letters*, vol. 90, pp. 261911–261911–3, Juin 2007.
- [74] Y. Taniyasu et M. Kasu, *Applied Physics Letters*, vol. 96, pp. 221110–221110–3, Juin 2010.

- [75] A. M. Cardenas-Valencia, S. Onishi et B. Rossie, *Physics Letters A*, vol. 375, pp. 1000–1004, Février 2011.
- [76] Y. Taniyasu et M. Kasu, *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, pp. 2825–2830, Mai 2009.
- [77] P. Pigeat et T. Easwarakhanthan, *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 3957–3964, Avril 2008.
- [78] H. Rinnert, S. S. Hussain, V. Brien, J. Legrand et P. Pigeat, *Journal of Luminescence*, vol. 132, pp. 2367–2370, Septembre 2012.
- [79] F. S. Liu, Q. L. Liu, J. K. Liang, J. Luo, H. R. Zhang, Y. Zhang, B. J. Sun et G. H. Rao, *Journal of Applied Physics*, vol. 99, pp. 053515–053515–5, Mars 2006.
- [80] V. Brien, P. Miska, H. Rinnert, D. Geneve et P. Pigeat, *Materials Science and Engineering : B*, vol. 146, pp. 200–203, Janvier 2008.
- [81] J. W. Lim, W. Takayama, Y. F. Zhu, J. W. Bae, J. F. Wang, S. Y. Ji, K. Mimura, J. H. Yoo et M. Isshiki, *Materials Letters*, vol. 61, pp. 3740–3745, Juillet 2007.
- [82] V. Brien et P. Pigeat, *Journal of Crystal Growth*, vol. 299, pp. 189–194, Février 2007.
- [83] K. Gurumurugan, H. Chen, G. R. Harp, W. M. Jadwisieniczak et H. J. Lozykowski, *Applied Physics Letters*, vol. 74, pp. 3008–3010, Mai 1999.
- [84] S. B. Aldabergenova, A. Osvet, G. Frank, H. P. Strunk, P. C. Taylor et A. A. Andreev, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 299-302, pp. 709–713, Avril 2002.
- [85] C. T. M. Ribeiro, A. R. Zanatta et F. Alvarez, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 299-302, pp. 323–327, Avril 2002.
- [86] H. C. Lee, G. H. Kim, S. K. Hong, K. Y. Lee, Y. J. Yong, C. H. Chun et J. Y. Lee, *Thin Solid Films*, vol. 261, pp. 148–153, Juin 1995.
- [87] S. H. Lee, K. Hyun Yoon, D. S. Cheong et J. K. Lee, *Thin Solid Films*, vol. 435, pp. 193–198, Juillet 2003.
- [88] A. V. Singh, S. Chandra et G. Bose, *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 5846–5853, Juillet 2011.
- [89] M. B. Assouar, *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*. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré Nancy I, Vandœuvre-lès-Nancy, France, 2001.
- [90] M. A. Signore, E. Bellini, A. Taurino, M. Catalano, M. C. Martucci, P. Cretì, L. Vasanelli, P. Siciliano et F. Quaranta, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 74, pp. 1444–1451, Octobre 2013.
- [91] H. Y. Joo, H. J. Kim, S. J. Kim et S. Y. Kim, *Thin Solid Films*, vol. 368, pp. 67–73, Juin 2000.
- [92] Q. X. Guo, M. Yoshitugu, T. Tanaka, M. Nishio et H. Ogawa, *Thin Solid Films*, vol. 483, pp. 16–20, Juillet 2005.

- [93] J. P. Kar, G. Bose et S. Tuli, *Scripta Materialia*, vol. 54, pp. 1755–1759, Mai 2006.
- [94] S. Cho, *Journal of Crystal Growth*, vol. 326, pp. 179–182, Juillet 2011.
- [95] T. Kumada, M. Ohtsuka, K. Takada et H. Fukuyama, *Physica Status Solidi C*, vol. 8, no. 5, pp. 1520–1523, 2011.
- [96] T. Kumada, M. Ohtsuka, K. Takada et H. Fukuyama, *Physica Status Solidi C*, vol. 9, no. 3-4, pp. 515–518, 2012.
- [97] J. X. Zhang, H. Cheng, Y. Z. Chen, A. Uddin, S. Yuan, S. J. Geng et S. Zhang, *Surface and Coatings Technology*, vol. 198, pp. 68–73, Août 2005.
- [98] H. E. Cheng, T. C. Lin et W. C. Chen, *Thin Solid Films*, vol. 425, pp. 85–89, Février 2003.
- [99] A. K. Chu, C. H. Chao, F. Z. Lee et H. L. Huang, *Thin Solid Films*, vol. 429, pp. 1–4, Avril 2003.
- [100] Y. Z. You et D. Kim, *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 2860–2863, Janvier 2007.
- [101] N. S. Dellas et J. M. E. Harper, *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 1647–1650, Décembre 2006.
- [102] F. Randriamora, J. C. Bruyere et A. Deneuve, *Materials Science and Engineering : B*, vol. 50, pp. 272–276, Décembre 1997.
- [103] J. P. Kar, G. Bose et S. Tuli, *Current Applied Physics*, vol. 6, pp. 873–876, Septembre 2006.
- [104] G. A. Slack, L. J. Schowalter, D. Morelli et J. A. Freitas Jr., *Journal of Crystal Growth*, vol. 246, pp. 287–298, Décembre 2002.
- [105] V. Brien et P. Pigeat, *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, pp. 3890–3895, Août 2008.
- [106] H.-C. Lee et J.-Y. Lee, *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, vol. 8, pp. 385–390, Décembre 1997.
- [107] B. Abdallah, A. Chala, P. Y. Jouan, M. P. Besland et M. A. Djouadi, *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 7105–7108, Juin 2007.
- [108] H.-C. Seo, I. Petrov et K. Kim, *Journal of Electronic Materials*, vol. 39, pp. 1146–1151, Août 2010.
- [109] A. Kale, R. S. Brusa et A. Miotello, *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 3450–3454, Février 2012.
- [110] M. Ishihara, S. J. Li, H. Yumoto, K. Akashi et Y. Ide, *Thin Solid Films*, vol. 316, pp. 152–157, Mars 1998.
- [111] A. V. Singh, S. Chandra, A. K. Srivastava, B. R. Chakroborty, G. Sehgal, M. K. Dalai et G. Bose, *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 9568–9573, Septembre 2011.
- [112] K.-H. Chiu, J.-H. Chen, H.-R. Chen et R.-S. Huang, *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 4819–4825, Avril 2007.

- [113] J. P. Kar, G. Bose et S. Tuli, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 8, no. 6, pp. 646–651, 2005.
- [114] R. A. Youngman et J. H. Harris, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 11, pp. 3238–3246, 1990.
- [115] C. Liu, Z. Hu, Q. Wu, X. Wang, Y. Chen, H. Sang, J. Zhu, S. Deng et N. Xu, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, pp. 1318–1322, Février 2005.
- [116] J. H. He, R. S. Yang, Y. L. Chueh, L. J. Chou, L. J. Chen et Z. L. Wang, *Advanced Materials*, vol. 18, no. 5, pp. 650–654, 2006.
- [117] Q. Zhao, S. Feng, Y. Zhu, X. Xu, X. Zhang, X. Song, J. Xu, L. Chen et D. Yu, *Nanotechnology*, vol. 17, pp. S351–S354, Juin 2006.
- [118] G. H. Dieke et H. M. Crosswhite, *Applied Optics*, vol. 2, pp. 675–686, Juillet 1963.
- [119] J. D. MacKenzie, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, U. Hommerich, X. Wu, R. N. Schwartz, R. G. Wilson et J. M. Zavada, *Applied Physics Letters*, vol. 69, pp. 2083–2085, Septembre 1996.
- [120] A. J. Kenyon, *Progress in Quantum Electronics*, vol. 26, no. 4-5, pp. 225–284, 2002.
- [121] H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke et A. Axmann, *Applied Physics Letters*, vol. 43, pp. 943–945, Novembre 1983.
- [122] R. G. Wilson, R. N. Schwartz, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, N. Newman, M. Rubin, T. Fu et J. M. Zavada, *Applied Physics Letters*, vol. 65, pp. 992–994, Août 1994.
- [123] X. Wu, U. Hommerich, J. D. MacKenzie, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. G. Wilson, R. N. Schwartz et J. M. Zavada, *Journal of Luminescence*, vol. 72-74, pp. 284–286, Juin 1997.
- [124] J. D. MacKenzie, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, U. Hommerich, X. Wu, R. N. Schwartz, R. G. Wilson et J. M. Zavada, *Journal of Crystal Growth*, vol. 175-176, pp. 84–88, Mai 1997.
- [125] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, J. D. MacKenzie, U. Hommerich, X. Wu, R. G. Wilson, R. N. Schwartz, J. M. Zavada et F. Ren, *Applied Physics Letters*, vol. 71, pp. 1807–1809, Septembre 1997.
- [126] X. Wu, U. Hommerich, J. D. Mackenzie, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. N. Schwartz, R. G. Wilson et J. M. Zavada, *Applied Physics Letters*, vol. 70, pp. 2126–2128, Avril 1997.
- [127] M. Thaik, U. Hommerich, R. N. Schwartz, R. G. Wilson et J. M. Zavada, *Applied Physics Letters*, vol. 71, pp. 2641–2643, Novembre 1997.
- [128] H. Shen, J. Pamulapati, M. Taysing, M. C. Wood, R. T. Lareau, M. H. Ervin, J. D. MacKenzie, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, F. Ren et J. M. Zavada, *Solid-State Electronics*, vol. 43, pp. 1231–1234, Juillet 1999.

- [129] U. Hommerich, J. T. Seo, M. Thaik, C. R. Abernathy, J. D. MacKenzie et J. M. Zavada, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 303-304, pp. 331–335, Mai 2000.
- [130] J. M. Zavada, M. Thaik, U. Hommerich, J. D. MacKenzie, C. R. Abernathy, S. J. Pearton et R. G. Wilson, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 300-301, pp. 207–213, Avril 2000.
- [131] D. S. Lee, J. Heikenfeld, A. J. Steckl, U. Hommerich, J. T. Seo, A. Braud et J. M. Zavada, *Applied Physics Letters*, vol. 79, pp. 719–721, Août 2001.
- [132] M. Maqbool, G. Ali, S. O. Cho, I. Ahmad, M. Mehmood et M. E. Kordesch, *Journal of Applied Physics*, vol. 108, pp. 043528–043528–5, Août 2010.
- [133] M. Maqbool, H. H. Richardson et M. E. Kordesch, *Journal of Materials Science*, vol. 42, pp. 5657–5660, Juillet 2007.
- [134] M. Maqbool, I. Ahmad, H. H. Richardson et M. E. Kordesch, *Applied Physics Letters*, vol. 91, pp. 193511–193511–3, Novembre 2007.
- [135] S. B. Aldabergenova, G. Frank, H. P. Strunk, M. Maqbool, H. H. Richardson et M. E. Kordesch, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, pp. 1290–1293, Juin 2006.
- [136] V. I. Dimitrova, P. G. Van Patten, H. H. Richardson et M. E. Kordesch, *Applied Physics Letters*, vol. 77, pp. 478–479, Juillet 2000.
- [137] V. I. Dimitrova, P. G. Van Patten, H. H. Richardson et M. E. Kordesch, *Applied Surface Science*, vol. 175-176, pp. 480–483, Mai 2001.
- [138] F. S. Liu, H. W. Dong, Q. L. Liu, J. K. Liang, J. Luo, Y. Zhang, L. T. Yang et G. H. Rao, *Optical Materials*, vol. 28, pp. 1029–1036, Juin 2006.
- [139] F. S. Liu, W. J. Ma, Q. L. Liu, J. K. Liang, J. Luo, L. T. Yang, G. B. Song, Y. Zhang et G. H. Rao, *Applied Surface Science*, vol. 245, pp. 391–399, Mai 2005.
- [140] F.-S. Liu, Q.-L. Liu, J.-K. Liang, J. Luo, J. Su, Z. Yi, B.-J. Sun et G.-H. Rao, *Chinese Physics*, vol. 15, no. 10, p. 2445, 2006.
- [141] N. Hirosaki, R. J. Xie, K. Inoue, T. Sekiguchi, B. Dierre et K. Tamura, *Applied Physics Letters*, vol. 91, pp. 061101–061101–3, Août 2007.
- [142] M. J. Soares, J. P. Leitaó, M. I. N. da Silva, J. C. Gonzalez, F. M. Matinaga, K. Lorenz, E. Alves, M. Peres et T. Monteiro, *Optical Materials*, vol. 33, pp. 1055–1058, Mai 2011.
- [143] K. Lorenz, E. Alves, T. Monteiro, M. J. Soares, M. Peres et P. J. M. Smulders, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 242, pp. 307–310, Janvier 2006.
- [144] J. C. Oliveira, A. Cavaleiro, M. T. Vieira, L. Bigot, C. Garapon, J. Mugnier et B. Jacquier, *Thin Solid Films*, vol. 446, pp. 264–270, Janvier 2004.
- [145] J. C. Oliveira, A. Cavaleiro, M. T. Vieira, L. Bigot, C. Garapon, B. Jacquier et J. Mugnier, *Optical Materials*, vol. 24, pp. 321–325, Octobre 2003.
- [146] A. R. Zanatta, *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 42, p. 025109, Janvier 2009.

- [147] F. Lu, R. Carius, A. Alam, M. Heuken, A. Rizzi et C. Buchal, *Thin Solid Films*, vol. 425, pp. 171–174, Février 2003.
- [148] R. Weingartner, O. Erlenbach, A. Winnacker, A. Welte, I. Brauer, H. Mendel, H. P. Strunk, C. T. M. Ribeiro et A. R. Zanatta, *Optical Materials*, vol. 28, pp. 790–793, Mai 2006.
- [149] J. W. Lim, W. Takayama, Y. F. Zhu, J. W. Bae, J. F. Wang, S. Y. Ji, K. Mimura, J. H. Yoo et M. Isshiki, *Current Applied Physics*, vol. 7, pp. 236–239, Mars 2007.
- [150] U. Vetter, J. Zenneck et H. Hofsass, *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 2145–2147, Septembre 2003.
- [151] A. R. Zanatta, *Applied Physics Letters*, vol. 82, pp. 1395–1397, Mars 2003.
- [152] V. Glukhanyuk, H. Przybylinska, A. Kozanecki et W. Jantsch, *Optical Materials*, vol. 28, pp. 111–114, Janvier 2006.
- [153] R. Maalej, M. Dammak, S. Kammoun et M. Kammoun, *Journal of Luminescence*, vol. 126, no. 2, pp. 695–701, 2007.
- [154] S. Chen, J. Seo, J. Sawahata et K. Akimoto, *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, pp. 2042–2045, Mars 2009.
- [155] U. Wahl, B. De Vries, S. Decoster, A. Vantomme et J. G. Correia, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 267, pp. 1340–1344, Mai 2009.
- [156] B. Hourahine, S. Sanna, B. Aradi, C. Kohler et T. Frauenheim, *Physica B : Condensed Matter*, vol. 376-377, pp. 512–515, Avril 2006.
- [157] F. Lu, A. Rizzi, R. Carius et C. H. Lei, *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 37, pp. 1544–1547, Juin 2004.
- [158] U. Wahl, E. Alves, K. Lorenz, J. G. Correia, T. Monteiro, B. De Vries, A. Vantomme et R. Vianden, *Materials Science and Engineering : B*, vol. 105, pp. 132–140, Décembre 2003.
- [159] S. Petit, R. Jones, M. J. Shaw, P. R. Briddon, B. Hourahine et T. Frauenheim, *Physical Review B*, vol. 72, no. 7, p. 073205, 2005.
- [160] T. Kallel, T. Koubaa, M. Dammak, J. Wang et W. Jadwisieniczak, *Journal of Luminescence*, vol. 134, pp. 893–899, Février 2013.
- [161] J. M. Zavada, C. J. Ellis, J. Y. Lin, H. X. Jiang, J. T. Seo, U. Hommerich, M. Thaik, R. G. Wilson, P. A. Grudowski et R. D. Dupuis, *Materials Science and Engineering : B*, vol. 81, pp. 127–131, Avril 2001.
- [162] S. Kim, S. J. Rhee, X. Li, J. J. Coleman et S. G. Bishop, *Journal of Electronic Materials*, vol. 28, pp. 266–274, Mars 1999.

- [163] M. L. Caldwell, A. L. Martin, V. I. Dimitrova, P. G. Van Patten, M. E. Kordesch et H. H. Richardson, *Applied Physics Letters*, vol. 78, pp. 1246–1248, Février 2001.
- [164] A. L. Martin, C. M. Spalding, V. I. Dimitrova, P. G. Van Patten, M. L. Caldwell, M. E. Kordesch et H. H. Richardson, *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 19, no. 4, pp. 1894–1897, 2001.
- [165] C. R. Abernathy, *Synthesis and Characterization of Rare Earth Doped Wide Bandgap Materials*. Technical Report, DTIC Document, 2001.
- [166] C. H. Qiu, M. W. Leksono, J. I. Pankove, J. T. Torvik, R. J. Feuerstein et F. Namavar, *Applied Physics Letters*, vol. 66, pp. 562–564, Janvier 1995.
- [167] F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa, A. Polman, S. Libertino, R. Barklie et D. Carey, *Journal of Applied Physics*, vol. 78, pp. 3874–3882, Septembre 1995.
- [168] M. Overberg, C. R. Abernathy, J. D. MacKenzie, S. J. Pearton, R. G. Wilson et J. M. Zavada, *Materials Science and Engineering : B*, vol. 81, pp. 121–126, Avril 2001.
- [169] E. Alves, T. Monteiro, J. Soares, L. Santos, M. F. d. Silva, J. C. Soares, W. Lojkowski, D. Kolesnikov, R. Vianden et J. G. Correia, *Materials Science and Engineering : B*, vol. 81, pp. 132–135, Avril 2001.
- [170] L. Smentek et B. Andes Hess Jr., *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 300-301, pp. 165–173, Avril 2000.
- [171] H. J. Lozykowski, W. M. Jadwisieniczak et I. Brown, *Materials Science and Engineering : B*, vol. 81, pp. 140–143, Avril 2001.
- [172] S. Kim, S. J. Rhee, D. A. Turnbull, E. E. Reuter, X. Li, J. J. Coleman et S. G. Bishop, *Applied Physics Letters*, vol. 71, pp. 231–233, Juillet 1997.
- [173] S. Kim, S. J. Rhee, D. A. Turnbull, X. Li, J. J. Coleman, S. G. Bishop et P. B. Klein, *Applied Physics Letters*, vol. 71, pp. 2662–2664, Novembre 1997.
- [174] S. Kim, S. J. Rhee, X. Li, J. J. Coleman, S. G. Bishop et P. B. Klein, *Journal of Electronic Materials*, vol. 27, pp. 246–254, Avril 1998.
- [175] H. Przybylinska, A. Kozanecki, V. Glukhanyuk, W. Jantsch, D. J. As et K. Lischka, *Physica B : Condensed Matter*, vol. 308-310, pp. 34–37, Décembre 2001.
- [176] H. Przybylinska, W. Jantsch et A. Kozanecki, *Materials Science and Engineering : B*, vol. 81, pp. 147–149, Avril 2001.
- [177] S. S. Hussain, *Elaboration, caractérisation structurale et luminescence de dépôts AlN dopés Er obtenus par PVD magnétron RF*. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré Nancy I, Vandœuvre-lès-Nancy, France, 2010.
- [178] R. Nouar, *Etude et réalisation de couches minces à caractère magnétique par pulvérisation cathodique magnétron. Application pour des capteurs de type GMI*. Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2009.

- [179] Y. El Gmili, G. Orsal, K. Pantzas, A. Ahaitouf, T. Moudakir, S. Gautier, G. Patriarche, D. Troadec, J. P. Salvestrini et A. Ougazzaden, *Optical Material Express*, vol. 3, no. 8, pp. 1111–1118, 2013.
- [180] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry : Principles and Applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [181] I. Gorczyca, A. Svane et N. E. Christensen, *Solid State Communications*, vol. 101, pp. 747–752, Mars 1997.
- [182] T. L. Tansley et R. J. Egan, *Physical Review B*, vol. 45, no. 19, p. 10942, 1992.
- [183] T. Mattila et R. M. Nieminen, *Physical Review B*, vol. 55, no. 15, p. 9571, 1997.
- [184] R. T. Tung, J. M. Gibson et J. M. Poate, *Physical Review Letters*, vol. 50, no. 6, p. 429, 1983.
- [185] S. J. Park, N. Uchida, T. Tada et T. Kanayama, *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 6, p. 063719–063719, 2012.
- [186] I. Ivanov, L. Hultman, K. Jarrendahl, P. Martensson, J. E. Sundgren, B. Hjorvarsson et J. E. Greene, *Journal of Applied Physics*, vol. 78, pp. 5721–5726, Novembre 1995.
- [187] J. X. Zhang, Y. Z. Chen, H. Cheng, A. Uddin, S. Yuan, K. Pita et T. G. Andersson, *Thin Solid Films*, vol. 471, pp. 336–341, Janvier 2005.
- [188] W.-J. Liu, S.-J. Wu, C.-M. Chen, Y.-C. Lai et C.-H. Chuang, *Journal of Crystal Growth*, vol. 276, pp. 525–533, Avril 2005.
- [189] U. Kaiser, P. D. Brown, I. Khodos, C. J. Humphreys, H. P. D. Schenk et W. Richter, *Journal of Materials Research*, vol. 14, no. 5, pp. 2036–2042, 1999.
- [190] J. H. Choi, J. Y. Lee et J. H. Kim, *Thin Solid Films*, vol. 384, pp. 166–172, Mars 2001.
- [191] B.-H. Hwang, C.-S. Chen, H.-Y. Lu et T.-C. Hsu, *Materials Science and Engineering : A*, vol. 325, pp. 380–388, Février 2002.
- [192] X. H. Ji, S. P. Lau, G. Q. Yu, W. H. Zhong, Y. G. Wang et B. K. Tay, *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 36, p. 2543, Octobre 2003.
- [193] A. Ababneh, U. Schmid, J. Hernando, J. L. Sanchez-Rojas et H. Seidel, *Materials Science and Engineering : B*, vol. 172, pp. 253–258, Septembre 2010.
- [194] E. Iborra, J. Olivares, M. Clement, L. Vergara, A. Sanz-Hervás et J. Sangrador, *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 115, pp. 501–507, Septembre 2004.
- [195] H. C. Lee, J. Y. Lee et H. J. Ahn, *Thin Solid Films*, vol. 251, no. 2, pp. 136–140, 1994.
- [196] L. Vergara, M. Clement, E. Iborra, A. Sanz-Hervas, J. Garcia Lopez, Y. Morilla, J. Sangrador et M. A. Respaldiza, *Diamond and Related Materials*, vol. 13, pp. 839–842, Avril 2004.
- [197] P. Pigeat, P. Miska, J. Bougdira et T. Easwarakhanthan, *Diamond and Related Materials*, vol. 18, pp. 1393–1400, Novembre 2009.

- [198] I. Petrov, L. Hultman, U. Helmersson, J. E. Sundgren et J. E. Greene, *Thin Solid Films*, vol. 169, no. 2, pp. 299–314, 1989.
- [199] I. Petrov, F. Adibi, J. E. Greene, L. Hultman et J. E. Sundgren, *Applied Physics Letters*, vol. 63, pp. 36–38, Juillet 1993.
- [200] J. F. Ziegler et J. P. Biersack, *Treatise on Heavy-Ion Science*, pp. 93–129, 1985.
- [201] K. H. Muller, *Physical Review B*, vol. 35, no. 15, p. 7906, 1987.
- [202] C. L. Freeman, F. Claeysens, N. L. Allan et J. H. Harding, *Journal of Crystal Growth*, vol. 294, pp. 111–117, Août 2006.
- [203] A. Lejars, *Mécanisme de sélection de l'orientation préférentielle lors de la croissance de couches minces, application au dépôt d'oxyde de zinc par pulvérisation magnétron à impulsions de haute puissance*. Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2012.
- [204] C. L. Freeman, F. Claeysens, N. L. Allan et J. H. Harding, *Physical Review Letters*, vol. 96, no. 6, p. 66102, 2006.
- [205] F. Claeysens, C. L. Freeman, N. L. Allan, Y. Sun, M. N. R. Ashfold et J. H. Harding, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, pp. 139–148, Décembre 2005.
- [206] S. S. Elovikov, I. K. Khrustachev, A. S. Mosunov et V. E. Yurasova, *Radiation Effects and Defects in Solids*, vol. 158, no. 8, pp. 573–582, 2003.
- [207] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla et R. De Gryse, *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 1229–1249, Décembre 2006.
- [208] G. H. Gilmer, H. Huang et C. Roland, *Computational Materials Science*, vol. 12, pp. 354–380, Novembre 1998.
- [209] A. Anders, *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 4087–4090, Mai 2010.
- [210] C. A. Davis, *Thin Solid Films*, vol. 226, no. 1, pp. 30–34, 1993.
- [211] P. Martin, R. Netterfield, T. Kinder et A. Bendavid, *Applied Optics*, vol. 31, no. 31, pp. 6734–6740, 1992.
- [212] S. Six, J. W. Gerlach et B. Rauschenbach, *Surface and Coatings Technology*, vol. 142–144, pp. 397–401, Juillet 2001.
- [213] S. Six et B. Rauschenbach, *Thin Solid Films*, vol. 415, pp. 285–289, Août 2002.
- [214] L. Hultman, J. E. Sundgren, J. E. Greene, D. B. Bergstrom et I. Petrov, *Journal of Applied Physics*, vol. 78, pp. 5395–5403, Novembre 1995.
- [215] H. Windischmann, *Journal of Applied Physics*, vol. 62, pp. 1800–1807, Septembre 1987.
- [216] M. M. M. Bilek et D. R. McKenzie, *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 4345–4354, Avril 2006.
- [217] A. F. Qasrawi, *Crystal Research and Technology*, vol. 40, no. 6, pp. 610–614, 2005.
- [218] A. Helmbold et D. Meissner, *Thin Solid Films*, vol. 283, pp. 196–203, Septembre 1996.

- [219] F. Giorgis, P. Mandracci, L. Dal Negro, C. Mazzoleni et L. Pavesi, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 266-269, Part 1, pp. 588–592, Mai 2000.
- [220] G. Adamopoulos, C. Godet, T. Zorba, K. M. Paraskevopoulos et D. Ballutaud, *Journal of Applied Physics*, vol. 96, pp. 5456–5461, Novembre 2004.
- [221] A. Mahmood, R. Machorro, S. Muhl, J. Heiras, F. F. Castillon, M. H. Farias et E. Andrade, *Diamond and Related Materials*, vol. 12, pp. 1315–1321, Août 2003.
- [222] M. Falconieri, E. Borsella, L. De Dominicis, F. Enrichi, G. Franzò, F. Priolo, F. Iacona, F. Gourbilleau et R. Rizk, *Applied Physics Letters*, vol. 87, pp. 061109–061109–3, Août 2005.
- [223] P. Pigeat, D. Rouxel et B. Weber, *Physical Review B*, vol. 57, no. 15, p. 9293, 1998.
- [224] P. Pigeat, T. Easwarakhanthan, J. L. Briancon et H. Rinnert, *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 8003–8007, Septembre 2011.
- [225] R. Furstenberg et J. O. White, *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, vol. 9, p. 741, Juillet 2007.
- [226] I. C. Oliveira, K. G. Grigorov, H. S. Maciel, M. Massi et C. Otani, *Vacuum*, vol. 75, pp. 331–338, Août 2004.
- [227] N. N. Ha, S. Cueff, K. Dohnalová, M. T. Trinh, C. Labbé, R. Rizk, I. N. Yassievich et T. Gregorkiewicz, *Physical Review B*, vol. 84, p. 241308, Décembre 2011.
- [228] F. N. Tavadze, G. G. Surmava et A. Nikolaishvili, *Soviet Physics-Solid State*, vol. 15, no. 4, p. 9016902, 1973.
- [229] T. J. Davies et P. E. Evans, *Nature*, vol. 207, pp. 254–255, Juillet 1965.
- [230] G. A. Slack et T. F. McNelly, *Journal of Crystal Growth*, vol. 34, no. 2, pp. 263–279, 1976.
- [231] H. Kamata, K. Naoe, K. Sanada et N. Ichinose, *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, pp. 1291–1295, Février 2009.
- [232] G. A. Slack, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 34, no. 2, p. 3216335, 1973.
- [233] G. A. Slack et S. F. Bartram, *Journal of Applied Physics*, vol. 46, pp. 89–98, Janvier 1975.
- [234] W. M. Yim et R. J. Paff, *Journal of Applied Physics*, vol. 45, pp. 1456–1457, Mars 1974.
- [235] T. L. Chu, D. W. Ing et A. J. Noreika, *Solid-State Electronics*, vol. 10, no. 10, pp. 1023–1027, 1967.
- [236] R. F. Rutz, *Applied Physics Letters*, vol. 28, pp. 379–381, Avril 1976.
- [237] R. F. Rutz, E. P. Harris et J. J. Cuomo, *IBM Journal of Research and Development*, vol. 17, no. 1, pp. 61–65, 1973.
- [238] Y. Taniyasu, M. Kasu et T. Makimoto, *Applied Physics Letters*, vol. 85, pp. 4672–4674, Novembre 2004.

- [239] T. Herzog, S. Walter, S. Hillmann et H. Heuer (Durban, South-Africa), Avril 2012.
- [240] T. Aubert, M. B. Assouar, O. Legrani, O. Elmazria, C. Tiusan et S. Robert, *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 29, no. 2, pp. 021010–021010, 2011.
- [241] E. Iborra, M. Clement, J. Sangrador, A. Sanz-Hervas, L. Vergara et M. Aguilar, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, vol. 51, no. 3, pp. 352–358, 2004.
- [242] D. T. Phan et G. S. Chung, *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 8696–8701, Août 2011.
- [243] M. B. Assouar, O. Elmazria, L. Le Brizoual et P. Alnot, *Diamond and Related Materials*, vol. 11, no. 3, pp. 413–417, 2002.
- [244] M. El Hakiki, O. Elmazria, M. B. Assouar, V. Mortet, L. Le Brizoual, M. Vanecek et P. Alnot, *Diamond and Related Materials*, vol. 14, no. 3, pp. 1175–1178, 2005.

