



HAL
open science

Elaboration et caractérisations de films d'oxyde de gallium dopés terres rares

Céline Lecerf

► **To cite this version:**

Céline Lecerf. Elaboration et caractérisations de films d'oxyde de gallium dopés terres rares. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Caen Basse Normandie, 2011. Français. NNT : . tel-01142127

HAL Id: tel-01142127

<https://hal.science/tel-01142127>

Submitted on 14 Apr 2015

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.

UNIVERSITE DE CAEN BASSE-NORMANDIE

U.F.R. : SCIENCES

ECOLE DOCTORALE : STRUCTURE, INFORMATION, MATIERE ET MATERIAUX

THESE

présentée par

M^{elle} Céline LECERF

et soutenue

le 9 Décembre 2011

en vue de l'obtention du

DOCTORAT de L'UNIVERSITE DE CAEN

Spécialité : Milieux denses, Matériaux et Composants

Titre :

**Elaboration et caractérisations
de films d'oxyde de gallium dopés terres rares**

Membres du Jury :

M^{me} Aline ROUGIER, Directeur de Recherche CNRS, ICMCB, Bordeaux (**Rapporteur**)

M. Jacques PERRIERE, Directeur de Recherche CNRS, INSP, Paris (**Rapporteur**)

M. Laurent BINET, Maître de Conférences, ENSCP, Paris

M. Fabrice GOUBILLEAU, Directeur de Recherche CNRS, CIMAP, Caen (**Président du jury**)

M. Xavier PORTIER, Professeur à l'ENSICAEN, CIMAP, Caen (**Directeur de thèse**)

M. Philippe MARIE, Maître de Conférences, UCBN, CIMAP, Caen

Remerciements

Je souhaite d'abord remercier mes directeurs ou encadrants de thèse (peu importe la terminologie utilisée...) Philippe MARIE et Xavier PORTIER. C'est grâce à vous que j'ai eu la chance de travailler pendant plus de trois ans dans cet univers de la recherche. Je vous remercie d'avoir toujours été à mon écoute et d'avoir accepté mes choix, quels qu'ils soient. Même si Philippe tu regrettes de ne pas avoir plus participé à mon travail, tu l'as toujours fait quand c'était possible. Je te souhaite plein de bonnes choses avec Delphine. Merci Xavier de m'avoir fait confiance et de m'avoir formée et guidée pendant tout ce travail expérimental et d'analyse.

Je remercie Mme Aline ROUGIER, M. Jacques PERRIERE, M. Laurent BINET et M. Fabrice GOURBILLEAU d'avoir fait partie de mon jury.

Je tiens également à remercier M. Fabrice GOURBILLEAU de m'avoir accueillie au sein de l'équipe NIMPH du CIMAP.

Ce travail n'aurait pas pu se faire sans l'aide précieuse de l'équipe technique du labo. Je remercie Cédric de m'avoir formée à l'utilisation de « la SOMINEX » et également pour les dépôts que tu as réalisés pendant mon absence. Je te remercie pour ta patience et pour tous tes conseils, qu'ils concernent ou non les dépôts! Je remercie également notre «technicien du vide», Stéphane, toujours présent en cas de soucis technique. Merci également à Patrick qui a toujours la solution pour réparer «la casse des étudiants». Merci Michael, d'abord pour ton sourire et ta jovialité au quotidien (ou presque!), et aussi pour tous ces échantillons que tu as mesurés. Je remercie aussi Sylvain pour tous les petits carrés de silicium. Je remercie Franck pour les échantillons passés au MEB. Je te remercie également pour les préparations des échantillons pour le MET et également pour tous tes conseils lorsque je m'y suis essayée... A ce sujet, merci aussi à Marie-Pierre. Je remercie également Julien pour l'aide apportée pendant et après les expériences de photoluminescence, M-Lines ou autres. Merci également pour toutes ces anecdotes historiques!

Je souhaite aussi remercier le personnel administratif, Nicolle et Delphine.

Je remercie mes collègues et amis de bureau. D'abord Khalil, pour les narguilés et les petits plats, en te souhaitant que « Al Wadi » continue sur sa lancée. Seb, ce fut très agréable

de partager le même bureau, je te souhaite de réussir dans tous tes projets. Merci Pratibha pour tous les moments partagés, j'espère que nous resterons en contact.

Merci aussi à toutes les personnes qui participent à la convivialité de la pause café du matin.

Je n'oublie pas non plus tous les bons moments de la pause déjeuner et j'en profite pour remercier Arantxa, Geeta, Olivier et Bertrand.

Merci également à mes amis de Caen, de la Manche ou d'ailleurs avec qui je passe toujours de très bons moments: Arnaud, Sandrine, Thérèse, Karen, Petite Marie, Grande Marie, Mélanie, Jérémy, Oriane, Lucas, Sylvie, Mélissa, Anthony...

Je remercie également mes parents qui m'ont toujours soutenue et qui m'ont permis de faire cette thèse. Merci aussi à ma belle-famille.

Et je tiens aussi à te remercier, Alexandre. Merci de m'avoir aidée au quotidien. Et voilà maintenant un an que notre petite Elisa est arrivée, avec tous les moments de bonheur qu'elle nous apporte.

SOMMAIRE

Introduction	1
Chapitre 1	
Etat de l'art	3
1.1. Les oxydes transparents conducteurs ou TCO (Transparent Conductive Oxides)	
1.1.1. Historique et atouts	3
1.1.2. Propriétés électriques et optiques des TCO	5
1.1.3. Applications industrielles	8
1.2. Etat de l'art et intérêt de l'oxyde de gallium	
1.2.1. Structures cristallographiques	16
1.2.2. Principales techniques de croissance	18
1.2.3. Propriétés électriques et singularité des propriétés optiques	21
1.2.4. L'oxyde de gallium comme matrice hôte de centres luminescents	23
1.3. Spectroscopie des Terres Rares	
1.3.1. Intérêt des Terres rares	25
1.3.2. Cas du néodyme	30
1.3.3. Cas de l'euporium	31
Chapitre 2	
Techniques d'élaboration et de caractérisation des films minces	41
2.1. La pulvérisation magnétron radiofréquence	
2.1.1. Intérêts de la fabrication des films par pulvérisation	41
2.1.2. Principe de la pulvérisation magnétron radiofréquence et description du bâti de dépôt utilisé	42
2.1.3. Paramètres de dépôt	44
2.2. Méthodologie d'élaboration des films	
2.2.1. Nature et préparation des substrats	48
2.2.2. Traitement thermique des films minces	48

2.3. Techniques de caractérisation des films minces	
2.3.1. Analyse de la composition chimique	49
2.3.2. Analyses structurales	57
2.3.3. Propriétés optiques	67

Chapitre 3

Etude et optimisation des propriétés des films minces d'oxyde de gallium non dopés	81
3.1. Analyses chimiques des films d'oxyde de gallium	83
3. 2. Evolution de la cinétique de dépôt V_d	83
3.2.1. Influence de la puissance radiofréquence P_{RF} sur V_d	84
3.2.2. Influence de la pression d'argon P_{Ar} sur V_d	85
3.2.3. Influence de la température du substrat T_s	86
3.3. Influence du traitement thermique sur la structure de l'oxyde de gallium	
3.3.1. Structure cristalline : identification de la phase monoclinique β du Ga_2O_3	87
3.3.2. Propriétés optiques : étude de l'indice de réfraction n et du coefficient d'absorption α	93
3.4. Conclusion	100

Chapitre 4

Films d'oxyde de gallium dopés aux terres rares (néodyme, europium)	103
4.1. Effet du dopage sur la matrice	
4.1.1. Mesure de la quantité de terre rare incorporée	103
4.1.2. Cinétique de dépôt	105
4.1.3. Stœchiométrie	106
4.1.4. Propriétés optiques : indice de réfraction et coefficient d'absorption	111
4.1.5. Structure cristalline et texturation	113
4.2. Activité de photoluminescence des films d'oxyde de gallium dopés au néodyme	
4.2.1. Etude de la procédure de recuit	127
4.2.2. Effet de la nature et de la pression des gaz du plasma	131
4.2.3. Effet de la puissance radiofréquence	133
4.2.4. Effet de la concentration en néodyme	134
4.2.5. Photoluminescence des films déposés sur saphir	135
4.2.6. Conclusion sur la photoluminescence des films d'oxyde de gallium dopés au néodyme	136

4.3. Films minces d'oxyde de gallium dopés à l'euporium – Comparaison avec le dopage au néodyme	
4.3.1. Effet de la concentration en Eu sur la photoluminescence	137
4.4. Conclusion	139

Chapitre 5

Etude des mécanismes d'excitation-émission des terres rares dans l'oxyde de gallium	143
5.1. Voies d'excitation des terres rares dans l'oxyde de gallium	144
5.2. Luminescence de la matrice β -Ga ₂ O ₃	145
5.3. Etude de la luminescence des ions Nd ³⁺ incorporés dans la matrice β -Ga ₂ O ₃	
5.3.1. Evolution de l'émission de PL des ions Nd ³⁺ en fonction de r_{Nd}	147
5.3.2. Couplage matrice-ions Nd ³⁺	150
5.4. Etude de la luminescence des ions Eu ³⁺ dans β -Ga ₂ O ₃	
5.4.1. Vérification du transfert d'énergie matrice-ions Eu ³⁺	154
5.4.2. Etude des sites d'incorporation des ions Eu ³⁺	156
5.5. Conclusion	159
Conclusion et perspectives	163

INTRODUCTION

Les métaux sont de très bons conducteurs électriques mais absorbent la lumière, alors que les verres d'oxydes, qui sont transparents dans la région spectrale du visible, sont aussi de très bons isolants électriques. Il existe une famille de matériaux, appelés oxydes transparents conducteurs ou TCO (Transparent Conductive Oxides) qui ont la particularité de réunir ces deux propriétés antagonistes, à savoir une très grande transparence dans le visible couplée à une conductivité électrique satisfaisante.

Les premiers TCO ont été réalisés il y a plus d'un siècle. Mais ce n'est qu'à partir des années 1980 que la recherche sur ces matériaux s'est vraiment intensifiée, au point qu'ils sont maintenant intégrés dans des applications que nous utilisons quotidiennement. Le meilleur exemple est l'écran plat, dans lequel l'ITO (Indium Tin Oxide), qui est encore à ce jour le TCO le plus utilisé, entre la plupart du temps dans sa composition. Cependant, il est nécessaire de développer des TCO dont la production est viable dans le temps, et aussi dont les propriétés s'adaptent à des besoins spécifiques. L'oxyde de gallium ou Ga_2O_3 en fait partie. Ce matériau TCO prometteur a l'intérêt d'avoir des propriétés de transparence excellentes dans le domaine du visible et dans le proche ultraviolet. S'il est dopé avec les éléments chimiques appropriés, il pourrait donc se prêter à des applications qui mettent en œuvre l'émission dans le visible. C'est par exemple le cas des diodes blanches électroluminescentes. Dans le cadre de cette application, l'enjeu est également environnemental, puisqu'il s'agit de remplacer les moyens d'éclairage actuels, très énergivores, par des diodes qui le sont beaucoup moins.

Les travaux présentés dans cette étude portent sur des films minces d'oxyde de gallium dopés au néodyme et à l'euprium qui ont été élaborés par pulvérisation magnétron radiofréquence. La mise en œuvre de cette technique de dépôt est particulièrement judicieuse puisqu'elle est largement utilisée dans le milieu industriel. Les résultats de cette étude sont présentés selon cinq parties :

Le chapitre 1 est en première partie un état de l'art sur les TCO. Nous y présentons les propriétés et les intérêts d'utiliser ces matériaux, ainsi que les principales applications dans lesquelles ils sont mis en œuvre. Dans une deuxième partie, nous exposons plus

particulièrement l'état des connaissances sur l'oxyde de gallium ainsi que ses atouts. La dernière partie rappelle les propriétés spectroscopiques des terres rares qui seront employées comme éléments dopants dans les films d'oxyde de gallium.

Le chapitre 2 est une présentation des différentes techniques qui ont été utilisées dans le cadre de ce travail. Nous y décrivons d'abord la technique d'élaboration des films minces, à savoir la pulvérisation magnétron radiofréquence. Ensuite, nous exposons les techniques permettant d'analyser les propriétés structurales et optiques des films.

Le chapitre 3 est une étude des films d'oxyde de gallium (non dopés). Dans cette partie, nous nous intéressons aux paramètres de dépôt et de traitement thermique qui mènent à l'obtention de la phase stable de l'oxyde de gallium ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$).

Le chapitre 4 constitue le cœur de nos travaux expérimentaux puisqu'il est consacré aux films minces d'oxyde de gallium dopés au néodyme, puis à l'euporium. Nous y exposons dans un premier temps l'effet du dopage sur les propriétés de la matrice d'oxyde de gallium. Dans un second temps, nous présentons le travail d'optimisation des propriétés de photoluminescence de ces films.

Enfin, le chapitre 5 est consacré à l'étude des mécanismes d'excitation-émission des ions terres rares dans les films d'oxydes de gallium dopés. Une première partie porte sur l'étude des voies d'excitation du néodyme et de l'euporium dans l'oxyde de gallium. L'identification des mécanismes de photoluminescence dans les films dopés au néodyme fait l'objet de la deuxième partie. La troisième partie étudie ces mécanismes dans les films dopés à l'euporium.

CHAPITRE 1

ETAT DE L'ART

1.1. Les oxydes transparents conducteurs ou TCO (Transparent Conductive Oxides)

1.1.1. Historique et atouts

Depuis quelques années, les nouvelles technologies ont connu un essor considérable. Capteurs à gaz, écrans plats de plus en plus larges et de mieux en mieux résolus, cellules solaires et e-gadgets en tous genres font désormais partie de notre quotidien. La plupart de ces produits font appel à des dispositifs électroniques devant répondre à des critères pointus. Les électrodes transparentes sont présentes dans la fabrication de ces dispositifs. Elles sont conçues à partir de couches minces de matériaux qui ont la particularité d'être à la fois bons conducteurs électriques et transparents dans un domaine spectral relativement large autour du visible. Un compromis doit donc s'établir entre ces deux propriétés contradictoires car en effet plus le domaine de transparence optique d'un matériau est étendu et plus la bande d'énergie interdite aux porteurs libres est large, affectant directement les propriétés électriques du matériau.

De telles caractéristiques définissent les oxydes transparents conducteurs, ou plus communément en anglais, les TCO (Transparent Conducting Oxides). Les premières études connues sur ces matériaux datent du début du siècle dernier avec Badeker¹ qui en 1907 fabriqua un film mince de CdO à la fois transparent dans le domaine du visible et électriquement conducteur. Mais la recherche dans le domaine des TCO s'est vraiment intensifiée à partir des années 1980, avec notamment le développement des technologies à écrans plats et des capteurs photovoltaïques.

Les propriétés de l'ITO, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ont été découvertes en 1954 par G. Rupprecht². Avec un gap de 3.5 eV et donc des propriétés de transparence dans le domaine du visible, et

une résistivité électrique³ de l'ordre de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, remarquable pour un oxyde à large bande interdite, l'ITO est actuellement le TCO le plus utilisé dans l'industrie et continuera de l'être, au moins dans un futur proche. En effet, selon des études réalisées par Nanomarkets⁴, le marché des TCO qui représentait en 2009 3,2 milliards de dollars en 2009, passera à 9,4 milliards de dollars en 2015 dont 90% pour l'ITO seul.

L'inconvénient majeur de l'ITO est lié à l'un de ses principaux constituants, l'indium. C'est un métal rare et non renouvelable, que l'on ne trouve principalement qu'en très faibles quantités dans les mines de zinc et de plomb. Ces 10 dernières années, la production massive d'écrans LCD et de cellules solaires a entraîné une forte augmentation de la consommation d'indium et son prix s'est envolé⁵, passant de moins de 100 \$ le kg en 2002 à plus de 1000 \$ en 2005. Notons toutefois que son prix n'est pas stable puisqu'en mars 2011 il s'achetait à 675 \$ le kg⁶.

Pour subvenir à ces besoins en indium, des solutions de recyclage se mettent en place, mais elles restent polluantes pour l'environnement. Une autre solution consisterait à développer des matériaux alternatifs à l'ITO dont les propriétés et les applications possibles seraient au moins, égalées.

Dans ces perspectives, l'oxyde de zinc (ZnO) et ses dérivés font l'objet de nombreuses études. L'AZO (ZnO:Al) fait partie des meilleurs candidats pour remplacer l'ITO. Une autre tendance dans le domaine des TCO consiste à développer des matériaux de type p^{3,7}. La plupart des TCO sont en effet nativement des semi-conducteurs de type n, et les jonctions p-n de matériaux TCO sont nécessaires pour développer des dispositifs électroniques à base de TCO tels que les diodes, les transistors bipolaires, etc. Les TCO de type p sont développés depuis 1997 avec la découverte des propriétés de CuAlO_2 par l'équipe de Hosono et al.⁸. Depuis, d'autres TCO semi-conducteurs de type p sont connus : ZnO:Mg, ZnO:N, ZnO:In, ZbO:Sb, NiO, NiO:Li, SrCu_2O_2 , et CuGaO_2 ⁹.

Un autre objectif est de développer des TCO dont la gamme spectrale de transparence est étendue jusque dans le domaine de l'UV lointain ($< 300 \text{ nm}$). Nous reviendrons par la suite sur l'intérêt de ce type de TCO, et notamment sur leurs applications possibles. L'ITO et le ZnO ne sont pas des UV-TCO à cause de leur faible gap ($\sim 3 \text{ eV}$). Par contre, l'oxyde de gallium Ga_2O_3 avec un gap de presque 5 eV est le TCO qui aujourd'hui présente la plus large gamme de transparence. Cependant, c'est aussi une difficulté supplémentaire pour obtenir des valeurs acceptables de conductivité électrique. $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ atteint néanmoins une résistivité électrique honorable¹⁰ de l'ordre de $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$.

1.1.2. Propriétés électriques et optiques des TCO

Les TCO sont des semi-conducteurs à grand gap (supérieur à 3 eV pour qu'ils soient transparents dans le domaine du spectre visible au moins) dont la résistivité électrique est de l'ordre de $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, voire inférieure¹¹. Les propriétés semi-conductrices des TCO sont dues soit à des lacunes en oxygène, soit à un dopage extrinsèque. Les TCO qui ne présentent pas ce type de défauts sont de très bons isolants, avec des valeurs de résistivité supérieures à $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$. En effet, l'énergie thermique kT (où k est la constante de Boltzmann) vaut environ 25 meV à température ambiante, ce qui est insuffisant pour permettre aux électrons de la bande de valence de passer dans la bande de conduction.

La plupart des TCO sont nativement des semi-conducteurs de type n, pour lesquels les porteurs de charges majoritaires sont des électrons. La conductivité électrique σ dépend de leur densité n et de leur mobilité μ . La résistivité ρ est définie comme l'inverse de la conductivité :

$$\sigma = \mu n q = \frac{1}{\rho}$$

Où q est la charge électrique élémentaire de l'électron, égale à $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$. σ s'exprime en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, ρ en $\Omega \cdot \text{cm}$, n en cm^{-3} et μ en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

L'ITO et l'AZO, qui possèdent les meilleures propriétés électriques parmi les TCO, montrent des valeurs de ρ de l'ordre de $1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$.

La mobilité électronique μ est donnée par la relation :

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*}$$

Où τ est le temps moyen entre deux collisions et m^* est la masse effective de l'électron dans le matériau.

Comme n et τ sont corrélés négativement (si l'une des deux grandeurs augmente, alors la seconde diminue), l'amplitude de μ reste limitée.

Dans le domaine des films minces, on définit également la résistance surfacique R_S , ou « sheet resistance », comme le rapport entre la résistivité du matériau ρ et son épaisseur e :

$$R_S = \frac{\rho}{e}$$

Strictement parlant, l'unité de R_S est l'ohm Ω , mais on l'exprime couramment en Ω/\square car cette grandeur correspond à la résistance d'une surface conductrice carrée d'épaisseur e .

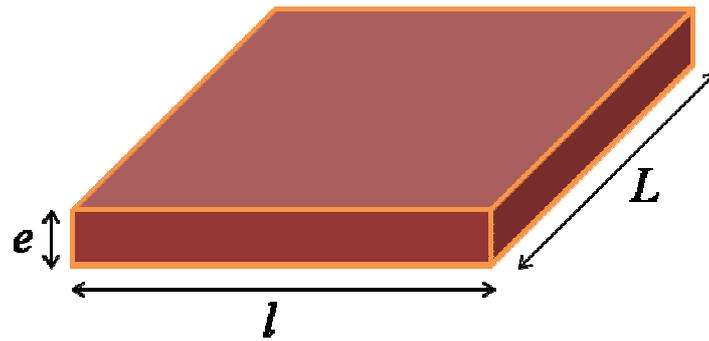


Figure 1. Grandeurs utilisées dans l'expression de la résistance de surface.

On peut en effet définir la résistance R d'un matériau en fonction de ses trois grandeurs (repérées sur la Figure 1) L , l et e , respectivement sa longueur, sa largeur et son épaisseur :

$$R = \frac{\rho L}{e l} = \frac{\rho}{e} \text{ dans le cas où } L=l.$$

Outre les propriétés conductrices, un matériau TCO doit également avoir un coefficient d'absorption très faible dans la région spectrale du proche ultraviolet (UV)-visible (VIS)-proche infrarouge (IR). Dans le domaine du proche UV (<300 nm), la transmission est limitée par la valeur du gap E_g puisque les photons d'énergie supérieure à E_g seront absorbés par les électrons de la bande de valence pour passer dans la bande de conduction. Dans le domaine du proche IR (>1500 nm), le phénomène de transmission est limité par la longueur d'onde de plasma, à partir de laquelle la lumière incidente est réfléchiée par le matériau. La théorie classique des électrons de Drude décrit ce phénomène.

La Figure 2 représente le comportement typique des grandeurs optiques qui caractérisent les matériaux TCO telles que la transmission, la réflexion, et l'absorption optiques. Ces grandeurs correspondent respectivement au rapport entre les intensités transmise, réfléchiée, ou absorbée et l'intensité incidente de la lumière à travers le matériau considéré.

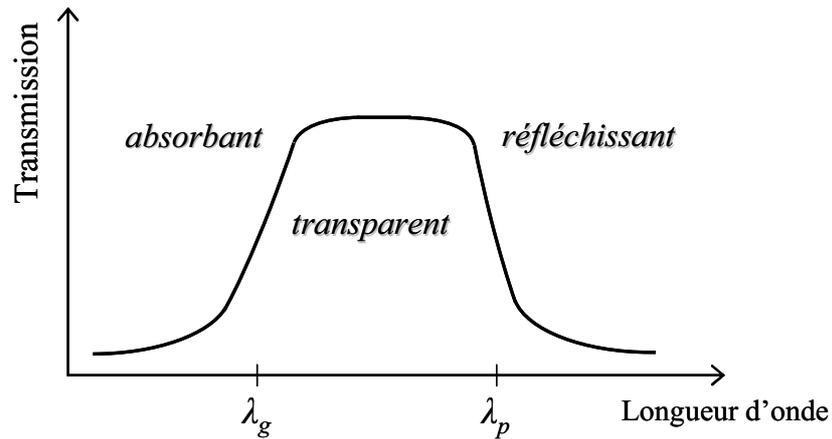


Figure 2. Dépendance spectrale typique d'un TCO¹¹.
 λ_g et λ_p sont respectivement les longueurs d'onde de gap et de plasma.

Finalement, la performance d'un matériau TCO peut être évaluée par sa figure de mérite, calculée à partir de ses grandeurs électriques et optiques. Haacke¹² l'exprime selon le rapport entre le coefficient de transmission optique T élevée à la puissance 10 et la résistance de surface R_S :

$$\phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_S}$$

Ce rapport s'exprime en Ω^{-1} .

Le Tableau 1 donne un classement de différents TCO à travers leur figure de mérite. Plus celle-ci est élevée, et plus le TCO est performant.

Matériau	Figure de mérite ($10^{-3} \Omega^{-1}$)
Cd_2SnO_4	71
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$	52
SnO_2	20
$\text{ZnO}:\text{Al}$	15
In_2O_3	7
$\text{ZnO}:\text{Ga}$	3,1

Tableau 1. Figures de mérite ϕ_{TC} de quelques TCO^{12,13,14}.

D'autres approches existent pour définir la figure de mérite d'un TCO. Par exemple, Gordon¹⁵ l'a définie comme le rapport entre la conductivité électrique σ et le coefficient d'absorption moyen α du matériau dans le domaine du visible :

$$\Phi'_{TC} = \frac{\sigma}{\alpha} = -\frac{l}{R_s \ln(T + R)}$$

où T et R représentent les coefficients de transmission et de réflexion du matériau dans le visible et R_s sa résistance surfacique. Dans cette expression, la figure de mérite Φ'_{TC} s'exprime également en Ω^{-1} .

Le Tableau 2 présente la figure de mérite $\frac{\sigma}{\alpha}$ de quelques TCO.

Matériau	Figure de mérite (Ω^{-1})
ZnO:F	7
Cd ₂ SnO ₄	7
ZnO:Al	5
In ₂ O ₃ :Sn	4
SnO ₂ :F	3
ZnO:Ga	3
ZnO:B	2
SnO ₂ :Sb	0,4
ZnO:In	0,2

Tableau 2. Figures de mérite Φ'_{TC} de quelques TCO¹⁵.

La définition donnée par Haacke reste toutefois la plus communément utilisée.

1.1.3. Applications industrielles

Il existe de multiples applications pratiques des TCO. Nous nous limiterons dans cette partie à en décrire les principales.

- Capteurs à gaz

Le fonctionnement d'un capteur à gaz est basé sur les changements de ses propriétés électriques en présence de certains gaz dans son atmosphère environnante. Lorsque le gaz est

adsorbé à la surface de la couche mince ou aux joints de grains de celle-ci, il agit comme un dopant, induisant une variation réversible de la conductivité électrique du semi-conducteur. Les TCO ont démontré une grande réactivité en présence de nombreux gaz.

La plupart des capteurs à gaz fabriqués dans l'industrie sont à base de SnO_2 , c'est un matériau qui peut être sensible aux gaz inflammables tels que CH_4 , GPL, ou H_2 ou encore aux gaz toxiques comme CO , H_2S ou NO_x . La Figure 3 ci-dessous illustre le comportement d'un capteur à gaz à base de SnO_2 .

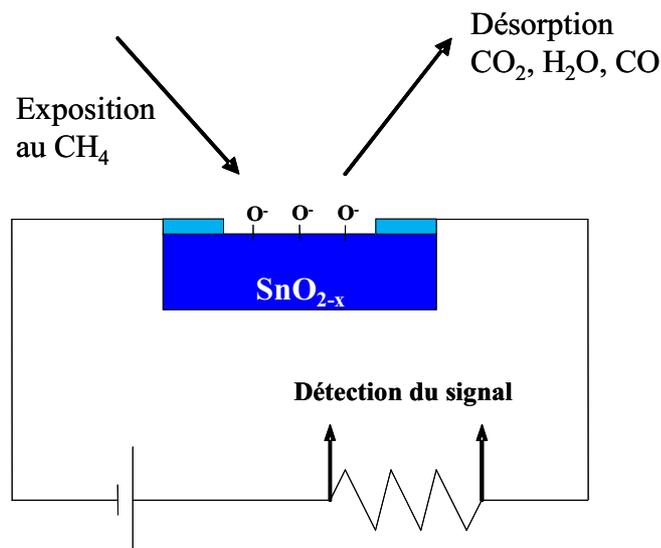


Figure 3. Exemple de capteur à CH_4 à base de SnO_2 .

Il est possible d'améliorer la réponse des capteurs à gaz en ajoutant un dopant approprié. Sberveglieri¹⁶ a établi une liste des gaz détectés par SnO_2 en fonction du dopant. SnO_2 et également ZnO dopés au lanthane ont montré une grande sensibilité à $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ¹⁷. Des composés de TCO tels que $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{-MgIn}_2\text{O}_4$ permettent d'envisager des capteurs à Cl_2 ¹⁸. En outre, Baban et al.¹⁹ ont proposé des capteurs à O_2 haute température ($>900^\circ\text{C}$) fabriqués à partir de Ga_2O_3 . Il est également possible de concevoir des capteurs à base de Ga_2O_3 sensibles aux gaz réducteurs tels que CO , H_2 ²⁰, CH_4 ²¹.

- Vitrages

Les TCO sont aussi utilisés dans le bâtiment pour la fabrication de vitres à économie d'énergie. Le fonctionnement de ces vitres repose sur le fait que les TCO réfléchissent la partie du spectre solaire située dans l'infrarouge à partir de leur longueur d'onde de plasma λ_p tout en transmettant la partie visible. Dans les régions au climat froid, le matériau doit être

choisi tel que λ_p soit relativement long (autour de 2 μm), ainsi une grande partie de l'énergie solaire est transmise à l'intérieur du bâtiment. C'est le cas de $\text{SnO}_2\text{:F}$ qui est déjà largement utilisé. Dans les régions au climat chaud, il est préférable que le matériau utilisé ait une valeur de λ_p plus courte afin que toute la partie du spectre solaire située dans le proche infrarouge soit réfléchi à l'extérieur des bâtiments. Dans ce cas, des revêtements à base de TiN sont mis en oeuvre^{15,22}.

La Figure 4 illustre le fonctionnement d'un vitrage obturateur. Ce type de vitrage est capable de passer de l'état diffusant à l'état transparent sous l'effet d'une tension alternative de quelques dizaines de volts. Le film actif est constitué d'une matrice polymère contenant de fines gouttelettes de cristaux liquides (PDLC pour Polymer Dispersed Liquid Crystals). Les électrodes transparentes et conductrices à base de TCO (le plus souvent, l'ITO) permettent l'application d'un champ électrique.

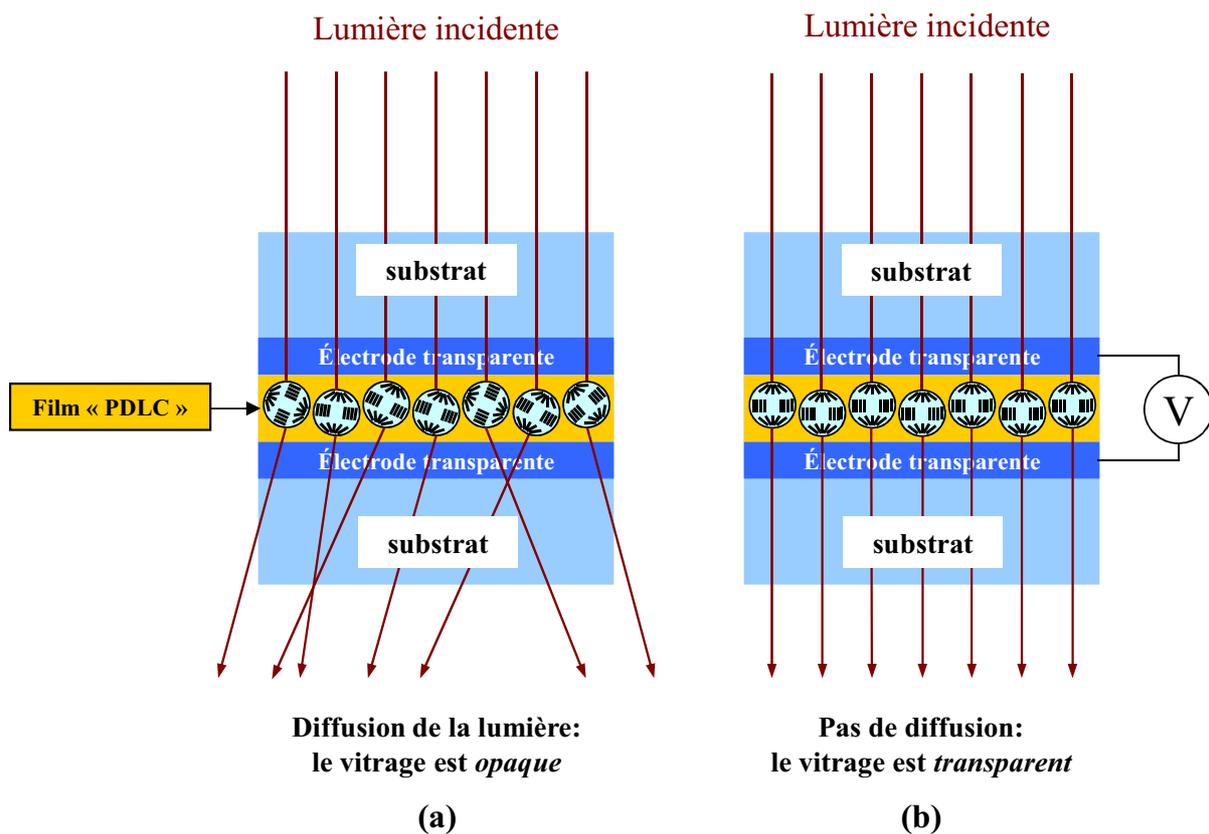


Figure 4. Principe de fonctionnement du vitrage obturateur.

Sous l'effet d'une tension électrique de quelques volts, les cristaux liquides « s'orientent », et le vitrage passe de l'état opaque (a) à transparent (b).

D'autres applications des TCO existent dans le domaine des vitres « intelligentes ». Nous pouvons par exemple citer les vitres dégivrantes (dans les avions, les voitures, les congélateurs des supermarchés,...) ou les miroirs électrochromiques (utilisés dans l'automobile pour les rétroviseurs intérieurs qui s'adaptent à la luminosité)²³.

- Cellules solaires

Les TCO sont utilisés dans la fabrication des cellules solaires comme électrodes transparentes. TiO_2 , ZnO , ou ITO sont les plus couramment employés. Fortunato et al.²⁴ ont recensé pour chaque type de dispositif photovoltaïque, les TCO qui répondent le mieux aux propriétés recherchées.

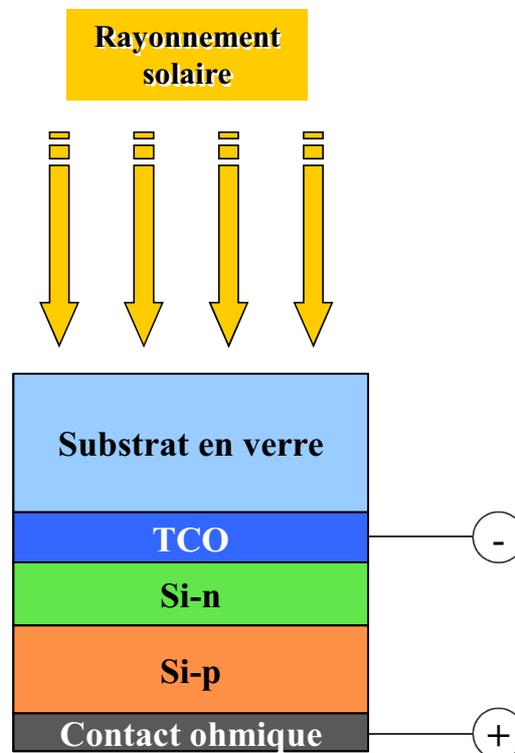


Figure 5. Structure d'une cellule solaire à base de Si.

La Figure 5 présente l'exemple typique d'une cellule solaire à base d'une jonction n-Si/p-Si. L'électrode transparente déposée sur le substrat de verre est une couche de TCO, le plus souvent de type ITO. Le rendement des cellules monocristallines à base de Si actuellement commercialisées est à peine de 20%. Et pour cause, les photons trop énergétiques (d'énergie supérieure au gap, i.e. 1,12 eV dans le cas du Si) ne peuvent créer qu'un seul exciton, le reste de l'énergie étant diffusée sous forme thermique. Et au contraire

les photons trop peu énergétiques (d'énergie inférieure à 1,12 eV) ne sont pas absorbés. Dans le but d'augmenter ce rendement, des cellules à convertisseurs de photons se développent. L'idée est de convertir les photons incidents par l'ajout simple d'une couche de matériau²⁵. Deux types de cellules existent. D'une part, les "up-converter" permettent de convertir deux photons incidents dont l'énergie de chacun est inférieure au gap de la cellule en un unique photon d'énergie supérieure au gap, et donc absorbable. La couche convertisseuse est sur la face arrière du matériau. D'autre part, les "down-converter" permettent de convertir un photon incident d'énergie très supérieure au gap en plusieurs photons d'énergie proches du gap, qui pourront donc être absorbés. La couche permettant cette conversion est placée sur la face avant du matériau, car la majorité des photons incidents ont une énergie supérieure au gap. De plus, cette couche ne doit pas absorber les photons moins énergétiques et doit être la plus transparente possible. Le rendement théorique d'une telle cellule avoisinerait les 40%. Serrano et al.²⁶ ont montré que des matrices luminescentes tels que les verres fluorés (par exemple, KY_3F_{10} co-dopés Pr^{3+} , Yb^{3+}) sont des « down-converter » efficaces. Du fait de leur grand gap, et donc de leur transparence dans une large gamme du spectre solaire, les TCO sont aussi de très bons candidats pour ce type de couches.

- Ecrans plats

Les TCO entrent également dans la fabrication des écrans plats de type LCD (Liquid Crystal Display) en tant qu'électrode transparente. De multiples applications font appel à ces dispositifs à écran plat : télévisions, ordinateurs, téléphones, jeux vidéo, et également d'autres applications spécifiques pour les marchés médical ou militaire²². Dans ce domaine des écrans LCD, l'ITO est très largement utilisé.

Une structure simplifiée d'une cellule LCD est présentée sur la Figure 6. Les différents éléments qui la constituent sont les suivants :

- deux substrats de verre recouverts d'électrodes transparentes et conductrices situées face à face, et qui permettent d'imposer un champ électrique vertical dans la couche de cristal liquide. Le plus souvent, elles sont de type ITO,
- deux couches d'orientation, qui servent d'interface entre le cristal liquide et les électrodes,
- une fine couche de cristal liquide dans une phase nématique, emprisonnée entre les deux plaques de verre, et soumise au champ électrique,

- deux polariseurs optiques qui permettent de visualiser le changement d'état de la couche de cristal liquide en fonction du champ électrique.

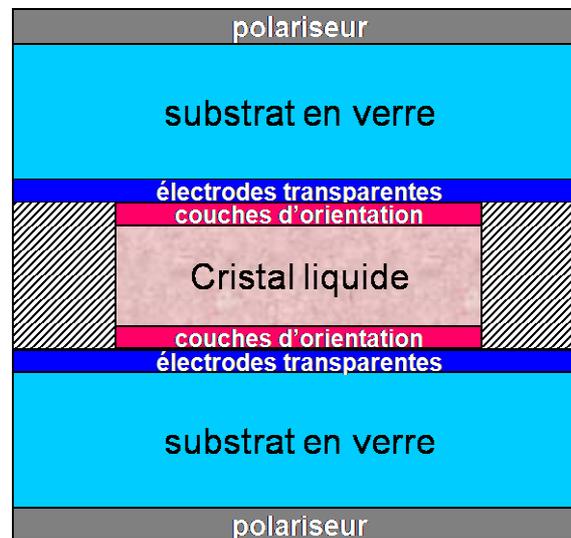


Figure 6. Structure d'un afficheur à cristaux liquides.

L'application d'une différence de potentiel plus ou moins élevée entre les deux électrodes entraîne un changement d'orientation des molécules, une variation du plan de polarisation, et donc une variation de la transparence de l'ensemble du dispositif. Cette variation de transparence est exploitée par un rétro-éclairage, par réflexion de la lumière incidente ou par projection.

- Dispositifs optoélectroniques

Les diodes électroluminescentes (ou LED pour Light Emitting Diodes) sont des dispositifs optoélectroniques considérés comme une technologie d'avenir dans le domaine de l'éclairage.

Un matériau est dit électroluminescent s'il émet de la lumière lorsqu'il est soumis à une différence de potentiel. Dans le cas d'une LED, il est constitué d'une jonction p-n pour laquelle les recombinaisons électrons trous conduisent à l'émission de photons dont les propriétés dépendent de celles du matériau en lui-même. La différence de potentiel est appliquée entre les deux électrodes, dont l'une au moins doit être transparente pour permettre la propagation de la lumière émise, d'où la présence des TCO dans ce type de dispositif (Figure 7).

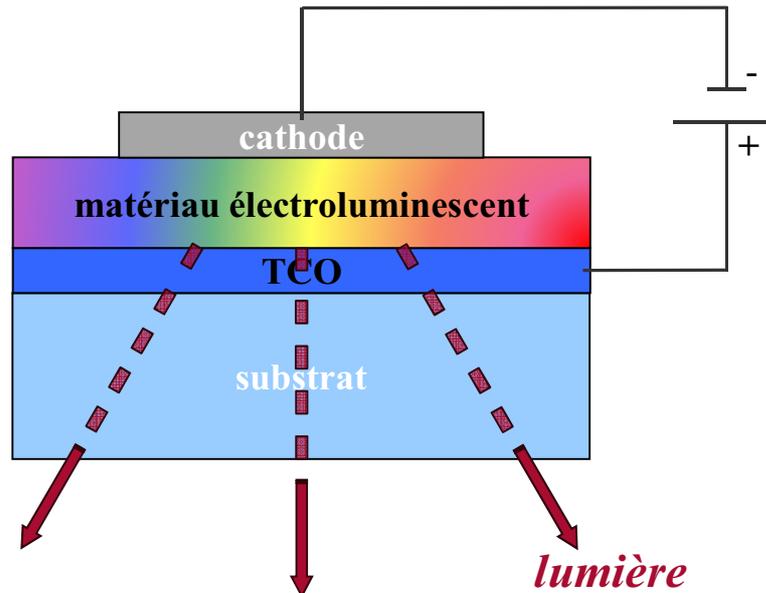


Figure 7. Structure simplifiée d'une diode électroluminescente (LED).

Le matériau électroluminescent en lui-même peut aussi être un TCO. C'est le cas des LED fabriquées avec la jonction n-ZnO/p-GaN^{27,28,29,30}. Des systèmes basés sur des jonctions p-n réalisées tout en TCO sont également possibles grâce à l'émergence des TCO de type p (SrCu₂O₂ ou même ZnO lorsqu'il est dopé à l'antimoine)^{31,32}.

En outre, les LED blanches sont de plus en plus utilisées pour l'éclairage. Comme le montre le Tableau 3 ci-dessous, leur principal avantage par rapport aux lampes à incandescence ou même à fluorescence est leur rendement et leur durée de vie moyenne.

Technologie	Rendement (lm/W)	Durée de vie moyenne (h)
Lampe incandescente	6-17	1000-1200
Lampe fluorescente	48-60	6000-15000
LED blanche	50-80	50000-100000

Tableau 3. Rendement et durée de vie de différentes sources lumineuses³³. (Le rendement lumineux est défini par le rapport entre le flux de lumière émis et la puissance consommée.)

L'éclairage représente environ 19% de la production mondiale d'électricité, soit 2650 TWh par an³⁴, l'intérêt est donc de taille. On estime qu'en 2020 les LED blanches représenteront une part de 75% du marché de l'éclairage³⁵.

Voici les différentes manières de fabriquer une diode³⁶ :

- Méthode RVB :

Cette méthode consiste à mélanger les trois couleurs primaires. Elle permet d'obtenir une couleur blanche très précise, mais des difficultés liées au fait que les trois couleurs soient issues de sources différentes peuvent apparaître (par exemple: vieillissement et réaction à un gradient de température inégaux selon les sources),

- LED bleue et phosphore jaune :

Une partie du rayonnement bleu émis par la LED excite la couche luminescente qui émet une lumière jaune. Il y a alors mélange entre le bleu initial et le jaune issu de la luminescence. L'un des risques majeurs est de produire une lumière blanche bleutée si la couche luminescente dans le jaune n'est pas bien mise en œuvre sur la diode bleue. Cette méthode est la plus couramment utilisée dans l'industrie pour la fabrication des diodes,

- LED bleue et multiphosphores :

Ce type de LED fonctionne sur le même principe que le précédent, à la différence que la diode bleue est utilisée avec par exemple des matériaux luminescents émettant dans le rouge et dans le vert, ou dans le rouge et dans le jaune. Ces LED sont réservées à des applications qui requièrent des spectres bien spécifiques (comme des températures de couleur plus chaudes),

- LED UV et phosphore RVB :

Ce type de LED permet d'obtenir la lumière blanche qui se rapproche le plus de la lumière émise par le corps noir. Les principaux freins au développement de ce type de LED sont le coût d'une diode UV et les inconvénients liés à l'utilisation même de cette diode (exposition sous radiation UV notamment).

Sinha et al.³⁷ ont prouvé récemment qu'il est possible de produire de la lumière blanche à partir de nanoparticules de Ga_2O_3 co-dopées au terbium et à l'euporium. La Figure 8 illustre les résultats des mesures de luminescence obtenus par cette équipe :

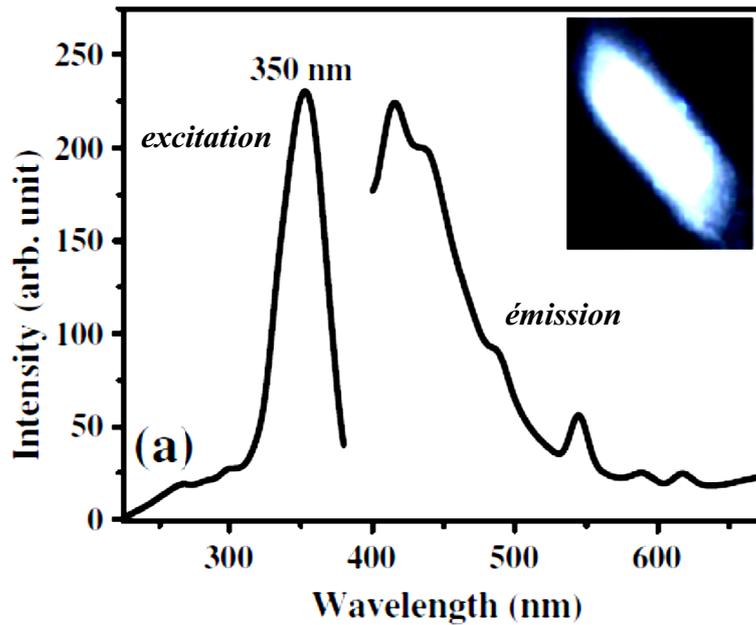


Figure 8. Spectres de photoluminescence de nanoparticules de Ga_2O_3 co-dopées Tb^{3+} et Eu^{3+} . L'insert montre une photographie de la lumière blanche émise.

Cette étude ouvre donc la voie vers la fabrication de LED blanches à base de Ga_2O_3 , à la condition d'avoir une bonne conductivité électrique du TCO.

1.2. Etat de l'art et intérêt de l'oxyde de gallium

1.2.1. Structures cristallographiques

L'oxyde de gallium Ga_2O_3 présente un polymorphisme qui se rapproche de celui de Al_2O_3 . On recense en effet 5 phases cristallines α , β , γ , δ et ϵ ³⁸. Cependant, alors que pour Al_2O_3 la phase la plus stable est $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, dans le cas de Ga_2O_3 c'est la phase β qui est la plus stable. Les autres phases α , γ , δ et ϵ sont métastables^{38,39}. En outre, la phase ϵ n'est pas encore bien connue. Elle est parfois aussi notée $\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (comme la phase $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$). En 1952, Roy et al.³⁸ ont fait part de l'existence de cette nouvelle phase ϵ ainsi que des positions et intensités des pics du diagramme RX de la poudre correspondante, mais aucune structure cristalline claire n'avait pu être déterminée. Depuis, d'autres équipes se sont intéressées à cette phase. Des films de Ga_2O_3 dopés Sn ont été fabriqués par ablation laser⁴⁰. Le diagramme RX correspondait à cette phase ϵ , qui a par la suite été identifiée comme une structure orthorhombique par la même équipe⁴¹. Des calculs théoriques vont par ailleurs dans le même

sens, avec des écarts sur les paramètres de maille inférieurs à 2% par rapport à ceux déterminés expérimentalement⁴².

Le Tableau 4 reporte les paramètres de maille expérimentaux de Ga₂O₃ relatifs à chaque phase cristalline :

Nature de la phase de Ga ₂ O ₃	Paramètres de maille (Å)
α-hexagonale	$a=4,983$; $c=13,433$ ⁽⁴³⁾
β-monoclinique	$a=12,23$; $b=3,04$; $c=5,80$; $\beta=103,7$ ⁽⁴⁵⁾
γ-spinelle	$a=8,35$ ⁽³⁸⁾
δ-cubique	$a=9,52$ ⁽⁴⁴⁾
ε-orthorhombique	$a=5,04$; $b=8,73$; $c=9,26$ ⁽⁴¹⁾

Tableau 4. Phases cristallines de Ga₂O₃.

La phase β-Ga₂O₃ monoclinique a été la plus étudiée. Elle est connue pour être la plus stable, à la fois chimiquement et thermiquement, avec un point de fusion autour de 1800°C. Les paramètres de sa structure cristallographique furent établis pour la première fois par Kohn et al.⁴⁵ en 1957 avec $a = 12,23 \pm 0,02$ Å, $b = 3,04 \pm 0,01$ Å, $c = 5,80 \pm 0,01$ Å, $\beta = 103,7 \pm 0,3$, et le groupe d'espace est C_{2/m}⁴⁶.

Les Figures 9(a) et (b) mettent en évidence l'existence de deux types de sites de coordination pour les ions Ga³⁺ de la structure, octaédrique et tétraédrique. La moitié des ions Ga³⁺ sont dans des sites de type (1) et forment des octaèdres déformés avec 6 ions O²⁻ environnants. Les ions Ga³⁺ de type (2) forment quant à eux des tétraèdres légèrement déformés avec les 4 ions O²⁻ environnants. Les ions O²⁻ présentent quant à eux 3 sites d'occupations différents. Chaque O²⁻ de type (1) a une coordinance égale à 3 et se situe à l'intersection entre deux octaèdres et un tétraèdre. Les O²⁻ de type (2) sont dans une coordinance 3 et sont situés à l'intersection d'un octaèdre et de deux tétraèdres. Et chaque O²⁻ de type 3 est dans une coordinance 4 à l'intersection entre trois octaèdres et un tétraèdre⁴⁷.

Finalement, comme l'illustre la Figure 9(b), la structure peut être décrite comme des doubles chaînes d'octaèdres le long de l'axe b liés par les arêtes. Ces chaînes sont elles-mêmes liées à de simples chaînes de tétraèdres le long de l'axe b. Ainsi, chaque double chaîne d'octaèdres est entourée de six simples chaînes de tétraèdres⁴⁸.

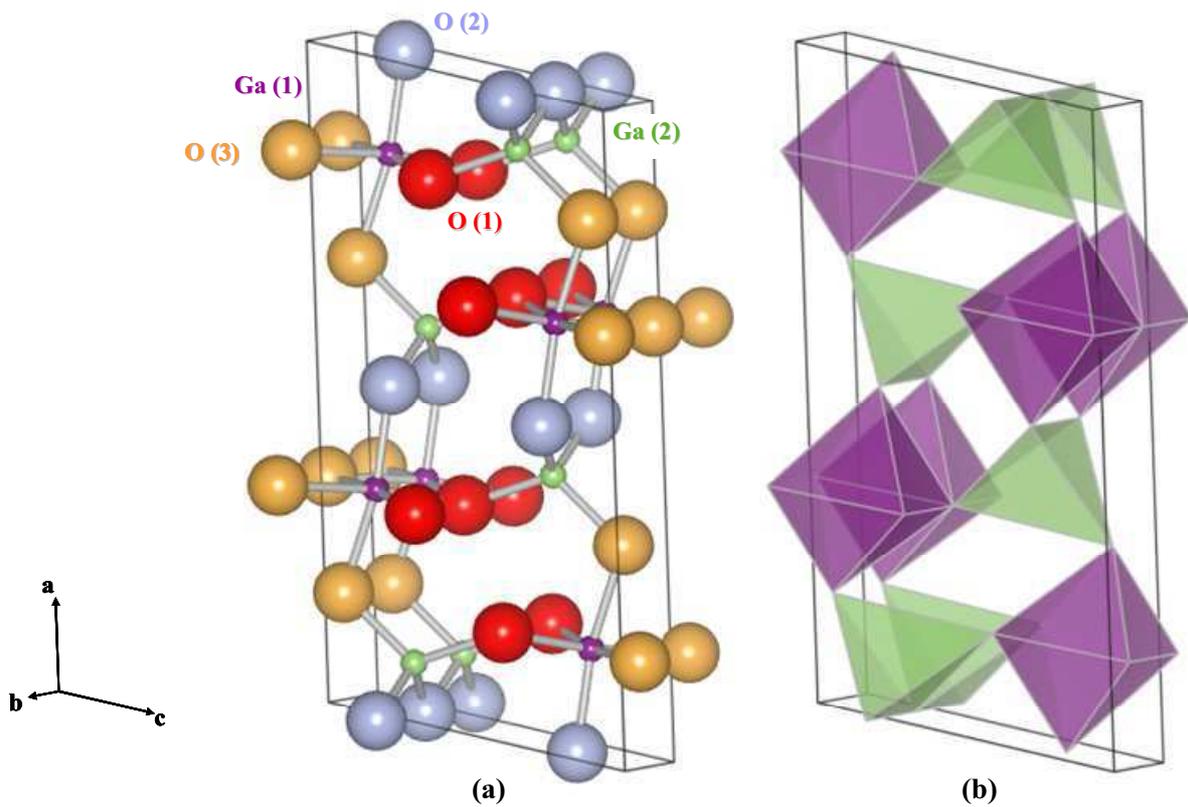


Figure 9. Maille de la phase β -monoclinique de Ga_2O_3 (a) et mise en évidence des sites d'incorporation du gallium (b).

1.2.2. Principales techniques de croissance

Des cristaux de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ont pu être obtenus par la méthode de croissance dite de zone flottante^{49,50} par la méthode Verneuil⁵¹ ou encore par la méthode de Czochralski⁵². L'oxyde de gallium a aussi été synthétisé sous formes nanostructurées (nanofils^{53,54,55} ou encore nanofeuillets⁵⁶), celles-ci présentent depuis récemment un intérêt particulier pour le développement des nano-dispositifs.

Les films minces de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ont quant à eux fait l'objet d'études récentes et ont pu être synthétisés par différentes techniques, dont les conditions de mise en œuvre gouvernent les propriétés des couches : ablation laser^{40,57,58} (ou PLD pour Pulsed Laser Deposition), évaporation par faisceau d'électrons^{59,60}, sol-gel^{61,62}, dépôt chimique en phase vapeur⁶³ (ou CVD pour Chemical Vapor Deposition), projection-pyrolyse dite spray pyrolyse⁶⁴, ou encore par pulvérisation cathodique^{65,66}.

Il est connu que les propriétés physiques des matériaux élaborés en couches minces sont régies par les paramètres généraux de croissance, la nature et l'orientation du substrat, mais aussi par la technique de croissance mise en œuvre. Le Tableau 5 donne un aperçu des propriétés de films d'oxyde de gallium qui ont pu être obtenues par différentes équipes :

Ce tableau n'est pas exhaustif, mais il montre tout d'abord qu'il est possible de fabriquer des films de Ga_2O_3 par un grand nombre de méthodes de dépôt, physique ou chimique. Ensuite, il permet d'affirmer que la phase cristalline du film obtenu de Ga_2O_3 , ainsi que ses propriétés (optiques et électriques) dépendent directement de la méthode de croissance et de ses paramètres (température, nature du substrat, gaz, traitement thermique), ainsi que de la nature du dopant (s'il y a lieu).

Phase cristalline	Croissance des films			Propriétés optiques			Propriétés électriques	Réf
	Technique	Température de dépôt (°C)	Nature du substrat	Indice de réfraction	T (domaine visible)	Gap (eV)		
(-201) β -Ga ₂ O ₃ (0001)Al ₂ O ₃	Épitaxie métal-organique en phase vapeur	Entre 600 et 850	Al ₂ O ₃	\times	T > 90%	\times	\times	67
(-201) β -Ga ₂ O ₃ (11-20)Al ₂ O ₃								
(11-20) α -Ga ₂ O ₃ (11-20)Al ₂ O ₃								
(10-10) α -Ga ₂ O ₃ (10-10)Al ₂ O ₃								
(01-12) α -Ga ₂ O ₃ (01-12)Al ₂ O ₃								
(-201) β -Ga ₂ O ₃ (-111)GaAs			GaAs					
α -GaO(OH) et α -Ga ₂ O ₃	Sol gel	400	quartz	\times	α -Ga ₂ O ₃ : T=97% entre 350 et 800 nm et T~40% dans l'UV	α -Ga ₂ O ₃ : 4,98	\times	68
α -Ga ₂ O ₃		500						
α et β -Ga ₂ O ₃		600						
β -Ga ₂ O ₃		700						
Ga ₂ O ₃ amorphe	Evaporation par faisceau d'électrons	Température ambiante	\times	\times	T entre 70 et 80%	entre 4,84 et 5,04	\times	69
β -Ga ₂ O ₃	Evaporation par faisceau d'électrons	\times	(001) GaAs	1,92 à 2 eV	\times	4,74	\times	60
	Pulvérisation magnétron (Ar/O ₂)		(001) Si			4,72		
ε -Ga ₂ O ₃ :Sn	Ablation laser (O ₂)	Entre 500 et 550	α -Al ₂ O ₃	\times	T > 85%	4,9	10 ⁻⁵ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	70

$\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$		Entre 500 et 550 + Recuit à 1400°C/air/0,5 h	(111) YSZ (Yttria Stabilized Zirconia)				isolant	
$\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}$	Spray pyrolyse	300	BaTiO_3			4,75	Luminance : 48,4 Cd/m ² pour 1kHz	71
		recuit/700°C/air ou O ₂ /1h				4,88		
Ga_2O_3 amorphe	PEALD (Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition) (O ₂)	200°C+recuit 500°C/O ₂ /60s	(100) Si	1,84 à 1,96 eV	T~100%	5	Constante diélectrique=13	72
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$		200°C+recuit 700°C et 900°C/O ₂ /60s	(001) Saphir	1,89 à 1,96 eV		5,24	Constante diélectrique=9	
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	Conversion thermique à partir de GaOOH	60°C+recuit 800°C/air/1h	quartz		T>80%			73

Tableau 5. Méthodes de dépôt des films de Ga_2O_3 et propriétés.

1.2.3. Propriétés électriques et singularité des propriétés optiques

L'oxyde de gallium Ga_2O_3 est intrinsèquement un matériau diélectrique⁵⁹. Mais il montre aussi sous certaines conditions des propriétés semi-conductrices de type n avec des valeurs de résistivité électrique pouvant atteindre $10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$, qui peuvent s'expliquer par l'existence de lacunes en oxygène ou encore par un dopage extrinsèque, par exemple à l'étain^{74,75,76,77}. D'autre part, Petitmangin⁷⁸ a montré dans ses travaux de thèse que dans le cas de la croissance de films d'oxyde de gallium par PLD, les propriétés électriques sont fortement corrélées à la stoechiométrie. Les films de Ga_2O_x sont isolants et transparents pour $x > 2,5$, alors qu'ils sont conducteurs et absorbants pour $x < 2,3$, montrant alors des valeurs de résistivités comprises entre 10^{-3} et $10^{-1} \Omega\cdot\text{cm}$.

Son gap de l'ordre de 4,9 eV lui confère des propriétés de transparence dans une gamme spectrale visible élargie (du proche infrarouge au proche ultraviolet) ce qui en fait le TCO avec l'une des plus larges bandes interdites^{74,79}.

D'autre part, les propriétés optiques et notamment l'indice de réfraction des films de Ga_2O_3 ont été étudiés (Figure 10)⁶⁰. Rebien et al.⁶⁰ ont comparé les différents indices de réfraction dispersifs en énergie obtenus par plusieurs groupes. Pour une énergie de 2 eV (ou à 621 nm), l'indice de réfraction du Ga_2O_3 massif est compris entre 1,92 et 1,95.

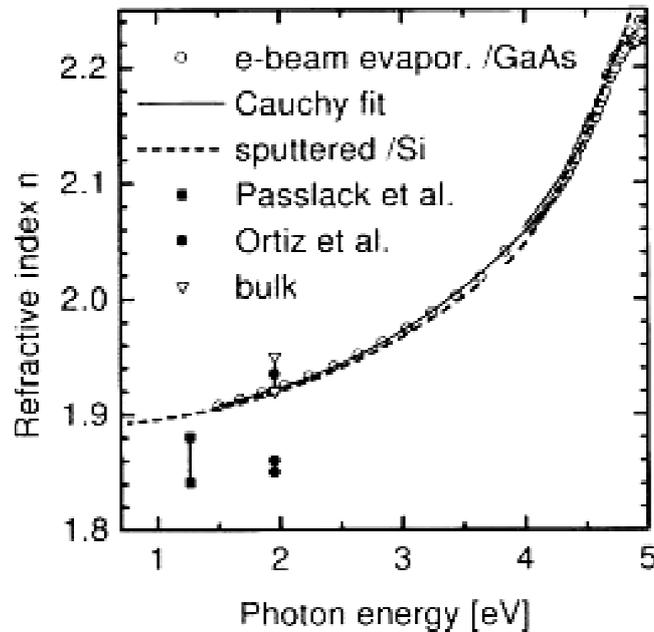


Figure 10. Indices de réfraction de films minces de Ga_2O_3 obtenus avec des méthodes de croissance différentes : spray pyrolyse (Ortiz et al.⁶⁴), évaporation par faisceau d'électrons (Passlack et al.⁵⁹, Rebien et al.⁶⁰) et pulvérisation cathodique (Rebien et al.⁶⁰). L'indice de réfraction du cristal massif de Ga_2O_3 a été représenté pour une valeur d'énergie de 2 eV.

Ces particularités de Ga_2O_3 permettent d'envisager des applications possibles dans des domaines où la transmission de la lumière ultraviolette est profitable. Par exemple, dans le cas des cellules solaires actuellement commercialisées, l'électrode transparente (le plus souvent ITO, ZnO ou SnO_2) coupe les photons d'énergie supérieure à 4 eV. En intégrant des électrodes à base de Ga_2O_3 , la couche active des cellules solaires pourrait profiter des photons plus énergétiques du spectre solaire, augmentant ainsi leur efficacité⁷⁴. Les TCO transparents dans l'UV sont également nécessaires dans d'autres domaines comme les biotechnologies pour la détection de l'ADN⁸⁰, ou encore les procédés de lithographie laser⁷⁴. Aussi, comme l'ont prouvé Sinha et al.³⁷, Ga_2O_3 est une matrice qui conviendrait à la fabrication d'une LED blanche.

1.2.4. L'oxyde de gallium comme matrice hôte de centres luminescents

Les matériaux les plus utilisés pour fabriquer des dispositifs luminescents sont traditionnellement à base de soufre. Le plus connu d'entre eux est ZnS. Cependant ce type de matrice est chimiquement instable, notamment sous atmosphère humide.

Il est connu que les oxydes ont une bande interdite plus large que les sulfures, et qu'ils sont donc considérés comme électriquement isolants. Malgré tout, la communauté scientifique s'est intéressée aux matrices à bases d'oxydes car elles présentent un réel avantage pour celles qui sont chimiquement stables. En 1996, Minami et al.⁸¹ ont publié une étude comparative sur la stabilité des oxydes tels que $Zn_2SiO_4:Mn$ et $ZnGa_2O_4:Mn$ et des sulfures à base de ZnS:Mn. Il s'avère que les dispositifs électroluminescents à base d'oxydes sont moins efficaces, du point de vue de la luminosité. Cependant, ils sont beaucoup plus stables et subissent une dégradation moindre de leurs propriétés avec le temps.

En 1998, Xiao et al.⁸² ont montré qu'il était possible de fabriquer des dispositifs électroluminescents à base d'oxydes, pourvu qu'ils aient des caractéristiques cristallographiques, telle qu'une structure cristalline anisotrope pour assurer efficacement le transport des électrons. Ils ont répertorié les oxydes qui avaient montré dans des études précédentes les meilleures propriétés d'électroluminescence, et $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ en fait partie.

Auzel⁸³ a écrit : « *Le grand principe général pour qu'une matrice soit facilement dopable avec les ions terres rares, est que parmi les ions la constituant, il existe un ion, sans transition optique dans le domaine spectral recherché, de préférence trivalent dont le rayon ionique soit proche de 1 Å qui est la valeur moyenne pour tous les ions terres rares trivalents* ».

La Figure 11 montre l'évolution du rayon ionique des ions terres rares TR^{3+} en fonction du nombre d'électrons sur leur couche 4f. Les valeurs sont en effet de l'ordre de l'Angström.

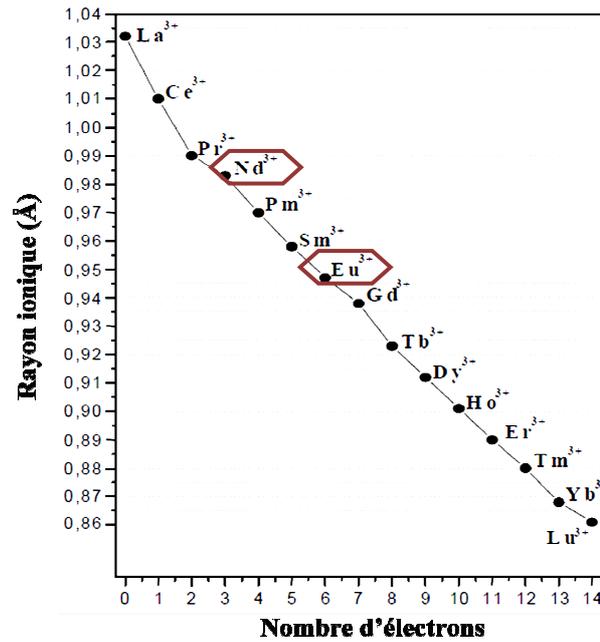


Figure 11. Rayons ioniques des ions terres rares.

Dans le cas de l'oxyde de gallium, nous sommes en présence de l'ion Ga^{3+} dont le rayon est 0,62 Å. Notons que les ions Nd^{3+} et Eu^{3+} ont des rayons très voisins ($\approx 0,98$ Å et $\approx 0,95$ Å).

Miyata et al.⁸⁴ ont décrit les propriétés des dispositifs électroluminescents fabriqués à partir de films minces de Ga_2O_3 . L'étude a montré que de tels dispositifs sont capables d'émettre de la lumière dans le domaine du visible, pourvu que les films soient dopés avec l'élément chimique approprié, que ce soit un métal de transition (Figure 12(a)) ou une terre rare (Figure 12(b)).

En effet, les couleurs rouge et verte ont été obtenues avec des éléments tels que Cr, Co, Sm, Nd ou Eu et Mn, Tb ou Ho, respectivement. Les couleurs jaune et bleue ont, quant à elles, été obtenues grâce à des éléments tels que Ce, Tm ou Sn, et Dy, respectivement.

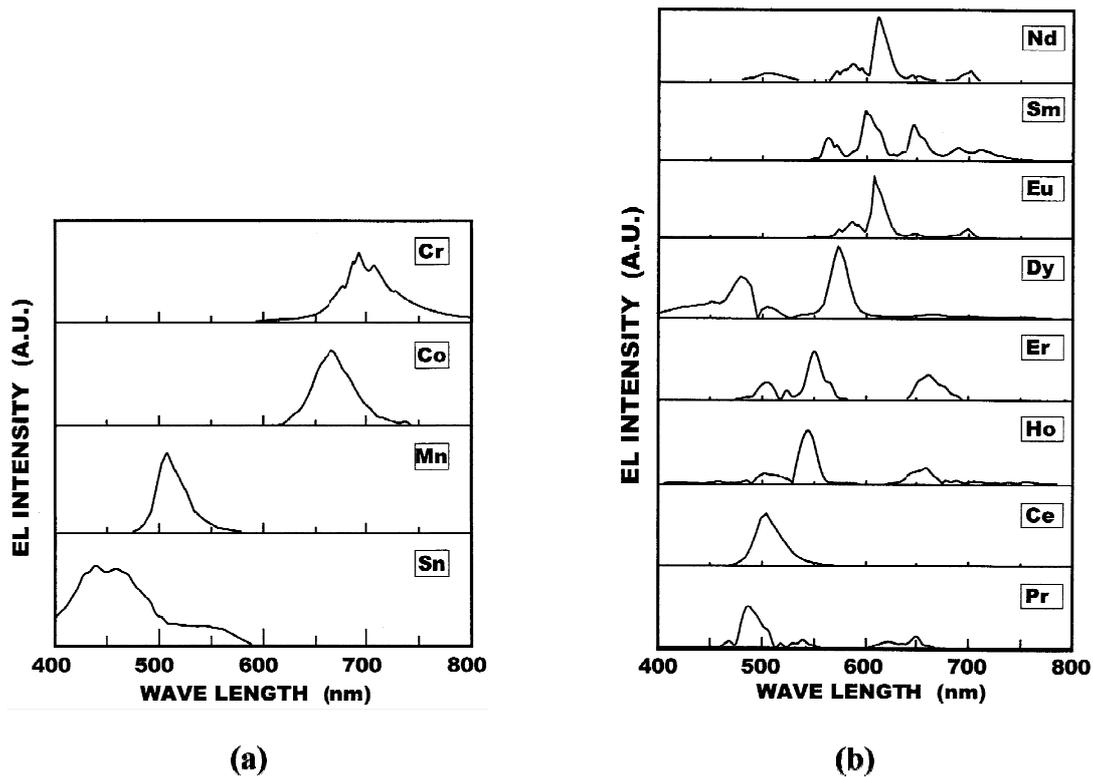


Figure 12. Spectres d'électroluminescence de dispositifs fabriqués à partir de couches minces de Ga₂O₃ dopées (a) avec un métal de transition ou (b) avec une terre rare. Les intensités d'électroluminescence sont indiquées en unités arbitraires⁸⁴.

Les mécanismes d'excitation-émission dans les films de Ga₂O₃ seront détaillés dans le chapitre 5. Le paragraphe suivant traite des propriétés spectroscopiques des terres rares, qui comme nous venons de le voir sont des éléments qui peuvent exhiber leur propriétés de luminescence dans une matrice telle que β-Ga₂O₃.

1.3. Spectroscopie des Terres Rares

1.3.1. Intérêt des Terres rares

Les terres rares sont aussi appelées lanthanides car ils regroupent les quatorze éléments chimiques qui suivent le lanthane dans le tableau périodique, du cérium au lutécium. Le lanthane est souvent lui-même inclus dans les terres rares, ainsi que l'yttrium dont les propriétés chimiques et physiques sont comparables) à celles des éléments de cette famille. Les ions lanthanides sont majoritairement trivalents et présentent une configuration électronique du type [Xe]4f^N où N varie de 0 à 14 en passant de l'ion La³⁺ à l'ion Lu³⁺. Les spécificités des propriétés spectroscopiques des terres rares sont en grande partie dues aux

électrons de cette couche 4f. En effet, comme le montre la Figure 13 pour le cas de l'ion Er^{3+} , l'extension radiale des fonctions d'onde des électrons de la couche 4f est plus faible que celles des couches 5s et 5p. On appelle ce phénomène « la contraction lanthanidique ». De ce fait, ces électrons sont protégés de l'environnement extérieur par l'écran que constituent les électrons des orbitales 5s et 5p.

La couche optiquement active 4f n'est alors que très peu sensible à l'action du champ cristallin induit par la matrice hôte et les niveaux d'énergie des électrons de cette couche sont très proches de ceux de l'ion libre.

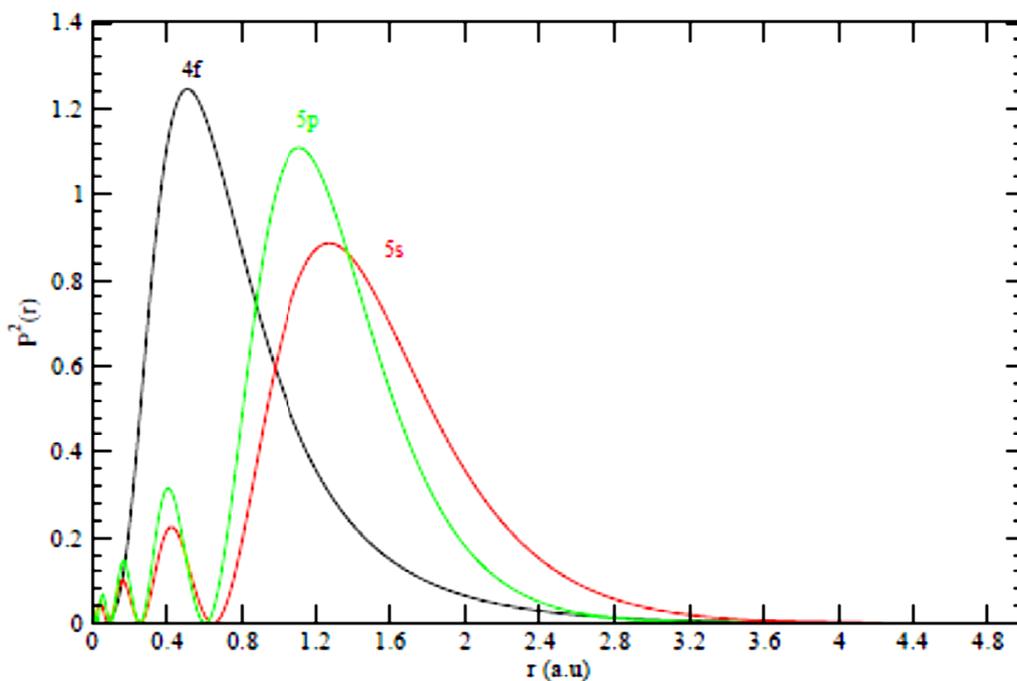


Figure 13. Extension radiale des orbitales atomiques 4f, 5s et 5p de l'ion Er^{3+} . $P^2(r)$ représente la densité de probabilité de présence des électrons externes de l'ion Er^{3+} à la distance r du centre de l'ion. Cette représentation est issue d'un calcul de type DFT (Density Functional theory).

Les niveaux d'énergie possibles de l'ion libre sont dus aux interactions entre les N électrons de la couche $4f^N$ et d'autre part entre le noyau et les couches complètes d'autre part.

Le remplissage partiel de la couche 4f par N électrons donne lieu à $\frac{14!}{(14-N)!N!}$ microétats

dégénérés. Leur dégénérescence est partiellement levée sous l'effet de diverses perturbations, classées ici par ordre d'importance décroissante :

- la répulsion coulombienne entre électrons ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$) qui conduit aux termes de l'ion libre ^{2S+1}L , dégénérés chacun $(2S+1)(2L+1)$ fois,
- le couplage spin-orbite ($\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$) qui résulte de l'interaction entre le moment magnétique de spin de l'électron et le champ magnétique créé par le mouvement de l'électron dans le potentiel attracteur des protons. Ce couplage décompose les termes de l'ion libre ^{2S+1}L en états $^{2S+1}L_J$,
- le champ cristallin ($\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$) qui induit, en fonction de sa symétrie, une levée de dégénérescence partielle ou totale des états $^{2S+1}L_J$ en sous-niveaux appelés sous-niveaux Stark. Cette levée de dégénérescence est toutefois conditionnée par la symétrie ponctuelle du site d'incorporation de l'ion terre rare. Si J est entier, le nombre maximum de sous-niveaux Stark est $(2J+1)$, si J est demi-entier il y en aura au plus $(J+1/2)$. Kaminski⁸⁵ a répertorié en 1981 le nombre de niveaux Stark des ions terres rares en fonction de la symétrie de leur site d'incorporation, et il se trouve que la levée de dégénérescence est maximale en cas d'incorporation dans les sites de plus basse symétrie.

La Figure 14 ci-dessous illustre les étapes de la levée de dégénérescence d'une configuration $4f^n$.

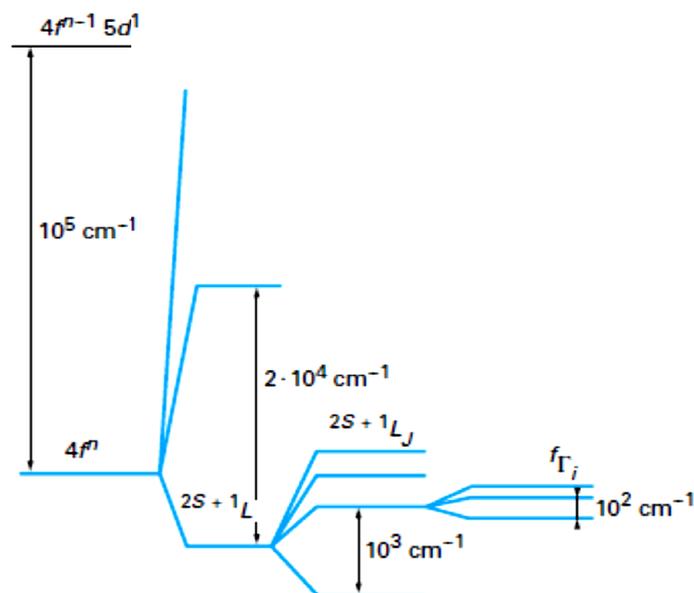


Figure 14. Séquence des perturbations conduisant à un niveau d'énergie de terre rare dans un cristal⁸³.

Pour un ion à plusieurs électrons, on définit le moment orbital total $L = \sum l_i$ et le moment de spin total $S = \sum s_i$ où l_i est le nombre quantique orbital et s_i le nombre quantique de spin de l'électron i . Les niveaux d'énergie de l'ion libre ^{2S+1}L sont définis par la valeur de leur moment orbital L ($L=0, 1, 2, 3, 4, \dots \rightarrow$ états S, P, D, F, G, ... , respectivement), et par leur multiplicité de spin ($2S+1$).

Il existe des règles de transition qui régissent l'intensité des transitions optiques entre l'état fondamental et les états excités sous l'action des radiations électromagnétiques. Pour les terres rares, les transitions optiques qui nous intéressent ont lieu à l'intérieur de la couche 4f, et donc entre états de même parité ($\Delta l=0$). Or d'après la règle de Laporte⁸⁶, ces transitions sont interdites puisqu'il s'agit de transitions entre niveau de même parité. En effet, l'opérateur associé au moment dipolaire électrique est un opérateur impair qui impose aux transitions de se produire entre deux niveaux de parité opposées ($\Delta l=\pm 1$).

Par conséquent les transitions dipolaires électriques observées dans le cas des ions terres rares sont dites « forcées ». L'interdiction serait levée par un mélange des configurations électroniques fondamentale et excitée^{87,88}, notamment $4f^N$ et $4f^{N-1}5d$. Cela est possible lorsque l'environnement de l'ion terre rare ne possède pas de centre de symétrie.

Finalement les transitions dipolaires électriques observées dans le cas des terres rares vérifient les relations suivantes :

$$\begin{cases} |\Delta L| \leq 2l \\ \Delta S = 0 \\ |\Delta J| \leq 2l \end{cases}$$

Les transitions dipolaires magnétiques sont permises à l'intérieur d'une même configuration ou entre configurations de même parité. Mais ces transitions sont en général beaucoup moins intenses que les transitions dipolaires électriques, même lorsque ces dernières sont forcées.

$$\begin{cases} \Delta l = 0 \\ \Delta L = 0 \\ \Delta S = 0 \\ \Delta J = 0, \pm 1; (0 \leftrightarrow 0 \text{ interdite}) \end{cases}$$

Lorsqu'on étudie un matériau luminescent constitué pour simplifier de deux niveaux d'énergie E_i et E_f , soumis à un flux de photons d'énergie $E_f - E_i$, trois processus peuvent se produire :

- l'absorption : l'électron transite de l'état fondamental vers un état excité (Figure 15(a)),
- l'émission spontanée : l'électron dans un état excité est instable et il regagne l'état fondamental en libérant son excès d'énergie via l'émission d'un photon (Figure 15(b)),
- l'émission stimulée : un photon d'énergie donnée va provoquer la désexcitation de l'électron. On obtient ainsi deux photons de même énergie et dont les ondes associées ont les mêmes caractéristiques (direction de propagation, phase, polarisation) (Figure 15(c)). Ce processus permet la production d'un flux de photons cohérents, il est à l'origine de l'effet LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation).

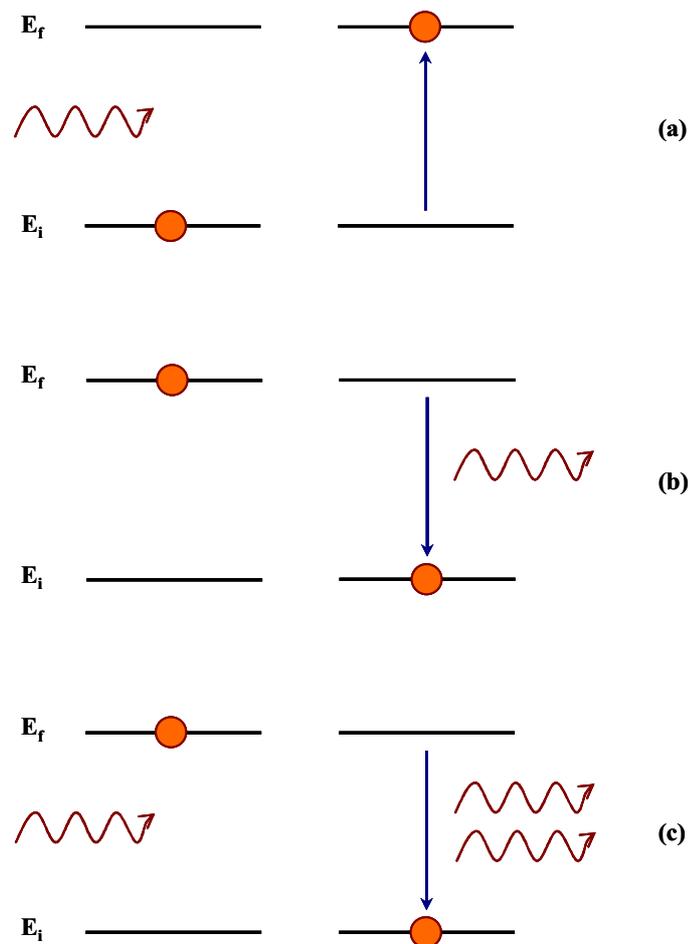


Figure 15. Représentation des trois processus (a) absorption, (b) émission spontanée, (c) émission stimulée pouvant se produire dans un matériau luminescent. La flèche ondulée correspond à un photon d'énergie $E_f - E_i$.

Lorsqu'un ion optiquement actif est porté dans un état excité, il subit une succession d'émissions non radiatives jusqu'au niveau fluorescent c'est-à-dire jusqu'au niveau qui est séparé du suivant par un écart en énergie suffisamment grand, environ 5000 cm^{-1} pour les matrices oxydes⁸⁹. Il y a alors émission radiative.

Notons que d'après Giacobino⁹⁰, « *la luminescence regroupe les modes d'émission de la lumière autres que l'émission thermique (ou incandescence). On a longtemps baptisé fluorescence la luminescence de courte durée, de l'ordre de 10 ns, et phosphorescence la luminescence de longue durée, tandis que le terme de luminescence recouvre ces catégories. Suivant les spécialités de l'optique, ces différences de vocabulaire subsistent* ».

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié la luminescence des films d'oxyde de gallium dopés avec deux terres rares, le néodyme et l'euporium.

Les deux paragraphes suivants traitent des propriétés spectroscopiques de ces deux terres rares.

1.3.2. Cas du néodyme

L'ion néodyme a fait l'objet de très nombreuses études. Il fût le premier ion terre rare utilisé dans un système laser, et il est resté depuis lors l'ion terre rare le plus important de son groupe. L'effet laser a pu être obtenu dans plus de 100 matrices différentes dopées Nd^{3+} (la plus connue étant le YAG), et les niveaux de puissance obtenus n'ont jamais pu être égalés par d'autres systèmes à quatre niveaux. Il est donc à l'origine de la plupart des systèmes laser solides actuellement disponibles⁹¹.

La Figure 16 représente le diagramme des niveaux d'énergie de l'ion néodyme mesurés dans le YAG. Au vu des propriétés des terres rares que nous avons exposées précédemment, ces niveaux sont sensiblement identiques quelle que soit la matrice dans laquelle ils sont incorporés⁹².

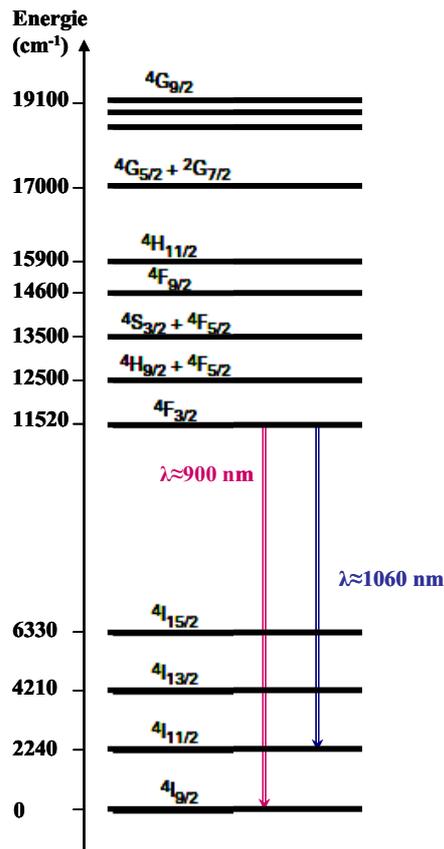


Figure 16. Diagramme partiel des niveaux d'énergie électroniques de l'ion Nd^{3+} dans le YAG^{93} .

Plusieurs transitions sont possibles à partir du niveau ${}^4\text{F}_{3/2}$ vers les états ${}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$, et ${}^4\text{I}_{9/2}$, les plus intenses étant les transitions ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ et ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, respectivement vers 900 et 1060 nm.

1.3.3. Cas de l'euporium

L'ion euporium Eu^{3+} est connu pour sa transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ autour de 615 nm dans le rouge. C'est donc un ion particulièrement intéressant pour les dispositifs de type LED, notamment pour produire de la lumière blanche puisqu'il émet une des trois couleurs primaires. D'ailleurs, plusieurs études ont été menées très récemment sur Ga_2O_3 dopé Eu^{3+} et mettent en évidence l'activité de luminescence de ces ions^{94,95,96}.

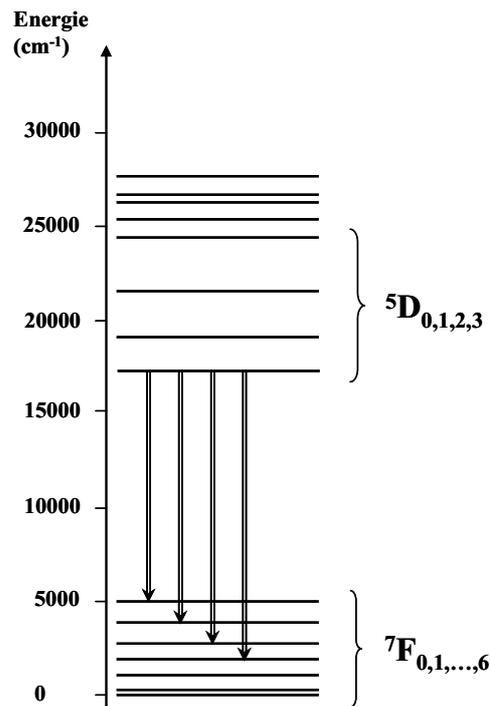


Figure 17. Diagramme partiel des niveaux d'énergie électronique de l'ion Eu^{3+} .

Le principal niveau émetteur de l'ion europium est le niveau $^5\text{D}_0$. Les principales transitions usuellement observées sont les suivantes (Figure 17):

- $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ située vers 580 nm de faible amplitude. C'est une transition interdite ($\Delta J = 0$) mais observable en raison de mélanges avec des niveaux caractérisés par des $J \neq 0$,
- $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ située vers 595 nm, d'intensité moyenne,
- $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ la plus intense située entre 600 et 630 nm avec un maximum vers 615 nm,
- $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ située vers 650 nm,
- $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ située vers 700 nm.

A travers ce premier chapitre, nous avons présenté les matériaux TCO, leur intérêt et leurs caractéristiques et nous en avons décrit les principales applications. Nous nous sommes ensuite focalisés sur l'oxyde de gallium et ses propriétés. Dans le cadre de cette étude, deux types de dopages aux terres rares sont envisagés pour $\text{Ga}_2\text{O}_3: \text{Nd}^{3+}$, qui n'a fait l'objet que de très peu d'études, et Eu^{3+} . Les deux dopages présentent un intérêt certain pour des applications dans le domaine de l'optoélectronique.

L'oxyde de gallium est le premier TCO étudié au laboratoire CIMAP. Ce travail fut donc en grande partie une étude exploratoire du matériau.

Références du chapitre 1

- ¹ K. Badeker, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **22**, 749, (1907).
- ² G. Rupprecht, "Untersuchungen der elektrischen und lichtelektrischen Leitfähigkeit dünner Indiumoxydschichten", *Zeitschrift für Physik*, **139**, 504, (1954).
- ³ H. Ohta, K. Nomura, H. Hiramatsu, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, et H. Hosono, "Frontier of transparent oxide semiconductors," *Solid-State Electronics*, **47**, 2261, (2003).
- ⁴ <http://www.nanomarkets.net/>
- ⁵ <http://www.goldworld.com/articles/indium-demand-production/103>
- ⁶ <http://bourse.investir.fr/bourse/cotations/fiche/historique/donnees.jsp?code=IND&place=WMPCB&codif=OPID>
- ⁷ H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, K. Ueda, et M. Hirano, "Frontier of transparent conductive oxide thin films," *Vacuum*, **66**, 419, (2002).
- ⁸ H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, et H. Hosono, "P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂," *Nature*, **389**, 939, (1997).
- ⁹ Review of TCO thin films, Université de Tel Aviv, (2008).
- ¹⁰ S. Ohira, N. Suzuki, N. Arai, M. Tanaka, T. Sugawara, K. Nakajima, et T. Shishido, "Characterization of transparent and conducting Sn-doped β -Ga₂O₃ single crystal after annealing" *Thin Solid Films*, **516**, 5763, (2008).
- ¹¹ V. Bhosle, « Novel Transparent Conductors Based on Molybdenum oxide and gallium doped ZnO », Thèse de l'université de Caroline du Nord, 5, (2007).
- ¹² G. Haacke, "New figure of merit for transparent conductors", *Journal of Applied Physics*, **47**, 4086, (1976).
- ¹³ F.-H. Wang, H.-P. Chang, C.-C. Tseng, C.-C. Huang, et H.-W. Liu, « Influence of hydrogen plasma treatment on Al-doped ZnO thin films for amorphous silicon thin film solar cells », *Current Applied Physics*, **11**, n° 1, Supplement 1, S12-S16, (2011).
- ¹⁴ A. R. Babar, P. R. Deshamukh, R. J. Deokate, D. Haranath, C. H. Bhosale, et K. Y. Rajpure, « Gallium doping in transparent conductive ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis », *Journal of Physics D: Applied Physics*, **41**, n° 13, 135404, (2008).
- ¹⁵ R. G. Gordon, "Criteria for choosing transparent conductors", *MRS Bull.*, **25**, 52, (2000).
- ¹⁶ G. Sberveglieri, "Recent developments in semiconducting thin-film gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, **23**, 103, (1995).
- ¹⁷ I. Stambolova, K. Konstantinov, S. Vassilev, P. Peshev, et T. Tsacheva, "Lanthanum doped SnO₂ and ZnO thin films sensitive to ethanol and humidity," *Materials Chemistry and Physics*, **63**, 104, (2000).

-
- ¹⁸ T. Miyata, T. Hikosaka, et T. Minami, "High sensitivity chlorine gas sensors using multicomponent transparent conducting oxide thin films," *Sensors and Actuators B: Chemical*, **69**, 16, (2000).
- ¹⁹ C. Baban, Y. Toyoda, et M. Ogita, "Oxygen sensing at high temperatures using Ga₂O₃ films," *Thin Solid Films*, **484**, 369, (2005).
- ²⁰ M. Fleischer et H. Meixner, « Sensing reducing gases at high temperatures using long-term stable Ga₂O₃ thin films », *Sensors and Actuators B: Chemical*, **6**, n°. 1-3, 257, (1992).
- ²¹ D. Kohl, T. Ochs, W. Geyer, M. Fleischer, et H. Meixner, « Adsorption and decomposition of methane on gallium oxide films », *Sensors and Actuators B: Chemical*, **59**, n°. 2-3, 140, (1999).
- ²² B.G. Lewis and D.C. Paine, "Applications and processing of transparent conducting oxides", *MRS Bull.*, **25**, 22, (2000).
- ²³ C.G. Granqvist, "Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **91**, 1529, (2007).
- ²⁴ E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono and D.C. Paine, "Transparent conducting oxides for photovoltaics", *MRS Bull.*, **32**, 1, (2007).
- ²⁵ C. Strumpel et al, "Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency: An overview of available materials", *Solar Energy Material & Solar Cells*, **91**, 238, (2007).
- ²⁶ D. Serrano, A. Braud, J.-L. Doualan, P. Camy, A. Benayad, V. Ménard, R. Moncorgé, "Ytterbium sensitization in KY₃F₁₀: Pr³⁺, Yb³⁺ for silicon solar cells efficiency enhancement ", *Optical Materials*, **33**, 1028, (2011).
- ²⁷ J.Y. Lee, J.H. Lee, H. Seung Kim, C. Lee, H. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, et H.S. Lee, "A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED," *Thin Solid Films*, **517**, 5157, (2009).
- ²⁸ R.W. Chuang, R. Wu, L. Lai, et C. Lee, "ZnO-on-GaN heterojunction light-emitting diode grown by vapor cooling condensation technique," *Applied Physics Letters*, **91**, 231113, (2007).
- ²⁹ Y.I. Alivov, J.E. Van Nostrand, D.C. Look, M.V. Chukichev, et B.M. Ataev, "Observation of 430 nm electroluminescence from ZnO/GaN heterojunction light-emitting diodes," *Applied Physics Letters*, **83**, 2943, (2003).
- ³⁰ D.J. Rogers, F. Hosseini Teherani, A. Yasan, K. Minder, P. Kung, et M. Razeghi, "Electroluminescence at 375 nm from a ZnO/GaN:Mg/c-Al₂O₃ heterojunction light emitting diode", *Applied Physics Letters*, **88**, 141918, (2006).

- ³¹ H. Ohta, K. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, et H. Hosono, "Current injection emission from a transparent p–n junction composed of p-SrCu₂O/n-ZnO," *Applied Physics Letters*, **77**, 474, (2000).
- ³² J.Z. Zhao, H.W. Liang, J.C. Sun, J.M. Bian, Q.J. Feng, L.Z. Hu, H.Q. Zhang, X.P. Liang, Y.M. Luo, et G.T. Du, "Electroluminescence from n-ZnO/p-ZnO:Sb homojunction light emitting diode on sapphire substrate with metal–organic precursors doped p-type ZnO layer grown by MOCVD technology," *Journal of Physics D: Applied Physics*, **41**, 195110, (2008).
- ³³ J. Moeschler, « Etat de la lumière », http://www.ensci.com/uploads/media/etude_jacques_moeschler.pdf, (2010).
- ³⁴ Organisation de coopération et de développement économiques - Agence internationale de l'énergie (OECD/IEA), "Light's Labour's Lost : Policies for Energy-efficient Lighting", http://www.iea.org/Textbase/publications/free_new_Desc.asp?PUBS_ID=1695, (2006).
- ³⁵ Elsa Bembaron, « Les lampes passent aux LED », *mardi Le Figaro*, (jeudi 25 mars 2010).
- ³⁶ L. Massol, "LEDs blanches : les différentes technologies", <http://www.led-development.fr>
- ³⁷ G. Sinha et A. Patra, "Generation of green, red and white light from rare-earth doped Ga₂O₃ nanoparticles," *Chemical Physics Letters*, **473**, 151, (2009).
- ³⁸ R. Roy, V.G. Hill, et E.F. Osborn, "Polymorphism of Ga₂O₃ and the System Ga₂O₃—H₂O," *Journal of the American Chemical Society*, **74**, 719, (1952).
- ³⁹ C. Otero Areán, A.L. Bellan, M.P. Mentrut, M.R. Delgado, et G.T. Palomino, "Preparation and characterization of mesoporous γ -Ga₂O₃," *Microporous and Mesoporous Materials*, **40**, 35, (2000).
- ⁴⁰ M. Orita, H. Hiramatsu, H. Ohta, M. Hirano, et H. Hosono, "Preparation of highly conductive, deep ultraviolet transparent β -Ga₂O₃ thin film at low deposition temperatures," *Thin Solid Films*, **411**, 134, (2002).
- ⁴¹ K. Matsuzaki, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hiramatsu, K. Nomura, M. Hirano, et H. Hosono, *Applied Physics Letters*, **88**, 92106, (2006).
- ⁴² S. Yoshioka, H. Hayashi, A. Kuwabara, F. Oba, K. Matsunaga et I. Tanaka, *J. Phys. : Condens. Matter*, **19**, 346211, (2007).
- ⁴³ S. Baroni, S. de Gironcoli, A. D. Corso et P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.*, **73**, 515, (2001).
- ⁴⁴ H. He, M.A. Blanco et R. Pandey, *Applied Physics Letters*, **88**, 261904, (2006).
- ⁴⁵ J. Kohn, G. Katz, et J. Broder, "Characterization of β -Ga₂O₃ and its alumina isomorph, Θ -Al₂O₃," *American Mineralogist*, **42**, 398, (1957).
- ⁴⁶ S. Geller, "Crystal Structure of β -Ga₂O₃," *The Journal of Chemical Physics*, **33**, 676, (1960).

- ⁴⁷ V. Bermudez, "The structure of low-index surfaces of β -Ga₂O₃," *Chemical Physics*, **323**, 193, (2006).
- ⁴⁸ L. Binet, D. Gourier, et C. Minot, "Relation between Electron Band Structure and Magnetic Bistability of Conduction Electrons in β -Ga₂O₃," *Journal of Solid State Chemistry*, **113**, 420, (1994).
- ⁴⁹ N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, et H. Kawazoe, "Synthesis and control of conductivity of ultraviolet transmitting β -Ga[sub 2]O[sub 3] single crystals," *Applied Physics Letters*, **70**, 3561, (1997).
- ⁵⁰ N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, et H. Kawazoe, "Anisotropy of electrical and optical properties in β -Ga₂O₃ single crystals," *Applied Physics Letters*, **71**, 933, (1997).
- ⁵¹ M. Ueltzen, "The Verneuil flame fusion process: substances," *Journal of Crystal Growth*, **132**, 315, (1993).
- ⁵² Y. Tomm, P. Reiche, D. Klimm, et T. Fukuda, "Czochralski grown Ga₂O₃ crystals," *Journal of Crystal Growth*, **220**, 510, (2000).
- ⁵³ P. Guha, S. Chakrabarti, et S. Chaudhuri, « Synthesis of β -Ga₂O₃ nanowire from elemental Ga metal and its photoluminescence study », *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **23**, n°. 1-2, 81-85, (2004).
- ⁵⁴ L. Yu, H. Song, S. Lu, Z. Liu, L. Yang, et X. Kong, « Luminescent Properties of LaPO₄:Eu Nanoparticles and Nanowires », *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**, n°. 43, 16697, (2004).
- ⁵⁵ E. Nogales, B. Méndez, et J. Piqueras, « Cathodoluminescence from β -Ga₂O₃ nanowires », *Applied Physics Letters*, **86**, n°. 11, 113112, (2005).
- ⁵⁶ Z. R. Dai, Z. W. Pan, et Z. L. Wang, « Gallium Oxide Nanoribbons and Nanosheets », *The Journal of Physical Chemistry B*, **106**, n°. 5, 902-904, (2002).
- ⁵⁷ A. Petitmangin, C. Hébert, J. Perrière, B. Gallas, L. Binet, P. Barboux, et P. Vermaut, "Metallic clusters in nonstoichiometric gallium oxide films," *Journal of Applied Physics*, **109**, 13711, (2011).
- ⁵⁸ M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, et H. Hosono, "Deep-ultraviolet transparent conductive β -Ga₂O₃ thin films," *Applied Physics Letters*, **77**, 4166, (2000).
- ⁵⁹ M. Passlack, E.F. Schubert, W.S. Hobson, M. Hong, N. Moriya, S.N.G. Chu, K. Konstadinidis, J.P. Mannaerts, M.L. Schnoes, et G.J. Zyzdik, "Ga₂O₃ films for electronic and optoelectronic applications," *Journal of Applied Physics*, **77**, 686, (1995).
- ⁶⁰ M. Rebien, W. Henrion, M. Hong, J.P. Mannaerts, et M. Fleischer, "Optical properties of gallium oxide thin films," *Applied Physics Letters*, **81**, 250, (2002).

- ⁶¹ Y. Kokubun, K. Miura, F. Endo, et S. Nakagomi, "Sol-gel prepared beta-Ga₂O₃ thin films for ultraviolet photodetectors," *Applied Physics Letters*, **90**, 31912, (2007).
- ⁶² Y. Li, A. Trinchì, W. Wlodarski, K. Galatsis, et K. Kalantar-zadeh, "Investigation of the oxygen gas sensing performance of Ga₂O₃ thin films with different dopants," *Sensors and Actuators B: Chemical*, **93**, 431, (2003).
- ⁶³ G.A. Battiston, R. Gerbasi, M. Porchia, R. Bertinello, et F. Caccavale, "Chemical vapour deposition and characterization of gallium oxide thin films," *Thin Solid Films*, **279**, 115, (1996).
- ⁶⁴ A. Ortiz, J.C. Alonso, E. Andrade, et C. Urbiola, "Structural and Optical Characteristics of Gallium Oxide Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis," *Journal of The Electrochemical Society*, **148**, F26, (2001).
- ⁶⁵ M. Fleischer, W. Hanrieder, et H. Meixner, "Stability of semiconducting gallium oxide thin films," *Thin Solid Films*, **190**, 93, (1990).
- ⁶⁶ M. Ogita, N. Saika, Y. Nakanishi, et Y. Hatanaka, "Ga₂O₃ thin films for high-temperature gas sensors," *Applied Surface Science*, **142**, 188, (1999).
- ⁶⁷ V. Gottschalch et al., « Growth of β-Ga₂O₃ on Al₂O₃ and GaAs using metal-organic vapor-phase epitaxy », *physica status solidi (a)*, vol. 206, n^o. 2, p. 243-249, 2009.
- ⁶⁸ G. Sinha, K. Adhikary, et S. Chaudhuri, « Sol-gel derived phase pure α-Ga₂O₃ nanocrystalline thin film and its optical properties », *Journal of Crystal Growth*, **276**, n^o. 1-2, 204, (2005).
- ⁶⁹ M. F. Al-Kuhaili, S. M. A. Durrani, et E. E. Khawaja, « Optical properties of gallium oxide films deposited by electron-beam evaporation », *Applied Physics Letters*, **83**, n^o. 22, 4533, (2003).
- ⁷⁰ K. Matsuzaki et al., « Growth, structure and carrier transport properties of Ga₂O₃ epitaxial film examined for transparent field-effect transistor », *Thin Solid Films*, **496**, n^o. 1, 37, (2006).
- ⁷¹ J. Hao, Z. Lou, I. Renaud, et M. Cocivera, « Electroluminescence of europium-doped gallium oxide thin films », *Thin Solid Films*, **467**, n^o. 1-2, 182, (2004).
- ⁷² F. K. Shan, G. X. Liu, W. J. Lee, G. H. Lee, I. S. Kim, et B. C. Shin, « Structural, electrical, and optical properties of transparent gallium oxide thin films grown by plasma-enhanced atomic layer deposition », *Journal of Applied Physics*, **98**, n^o. 2, 23504, (2005).
- ⁷³ S. Fujihara et Y. Shibata, « Luminescence of Cr³⁺ ions associated with surpassing the green-emissive defect centers in β-Ga₂O₃ », *Journal of Luminescence*, **121**, n^o. 2, 470, (2006).
- ⁷⁴ N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, et H. Kawazoe, "Synthesis and control of conductivity of ultraviolet transmitting β-Ga₂O₃ single crystals," *Applied Physics Letters*, **70**, 3561, (1997).

-
- ⁷⁵ M. Lorenz, J. Woods, et R. Gambino, "Some electrical properties of the semiconductor β -Ga₂O₃," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **28**, 403, (1967).
- ⁷⁶ Z. Hajnal, J. Miró, G. Kiss, F. Réti, P. Deák, R.C. Herndon, et J.M. Kuperberg, "Role of oxygen vacancy defect states in the n-type conduction of β -Ga₂O₃," *Journal of Applied Physics*, **86**, 3792, (1999).
- ⁷⁷ S. Ohira, N. Suzuki, N. Arai, M. Tanaka, T. Sugawara, K. Nakajima, et T. Shishido, "Characterization of transparent and conducting Sn-doped β -Ga₂O₃ single crystal after annealing," *Thin Solid Films*, **516**, 5763, (2008).
- ⁷⁸ A. Petitmangin, "Croissance et Propriétés de nouvelles phases d'oxydes en couches minces", Thèse de doctorat de l'université de Pierre et Marie Curie, (2010).
- ⁷⁹ N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, et H. Kawazoe, "Anisotropy of electrical and optical properties in β -Ga₂O₃ single crystals," *Applied Physics Letters*, **71**, 933, (1997).
- ⁸⁰ H. Hosono, "Recent progress in transparent oxide semiconductors: Materials and device application," *Thin Solid Films*, **515**, 6000, (2007).
- ⁸¹ T. Minami, Y. Kuroi, S. Takata, "Stability of oxide and sulfide phosphor thin films as the emitting layer of TFEL devices," *The Journal of the Society for Information Display*, **4**, 299 (1996).
- ⁸² T. Xiao, A.H. Kitai, G. Liu, A. Nakua, et J. Barbier, "Thin film electroluminescence in highly anisotropic oxide materials," *Applied Physics Letters*, **72**, 3356, (1998).
- ⁸³ F. Auzel, "Propriétés optiques des terres rares", Techniques de l'ingénieur, (1998).
- ⁸⁴ T. Miyata, T. Nakatani, et T. Minami, "Gallium oxide as host material for multicolor emitting phosphors," *Journal of Luminescence*, **87**, 1183, (2000).
- ⁸⁵ A.A. Kaminskii, « Laser Crystals », Springer Berlin Heidelberg New York, (1981).
- ⁸⁶ O. Laporte, "Die Struktur des Eisenspektrums ", *Zeitschrift für Physik*, **23**, 135, (1924)
- ⁸⁷ B.R. Judd, "Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions", *Physical Review*, **127**, 750, (1962).
- ⁸⁸ G.S. Ofelt, "Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions," *The Journal of Chemical Physics*, **37**, 511, (1962).
- ⁸⁹ L.A. Riseberg et H.W. Moos, "Multiphonon Orbit-Lattice Relaxation of Excited States of Rare-Earth Ions in Crystals," *Physical Review*, **174**, 429, (1968).
- ⁹⁰ E. Giacobino, « Optique des milieux matériels », Techniques de l'ingénieur, (1993).
- ⁹¹ Walter Koechner, « Solid state laser engineering », Springer, 48, (2006).

-
- ⁹² J.H. Campbell et T.I. Suratwala, "Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **263-264**, 318, (2000).
- ⁹³ G. Boulon, "Luminescence cristalline appliqué aux sources laser", Techniques de l'ingénieur, (2006).
- ⁹⁴ J.S. Kim, H.E. Kim, H.L. Park et G.C. Kim, " Luminescence and color purity enhancement in nanostructured β -Ga₂O₃:Eu³⁺ phosphors ", *Solid state communications*, **132**, 459, (2004).
- ⁹⁵ P. Gollakota, « Investigation of Eu doped wide band gap oxides and an annealing study of the amorphous oxide semiconductor indium gallium zinc oxide », Université de Caroline du Nord USA, (2006).
- ⁹⁶ P. Wellenius, E. R. Smith, S. M. LeBoeuf, H. O. Everitt, et J. F. Muth, « Optimal composition of europium gallium oxide thin films for device applications », *Journal of Applied Physics*, **107**, n°. 10, 103111, (2010).
- ⁹⁷ L. Gacem, « Cristallogenèse et caractérisations du diphosphate Na₂ZnP₂O₇ pur et dopé et de la solution solide de type pérovskite Na_(1-x)Ba_xNb_(1-x)Ti_xO₃ », Université de Bordeaux 1, (2010).
- ⁹⁸ J. Hao, Z. Lou, I. Renaud, et M. Cocivera, « Electroluminescence of europium-doped gallium oxide thin films », *Thin Solid Films*, **467**, n°. 1-2, 182, (2004).

CHAPITRE 2

TECHNIQUES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION DES FILMS MINCES

2.1. La pulvérisation magnétron radiofréquence

2.1.1. Intérêts de la fabrication des films par pulvérisation

La pulvérisation cathodique de matériaux, aussi appelée « sputtering » est utilisée dans différents domaines : fabrication de composants électroniques, revêtement de surfaces, décoration, etc.

Le phénomène de pulvérisation cathodique a été observé dès 1852 par Grove, puis en 1858 par Plücker. Ils ont constaté qu'en appliquant une décharge électrique entre deux électrodes séparées par un gaz inerte sous pression réduite, il se formait au niveau de l'anode une fine couche du matériau constituant la cathode.

Devant les difficultés technologiques de sa mise en œuvre, cette découverte est restée inexploitée pendant de longues années. Ce n'est qu'à partir des années 1950 que la pulvérisation cathodique s'est développée jusqu'à son application dans l'industrie pour la fabrication de films minces. Cette avancée a été possible tant grâce à la compréhension des processus physico-chimiques mis en jeu qu'à des avancées technologiques telles que le développement des appareils de contrôle ou encore l'arrivée de la cathode magnétron.¹

La pulvérisation cathodique a l'avantage d'être une technique de croissance simple à mettre en œuvre et qui permet de déposer tous les types de matériaux (métaux, alliages, diélectriques...). De plus, les vitesses de dépôt sont élevées (de l'ordre de 10 nm/minute), ce qui est intéressant d'un point de vue industriel, mais aussi parce que la quantité d'impuretés incorporées sera moindre pendant la phase de fabrication.

2.1.2. Principe de la pulvérisation magnétron radiofréquence et description du bâti de dépôt utilisé

La pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence est la technique que nous avons utilisée pour la croissance des films minces d'oxyde de gallium. Elle repose sur trois phénomènes physico-chimiques : la pulvérisation cathodique, l'effet d'un champ magnétique (effet magnétron), et celui d'un champ électrique radiofréquence.

La Figure 1 montre un schéma de principe de la pulvérisation cathodique. Les différents éléments sont explicités dans les paragraphes qui suivent.

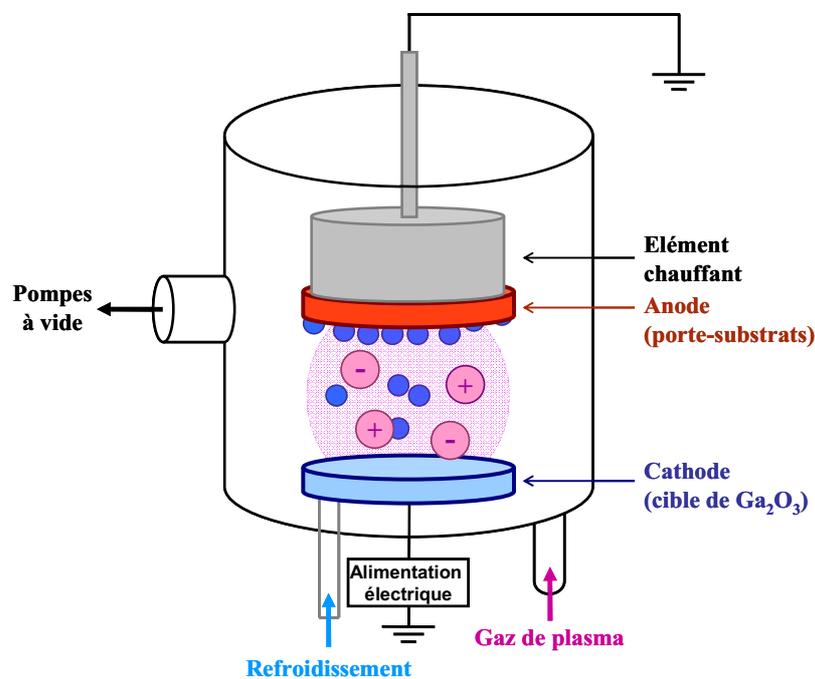


Figure 1. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.

Le dépôt par pulvérisation se fait en quatre étapes :

- 1) des ions sont générés et dirigés vers la cible,
- 2) les ions pulvérisent les atomes de la cible,
- 3) les atomes éjectés diffusent vers le substrat,
- 4) une partie des atomes pulvérisés se condensent à la surface du substrat pour former une couche mince.

La fabrication des films minces a lieu dans une enceinte qui a été préalablement mise sous vide (de l'ordre de 10^{-6} mbar) puis sous une pression réduite à l'aide d'un gaz judicieusement choisi. Le champ électrique créé entre les deux électrodes (anode et cathode) par l'application de la puissance radiofréquence provoque l'ionisation du gaz. Il se crée alors les espèces suivantes : des électrons, des ions, des photons et des espèces neutres dans un état fondamental ou excité. Cette ionisation se traduit visuellement par un nuage luminescent et localisé, c'est le plasma.

Au même moment, un champ électrique s'établit entre les deux électrodes. Le gaz résiduel, devenu conducteur, contient alors des électrons qui sont attirés par le porte substrat (anode) et des ions positifs qui sont attirés par la cible (cathode).

Lors d'une pulvérisation purement physique (à la différence de la pulvérisation réactive), les ions et les atomes du gaz ne doivent pas réagir avec le film en croissance. Ceci limite donc les gaz potentiels aux gaz rares. L'argon est très souvent utilisé car il est moins coûteux que le xénon et le krypton et offre un rendement de pulvérisation supérieur à celui du néon.

La pulvérisation est essentiellement un phénomène de collisions. Les ions du plasma accélérés par la tension entre les électrodes viennent percuter la surface de la cible. Le premier atome heurté par la particule incidente est éjecté de son site et heurte un second atome où il rebondit puis percute un autre atome. Si l'énergie apportée à ce dernier est suffisante pour rompre les liaisons avec la surface, celui-ci est éjecté vers le milieu extérieur où il continuera son trajet jusqu'à rencontrer une surface telle que le substrat situé au niveau de l'anode. La Figure 2 illustre ces phénomènes.

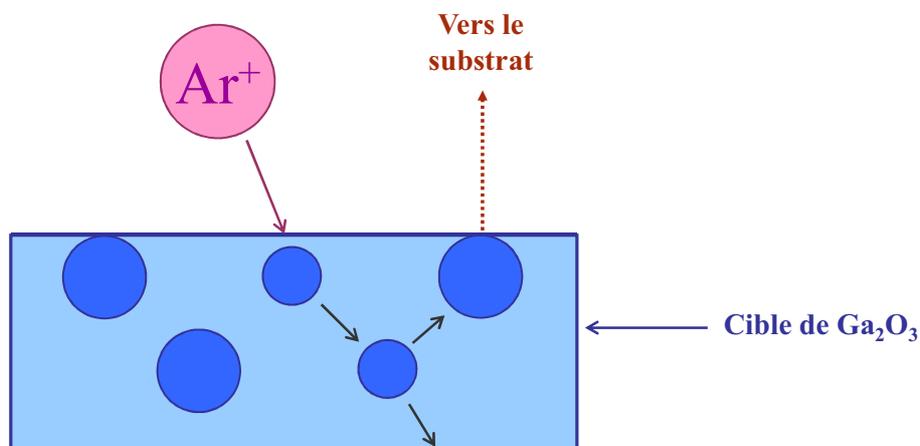


Figure 2. Mécanisme de pulvérisation.

Un dispositif magnétron tel que celui présenté sur la Figure 3 permet d'augmenter la densité ionique au voisinage de la cible. Des aimants permanents de polarité inverse sont disposés en anneau sous la cible. Dans le cas de la pulvérisation cathodique classique, les électrons suivent une trajectoire rectiligne de la cathode vers l'anode. En présence d'un magnétron, les électrons « s'enroulent » en hélice autour des lignes de champ magnétique. Leur trajectoire s'en trouve considérablement allongée, augmentant ainsi la probabilité d'une collision avec les atomes du gaz. Un phénomène de confinement du plasma est obtenu. Les ions du gaz susceptibles de frapper la cible sont alors plus nombreux dans le plasma. Ainsi, ce caractère magnétron permet d'améliorer le rendement de pulvérisation.

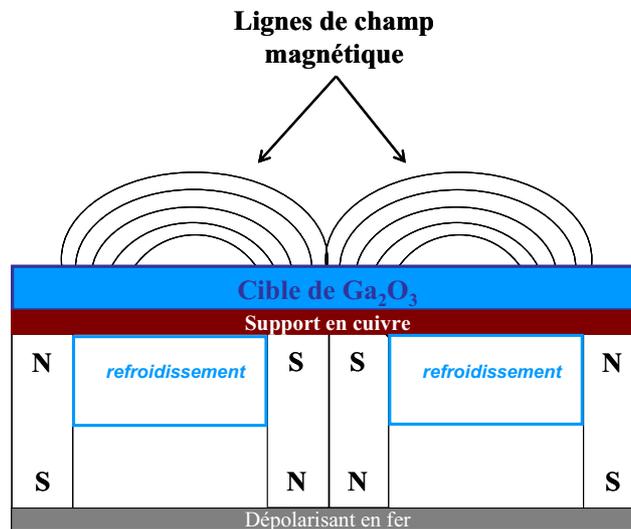


Figure 3. Vue en coupe de la cathode magnétron.

2.1.3. Paramètres de dépôt

La croissance des couches minces d'oxyde de gallium a été effectuée avec un bâti de pulvérisation conçu par la société SOMINEX (Figure 4). Il est constitué d'une enceinte principale dans laquelle règne initialement une pression de l'ordre 10⁻⁶ mbar et d'un sas de décompression qui permet le transfert des substrats vierges et ensuite des films minces déposés sur ces mêmes substrats. Le bâti est situé dans une salle à atmosphère contrôlée pour limiter la présence d'impuretés dans les couches minces déposées.

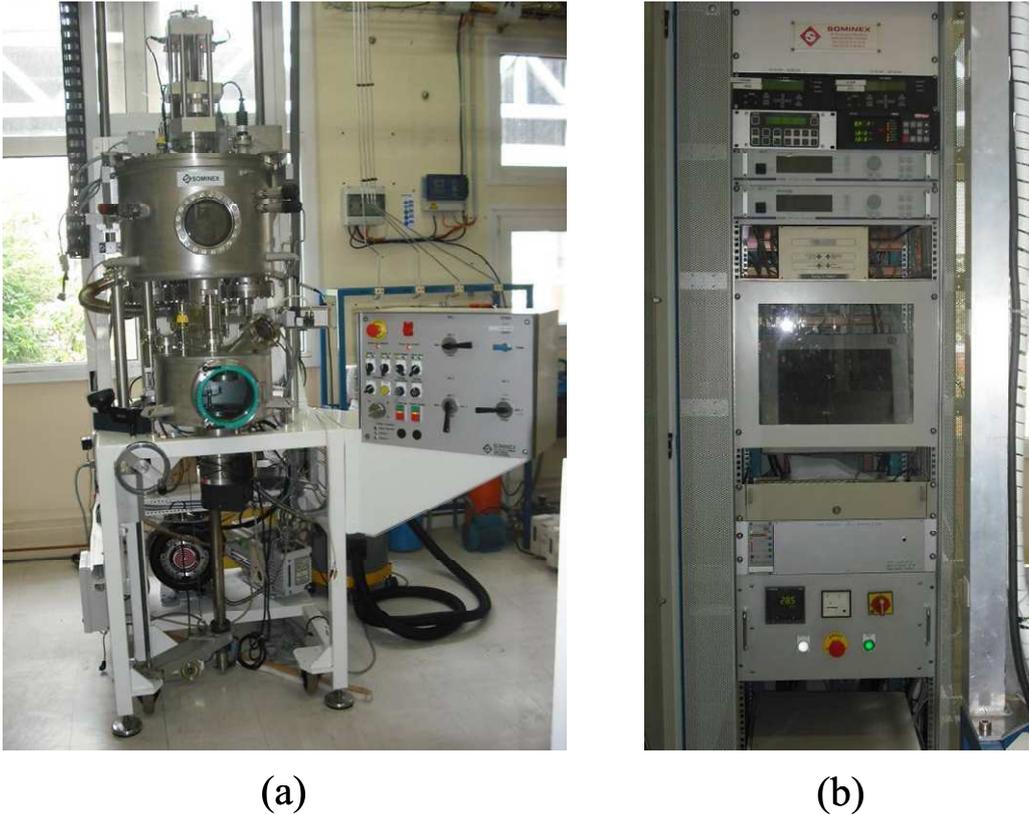


Figure 4. (a) Bâti de pulvérisation SOMINEX utilisé pour le dépôt des films minces ; (b) interface de contrôle des paramètres de dépôt.

La cible utilisée est une cible de Ga_2O_3 (pureté 99,99%) de 4 pouces de diamètre et $\frac{1}{4}$ de pouce d'épaisseur, fabriquée par la société américaine SUPER CONDUCTOR MATERIALS. Les morceaux d'oxydes de terres rares TR_2O_3 (Nd_2O_3 ou Eu_2O_3) utilisés pour le dopage sont fabriqués par la même compagnie et ont la même pureté.

Pour la croissance des films d'oxyde de gallium dopés aux terres rares (néodyme ou europium), les morceaux de TR_2O_3 sont disposés sur la cathode. Ils sont placés sur l'anneau préférentiel d'attaque des ions induit par le caractère magnétron de la cathode.

Les premiers échantillons dopés terre rare furent fabriqués avec des morceaux de Nd_2O_3 dont la forme était aléatoire. Le contrôle de la quantité de Nd incorporée dans la matrice d'oxyde de gallium s'effectuait via le paramètre R_{Nd} défini comme le rapport surfacique des morceaux de Nd_2O_3 sur la cible de Ga_2O_3 . La valeur de R_{Nd} était calculée à partir de photographies comme celle de la Figure 5.

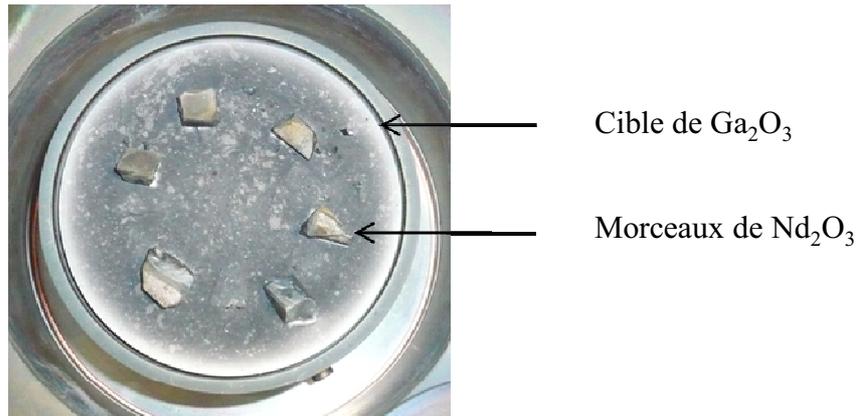


Figure 5. Photographie de la cible de Ga_2O_3 sur laquelle sont disposées six morceaux de Nd_2O_3 .

Le Tableau 1 établit la correspondance entre le nombre de morceaux N_{Nd} de Nd_2O_3 sur la cible de Ga_2O_3 et le rapport surfacique R_{Nd} .

N_{Nd}	R_{Nd}
2	4,5%
3	6%
4	7%
6	10%
8	14%

Tableau 1. Correspondance entre le nombre de morceaux de Nd_2O_3 N_{Nd} et le rapport surfacique R_{Nd} .

Néanmoins ce paramètre R_{Nd} ne prend pas en compte l'aspect aléatoire du volume des morceaux. Dans un souci de reproductibilité des films minces, nous avons donc ensuite opté pour l'utilisation de pastilles de TR_2O_3 calibrées (Figure 6). Elles sont cylindriques, de diamètre environ 10 mm (Nd_2O_3) et 11 mm (Eu_2O_3) et de hauteur environ égale à 4 mm. Le contrôle de la quantité de terre rare introduite dans la matrice d'oxyde de gallium s'effectue alors via le paramètre r , défini comme le rapport surfacique des pastilles de TR_2O_3 sur la cible de Ga_2O_3 .

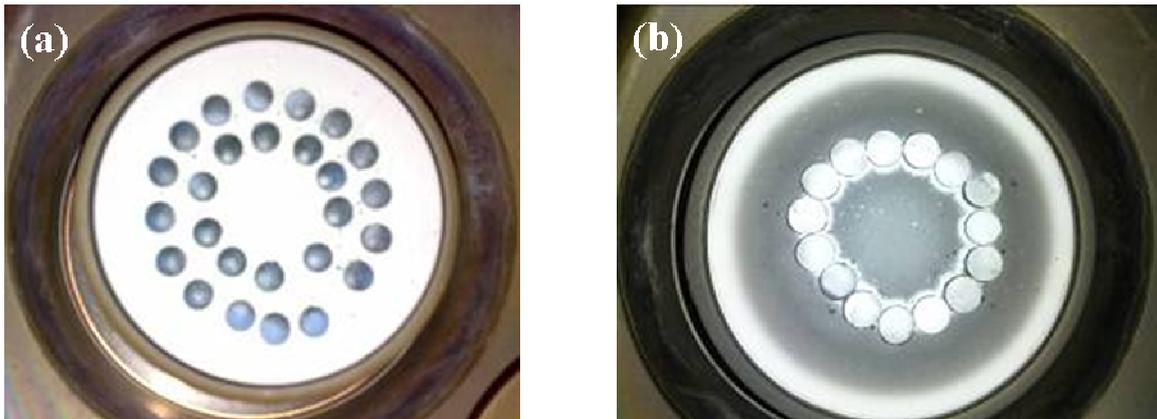


Figure 6. Photographies des pastilles de (a) Nd_2O_3 et (b) Eu_2O_3 sur la cible de Ga_2O_3 .

Le Tableau 2 établit la correspondance entre les nombres de pastilles n_{Nd} et n_{Eu} (de Nd_2O_3 et d' Eu_2O_3 , respectivement) sur la cible de Ga_2O_3 et les rapports surfaciques r_{Nd} et r_{Eu} .

n_{Nd}	r_{Nd}	n_{Eu}	r_{Eu}
5	5%	5	6%
10	10%	10	12%
15	14,5%	15	18%
20	19%	20	24%
25	24%	25	30%
30	29%	30	36%
35	34%		
40	39%		

Tableau 2. Correspondance entre les nombres de pastilles et les rapports surfaciques n_{Nd} et r_{Nd} ; n_{Eu} et r_{Eu} .

Voici les paramètres de dépôt qui peuvent être contrôlés pour la croissance d'une couche mince :

- la durée du dépôt t ,
- la distance inter-électrodes d ,

- la température du substrat T_s ,
- le débit de gaz injectés D (principalement dans notre cas, l'argon) et le réglage de la vanne de la pompe secondaire reliée à l'enceinte principale, ces deux paramètres déterminent la pression P dans l'enceinte,
- la puissance radiofréquence appliquée entre l'anode et la cathode P_{RF} .

2.2. Méthodologie d'élaboration des films

2.2.1. Nature et préparation des substrats

Les films minces d'oxyde de gallium ont été déposés sur deux types de substrats :

- des carrés de 10x10 mm² de silicium monocristallin

Ils sont découpés au laboratoire à partir d'un wafer de Si de 2 pouces (50,8 mm) dont les deux faces ont été polies. Leur épaisseur est d'environ 300 μm , ils sont orientés selon la famille de plans (100), et dopés de type p (au bore).

- des substrats de 10x10 mm² de saphir

Une seule de leur face est polie, leur épaisseur est d'environ 500 μm et ils sont orientés selon la famille de plans (0001).

Ces substrats nous sont fournis par la société grenobloise Siltronic.

Avant le dépôt du film mince, les substrats subissent la procédure de nettoyage suivante :

- bain chaud de dichlorométhane pendant 3 minutes,
- bain chaud d'acétone pendant 3 minutes,
- bain chaud d'alcool isopropylique pendant 3 minutes,
- séchage à l'azote.

2.2.2. Traitement thermique des films minces

Les films minces subissent après la phase de dépôt un recuit thermique classique. Le but est de réorganiser la matière afin de cristalliser l'oxyde de gallium. Celui-ci a lieu dans un four en quartz entouré d'une résistance chauffante. A cause de l'inertie thermique importante du four, les pentes de montée et de descente en température sont faibles, de l'ordre d'une

dizaine de degrés Celsius par minute. Typiquement, les films minces ont été recuits à 1000°C pendant 1 heure sous flux d'azote.

Les différentes techniques expérimentales mises en œuvre pour les caractérisations des films minces sont décrites dans les paragraphes suivants.

2.3. Techniques de caractérisation des films minces

2.3.1. Analyse de la composition chimique

2.3.1.1. Analyse dispersive en énergie ou EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometry)

L'analyse EDX permet de connaître la composition élémentaire qualitative et/ou quantitative d'un échantillon. C'est une technique spectroscopique mesurant la dispersion de l'énergie des rayons X générés après l'interaction des rayons X avec la matière. En effet, sous l'action du bombardement électronique, l'échantillon émet des photons X dont les énergies sont caractéristiques des éléments qu'il contient. Les techniques d'analyse EDX que nous avons utilisées au laboratoire sont couplées aux microscopes électroniques à balayage et à transmission, la différence majeure entre l'utilisation de la technique avec l'un ou l'autre microscope résidant dans le volume de la zone d'interaction du faisceau d'électrons dans le film. Dans le cas du microscope à balayage, il est de l'ordre du μm^3 , alors que dans le cas du microscope en transmission, la préparation de la couche effectuée en amont impose un volume sondé de l'ordre du nm^3 , ce qui permet d'analyser l'échantillon avec une meilleure résolution spatiale.

Les détecteurs à photons X utilisés sont constitués d'une diode Si(Li) refroidie à l'azote liquide. Le logiciel INCA de chez Oxford Instruments permet le traitement des spectres. Celui-ci identifie automatiquement les éléments présents dans le film et quantifie leur proportion en fonction des positions et des intensités relatives des raies de diffusion K_α , K_β et L_α , L_β , L_γ caractéristiques de chaque élément.

Les schémas de la Figure 7 illustrent le principe de l'émission de photons X par les atomes.

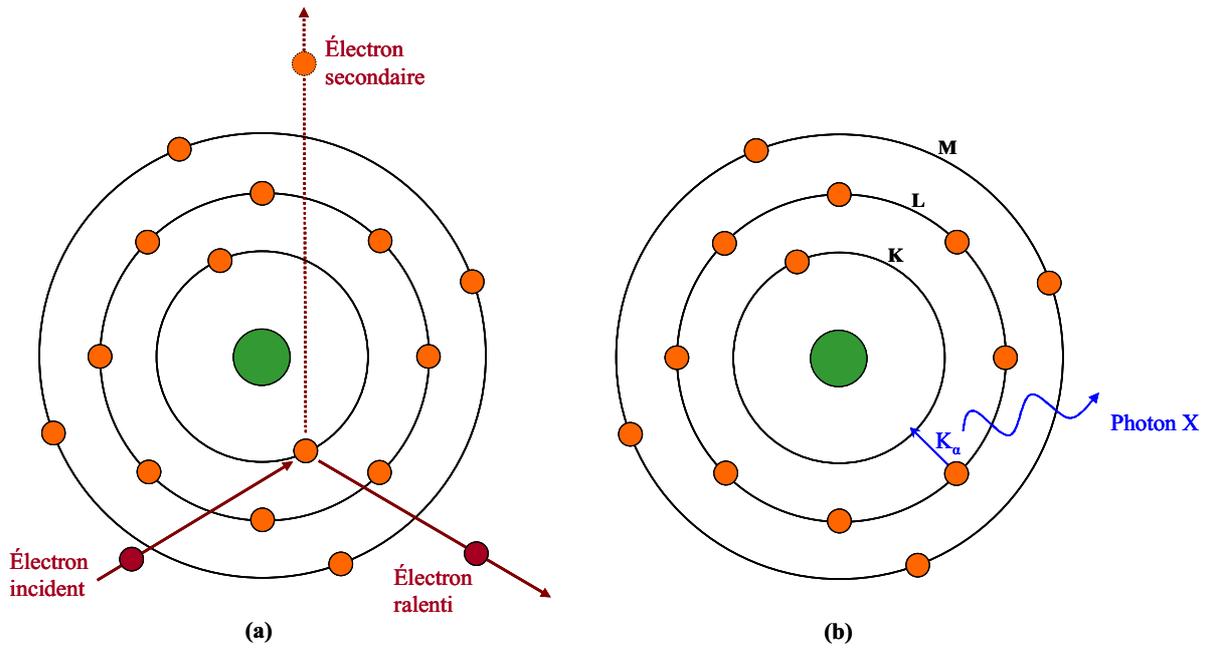


Figure 7. Mécanisme de production des rayons X.

Figure 7 Dans le cas présenté sur la Figure 7, un électron du faisceau incident cède une partie de son énergie à un atome cible. Il y a éjection d'un électron de la couche K(a). L'atome cible, alors ionisé, est dans un état instable. Le processus de retour à l'état fondamental est très rapidement initié par la transition d'un électron d'un niveau moins profond sur K(b). Ici, la lacune sur K est comblée par la transition (la plus probable) d'un électron venant de L. L'énergie libérée par l'intermédiaire de l'émission du photon X correspond à la raie appelée K_{α} .

Le processus de désexcitation se poursuit, la lacune sur L étant comblée par le saut d'un électron venant d'un niveau plus externe et ainsi de suite. Les transitions électroniques en cascade génèrent l'émission d'un ensemble de raies X (spectre) énergétiquement caractéristiques de l'atome émetteur.

Un exemple de spectre obtenu en analyse EDX sur un film d'oxyde de gallium dopé au néodyme et déposé sur substrat de silicium est présenté sur la Figure 8. Le résultat de l'analyse donne la composition suivante :

- Ga : 32,58%,
- O : 64,97% ,
- Nd : 2,45%.

Cependant, comme nous allons l'expliquer dans le paragraphe suivant, ces résultats sont discutables.

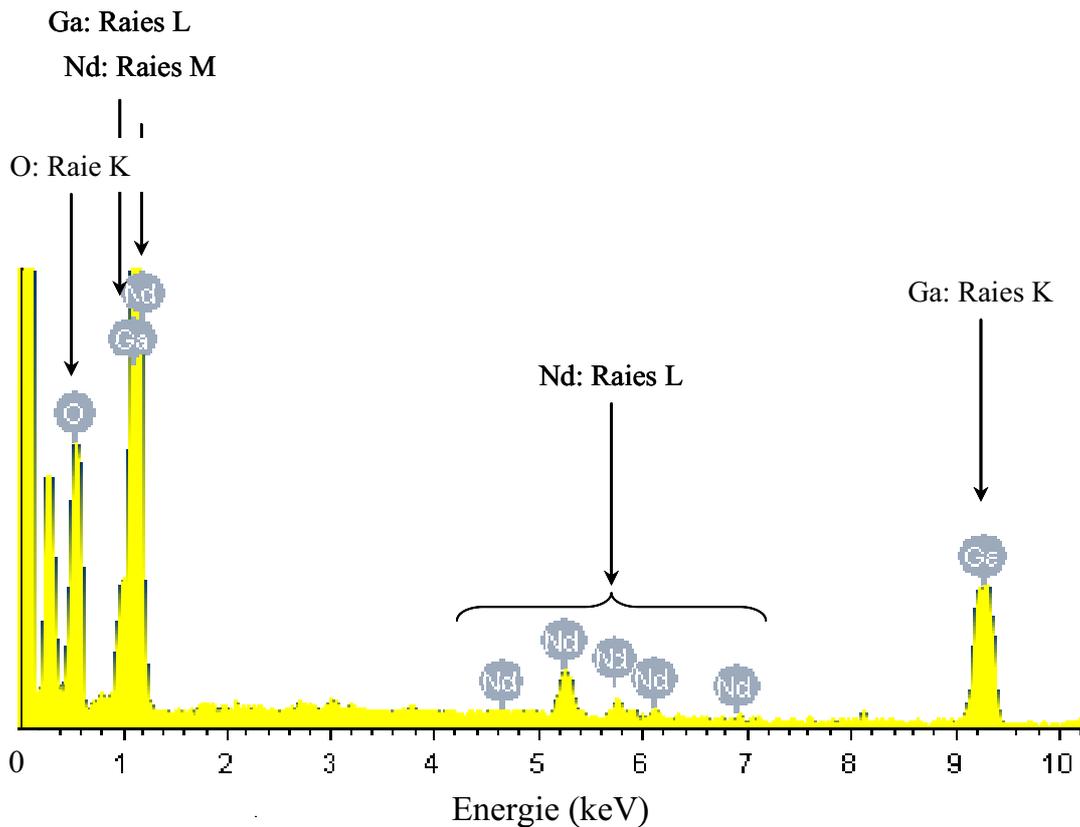


Figure 8. Nombres de photons X détectés en fonction de leur énergie pour un échantillon d'oxyde de gallium dopé au néodyme. La présence de gallium, d'oxygène et de néodyme est mise en évidence.

Puisque cette technique s'appuie sur l'énergie des rayons X, on considère en général qu'elle ne permet de quantifier de manière fiable que la proportion des éléments plus lourds que le sodium. C'est pourquoi on parle plutôt d'analyse semi-quantitative puisque pour les éléments légers tels que l'oxygène, la détermination de leur proportion est très imprécise (de l'ordre de 10%). Ce n'est donc pas une technique qui permet d'établir précisément la stœchiométrie d'oxydes tels que l'oxyde de gallium. Par ailleurs, la limite de détection des atomes est de l'ordre de 1%. Pour de faibles dopages tels que ceux envisagés dans ce travail, une plus grande sensibilité est nécessaire.

2.3.1.2. Spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford ou RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy)

Cette technique d'analyse par faisceau d'ions est largement utilisée en sciences des matériaux. Elle est en principe non destructive et permet d'établir le profil de concentration en

profondeur des éléments chimiques présents dans un échantillon, la limite de leur détection étant de l'ordre de 0,1%.

Les mesures et les analyses des échantillons ont été effectuées par M. Jacques PERRIERE de l'Institut des Nanosciences de Paris (INSP) grâce au Système d'Analyses par Faisceaux d'Ions Rapides (SAFIR) développé auprès de l'accélérateur Van de Graaff. Les particules incidentes sont constituées par un faisceau d'ions ${}^4\text{He}^+$ d'énergie de l'ordre de 2 MeV généré par cet accélérateur Van de Graaff.

La technique RBS repose sur le phénomène de diffusion élastique de l'ion incident (interaction coulombienne électrostatique) sur l'atome cible avec conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement du système projectile - cible. Le nombre et l'énergie des ions rétrodiffusés est déterminé après interaction avec l'échantillon. C'est ce spectre en énergie des particules rétrodiffusées qui contient toutes les informations sur la nature et la répartition en profondeur des éléments présents dans la cible.

Pour un angle de rétrodiffusion Θ , l'énergie de l'ion rétrodiffusé E_1 de masse m_{He} est comparée à son énergie initiale E_0 (juste avant d'être diffusé) par le facteur cinématique K :

$$E_1 = KE_0, \text{ avec } K = \frac{\sqrt{m_2^2 - m_{\text{He}}^2 \sin^2 \theta} + m_{\text{He}} \cos \theta}{m_{\text{He}} + m_2}$$

L'énergie des ions diffusés est caractéristique de la masse m_2 de l'atome-cible au repos.

Un schéma du principe de la technique est présenté sur la Figure 9.

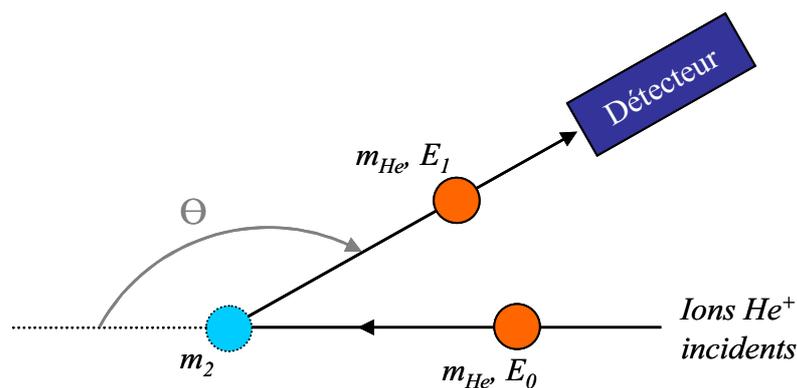


Figure 9. Principe de la technique RBS. Dans notre cas, l'angle Θ est fixé à 165° .

Le rendement de rétrodiffusion d'un élément contenu dans la cible dépend de deux facteurs :

- la concentration de cet élément dans l'échantillon,

- sa section efficace de diffusion.

La section efficace $\sigma(\theta)$ ou probabilité de la diffusion est régie par la loi de Rutherford :

$$\sigma(\theta) = \frac{Z_2 Z_{He} e^2}{4E_0 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

Où Z_2 et Z_{He} sont respectivement les charges du noyau de la cible et de la particule incidente.

La technique est donc plus sensible à la diffusion des atomes lourds.

Les ions He^+ rétrodiffusés sont détectés, classés et comptés par une chaîne électronique d'analyse pour laquelle la relation canal-énergie est déterminée à partir d'un film étalon de Ta_2O_5 sur silicium. Un spectre RBS fournit une analyse en énergie, et donc en masse des particules détectées.

Les ions incidents rétrodiffusés subissent une perte d'énergie pendant les trajets aller puis retour dans la couche. L'énergie perdue dépend des éléments présents dans la couche à analyser et de leur pouvoir d'arrêt. Le logiciel RUMP utilisé pour la simulation des spectres contient les informations (notamment les tables des coefficients de rétrodiffusion K et des pouvoirs d'arrêt des noyaux) qui permettent d'établir le profil de concentration des espèces présentes dans l'échantillon. Il est basé sur le calcul de spectres RBS théoriques à partir de profils formés par des multicouches supposées homogènes en composition. Le spectre simulé est ensuite ajusté au spectre expérimental suivant une procédure essai-erreur. Un exemple est présenté sur la Figure 10.

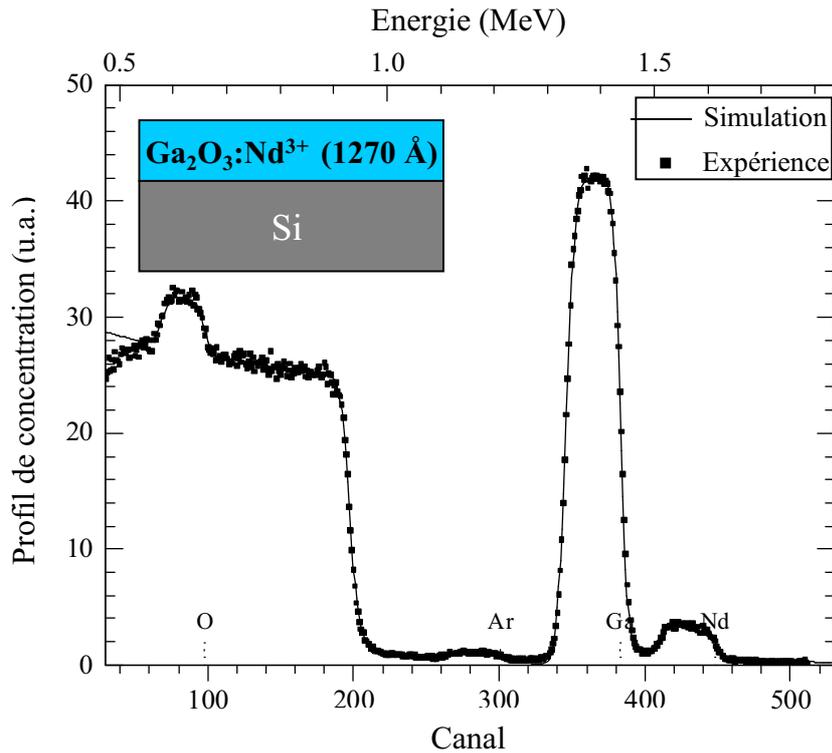


Figure 10. Spectre de RBS d'un film d'oxyde de gallium dopé au néodyme déposé sur silicium. La composition calculée par le logiciel RUMP est $\text{Ga}_2\text{O}_{2,9}\text{Nd}_{0,03}$.

2.3.1.3. Spectrométrie de masse à ionisation secondaire ou SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy)

La technique SIMS permet de déterminer la composition atomique d'un film mince. Elle a la particularité d'être très sensible : il est parfois possible de détecter la présence d'un atome parmi plusieurs milliards d'autres dans la matrice (soit une concentration d'environ 10^{13} atomes. cm^{-3}).

Les mesures SIMS ont été effectuées au Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMAC) de Meudon par M. François JOMARD avec un appareil CAMECA Ims3/4f.

La technique, dont le principe est explicité sur la Figure 11, consiste à bombarder sous vide la surface à analyser avec des ions d'énergie variant de quelques centaines d'eV à 20 eV. Dans notre cas, il s'agit de particules O^{2-} accélérées à 10 keV. Ces ions pénètrent dans le matériau et perdent leur énergie par des collisions avec les noyaux. Certains atomes de la cible peuvent acquérir suffisamment d'énergie pour être éjectés. C'est le phénomène de la pulvérisation ionique. Parmi les espèces émises, certaines sont ionisées, ce sont les ions

secondaires que l'on peut collecter, analyser avec un séparateur de masse, et détecter. Chaque élément, sans restriction de masse peut ainsi être détecté.

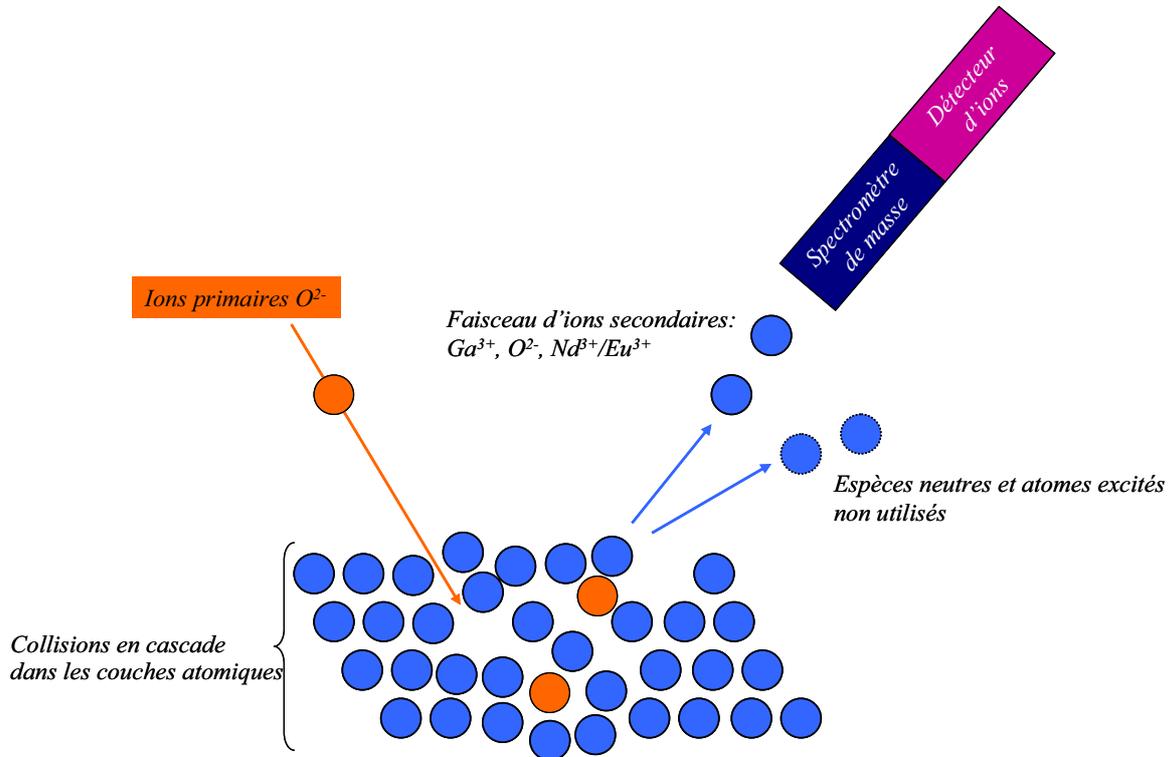


Figure 11. Principe de la technique d'analyse SIMS.

Le signal d'ions secondaires est ensuite converti en concentration d'éléments chimiques à l'aide d'un échantillon étalon, ce qui permet d'accéder à la composition de l'échantillon. Par ailleurs, la technique SIMS est destructive puisque l'échantillon est érodé en cours d'analyse.

Dans notre cas, la technique SIMS nous permet d'accéder aux concentrations de la terre rare dopante (Nd ou Eu) dans la matrice d'oxyde de gallium. L'échantillon étalon est une couche fortement dopée, suffisamment pour que sa teneur en Nd ou Eu ait pu être déterminée par la technique RBS, c'est-à-dire pour la couche dopée au néodyme $1,70 \times 10^{21}$ atomes. cm^{-3} , et pour celle dopée à l'euprimum $1,74 \times 10^{21}$ atomes. cm^{-3} .

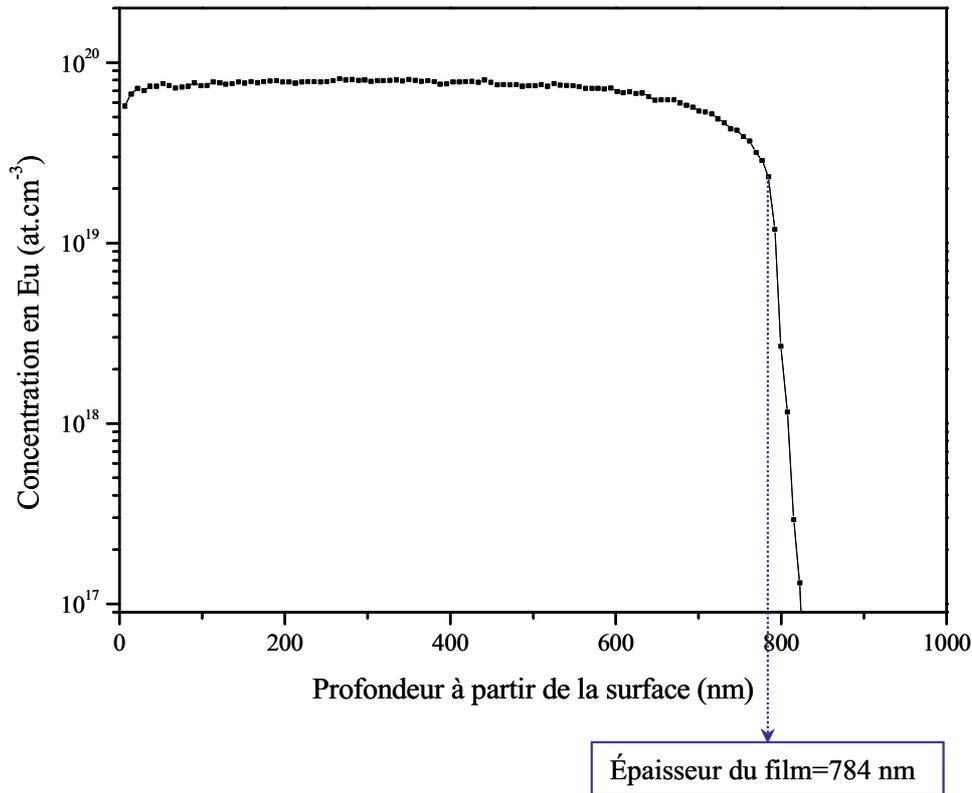


Figure 12. Profil de concentration d'un échantillon d'oxyde de gallium dopé à l'euphium. La concentration moyenne en europium dans la couche est de 7×10^{19} atomes.cm⁻³, et l'épaisseur de l'échantillon est évaluée à 784 nm.

En prolongeant la mesure dans le temps, le faisceau d'ions primaires érode la surface et il est ainsi possible de réaliser des profils en profondeur sur la nature des éléments présents au sein de l'échantillon. Un exemple est présenté sur la Figure 12.

En plus de la concentration en europium, il est alors aussi possible dans le cas présent d'en déduire une mesure de l'épaisseur de l'échantillon qui correspondra directement à la valeur de la profondeur pour laquelle la teneur en europium chute brutalement. Cette donnée peut être vérifiée par d'autres techniques telles que la microscopie électronique en transmission et l'ellipsométrie. Elle permet en outre d'observer si le dosage est uniforme en fonction de l'épaisseur.

Finalement, les trois techniques EDX, RBS et SIMS peuvent fournir une analyse chimique de nos films minces, chacune d'entre-elles ayant un intérêt bien spécifique² mis en évidence dans le Tableau 3. L'EDX donne une analyse semi-quantitative, l'intérêt étant plus

de déterminer la nature des éléments en présence que d'obtenir une composition chimique précise. La technique RBS permet de remonter à la stœchiométrie de l'échantillon, plus précisément dans notre cas au rapport Ga/O, et pour les échantillons « fortement » dopés (de l'ordre du 1% atomique) à la teneur en néodyme ou europium. Les mesures SIMS permettent quant à elles de doser précisément la quantité de terre rare introduite dans la couche d'oxyde de gallium.

Technique	Sensibilité chimique	Limite de détection (atomique %)
EDX	Na-U	~1
RBS	He-U	~10 ⁻¹
SIMS	H-U	~10 ⁻⁴

Tableau 3. Caractéristiques des techniques de caractérisations chimiques.

2.3.2. Analyses structurales

2.3.2.1. Microscopie électronique en transmission à haute résolution

2.3.2.1.1. Principe

La Microscopie Electronique en Transmission (MET) est une technique particulièrement intéressante pour la caractérisation structurale des matériaux. La très faible longueur d'onde associée aux électrons incidents lui conférant une résolution à l'échelle atomique, la technique donne accès à des informations sur la structure, l'épaisseur, la composition chimique ou encore la taille des grains et le mode de croissance des couches minces élaborées.

Le faisceau d'électrons est produit par émission thermoïonique à partir d'un cristal LaB₆ ou d'un filament de Tungstène auxquels on applique un courant puis une différence de potentiel pour extraire les électrons. Ceux-ci peuvent également être produits en utilisant une source FEG (Field Emission Gun) constituée d'une pointe nanométrique de tungstène soumise

à un champ électrique intense. C'est cette dernière source qui est utilisée pour la production d'électrons de l'appareil JEOL 2010F que nous avons utilisé dans le cadre de ce travail.

Le faisceau d'électrons ainsi généré est guidé dans la colonne du MET grâce à des lentilles électromagnétiques. Les électrons étant des particules très légères, ils sont très facilement arrêtés ou déviés par la matière, ce qui nécessite que l'ensemble de la colonne, du canon à électrons et du système d'observation soit sous vide. En outre, puisque nous travaillons en transmission, l'échantillon doit être suffisamment mince pour que les électrons y soient peu absorbés. L'acquisition des images se fait numériquement à l'aide d'une caméra CCD.

Comme le montre la Figure 13, il est possible d'observer soit l'image de la zone exposée sous le faisceau d'électrons (*mode image*), soit sa figure de diffraction associée (*mode diffraction*) en imageant sur l'écran respectivement soit le plan image de la lentille objectif du microscope, soit son plan focal. La figure de diffraction donne aussi une information sur l'orientation du substrat de silicium de si pendant l'observation. Dans le cas présent (a), le substrat de silicium a une orientation [110]. Les anneaux diffus proviennent de la couche amorphe. L'image en (b) est une image en mode haute résolution qui permet d'observer les plans cristallographiques du matériau.

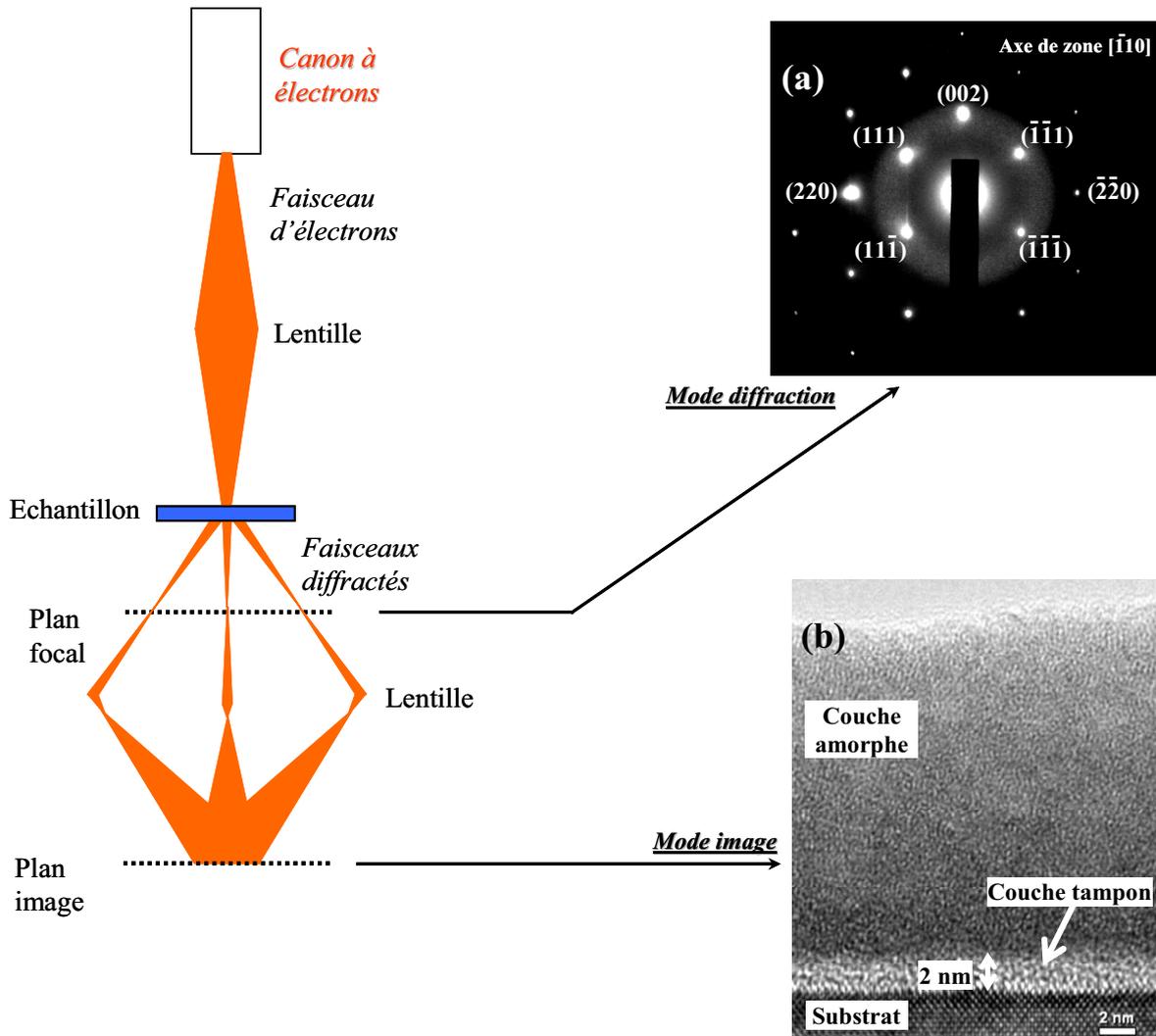


Figure 13. Schéma de fonctionnement d'un MET. Exemple d'un échantillon d'oxyde de gallium amorphe, déposé sur un substrat de silicium : (a) figure de diffraction (b) image haute résolution.

En mode image, deux types de contraste peuvent être visualisés. Un diaphragme placé dans le plan focal de la lentille objectif permet de sélectionner soit les électrons diffractés dans une direction particulière, l'image est dite en champ sombre (exemple sur la Figure 14(a)), soit le faisceau transmis, l'image est alors dite en champ clair (exemple sur la Figure 14(b)).

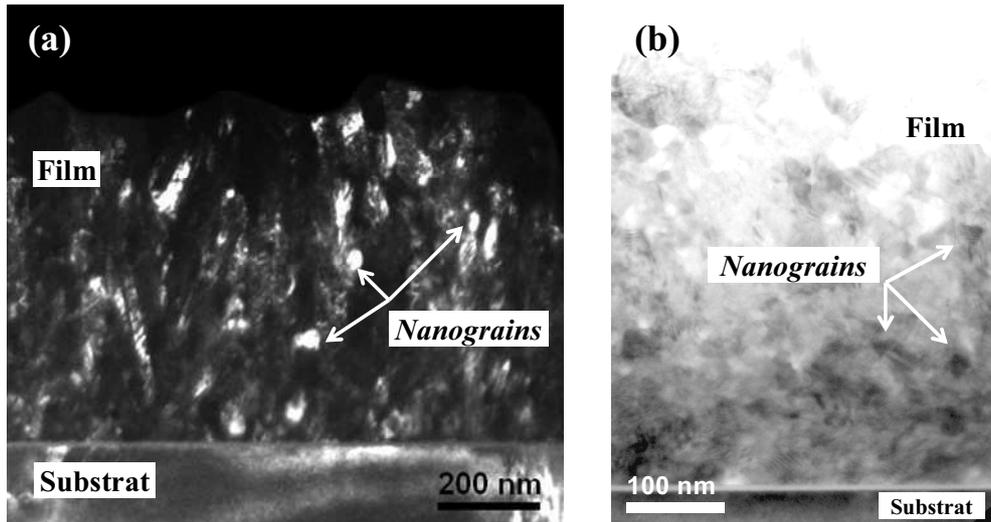


Figure 14. Images (a) en champ sombre et (b) en champ clair d'un film d'oxyde de gallium dopé au néodyme ($r_{Nd}=39\%$) déposé sur un substrat de silicium.

Le faisceau d'électrons peut également être utilisé pour des analyses chimiques de type EDX (voir paragraphe 2.3.1.1).

2.3.2.1.2. Préparation des échantillons

Pour que le faisceau d'électrons puisse traverser l'échantillon, l'épaisseur de celui-ci doit être inférieure à 100 nm.

Un échantillon obtenu après pulvérisation se présente sous forme d'un carré de l'ordre de 10 mm de côté (substrat de silicium ou de saphir sur lequel on a déposé une couche d'une épaisseur de l'ordre du micron). Une lame d'environ 2 mm de largeur est découpée dans ce carré, puis coupée en deux dans le sens de la longueur. Ces deux parties sont rassemblées en « sandwich » avec de l'Araldite au niveau des couches minces. Cet assemblage est ensuite introduit dans un support cylindrique en laiton puis séché à une température de quelques dizaines de degrés Celsius pendant 12 heures. Une fois sec, l'assemblage est découpé en rondelles d'environ 500 μm d'épaisseur. Dans un premier temps, chaque rondelle est amincie mécaniquement. La première phase d'amincissement se fait manuellement à l'aide d'un mandrin et de papiers abrasifs de différentes granulométries (500 à 4000) jusqu'à obtenir une épaisseur d'environ 100 μm . Les pastilles sont ensuite amincies par « dimplage » (l'appareil utilisé pour cette étape de la préparation est le Dimpler, son fonctionnement consiste en des mouvements rotatoires combinés du support de la pastille dans le plan horizontal, et d'une mollette reposant sur l'échantillon dans le plan vertical). L'opération est répétée sur les deux

faces de la pastille. L'épaisseur au centre correspondant à la zone d'intérêt est alors d'environ 10 μm .

La dernière étape est effectuée à l'aide d'un amincisseur ionique : deux faisceaux d'ions d'argon accélérés sous une tension de 5 kV sont envoyés sous incidence oblique sur l'échantillon, jusqu'à sa perforation.

L'échantillon est maintenant prêt pour l'observation au MET qui se fait autour du trou, là où l'épaisseur est la plus faible.

2.3.2.1.3. Exploitation des images : indexation des clichés de diffraction

La représentation du réseau réciproque d'une structure peut être obtenue de deux manières : soit directement lors de l'observation par le mode diffraction, soit à partir de la transformée de Fourier d'une image à fort grossissement (par exemple, 400k) présentant des franges d'interférences correspondant aux plans atomiques. Le logiciel de traitement d'images DigitalMicrograph de Gatan permet de sélectionner sur cette image une zone potentiellement intéressante sur laquelle on distingue bien les plans réticulaires. La commande *FFT (Fast Fourier Transform)*, transforme en quelque sorte la zone sélectionnée du mode image au mode diffraction ou un mode similaire (et inversement).

L'indexation de la transformée de Fourier obtenue est effectuée avec ce même logiciel grâce à une fenêtre de calcul qui donne accès aux différentes informations qui peuvent aussi se déduire d'un cliché de diffraction, notamment les distances inter réticulaires d_{hkl} et les angles entre les plans cristallographiques.

Connaissant les d_{hkl} caractéristiques de Ga_2O_3 , nous pouvons alors faire les premières hypothèses sur l'indexation des clichés. Comme plusieurs d_{hkl} théoriques peuvent concorder avec les d_{hkl} mesurés sur le cliché, un outil supplémentaire est nécessaire pour déterminer la nature des plans (hkl) correspondant aux tâches de diffraction : le logiciel Carine qui permet de construire la projection stéréographique de Ga_2O_3 . Les hypothèses sont alors testées en vérifiant que les angles entre les différentes tâches de diffraction donnés par le traitement de l'image sont les mêmes que ceux obtenus avec le logiciel Carine. Lorsque cela est vérifié, l'indexation des différentes figures de diffraction ou des transformées de Fourier est alors possible. L'axe de zone est déterminé par la projection stéréographique donnée par le logiciel Carine qui donne la correspondance entre les directions cristallographiques et les normales aux plans. C'est cette méthode qui a été suivie pour indexer par exemple le cliché de diffraction de la Figure 13(a) du substrat de silicium.

2.3.2.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée pour identifier la nature et la structure d'échantillons cristallisés. Elle ne s'applique qu'aux milieux cristallins, c'est-à-dire qui présentent un arrangement périodique et ordonné des atomes le constituant.

Le principe de la mesure repose sur la théorie de Bragg, selon laquelle un faisceau arrivant sur une famille de plans (hkl) ne sera réfléchi (ou diffracté) seulement s'il y arrive sous un certain angle défini par la relation suivante :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda$$

Où :

- d_{hkl} est la distance interréticulaire entre deux plans consécutifs de la même famille (hkl),
- θ_{hkl} est l'angle formé par le faisceau incident et le plan atomique (hkl) qui diffracte (c'est aussi la moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur),
- n est l'ordre de diffraction,
- λ est la longueur d'onde du faisceau incident soit dans notre cas la longueur d'onde de la raie K_α du cuivre : 1,5418 Å.

Ainsi, seuls les rayons diffractés sont détectés. La Figure 15 illustre le phénomène :

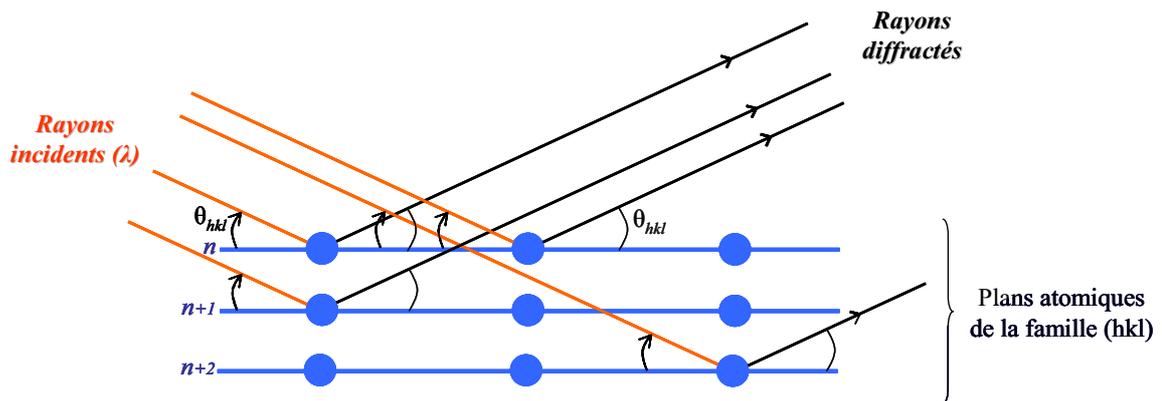


Figure 15. Principe de la diffraction des rayons X par un cristal.

La structure d'un cristal étant unique d'une phase à l'autre, leur identification est rendue possible. Cette identification des phases présentes dans un échantillon se fait par

comparaison de son spectre (positions et intensités des raies diffractées) avec des spectres simulés de phases connues du cristal.

Les mesures sont effectuées avec un diffractomètre Philips XPERT. Les rayons X sont produits par la raie K_{α} moyenne du cuivre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). La Figure 16 décrit le dispositif de mesures.

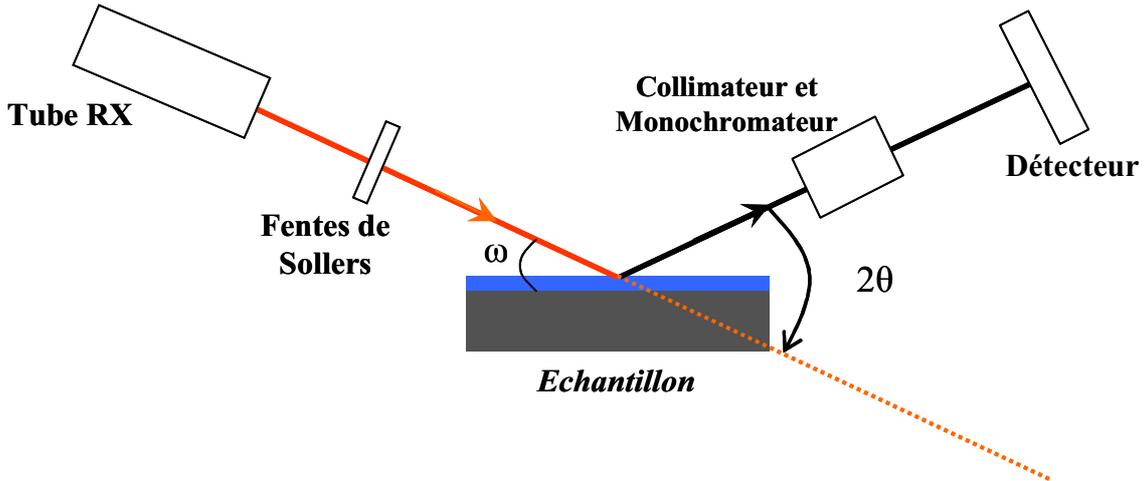


Figure 16. Schéma du diffractomètre à rayons X.

En configuration ω - 2θ , $\omega=0,5^\circ$ est constant, alors qu'en configuration Bragg-Brentano θ - 2θ , $\omega=\theta$.

Deux configurations de mesures ont été utilisées :

- La configuration ω - 2θ : chaque diagramme (nombre de coups enregistrés par le détecteur en fonction de 2θ) est enregistré sous une incidence rasante constante de $\theta=\omega=0,5^\circ$ où l'angle 2θ entre le détecteur et le faisceau direct non dévié 2θ varie de 10° à 90° avec un pas de $0,01^\circ$. L'incidence rasante permet de limiter la profondeur de pénétration des rayons X dans le substrat et donc l'intensité des pics de diffraction qu'il pourrait engendrer.
- La configuration θ - 2θ (dite de Bragg-Brentano) : le plan de l'échantillon fait un angle θ avec le faisceau incident, et le détecteur fait un angle 2θ avec le même faisceau. Le tube à rayons X bouge avec le détecteur de manière à maintenir un angle θ entre l'échantillon et le faisceau direct. L'échantillon est en mouvement de rotation dans le plan horizontal, ce qui statistiquement améliore la détection des pics de diffraction. Les diagrammes sont enregistrés dans un intervalle 2θ variant de 10° à 90° pas à pas de $0,02^\circ$.

Le diagramme de la Figure 17 a été enregistré dans la configuration ω - 2θ pour un film mince d'oxyde de gallium dopé au néodyme ($R_{Nd}=7\%$) recuit à 1000°C . Les positions des pics de diffraction observés correspondent à ceux d'une poudre de Ga_2O_3 monoclinique. Par

contre, les intensités ou rapports d'intensité diffèrent. Ceci traduit une croissance non aléatoire des grains d'oxyde de gallium dans le film.

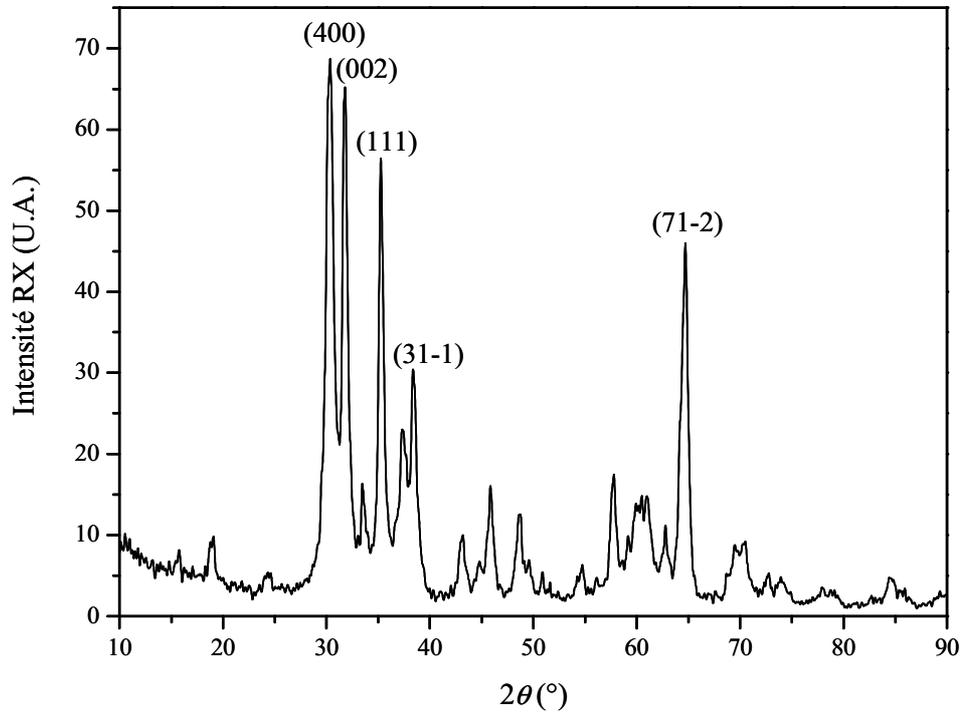


Figure 17. Diagramme de diffraction RX d'un film mince d'oxyde de gallium dopé au néodyme. Les pics de diffraction sont indexés selon la phase monoclinique de Ga₂O₃.

Pour information, nous avons représenté le diagramme théorique d'une poudre de Ga₂O₃ monoclinique sur la Figure 18. Dans le Tableau 4 sont mentionnés la famille de plans (*hkl*), les positions 2θ , les distances inter-réticulaires d_{hkl} ainsi que les intensités de diffraction correspondant aux pics de ce diagramme (nous nous sommes limités aux pics dont l'intensité est supérieure à 3%).

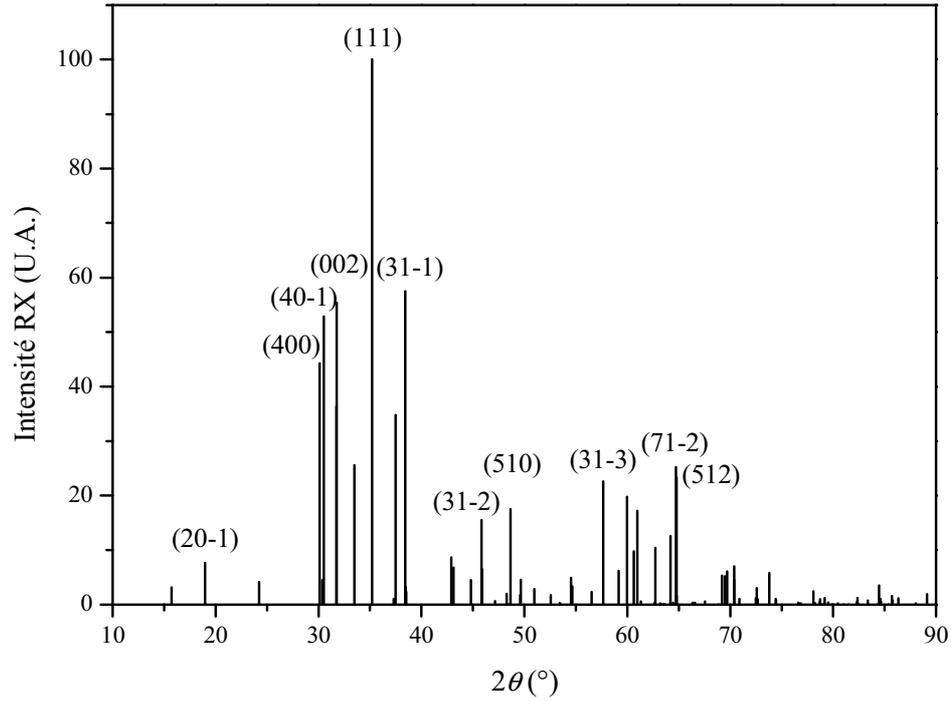


Figure 18. Diagramme théorique de diffraction des rayons X d'une poudre de Ga₂O₃ monoclinique.

<i>(hkl)</i>	<i>2θ</i> (°)	<i>d_{hkl}</i> (Å)	Intensité de RX (U.A.)
(0 0 1)	15,73	1,519	3,2
(2 0 -1)	18,95	1,978	7,7
(2 0 1)	24,24	1,627	4,1
(4 0 0)	30,11	2,965	44,3
(1 1 0)	30,35	1,682	4,5
(4 0 -1)	30,51	3,669	52,9
(2 0 -2)	31,73	2,942	36,4
(0 0 2)	31,76	4,680	55,5
(1 1 -1)	33,49	2,817	25,6
(1 1 1)	35,21	5,930	100
(4 0 1)	37,48	2,928	34,8
(3 1 -1)	38,42	5,630	57,5
(4 0 -2)	38,44	1,526	3,3
(3 1 1)	42,90	2,022	8,6

(1 1 -2)	43,10	1,976	6,8
(6 0 -1)	44,78	1,678	4,5
(3 1 -2)	45,84	2,340	15,5
(1 1 2)	45,88	1,927	6,5
(5 1 0)	48,66	2,398	17,5
(4 0 2)	49,66	1,713	4,6
(5 1 1)	54,51	1,740	4,9
(2 0 3)	54,66	1,541	3,4
(3 1 -3)	57,66	2,546	22,6
(6 0 -3)	59,18	1,884	6,2
(1 1 3)	59,96	2,409	19,8
(8 0 -1)	60,62	2,097	9,8
(0 2 0)	60,96	2,341	17,2
(7 1 0)	62,74	2,106	10,4
(2 0 -4)	64,20	2,336	12,6
(7 1 -2)	64,71	2,815	25,2
(5 1 2)	64,8	2,674	23,3
(8 0 1)	69,22	1,834	5,3
(4 2 0)	69,48	1,791	5,2
(4 2 -1)	69,69	1,877	6,1
(2 2 -2)	70,37	1,711	4,6
(0 2 2)	70,38	1,977	7,0
(2 0 4)	72,58	1,511	3,0
(4 2 1)	73,80	1,869	5,8
(7 1 -4)	84,44	1,560	3,4
(8 2 -1)	91,37	1,597	3,9
(2 2 -4)	94,55	1,837	5,4

Tableau 4. Données relatives au diagramme de la Figure 18 : famille de plans, position et intensité de pics de diffraction.

2.3.3. Propriétés optiques

2.3.3.1. Ellipsométrie spectroscopique

2.3.3.1.1. Principe et description du dispositif

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. Elle permet la mesure de grandeurs physiques de matériaux telles que l'épaisseur, l'indice optique et le coefficient d'absorption.

Lorsqu'une onde plane arrive sur un échantillon, une partie de l'onde est absorbée, une autre partie est réfléchi. Le champ électrique de l'onde incidente possède deux composantes : \vec{E}_{ip} , parallèle au plan d'incidence et \vec{E}_{is} , perpendiculaire au plan d'incidence. De la même façon, le champ électrique de l'onde réfléchi possède deux composantes : \vec{E}_{rp} et \vec{E}_{rs} (Figure 19). La modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon est représentée par deux coefficients de réflexion complexes agissant sur chacune des composantes du champ électrique³ :

- le coefficient de réflexion parallèle $r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}}$,
- le coefficient de réflexion perpendiculaire $r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}}$.

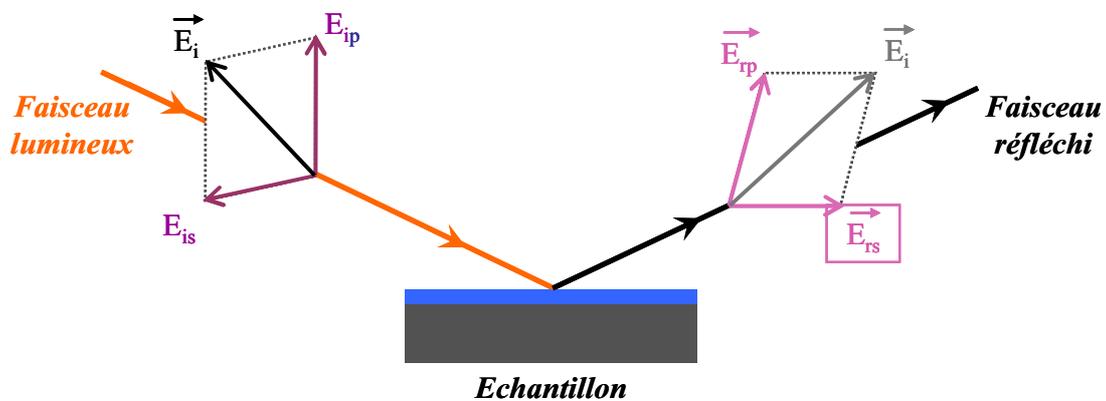


Figure 19. Principe de l'ellipsométrie.

Les mesures consistent en la détermination du coefficient $\rho = r_p / r_s = \tan \Psi \cdot \exp(i\Delta)$ où par définition, Ψ et Δ sont appelés les angles ellipsométriques. Ces deux angles permettent de remonter aux caractéristiques optiques du matériau étudié.

L'ellipsomètre UVISEL Jobin-Yvon à modulation de phase que nous utilisons est constitué des éléments suivants (Figure 20) :

- une source lumineuse (lampe à Xénon) non polarisée,
- un polariseur,
- un barreau modulateur,
- l'échantillon,
- un analyseur,
- un détecteur constitué d'un monochromateur tournant et d'un photomultiplicateur.

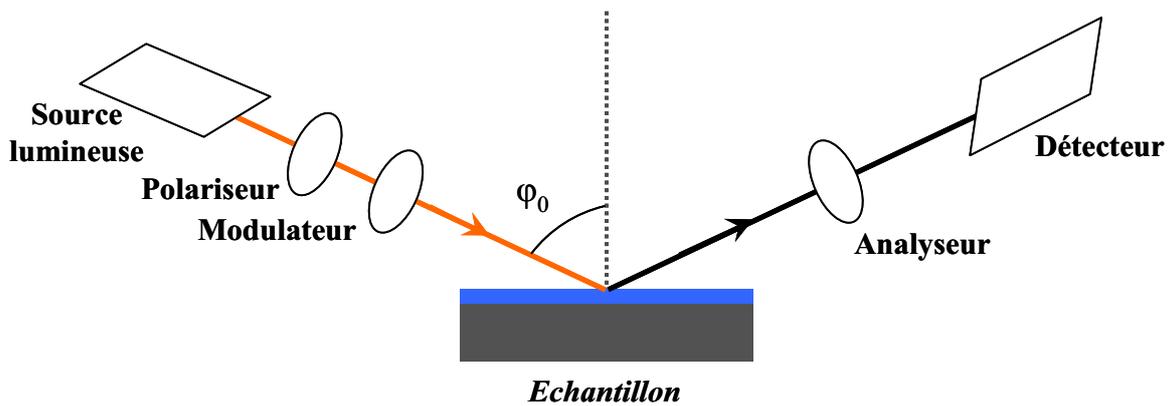


Figure 20. Schéma du dispositif d'ellipsométrie.

Les mesures sont réalisées à angle incident constant $\varphi_0 = 66,2^\circ$ dans la configuration où $P=45^\circ$; $M=0^\circ$ et $A=45^\circ$. Les angles P , M et A sont définis dans le système de coordonnées (O, x, y, z) où (Oz) est la direction de propagation de l'onde : P est l'angle entre l'axe du polarisateur rectiligne et (Ox) ; M est l'angle entre l'axe du barreau modulateur et (Ox) et A l'angle entre l'axe de l'analyseur et (Ox) . Les mesures ont été effectuées entre 1,5 et 4,5 eV avec un pas de 0,01 eV.

L'acquisition des données se fait grâce au logiciel ELLI4.2, elles fournissent pour chaque échantillon et pour toute la gamme d'énergie étudiée les deux angles Ψ et Δ .

2.3.3.1.2. Traitement des données

Les grandeurs optiques de la couche mince sont déterminées en procédant à une modélisation qui devra faire coïncider les spectres obtenus avec des spectres théoriques. On s'intéresse particulièrement à l'épaisseur de la couche mince de Ga_2O_3 ainsi qu'à l'indice optique complexe défini par $N = n - ik$, où n est l'inde de réfraction et k le coefficient d'extinction.

Les interférences observées sur les spectres obtenus sont dues aux réflexions multiples qui ont lieu à l'interface substrat/film mince ; elles seront d'autant plus fréquentes que le film sera épais. Elles autorisent l'ajustement des calculs en vue d'obtenir l'épaisseur de la couche.

La modélisation des échantillons se fait à l'aide du logiciel DeltaPsi2⁴ (Jobin-Yvon) et un modèle de dispersion appelé « new amorphous » dérivé du modèle de Forouhi Bloomer⁵ dans lequel les paramètres d'ajustement sont n_∞ , E_j , Γ_j , E_g et f_j . Dans le cadre de ce modèle, l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k de la couche mince s'expriment en fonction de l'énergie (ou de la pulsation ω) de l'onde :

$$n(E) = n_\infty + \frac{B(E - E_j) + C}{(E - E_j)^2 + \Gamma_j^2} \quad ; \quad k(E) = \begin{cases} \frac{f_j(E - E_g)^2}{(E - E_j)^2 + \Gamma_j^2} & \text{si } E > E_g \\ 0 & \text{si } E \leq E_g \end{cases}$$

$$\text{avec } \begin{cases} B = \frac{f_j}{\Gamma_j} (\Gamma_j^2 - (E_j - E_g)^2) \\ C = 2f_j\Gamma_j(E_j - E_g) \end{cases}$$

Le coefficient d'absorption α de l'échantillon est ensuite calculé par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} = \frac{4\pi k E}{hc}$$

Où h est la constante de Planck et c la vitesse de la lumière dans le vide.

A l'issue de la modélisation, le logiciel donne une valeur de χ^2 qui caractérise l'écart du spectre calculé avec le spectre expérimental. Plus χ^2 est faible, et meilleure est la modélisation. On estime que pour $\chi^2 > 10$, il faut revoir le calcul.

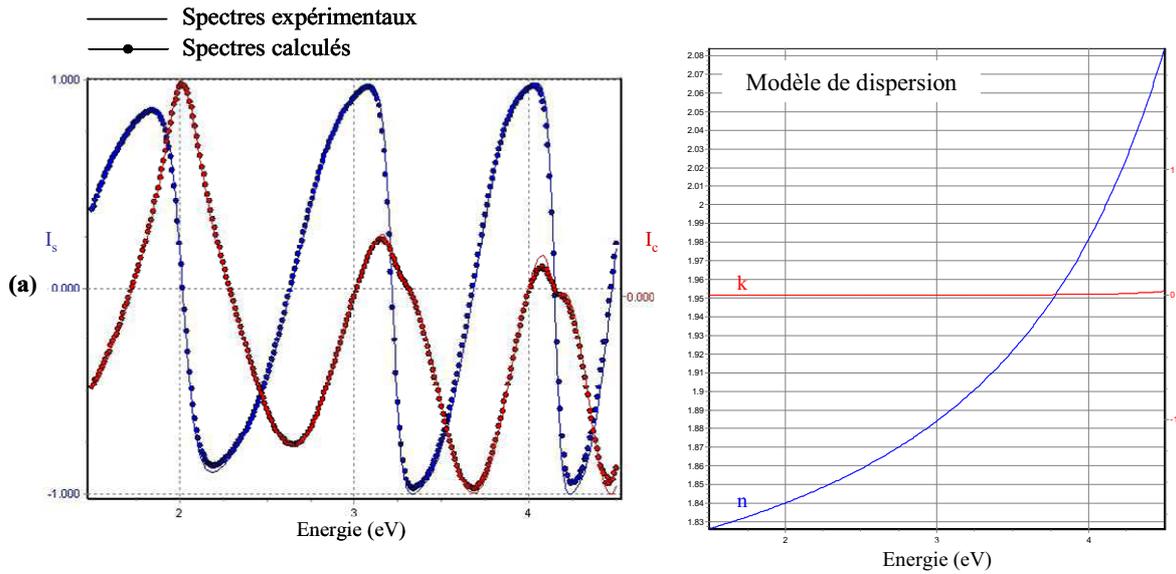


Figure 21. Exemples de modélisation de mesures ellipsométriques à partir du modèle « new amorphous » : spectres calculés et modèles de dispersion associés.

La Figure 21 donne un exemple de mesures ellipsométriques sur un échantillon d'oxyde de gallium dopé au néodyme ($R_{Nd}=7\%$). Il s'agit d'un échantillon peu épais : l'épaisseur calculée est de 288 nm, l'indice de réfraction $n=1,83$ (à 1,5 eV) et la valeur de χ^2 est égale à 8. Dans le cas d'échantillons plus épais, typiquement d'épaisseur supérieure à 1 μm , il est moins évident de déterminer précisément l'épaisseur du film et son modèle de dispersion. En effet, parce que l'épaisseur du film est relativement élevée et le nombre d'interférences plus important, l'ajustement entre le spectre expérimental et le spectre calculé est plus difficile. Parfois, il est nécessaire d'introduire une couche supplémentaire à la surface du film, appelée couche de rugosité. Cette couche, souvent très mince (de l'ordre de 50 nm) est modélisée par un mélange entre le matériau du film et le vide. Néanmoins, même si la valeur de χ^2 reste élevée, comme on a souvent une idée de la cinétique de dépôt, et que l'on a connaissance du modèle de dispersion du matériau, il est possible de juger si oui ou non les grandeurs physiques calculées sont cohérentes.

Heureusement, d'autres techniques existent pour mesurer efficacement les indices de réfraction et les épaisseurs des films lorsque celles-ci sont supérieures à 1 μm . Il s'agit de la spectroscopie M-Lines.

2.3.3.2. Coupleur à prisme ou M-lines

Le coupleur à prisme permet l'excitation sélective de chacun des modes d'un guide d'onde. Grâce à cette technique, on peut obtenir une mesure très précise de l'épaisseur d'un film mince (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres), ainsi que de son indice de réfraction (de l'ordre de 10^{-4}).

Le principe du couplage par prisme, aussi appelé technique M-Lines, consiste à placer un prisme très proche de la surface d'un film mince. Un faisceau laser est envoyé sur la face d'entrée du prisme. Ce faisceau est polarisé soit en mode transverse magnétique (TM), soit en mode transverse électrique (TE). Après réfraction, le faisceau tombe sur la base du prisme sous une incidence θ . Il existe alors dans le gap d'air entre le prisme et la couche mince une onde évanescente, c'est-à-dire une onde dont l'amplitude décroît exponentiellement avec la profondeur de la couche (Figure 22). Le champ évanescent peut interagir avec le guide que constitue la couche mince pour exciter un mode de propagation d'ordre M (M est un entier naturel). En faisant varier l'angle θ , on excite sélectivement les différents modes de propagation de l'onde dans le film mince. La représentation de la variation de l'intensité du faisceau réfléchi sortant du prisme en fonction de l'angle d'incidence sur le prisme Φ (qui est

lié à l'angle interne θ par la relation $\theta = A_p + \arcsin\left(\frac{n_a \sin \phi}{n_p}\right)$) montre un spectre avec des

pics d'absorption aux angles Φ_M qui réalisent la condition de propagation de l'onde, appelés angles synchrones. Il est ensuite possible de déterminer les indices effectifs N_M des modes d'ordre M grâce à la relation $N_M = n_p \sin \theta_M$, où n_p est l'indice de réfraction du prisme.

Les solutions des équations de dispersion des guides d'ondes plans dans la couche mince en mode TE et TM peuvent être exprimées de la façon suivante :

$$f_{TE}(e, n_s, n_c, n_a, N_M, M) = 0 \text{ et } f_{TM}(e, n_s, n_c, n_a, N_M, M) = 0$$

Connaissant les indices de réfraction du substrat n_s et du gap entre le film et le prisme (c'est-à-dire de l'air) n_a , ainsi que les indices effectifs N_M , il est donc possible d'en déduire l'épaisseur e et l'indice n_c de la couche mince. Puisque les fonctions f_{TE} et f_{TM} sont à deux inconnues, il est nécessaire de mesurer au moins deux angles synchrones pour obtenir les valeurs de e et n_c .

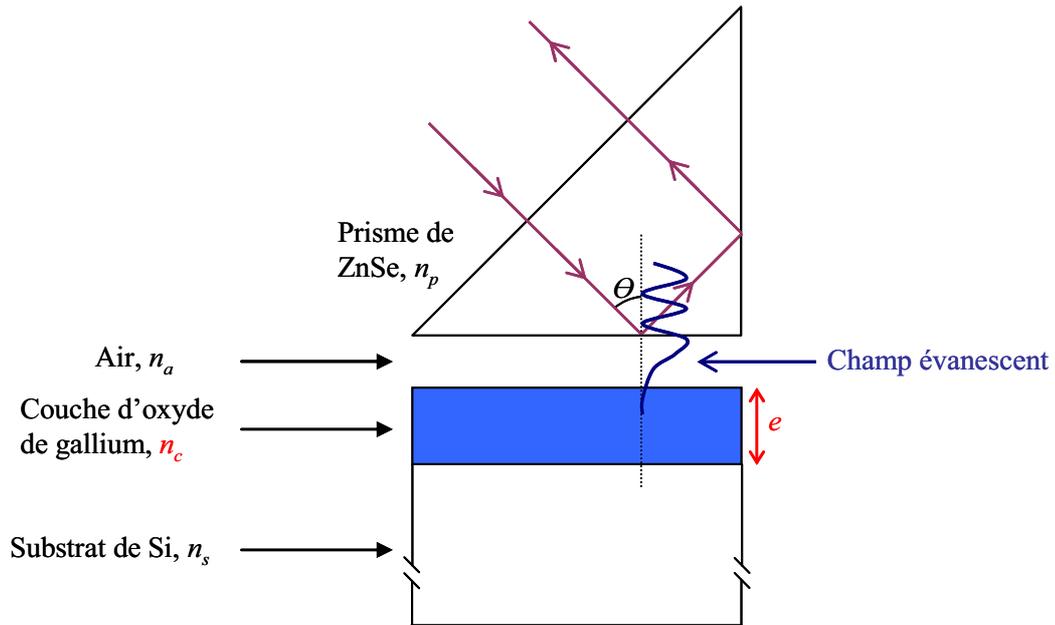


Figure 22. Couplage prisme-couche mince par champ évanescent.

Il existe deux types de modes de propagation d'une onde dans un film mince :

- si $n_c > n_s > n_a$, on parle de modes guidés⁶,
- si $n_s > n_c > n_a$, on parle de modes à pertes⁷.

Dans le cas des films minces d'oxyde de gallium déposés sur silicium, on se trouve dans la configuration des modes à pertes puisque $n_s = 3,9 > n_c \sim 1,9 > n_a = 1$ à la longueur d'onde du laser (632,8 nm). Les solutions littérales (e, n_c) de la fonction f_{TE} des modes à pertes sont exprimées dans les travaux de Kersten⁷.

Le système du coupleur à prisme que nous avons utilisé au laboratoire est décrit par la Figure 23.

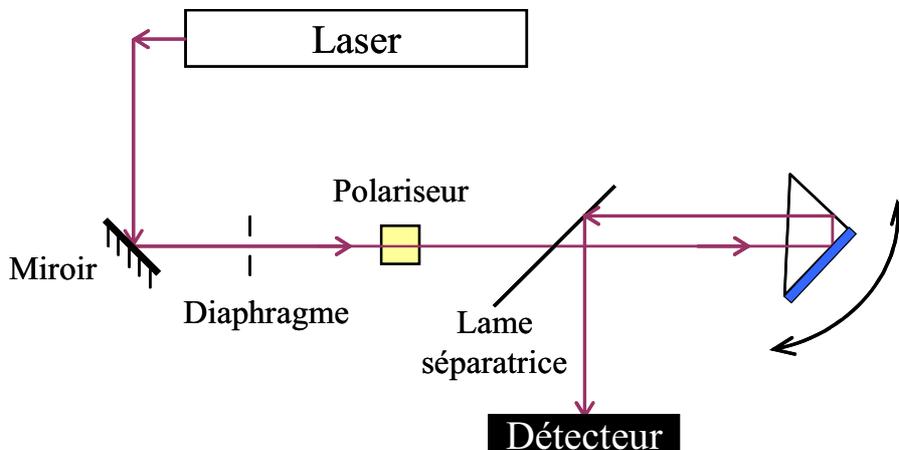


Figure 23. Dispositif du coupleur à prisme.

Trois lasers sont disponibles : un laser He-Ne émettant à 632,8 nm, et deux lasers émettant dans l'IR à 1150 nm et 1520 nm. Le faisceau sélectionné est en mode TE grâce à un polariseur de type Glan-Thompson. Le prisme est un prisme isocèle de ZnSe à angle droit, fixé sur un support qui dispose d'un mouvement de rotation dans le plan de la table optique. Une lame séparatrice réfléchit à 90° le faisceau lumineux émergent du prisme dont l'intensité est ensuite mesurée dans un photodétecteur.

En pratique, on enregistre d'abord un spectre « rapide » avec un pas de 0,1° sur une gamme d'angle θ suffisamment large pour repérer les modes guidés (ou à pertes) qui correspondent aux minima d'intensité. On effectue ensuite une mesure plus fine, avec un pas de 0,01° dans le but de mesurer précisément les angles synchrones θ_M . Ces valeurs sont utilisées dans un calcul numérique basé sur les équations des modes à pertes pour en déduire l'épaisseur e et l'indice n_c de la couche mince. On présente sur la Figure 24 l'exemple d'un spectre d'un échantillon d'oxyde de gallium dopé au néodyme enregistré en utilisant le faisceau laser de 632,8 nm.

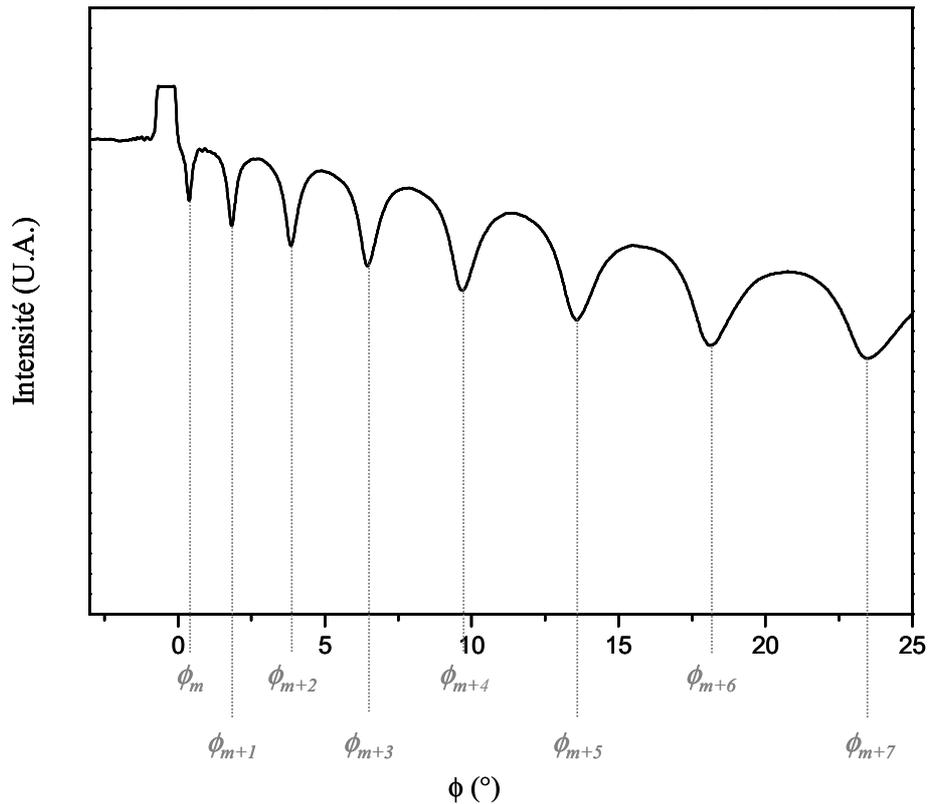


Figure 24. Exemple de spectre M-Lines pour un film mince d'oxyde de gallium dopé au néodyme ($r_{Nd}=24\%$). Les angles synchrones Φ_M fonctions des angles Θ_M sont repérés (avec $M=m, m+1, \dots, m+7$ et m l'ordre du premier mode).

Pour le calcul, il est nécessaire de connaître les indices de réfraction de n_p , n_a et n_s à la longueur d'onde utilisée, soit 632,8 nm. Ils sont respectivement de 2,593 ; 1 et 3,917. Il suffit ensuite de les reporter, ainsi que le nombre et les valeurs des angles synchrones θ_m , dans le programme appelé « Leaky Mode » écrit par M. Julien CARDIN. Les données sont compilées et le programme calcule alors les solutions e et n_c de l'équation $f_{TE}(e, n_s, n_c, n_a, N_M) = 0$, ainsi que les incertitudes associées.

Les solutions sont calculées en testant l'ordre du premier mode m de 0 à 5. Pour chaque valeur de m , on obtient alors C_p^2 couples de solutions, où P est le nombre d'angles synchrones pris en compte. Pour une valeur de m et un couple de solutions, il est alors possible de calculer les indices effectifs théoriques qui correspondent et donc l'écart entre les indices effectifs mesurés et les indices effectifs théoriques. Pour une valeur de m et les C_p^2 couples de solutions correspondants, la somme quadratique de l'ensemble des écarts permet d'évaluer l'exactitude des solutions trouvées. Cette somme correspond au calcul d'un indice de confiance χ^2 . Cet aspect a été développé dans les travaux de Cardin^{8,9}. Lorsque le programme est compilé, on obtient pour chaque valeur de m , le couple de solution (e, n_c) où e et n_c sont les valeurs moyennes des C_p^2 solutions possibles, ainsi que le χ^2 correspondant. La solution choisie sera celle pour laquelle la valeur χ^2 est minimale, tout en étant associée à un premier ordre m cohérent avec le spectre enregistré. La Figure 25 représente l'évolution de χ^2 en fonction de l'ordre du premier mode m .

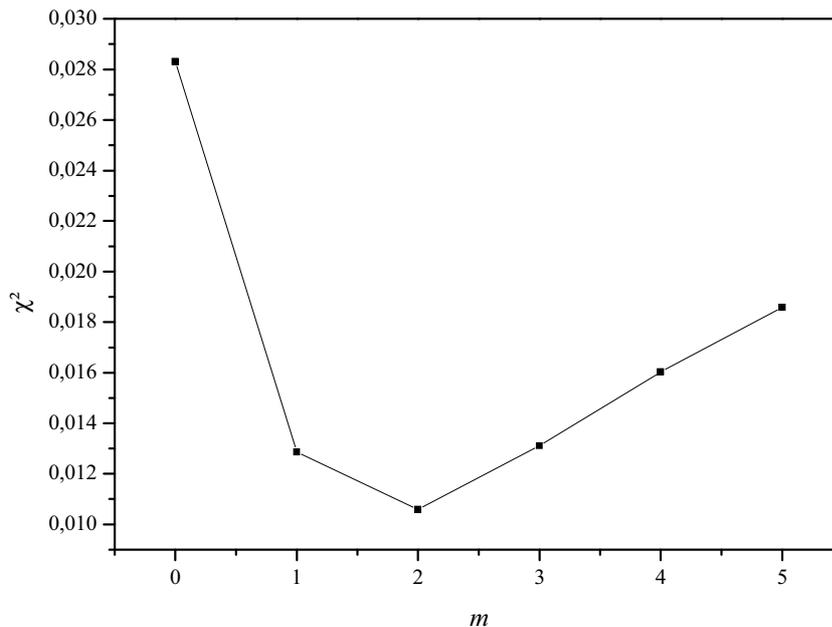


Figure 25. Représentation de χ^2 en fonction de m pour l'échantillon de la Figure 24. χ^2 est minimal pour $m=2$.

Finalement, les solutions de l'échantillon donné en exemple sur la Figure 24 correspondent à l'ordre $m=2$ pour lequel $\chi^2 = 1,06 \times 10^{-2}$:

$$\begin{cases} e = 2,85 \pm 0,02 \mu m \\ n_c = 1,8705 \pm 0,0008 \end{cases}$$

2.3.3.3. Spectroscopie de la photoluminescence

La photoluminescence (PL) est « un processus par lequel une substance absorbe des photons puis réémet des photons »¹⁰. Dans le domaine de la physique, c'est une technique spectroscopique permettant de caractériser les propriétés optiques des matériaux. Elle constitue un aspect fondamental de notre étude puisque l'intérêt du travail réalisé est d'optimiser les potentialités d'application du matériau en optoélectronique.

La PL consiste en la mesure de la lumière émise par un échantillon au cours de processus de relaxation après excitation à une longueur d'onde donnée. La Figure 26 illustre un processus possible de la PL.

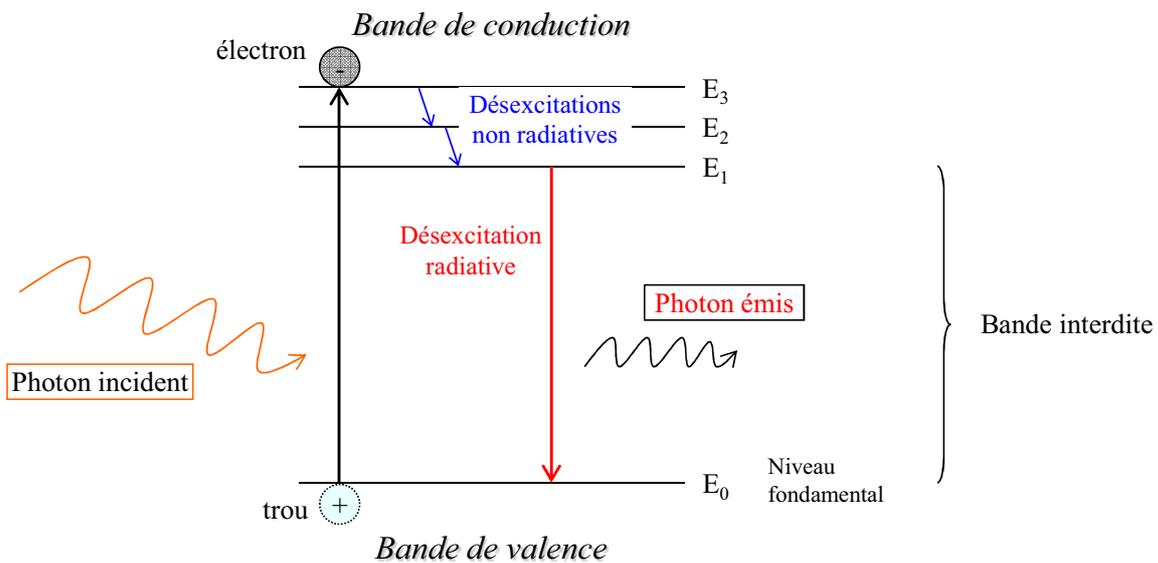


Figure 26. Schéma simplifié d'un processus de photoluminescence.

Le photon incident (dont l'énergie doit être au moins supérieure à la largeur de la bande interdite) est absorbé par le matériau, promouvant un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Une paire électron-trou est alors créée. Si cet exciton se combine de manière radiative, on assiste au phénomène de photoluminescence. Nous nous sommes limités

ici à présenter un processus possible de PL, mais d'autres processus existent, notamment par exemple quand les niveaux d'énergie d'ions dopants ou d'impuretés se placent dans la bande interdite de la matrice hôte.

Pour les expériences de PL réalisées au laboratoire, nous avons utilisé un laser argon Coherent INNOVA 90C. Les échantillons d'oxyde de gallium dopés Nd^{3+} ont été excités à 514 nm, longueur d'onde suffisamment énergétique pour exciter le néodyme au niveau $^4\text{F}_{5/2}$. Un hâcheur (ou chopper) réglé à 20 Hz permet l'inversion de population entre les niveaux $^4\text{F}_{3/2}$ et $^4\text{I}_{11/2}$ de l'ion néodyme. Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon à un angle d'incidence de 45° à l'aide de systèmes optiques appropriés. Un jeu de lentilles permet de focaliser la lumière émise par l'échantillon à l'entrée du monochromateur, celui-ci résout l'émission de l'échantillon à chaque longueur d'onde. Une détection synchrone et un détecteur au germanium refroidi à l'azote assurent la détection du signal émis par l'échantillon. Un puissance-mètre LOT-ORIEL mesure la puissance du faisceau laser qui arrive à la surface du film. La Figure 27 schématise le dispositif expérimental.

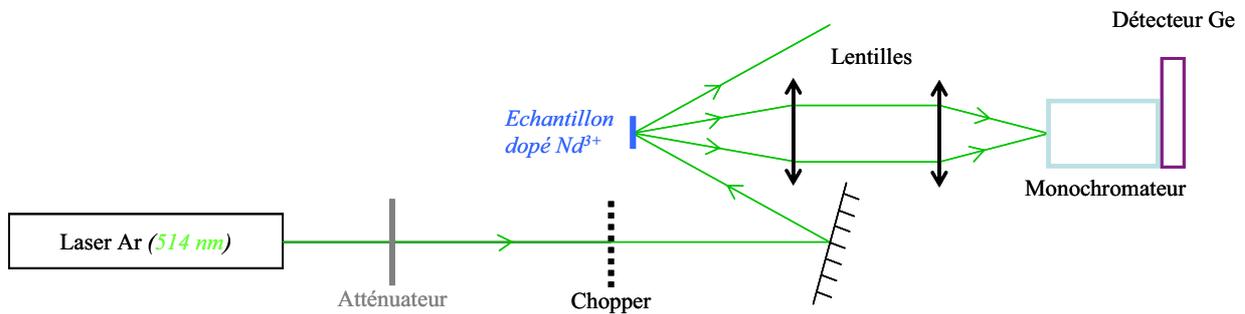


Figure 27. Dispositif de mesures PL pour les échantillons d'oxyde de gallium dopé au néodyme.

Les spectres sont enregistrés dans le proche infrarouge, entre 800 et 1200 nm, par pas de 1 nm, en utilisant un réseau de 600 traits par mm et avec une constante de temps de 300 ms. Un exemple est présenté sur la Figure 28. Il s'agit du spectre de PL d'un film mince d'oxyde de gallium dopé au néodyme déposé sur silicium. On observe bien les transitions caractéristiques de l'ion Nd^{3+} à environ 900 et 1080 nm, correspondant respectivement aux transitions entre les niveaux $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ et $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$.

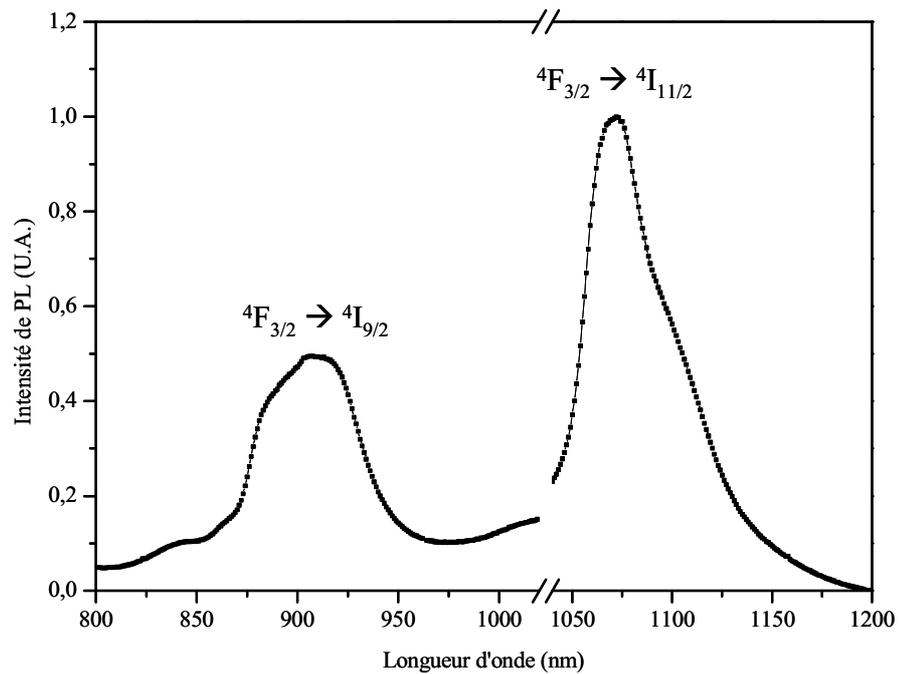


Figure 28. Spectre de PL d'un échantillon d'oxyde de gallium dopé au néodyme ($R_{Nd}=10\%$).

Les échantillons d'oxyde de gallium dopés Eu^{3+} sont excités avec le même laser argon mais à 466 nm. Le but est d'observer la désexcitation de l'euporium au travers les transitions $5D_0 \rightarrow 7F_j$. La lumière émise est focalisée dans le monochromateur Jobin-Yvon TRIAX 180, et détectée par un photomultiplicateur de type Hamamatsu. Le dispositif expérimental est schématisé sur la Figure 29.

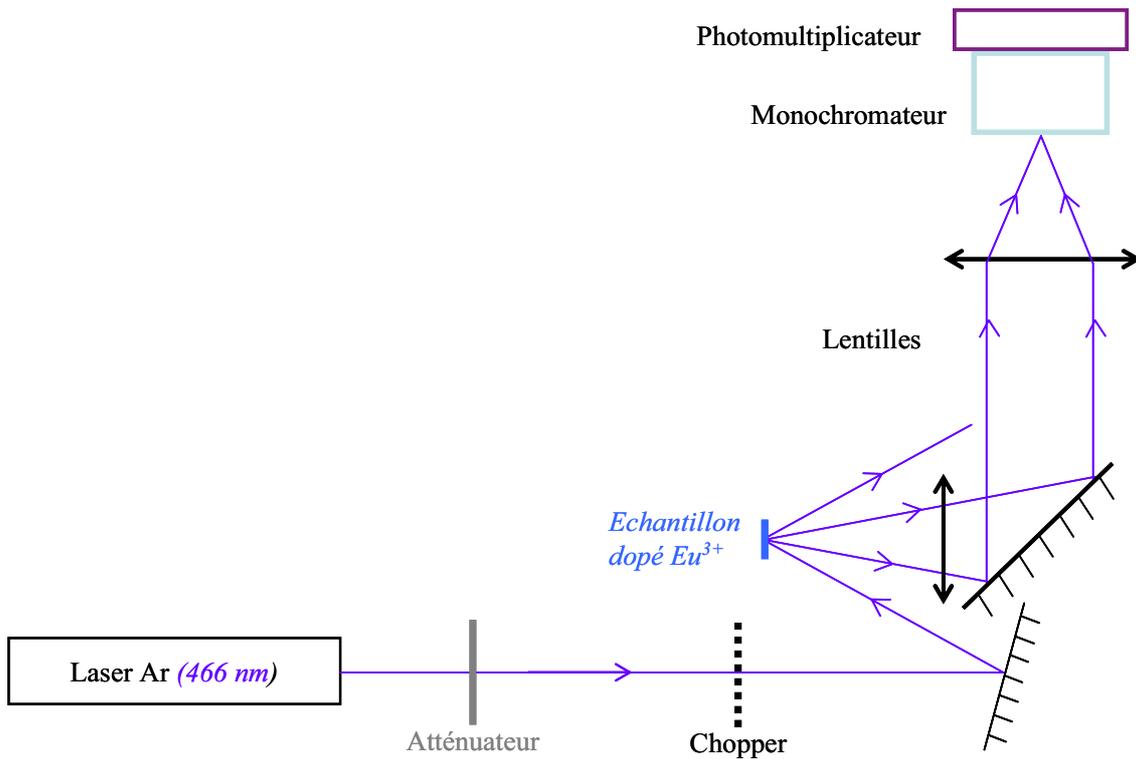


Figure 29. Dispositif de mesures PL pour les échantillons d'oxyde de gallium dopé à l'euporium.

Les spectres sont enregistrés entre 550 et 750 nm, par pas de 1,2 nm, en utilisant un réseau 900 traits. L'exemple de la Figure 30 montre le spectre de PL d'un film mince d'oxyde de gallium dopé à l'euporium déposé sur silicium. On observe les transitions PL du type ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ des ions Eu^{3+} aux longueurs d'ondes suivantes : $j=0$: ~580 nm ; $j=1$: ~595 nm ; $j=2$: ~615 nm ; $j=3$: ~655 nm ; $j=4$: ~705 nm.

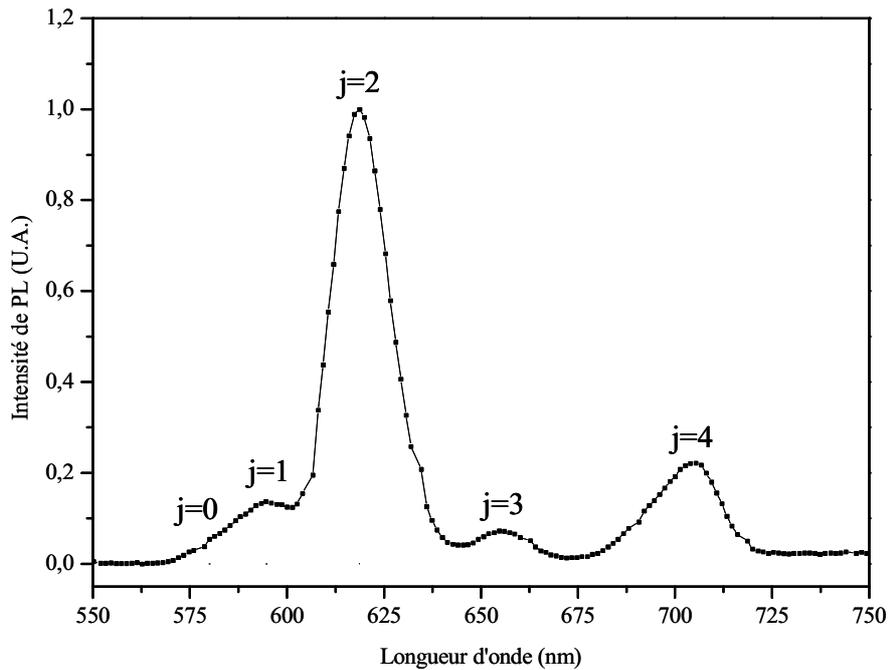


Figure 30. Spectre de PL d'un échantillon d'oxyde de gallium dopé à l'euporium ($r_{Eu} = 24\%$).

Dans le cadre du partenariat Hubert Curien Polonium entre la France et la Pologne, des mesures ont également été réalisées à l'Institut de physique de l'université de Wrocław (Pologne) avec l'équipe de M. Artur PODHORODECKI. Il s'agit essentiellement de mesures d'excitation de la photoluminescence ou PLE (PhotoLuminescence Excitation) et de mesures de PL effectuées sur un échantillon d'oxyde de gallium non dopé et d'une série ciblée d'échantillons d'oxyde de gallium dopés au néodyme. Dans le cadre de la PLE, les échantillons sont excités avec une lampe à Xénon couplée à un monochromateur Jobin-Yvon TRIAX 180. Pour la PL, les échantillons sont excités avec des diodes laser émettant à 266 nm et 787 nm, et des mesures en température ont été effectuées. Les signaux de PLE et de PL émis dans le domaine du visible sont collectés et transmis par une fibre optique dans un spectromètre HR4000 Ocean Optics. Les signaux de PL émis dans le domaine de l'IR sont collectés par un monochromateur Jobin-Yvon TRIAX 550 couplés à un détecteur InGaAs refroidi à l'azote liquide.

Références du chapitre 2

- ¹ C. Manasterski, *La pulvérisation cathodique industrielle*, Presses universitaires et polytechniques romandes, **67**, (2005).
- ² G. Cao, "Nanostructures & Nanomaterials", *Imperial College Press*, 351, (2003).
- ³ S. Charvet, « Principe de l'ellipsométrie spectroscopique à modulation de phase », (1998).
- ⁴ <http://www.horiba.com/scientific/products/ellipsometers/software/>
- ⁵ A. R. Forouhi et I. Bloomer, « Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics », *Physical Review B*, **34**, n°. 10, 7018, (1986).
- ⁶ R. Ulrich, R. Torge, "Measurement of Thin Film Parameters with a Prism Coupler", *Applied Optics*, **12**, Issue 12, pp. 2901-2908, (1973).
- ⁷ R.T. Kersten, "The prism-film coupler as a precision instrument" *Optica Acta*, **22**, 503, (1975).
- ⁸ J. Cardin, « Elaboration et caractérisation de couches minces ferroélectriques pour des applications optiques », Thèse de doctorat de l'université de Nantes, (2004).
- ⁹ J. Cardin, D. Leduc, T. Schneider, C. Lupi, D. Averty, et H. W. Gundel, « Optical characterization of PZT thin films for waveguide applications », *Journal of the European Ceramic Society*, **25**, n°. 12, (2913), (2005).
- ¹⁰ <http://fr.wikipedia.org/wiki/Photoluminescence>

CHAPITRE 3

ETUDE ET OPTIMISATION DES PROPRIETES DES FILMS MINCES D'OXYDE DE GALLIUM NON DOPES

Les premiers films minces d'oxyde de gallium produits au laboratoire étaient des films non dopés. L'objectif principal était de vérifier, avant d'introduire un élément dopant, si l'on était capable de synthétiser une phase stable cristallisée du Ga_2O_3 .

Le bâti de dépôt « SOMINEX » avait déjà été utilisé auparavant pour la croissance de films minces de silice enrichie en silicium. Pour commencer, nous nous sommes donc inspirés des paramètres de dépôt qui avaient été définis pour ces films¹. Le Tableau 1 récapitule les valeurs des paramètres de dépôt que nous avons utilisées pour les dépôts des films minces d'oxyde de gallium non dopés.

Paramètres de dépôt	Valeurs
d (cm)	7 cm
T_s (°C)	Ambiante ; 100 ; 200 ; 300 ; 400 ; 500 ; 600.
t (h)	0h30 ; 1 h ; 1h30 ; 2h ; 6h ; 12h.
P_{Ar} (mbar)	0,009 ; 0,013 ; 0,017 ; 0,021 ; 0,025.
P_{RF} (W)	50 ; 100 ; 150 ; 200.

Tableau 1. Paramètres de dépôt des couches d'oxyde de gallium et valeurs étudiées. La distance inter-électrodes d est fixée à 7 cm.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'évolution de la cinétique de dépôt V_d en fonction de P_{RF} , P_{Ar} et T_s . Nous avons ensuite vérifié qu'un traitement thermique permettait

d'obtenir la phase stable β -monoclinique du Ga_2O_3 et nous nous sommes alors intéressés à l'influence de T_s et T_r sur les propriétés optiques des films minces d'oxyde de gallium.

Avant d'analyser l'effet de ces différents paramètres, nous allons rappeler les principaux mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors de la croissance d'une couche mince par pulvérisation.

Pendant le processus de dépôt, les espèces arrachées de la cible de Ga_2O_3 sont dirigées vers la surface du substrat. Elles sont alors adsorbées et diffusent à la surface du substrat sous forme d'adatoms. Il y a alors un échange d'énergie entre le substrat et les autres espèces adsorbées. Ensuite, ces adatoms peuvent éventuellement être désorbés ou piégés sur des sites de basses énergies. Plusieurs types de sites d'incorporation sont possibles, et notamment les adatoms peuvent rejoindre d'autres atomes pour former un nucleus. Ce phénomène de nucléation continue jusqu'à une densité critique où la distance entre les nucleus devient si courte que les nouveaux atomes atteignant la surface vont préférer rejoindre les nuclei déjà formés, donnant alors lieu à la formation d'îlots. Les îlots vont ensuite se développer et coalescer jusqu'à former une couche.

Le processus de croissance des couches peut finalement être résumé en trois étapes² qui sont illustrées de manière simplifiée sur la Figure 1 :

- 1) nucléation,
- 2) formation d'îlots,
- 3) coalescence d'îlots et formation d'une couche cohérente.

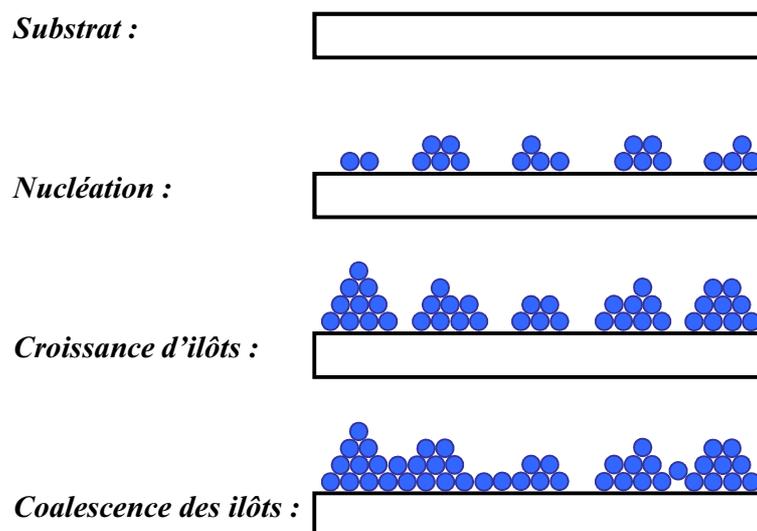


Figure 1. Processus de croissance d'une couche mince.

3.1. Analyses chimiques des films d'oxyde de gallium

Des mesures EDX ont été effectuées sur un film mince d'oxyde de gallium dont les paramètres sont $d=7$ cm ; $T_s=100^\circ\text{C}$; $t=0\text{h}30$; $P_{Ar}=0,017$ mbar ; $P_{RF}=200$ W. Le but était de confirmer la présence des éléments Ga et O et d'éliminer toute possibilité de contamination par une espèce chimique indésirable.

Les analyses ont été pratiquées à quatre endroits différents sur le film, elles sont présentées dans le Tableau 2.

Mesure	Ga (at.%)	O (at.%)
1	30,1	69,9
2	30,9	69,1
3	30,5	69,5
4	31,4	68,6

Tableau 2. Résultats des analyses chimiques EDX sur un film d'oxyde de gallium.

Elles mettent en évidence l'homogénéité du film, puisqu'en moyenne, la composition atomique du film est Ga : $30,8\pm 0,7\%$; O : $69,2\pm 0,7\%$. Rappelons que les analyses EDX ne permettent pas d'établir précisément la stœchiométrie des oxydes (cf 2.3.1.1).

3. 2. Evolution de la cinétique de dépôt V_d

Les premières expériences ont consisté en l'étude de la cinétique de dépôt des films minces en fonction de trois paramètres : (1) la puissance radiofréquence P_{RF} , (2) la pression d'argon P_{Ar} et (3) la température du substrat pendant le dépôt T_s . Leurs valeurs sont résumées dans le Tableau 3. La distance inter-électrode d et le temps de dépôt t sont restés inchangés.

Paramètres de dépôt	Valeurs (1)	Valeurs (2)	Valeurs (3)
d (cm)	7 cm	7 cm	7 cm
t (h)	0h30	0h30	0h30
T_s (°C)	Ambiante	Ambiante	Ambiante ; 100 ; 200 ; 300 ; 400 ; 500 ; 600.
P_{Ar} (mbar)	0,017	0,009 ; 0,013 ; 0,017 ; 0,021 ; 0,025.	0,017
P_{RF} (W)	50 ; 100 ; 150 ; 200.	200	200

Tableau 3. Récapitulatif des paramètres étudiés et de leurs valeurs dans le cadre de l'étude de la cinétique de dépôt : (1) P_{RF} , (2) P_{Ar} , (3) T_s .

3.2.1. Influence de la puissance radiofréquence P_{RF} sur V_d

Les premiers tests réalisés ont consisté à faire varier le paramètre P_{RF} tout en gardant les autres paramètres constants (voir les valeurs (1) dans le Tableau 3). Quatre valeurs de P_{RF} ont été employées : 50, 100, 150 et 200 W. La Figure 2 présente l'évolution de la cinétique de dépôt V_d en fonction de P_{RF} .

Nous observons que V_d augmente avec P_{RF} . Entre 50 et 200 W, la valeur de V_d est multipliée par 6,1 atteignant $0,32 \text{ nm.s}^{-1}$.

Lorsque P_{RF} augmente, l'énergie des ions Ar^+ est plus importante. L'énergie transférée aux atomes arrachés de la cible est donc aussi plus importante, et la probabilité pour qu'ils aient suffisamment d'énergie pour atteindre la surface du substrat augmente également. Les couches atomiques croissent alors plus rapidement, autrement dit V_d augmente.

La cible de Ga_2O_3 s'est brisée suite à un dépôt à $P_{RF}=200 \text{ W}$ qui a probablement provoqué un échauffement de cette dernière. Pour éviter qu'un tel incident ne se reproduise, nous nous sommes limités par la suite à utiliser la valeur maximale $P_{RF}=150 \text{ W}$, d'autant plus qu'à partir de cette valeur, l'évolution de V_d n'est plus aussi nette. Pour cette valeur de P_{RF} , nous avons une vitesse de dépôt de $0,28 \text{ nm.s}^{-1}$.

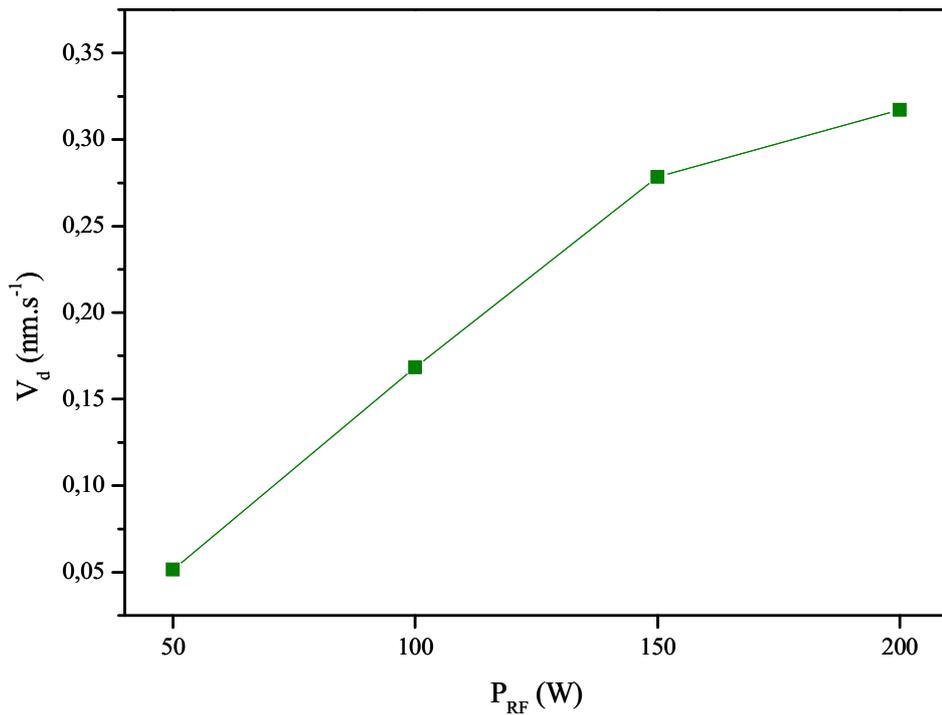


Figure 2. Evolution de la cinétique de dépôt en fonction de la puissance radiofréquence.

3.2.2. Influence de la pression d'argon P_{Ar} sur V_d

L'effet de P_{Ar} sur V_d a également été étudié alors que les autres paramètres étaient fixes avec les valeurs (2) mentionnées dans le Tableau 2. Nous pouvons nous attendre à observer une augmentation de V_d avec P_{Ar} car la quantité d'ions susceptibles de rentrer en collision avec la cible de Ga_2O_3 est alors plus importante. Comme le montre la Figure 3, ce n'est pas le cas puisqu'au contraire, on observe une diminution de V_d quand P_{Ar} augmente.

Cette diminution de V_d n'est pas trop importante, puisque quand P_{Ar} augmente de 0,009 mbar à 0,025 mbar, la vitesse de dépôt décroît de 0,35 à 0,29 nm.s⁻¹, soit d'un facteur 1,2. Cet effet peut s'expliquer par la réduction du libre parcours moyen des espèces du plasma. En effet, leur densité étant plus élevée, la probabilité pour qu'elles rentrent en collision entre elles l'est aussi. Cette perte d'énergie des espèces réduit ensuite la possibilité d'atteindre le substrat, et alors V_d diminue.

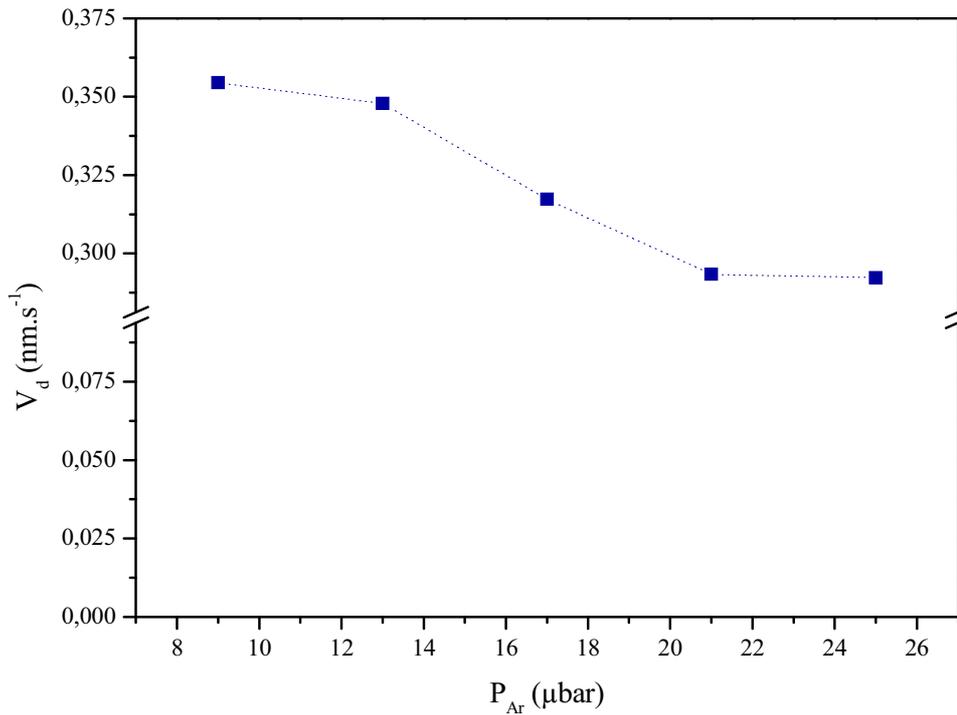


Figure 3. Evolution de la cinétique de dépôt en fonction de la pression d'argon dans l'enceinte.

3.2.3. Influence de la température du substrat T_s

Les variations de V_d en fonction de T_s ont été mesurées, les autres paramètres restant constants (voir les valeurs (3) dans le Tableau 2). Il apparaît sur la Figure 4 que sur la plage de température étendue de 40°C à 600°C , la valeur maximale de V_d , soit $0,33 \text{ nm.s}^{-1}$, est atteinte pour $T_s=100^\circ\text{C}$. Au-delà de 100°C , la température diminue graduellement jusqu'à $0,15 \text{ nm.s}^{-1}$ à 600°C , c'est-à-dire d'un facteur 2,2.

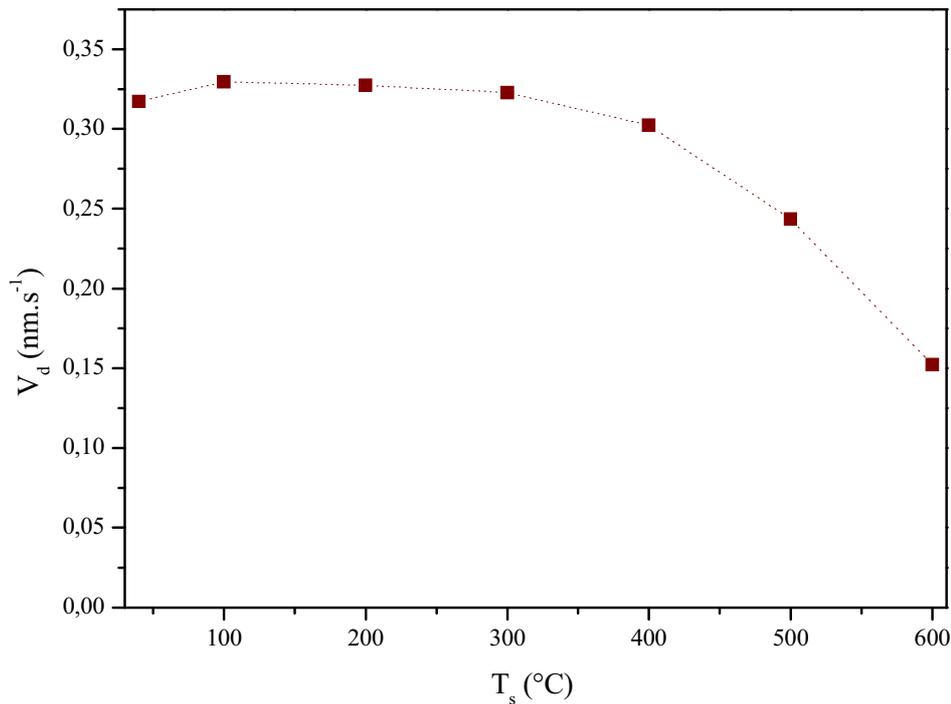


Figure 4. Evolution de la cinétique de dépôt en fonction de la température du substrat.

Ce résultat peut s'expliquer par une plus grande réactivité du plasma quand la température augmente, favorisant ainsi la création d'espèces volatiles qui se trouvent absorbées par le système de pompage.

3.3. Influence du traitement thermique sur la structure de l'oxyde de gallium

3.3.1. Structure cristalline : identification de la phase monoclinique β du Ga_2O_3

Des films minces d'oxyde de gallium déposés sur substrat de Si ont été analysés en diffraction des rayons X (DRX) dans la configuration ω - 2θ (pour sonder le film tout en limitant l'effet du substrat). L'un a été déposé à $T_s=100^\circ\text{C}$ et l'autre à 600°C . Les deux diagrammes obtenus sont présentés sur la Figure 5.

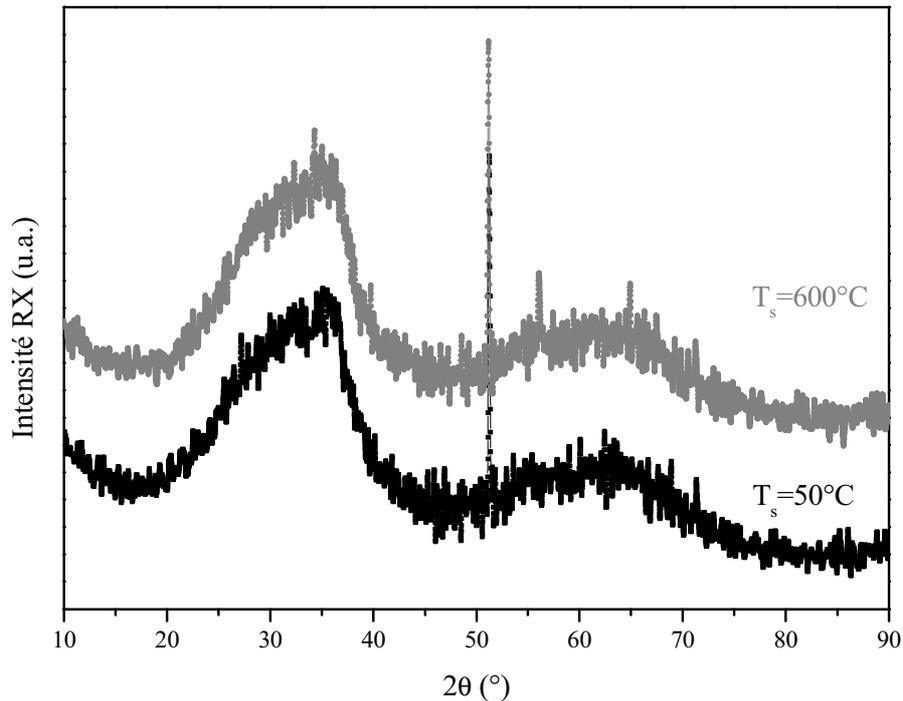


Figure 5. Diagrammes RX de deux films déposés à $T_s=100^\circ\text{C}$ et 600°C , les autres paramètres étant identiques ($d=7\text{ cm}$; $t=0\text{h}30$; $P_{Ar}=0,017\text{ mbar}$; $P_{RF}=200\text{ W}$). Le pic à $\approx 51^\circ$ présent sur les deux diagrammes est un artefact.

Nous observons pour les deux échantillons deux bandes larges très bruitées situées aux environs de $2\theta \approx 33^\circ$ et 64° . Ces deux bandes peuvent être attribuées à la famille de plans (004) du substrat de Si. En effet, il est connu que cette famille de plans du silicium diffracte à $2\theta = 69,16^\circ$. A $2\theta = 33^\circ$ le pic correspond aussi à la famille (400), mais vue par la raie harmonique $\lambda/2$ de la longueur d'onde λ des rayons X utilisés. Cette raie existe à cause du monochromateur de l'appareillage qui laisse passer les multiples de la longueur d'onde λ émise par le tube à rayons X. Les diagrammes ne laissent donc apparaître aucun pic qui pourrait être attribué à une phase cristalline de l'oxyde de gallium.

Ces résultats confirment qu'un traitement thermique est nécessaire pour obtenir une phase cristalline de Ga_2O_3 .

D'après Fleischer et al³, nous pouvons obtenir une phase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ qui est thermiquement stable (jusqu'à la température de fusion de la phase, soit 1900°C) lorsque le film d'oxyde de gallium a été chauffé à une température supérieure à 870°C .

Dans le but d'obtenir cette phase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, nous avons testé trois procédures de recuit à des températures différentes $T_r = 800^\circ\text{C}$; 900°C et 1000°C pour des films d'oxyde de gallium issus d'un même dépôt réalisé à $T_s=100^\circ\text{C}$. Le traitement thermique est réalisé sous un flux continu d'azote pendant 1 h. Les diagrammes RX correspondants sont présentés sur la Figure 6.

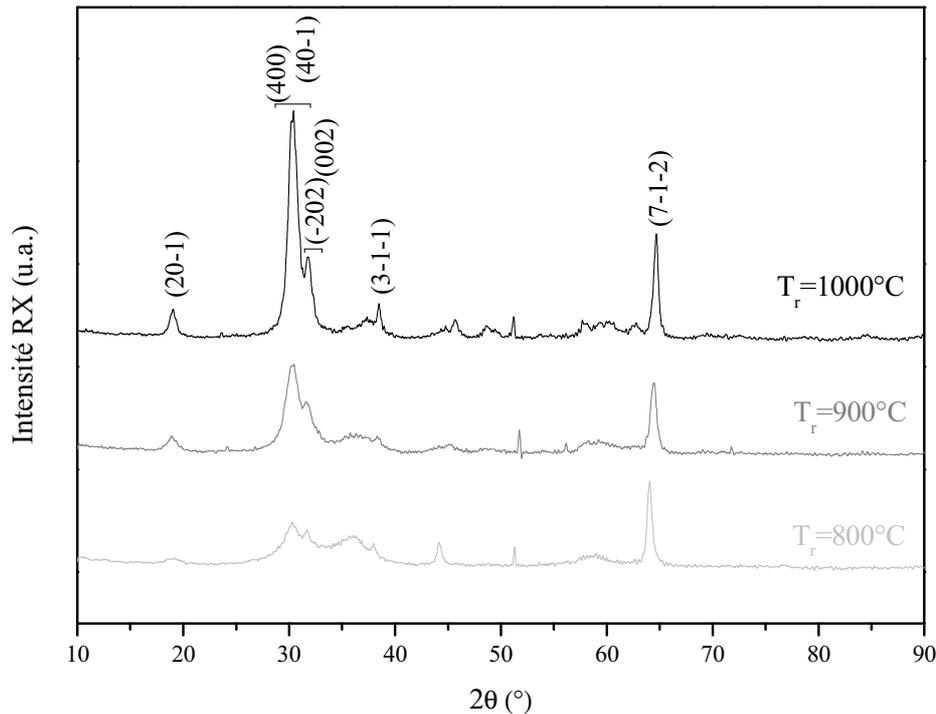


Figure 6. Diagrammes RX de trois films recuits pendant 1h sous azote à des températures différentes : 800°C ; 900°C ; 1000°C . Les trois films sont issus d'un même dépôt effectué avec les paramètres suivants : $d=7\text{ cm}$; $T_s=100^\circ\text{C}$; $t=0\text{h}30$; $P_{Ar}=0,017\text{ mbar}$; $P_{RF}=200\text{ W}$.

Les trois températures de recuit T_r que nous avons testées font apparaître des pics de diffraction caractéristiques de la phase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Les plus intenses ont été indexés. Il apparaît qu'en augmentant T_r entre 800°C et 1000°C , l'intensité des pics de diffraction augmente également. Pour exemple, l'intensité du pic centré autour de $2\theta=30,3^\circ$ qui correspond aux familles de plans (400) et (40-1) est multipliée par deux entre $T_r=800^\circ\text{C}$ et 900°C et d'un facteur 2,5 entre $T_r=900^\circ\text{C}$ et 1000°C .

En outre, des observations au MET sur les mêmes échantillons ont confirmé que le recuit à 1000°C permettait de cristalliser la couche d'oxyde de gallium déposée. Les observations sont présentées sur la Figure 7. A la différence de la Figure 7(a) pour laquelle

aucun plan cristallographique n'est observé, la Figure 7(b) correspondant au film recuit montre clairement des plans cristallographiques, preuve de la présence d'une phase cristallisée.

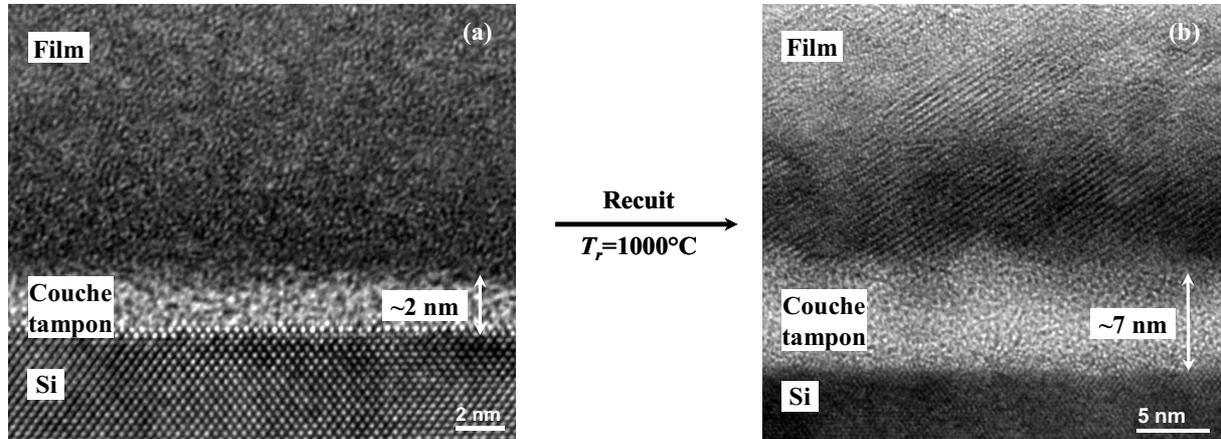


Figure 7. Images MET haute résolution (grandissement 400k) : (a) Film non recuit ; (b) Film recuit à 1000°C pendant 1h sous azote.

Nous remarquons aussi qu'entre le substrat de Si et la couche mince d'oxyde de gallium, il existe une couche tampon (épaisse de 2 et 8 nm, respectivement avant et après le recuit). Il s'agit d'une couche de silice thermique SiO_x pour laquelle les températures favorables de croissance se situent entre 700 et 1300°C⁴.

De plus, les plans atomiques observés sur les images haute résolution du film mince recuit à 1000°C présenté sur la Figure 7 peuvent être identifiés comme ceux de la phase β-Ga₂O₃. En effet, la transformée de Fourier résultant de l'image du réseau direct est compatible avec une projection du réseau réciproque de la structure de β-Ga₂O₃. Ceci est illustré sur la Figure 8.

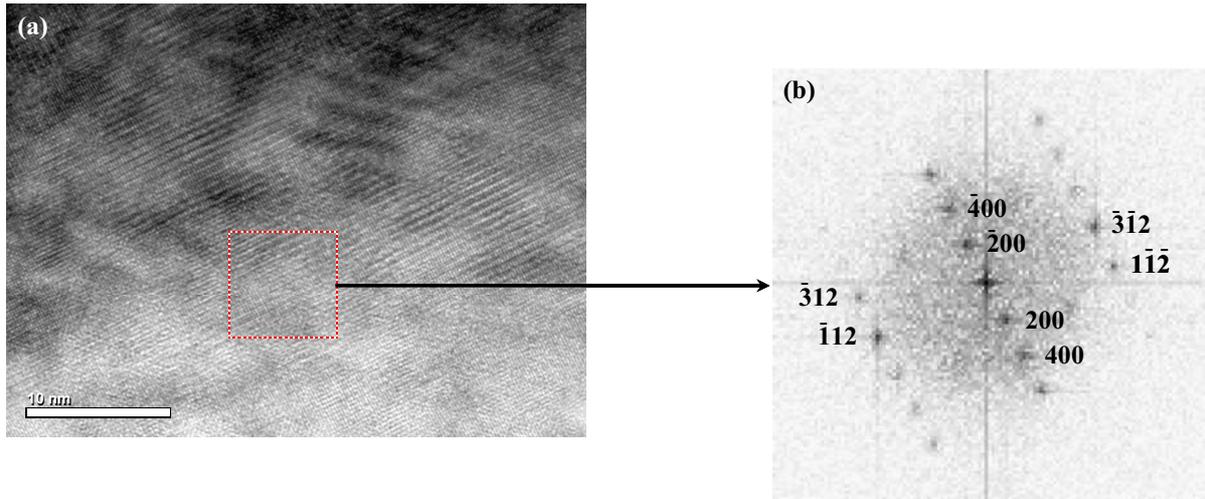


Figure 8. (a) Image MET haute résolution (grandissement 600k) ; (b) Transformée de Fourier de la zone encadrée. La figure obtenue a été indexée selon les familles de plans de la phase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

La formation de la phase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a également été étudiée en fonction du temps de recuit t_r . La Figure 9 présente les diagrammes RX de films minces recuits sous un flux continu d'azote à 1000°C pendant des durées t_r différentes : 0h30 ; 1h ; 1h30.

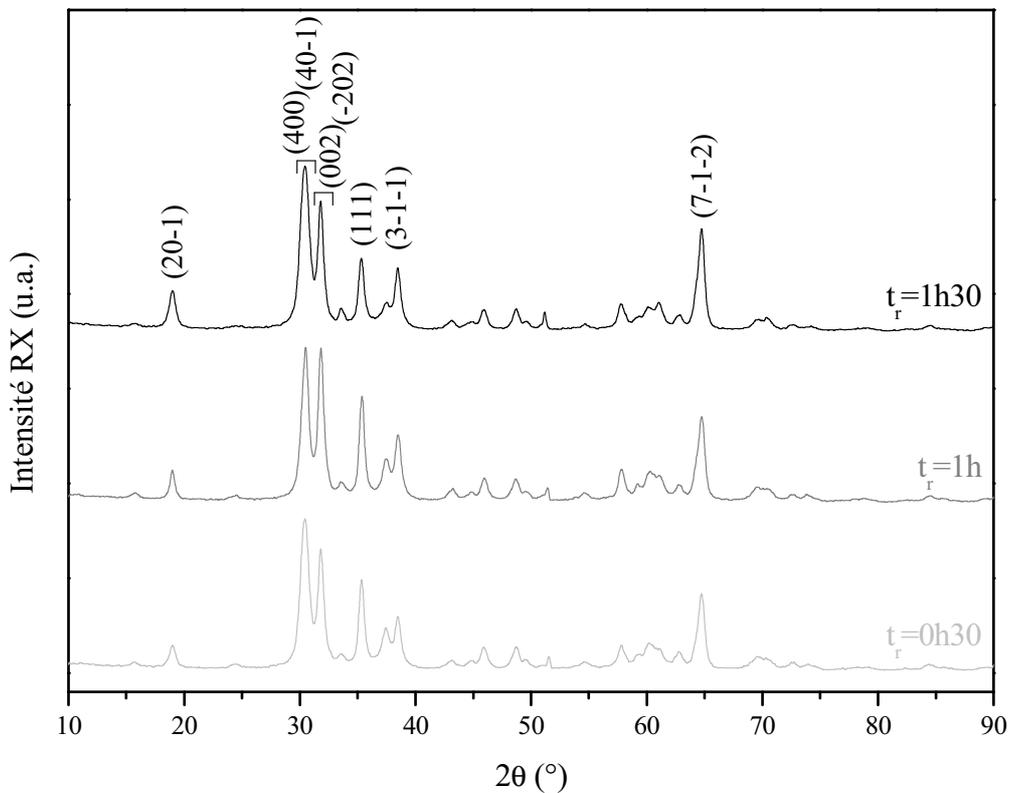


Figure 9. Diagrammes RX de trois films recuits à 1000°C pendant trois durées différentes : 0h30 ; 1h ; 1h30. Les trois films sont issus d'un même dépôt effectué avec les paramètres suivants : $d=7$ cm ; $T_s=100^\circ\text{C}$; $t=1$ h ; $P_{Ar}=0,017$ mbar ; $P_{RF}=200$ W.

Les pics de diffraction observés pour les trois diagrammes RX sont bien ceux de la phase β -Ga₂O₃. Seuls les pics les plus intenses ont été indexés selon les familles de plans correspondants. Il n'y a pas de différence notable entre ces trois spectres, que ce soit en termes d'intensité ou de forme des pics. Selon ces résultats, le temps de recuit à 1000°C n'influence pas la cristallisation en phase β des films d'oxyde de gallium.

D'autre part, nous avons aussi étudié via les mesures en diffraction RX la cristallisation des couches minces déposées à des températures de substrat élevées. D'après la Figure 5, un traitement thermique est nécessaire pour cristalliser ces films. La Figure 10 présente un diagramme RX d'un film déposé à 600°C et recuit à 1000°C sous flux continu d'azote pendant 1h.

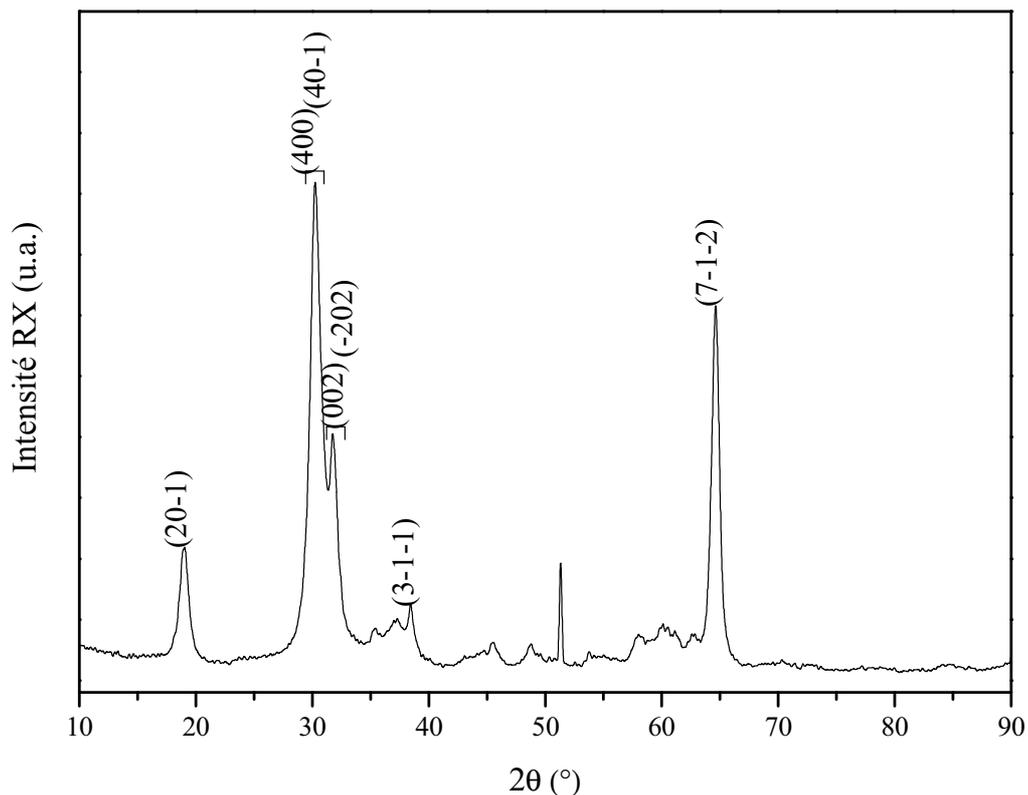


Figure 10. Diagramme RX d'un film mince déposé à $T_s=600^\circ\text{C}$ et recuit à 1000°C pendant 1h. Les paramètres du dépôt sont les suivants : $d=7$ cm ; $t=0\text{h}30$; $P_{Ar}=0,017$ mbar ; $P_{RF}=200$ W.

Les pics de diffraction observés ont à nouveau pu être indexés selon les familles de plans de la phase β -Ga₂O₃, de la même manière que pour les films déposés à basse

température. Une température de substrat $T_s > 100^\circ\text{C}$ n'apporte rien de plus que ce que nous observons pour $T_s = 100^\circ\text{C}$.

3.3.2. Propriétés optiques : étude de l'indice de réfraction n et du coefficient d'absorption α

Les résultats précédents ont montré que nous pouvons contrôler la cristallisation de la phase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Les films dont nous avons présenté les propriétés structurales dans cette partie 3.3.1. ont été analysés en ellipsométrie afin de confirmer si leurs propriétés optiques (partie réelle de l'indice de réfraction n et coefficient d'absorption α) concordent avec celles attendues pour un cristal de Ga_2O_3 cristallisé en phase β .

Ainsi, quatre films d'oxyde de gallium issus d'un même dépôt ont été analysés : un échantillon n'est pas recuit, les trois autres sont recuits à des températures différentes ($T_r = 800^\circ\text{C}$; $T_r = 900^\circ\text{C}$; $T_r = 1000^\circ\text{C}$). Les autres paramètres de dépôt étant : $d = 7$ cm ; $T_s = 100^\circ\text{C}$; $t = 0\text{h}30$; $P_{Ar} = 0,017$ mbar ; $P_{RF} = 200$ W.

Les Figures 11 et Figure 12 présentent respectivement pour ces quatre échantillons les courbes de dispersion de la partie réelle de l'indice de réfraction n et du coefficient d'absorption α entre 1,5 et 4,5 eV. Les valeurs de n du Ga_2O_3 massif données en référence 5 figurent également. Notons que pour l'échantillon recuit à 800°C , les calculs avec le logiciel DeltaPsi 2 ont donné un $\chi^2 = 213$, il faut donc être prudent sur l'interprétation des résultats qui concernent ce film.

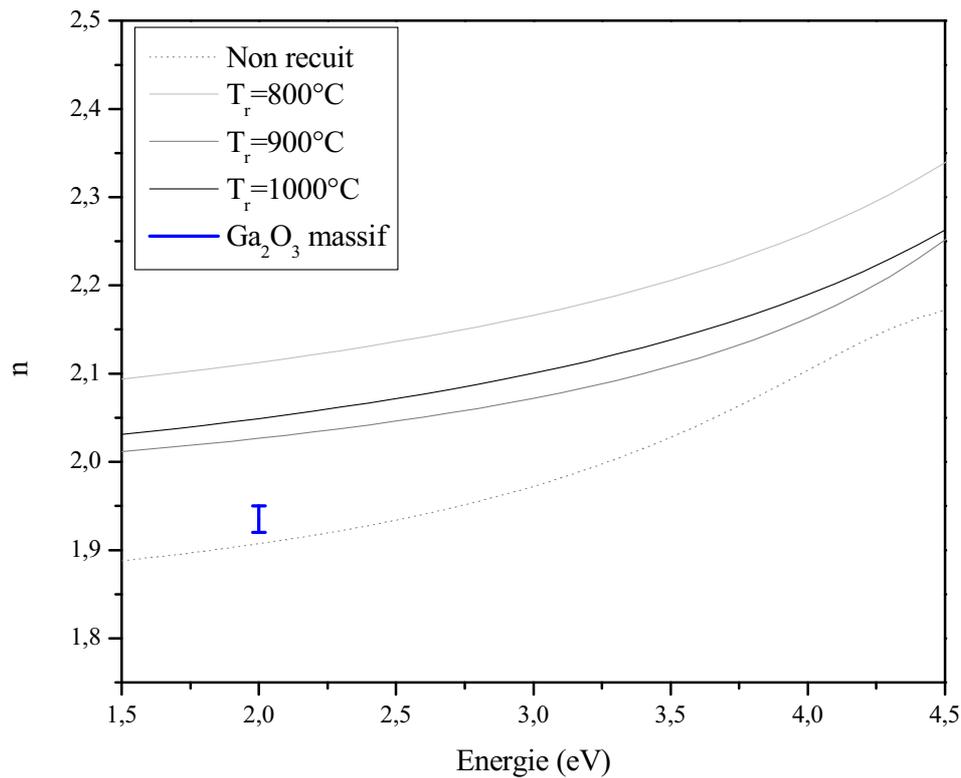


Figure 11. Courbes de dispersion de l'indice de réfraction n d'un film non recuit et de trois films recuits pendant 1h sous azote à des températures différentes: 800°C ; 900°C ; 1000°C .

Quel que soit le traitement thermique subit par l'échantillon, n augmente avec l'énergie, ce qui est bien caractéristique du phénomène de dispersion. A 2 eV, l'indice n du Ga_2O_3 massif est compris entre 1,92 et 1,95 et celui des quatre films présentés est compris entre 1,90 et 2,11. L'écart relatif des n à 2 eV est donc au maximum de 9% par rapport aux valeurs annoncées pour le matériau massif.

D'autre part, en ne considérant que les courbes de dispersion des n des échantillons non recuit et recuits à $T_r=900^\circ\text{C}$ et 1000°C , nous observons qu'avec le recuit, les valeurs de n augmentent, et d'autant plus pour $T_r=1000^\circ\text{C}$. Cela peut être interprété comme une augmentation de la densité du film mince due au réarrangement des atomes entre eux pendant le traitement thermique.

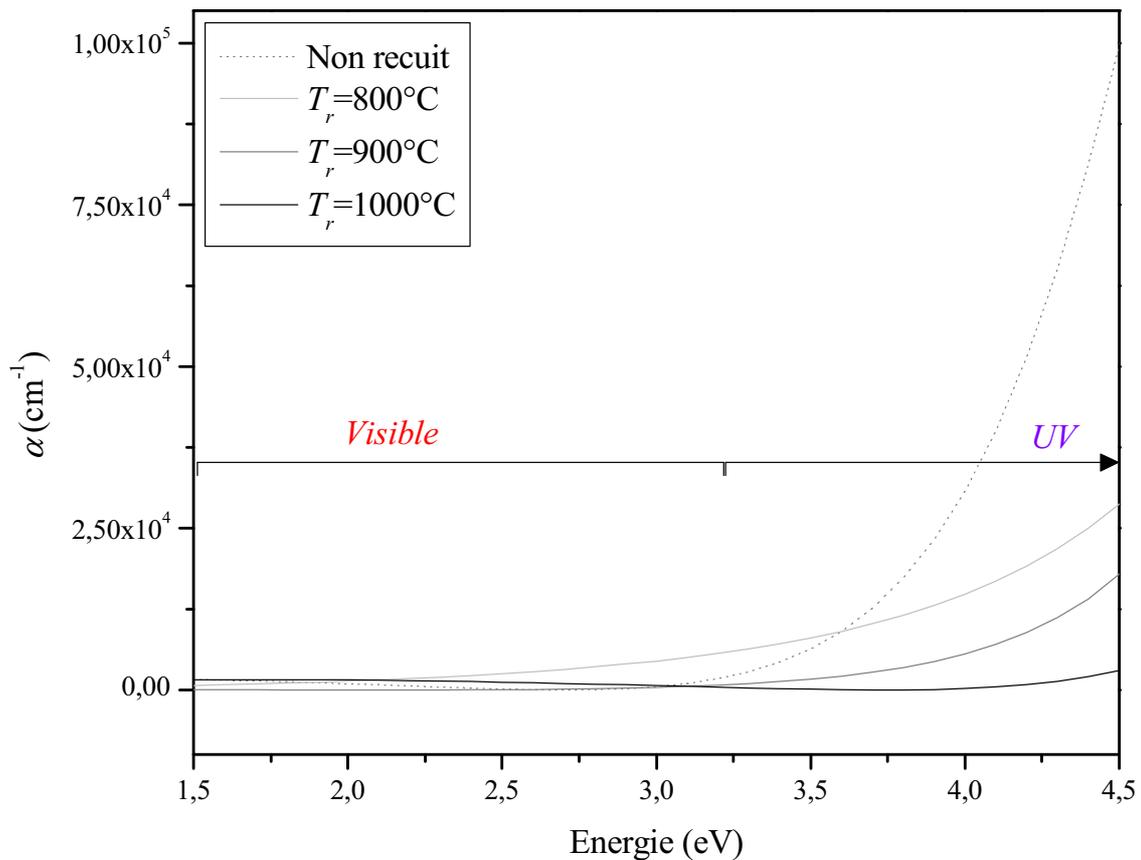


Figure 12. Evolution du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie d'un film non recuit et de trois films recuits pendant 1h sous azote à des températures différentes: 800°C ; 900°C ; 1000°C. Les quatre films sont issus d'un même dépôt effectué avec les paramètres suivants : $d=7$ cm ; $T_s=100^\circ\text{C}$; $t=0\text{h}30$; $P_{Ar}=0,017$ mbar ; $P_{RF}=200$ W.

Le coefficient d'absorption α des quatre échantillons est faible dans le domaine spectral du visible et jusque dans le proche UV (entre 1,5 et 3,5 eV) puis augmente fortement entre 3,5 et 5 eV. Cependant, il existe des nuances entre les quatre films. Pour l'échantillon non recuit, α augmente à partir 3,1 eV, et de façon beaucoup plus prononcée que les autres échantillons. Pour les échantillons recuits à 800°C, 900°C et 1000°C α augmente à partir de 2,4 eV, 3,3 eV et 4 eV, respectivement.

Un traitement thermique approprié permet donc d'élargir la zone de transparence des films d'oxyde de gallium. En effet, pour $T_r=1000^\circ\text{C}$ l'échantillon est transparent entre 1,5 eV et 4 eV (soit entre 310 et 827 nm), c'est-à-dire dans les domaines spectraux du visible et du proche UV. En effet, dans cette gamme d'énergie, la valeur moyenne de α est de 890 cm^{-1} . Cela signifie que pour un film d'épaisseur 1 μm , le ratio de l'intensité d'un faisceau transmis

à travers ce film I_t et de l'intensité du faisceau incident I_0 est, d'après la loi de Beer-Lambert,

$$\text{de } \frac{I_t}{I_0} = e^{-890 \times 10^{-4}} = 91\%.$$

Les films recuits à 1000°C pendant des durées de recuit différentes ($t_r=0\text{h}30$; $t_r=1\text{h}$; $t_r=1\text{h}30$) ont également été analysés par ellipsométrie. La Figure 13 montre l'évolution de l'indice de réfraction n en fonction de l'énergie.

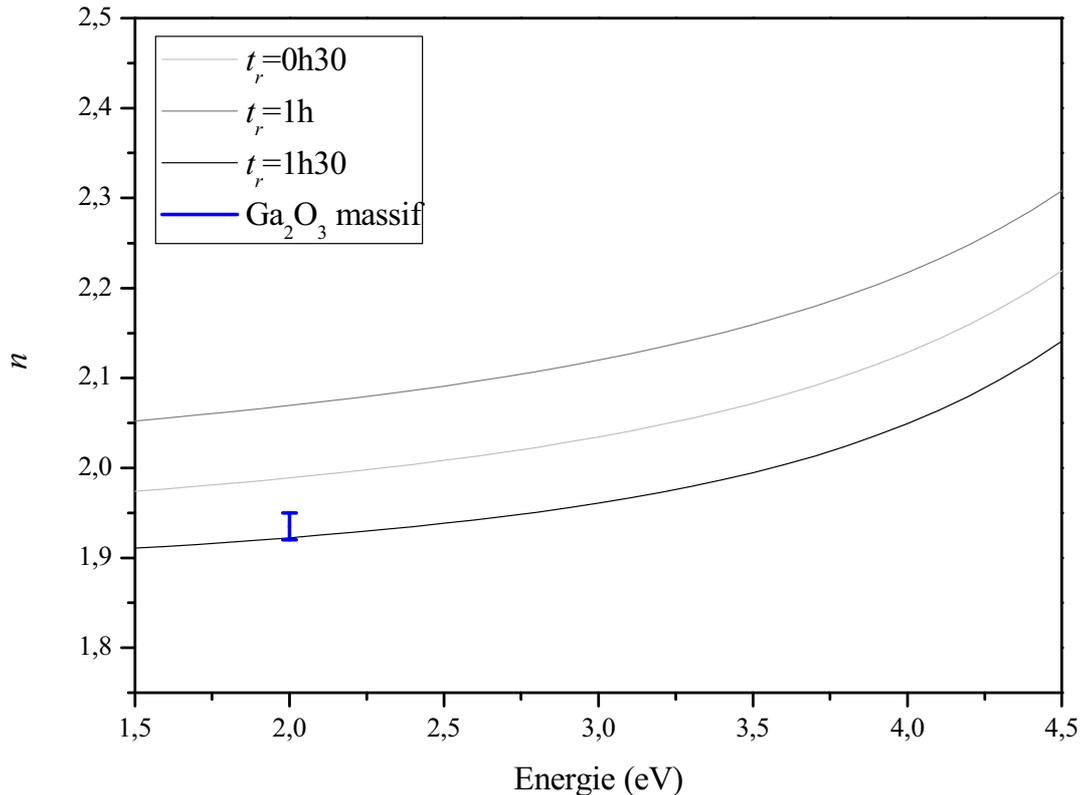


Figure 13. Courbes de dispersion de l'indice de réfraction n de trois films recuits à 1000°C pendant trois durées différentes : 0h30 ; 1h ; 1h30. Les trois films sont issus d'un même dépôt effectué avec les paramètres suivants : $d=7$ cm ; $T_s=100^\circ\text{C}$; $t=1\text{h}$; $P_{Ar}=0,017$ mbar ; $P_{RF}=200$ W.

Quel que soit le temps de recuit t_r , les valeurs de l'indice de réfraction sont cohérentes avec celles du Ga_2O_3 massif. De plus, les trois courbes de dispersion ont la même allure. Pour $t_r=1\text{h}$, les valeurs de n sont les plus élevées, ce qui signifie que pour cette température de recuit, le film est le plus dense. Nous avons donc choisi cette température pour la suite.

La Figure 14 présente les coefficients d'absorption $\alpha(E)$ des mêmes échantillons recuits pendant des durées différentes.

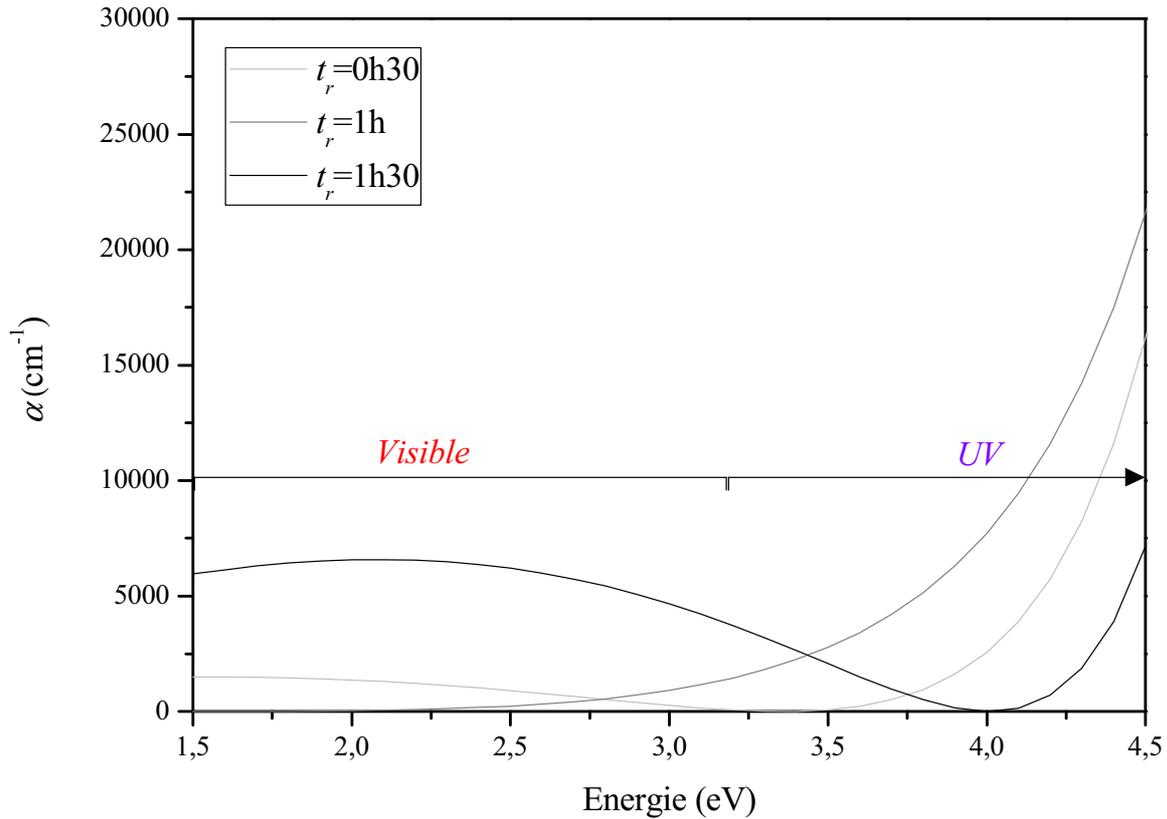


Figure 14. Evolution du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie de trois films recuits à 1000°C pendant trois durées différentes : 0h30 ; 1h ; 1h30. Les trois films sont issus d'un même dépôt effectué avec les paramètres suivants : $d=7 \text{ cm}$; $T_s=100^\circ\text{C}$; $t=1\text{h}$; $P_{Ar}=0,017 \text{ mbar}$; $P_{RF}=200 \text{ W}$.

Il apparaît que le film recuit pendant 1h30 est relativement peu transparent dans le domaine du visible (en moyenne entre 1,6 et 3 eV, $\alpha \approx 6060 \text{ cm}^{-1}$, donc pour un film de $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur, $\frac{I_t}{I_0} = e^{-6060 \times 10^{-4}} = 54\%$). Les deux films recuits pendant $t_r=0\text{h}30$ et 1h sont transparents dans les domaines spectraux du visible et du proche UV. Pour le film recuit pendant 0h30, $\alpha(E)$ augmente rapidement à partir de 3,5 eV. Pour le film recuit pendant 1h, $\alpha(E)$ augmente avec E . Entre 1,5 et 2,8 eV, le film recuit pendant 1h est plus transparent que celui recuit pendant 0h30, ensuite la tendance est inversée. Toutefois, globalement, entre 1,5 et 3,5 eV, c'est le film recuit pendant 1h qui est le plus transparent (en moyenne, pour $t_r=0\text{h}30$, $\alpha \approx 814 \text{ cm}^{-1}$ et $\frac{I_t}{I_0} = 92\%$ pour $t_r=1\text{h}$, $\alpha \approx 621 \text{ cm}^{-1}$ et $\frac{I_t}{I_0} = 94\%$).

D'autre part, le calcul de $\alpha(E)$ permet de déterminer la largeur en énergie de la bande interdite d'un film mince, c'est-à-dire le gap optique E_g . Pour ce faire, nous avons utilisé la relation de Tauc des semi-conducteurs à gap direct⁶ :

$$\alpha(E)E = A(E - E_g)^2$$

Où E est l'énergie et A est une constante de proportionnalité.

Il suffit de tracer la courbe $\sqrt{\alpha E}$ en fonction de E . En prolongeant la partie linéaire de cette courbe vers les plus grandes valeurs de E , nous pouvons lire la valeur de E_g pour $\sqrt{\alpha E} = 0$, à l'intersection de la droite obtenue avec l'axe des abscisses. La Figure 15 montre le tracé qui a permis d'établir la valeur du gap E_g de l'échantillon recuit à 1000°C pendant 1h. Nous obtenons un gap $E_g=5,1\pm 0,1$ eV.

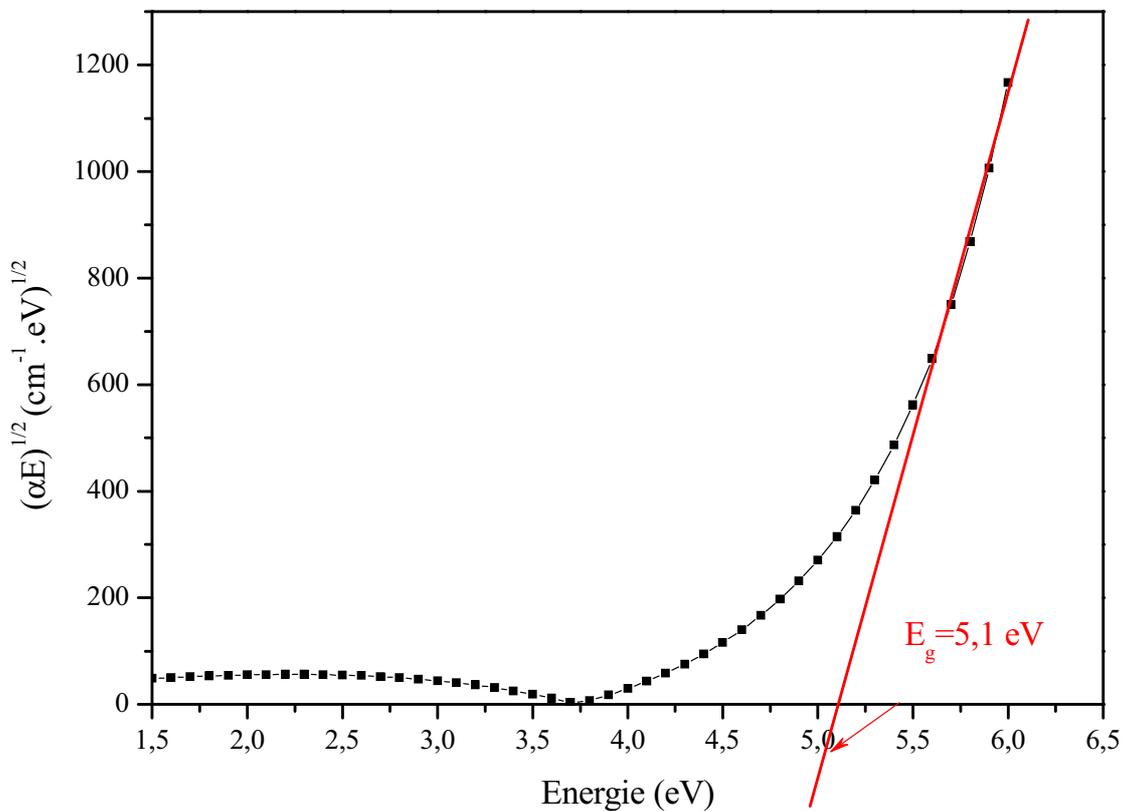


Figure 15. Détermination du gap de Tauc du film d'oxyde de gallium recuit à $T_r=1000^\circ\text{C}$ pendant $t_r=1\text{h}$. Les autres paramètres de dépôt sont : $d=7$ cm ; $T_s=100^\circ\text{C}$; $t=0\text{h}30$; $P_{Ar}=0,017$ mbar ; $P_{RF}=200$ W. La droite a été obtenue par un fit linéaire sur les cinq points aux énergies les plus élevées.

Les énergies de gap des échantillons recuits à 1000°C pendant 0h30 et 1h30 ont été évaluées par la même méthode et les énergies correspondantes sont 4,57 et 4,48 eV. Pour le film recuit à 900°C pendant 1h, nous avons trouvé $E_g=4,96$ eV. Ces valeurs sont en accord

avec les valeurs du gap de la phase β -Ga₂O₃ que nous pouvons trouver dans la littérature (par exemple: 4,4 eV⁷, 4,7 eV⁸, 4,95 eV⁹).

Les propriétés des films élaborés à $T_s=600^\circ\text{C}$ ont aussi été étudiées. La Figure 16 montre les courbes de dispersion de l'indice de réfraction n d'un film déposé à 600°C avant et après recuit à 1000°C pendant 1h sous un flux continu d'azote.

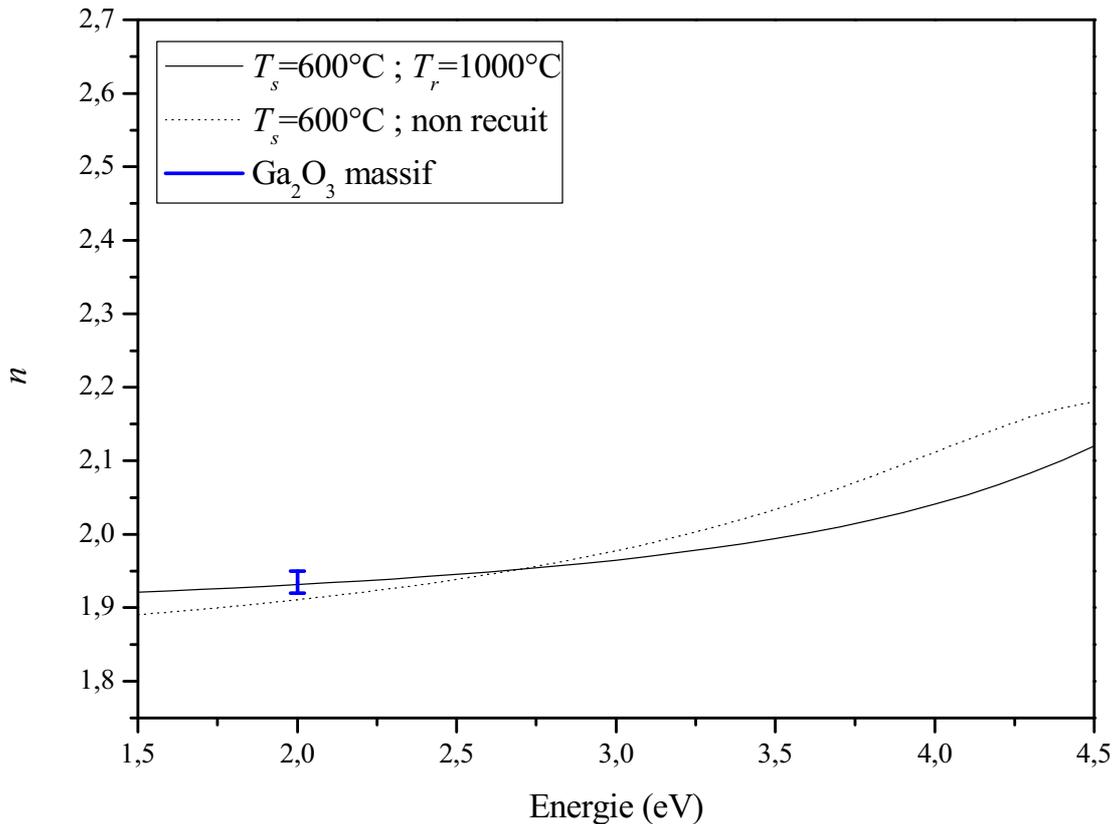


Figure 16. Courbes de dispersion de l'indice de réfraction n pour un film déposé à $T_s=600^\circ\text{C}$, avant et après recuit à 1000°C pendant $t_r=1\text{h}$. Les autres paramètres de dépôt sont : $d=7\text{ cm}$; $t=0\text{h}30$; $P_{Ar}=0,017\text{ mbar}$; $P_{RF}=200\text{ W}$.

Les valeurs de n obtenues sont en accord avec celle du matériau massif Ga₂O₃.

L'évolution du coefficient d'absorption α de ces mêmes films est présentée sur la Figure 17.

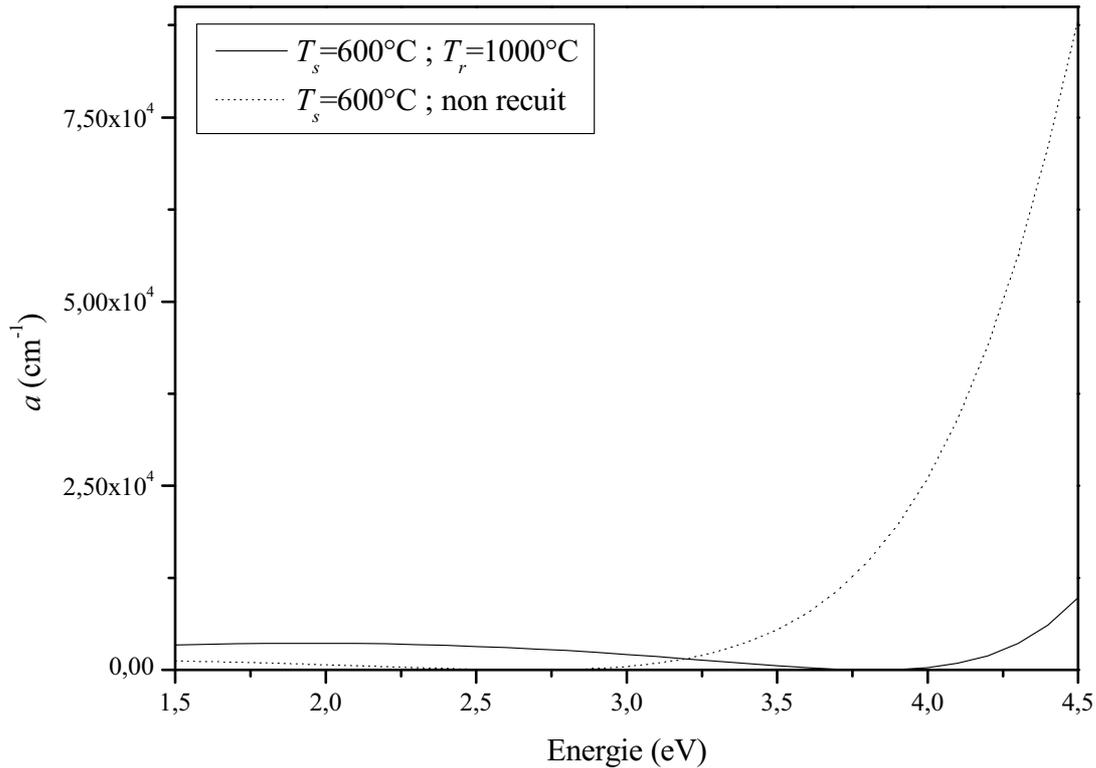


Figure 17. Evolution du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie pour un film déposé à $T_s=600^\circ\text{C}$, avant et après recuit à 1000°C pendant $t_r=1\text{h}$. Les autres paramètres de dépôt sont : $d=7\text{ cm}$; $t=0\text{h}30$; $P_{Ar}=0,017\text{ mbar}$; $P_{RF}=200\text{ W}$.

Le coefficient d'absorption α du film non recuit augmente très rapidement à partir de 3,5 eV. C'est aussi ce que nous avons observé pour le film déposé à $T_s=100^\circ\text{C}$ avant recuit (Figure 12).

Le film recuit est transparent dans les domaines spectraux du visible et du proche UV (en moyenne entre 1,5 et 4 eV, $\alpha \sim 2260\text{ cm}^{-1}$, donc pour un film de $1\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur, $\frac{I_t}{I_0} = e^{-2226 \times 10^{-4}} = 80\%$). D'autre part, $\alpha(E)$ augmente à partir de 4 eV mais les valeurs restent très inférieures à celles du film non recuit.

3.4. Conclusion

Cette première étude des films minces d'oxyde de gallium non dopés a permis de confirmer que nous maîtrisons la synthèse de la phase stable monoclinique $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ par pulvérisation magnétron radiofréquence. Cette phase cristallise uniquement après un traitement thermique approprié (à 1000°C , sous azote).

De plus, nous avons aussi optimisé les valeurs des paramètres de dépôt et de traitement thermique.

- $P_{RF}=150W$

Cette valeur a été choisie en se plaçant en termes de rendement de pulvérisation. Une telle puissance permet d'atteindre des vitesses de dépôt élevées, tout en s'assurant de conserver l'intégrité de la cible d'oxyde de gallium.

- $P_{Ar}=0,017\text{ mbar}$

La pression d'argon dans l'enceinte n'influence pas beaucoup la cinétique de dépôt. Nous avons choisi cette valeur intermédiaire qui est suffisamment élevée pour initier et maintenir le plasma qui règne dans l'enceinte pendant le dépôt.

- $T_s=100^\circ C$

Pour cette température de dépôt, la cinétique de dépôt est élevée. De plus, à basse comme à haute température ($T_s=100^\circ C$ ou $600^\circ C$), un traitement thermique approprié est nécessaire pour obtenir la phase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, et les propriétés optiques (indice de réfraction et transparence dans le domaine spectral du visible) sont alors équivalentes. Aussi, le budget thermique est plus important lorsque nous travaillons à haute température.

- $d=7\text{cm}$

Ce paramètre n'a pas été étudié.

- $T_r=1000^\circ C$

Des trois températures de recuit testées, c'est celle qui conduit à la plus grande quantité de matière cristallisée et au domaine de transparence le plus large (entre 1,5 et 4 eV).

- $t_r=1\text{h}$

Les trois durées de recuit que nous avons expérimentées conduisent à une cristallisation équivalente. Cependant, le film le plus transparent entre 1,5 et 3,5 eV est celui recuit pendant 1h.

Références du chapitre 3

- ¹ D. Bréard, « Optimisation des propriétés spectroscopiques de couches minces de Si/SiO₂ : Nd³⁺ élaborées par pulvérisation magnétron réactive », Thèse de l'université de Caen, (2007).
- ² E. Martinez-Guerrero, Thèse de l'INSA de Lyon, « Elaboration en Epitaxie par jets moléculaires des nitrures d'éléments III en phase cubique », (2002).
- ³ M. Fleischer, Leo Höllbauer, Eberhard Born, et Hans Meixner, « Evidence for a Phase Transition of β -Gallium Oxide at Very Low Oxygen Pressures », *Journal of the American Ceramic Society*, **80**, n^o. 8, 2121, (1997).
- ⁴ B. E. Deal, A. S. Grove, "General relationship for the thermal oxidation of silicon", *Journal of applied physics*, **36**, n^o 12, 3770, (1965).
- ⁵ M. Rebien, W. Henrion, M. Hong, J.P. Mannaerts, et M. Fleischer, "Optical properties of gallium oxide thin films," *Applied Physics Letters*, **81**, 250, (2002).
- ⁶ J. Tauc, R. Grigorovici, et A. Vancu, « Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium », *physica status solidi (b)*, **15**, n^o. 2, 627, (1966).
- ⁷ M. Passlack et al., « Ga₂O₃ films for electronic and optoelectronic applications », *Journal of Applied Physics*, **77**, n^o. 2, 686, (1995).
- ⁸ H. H. Tippins, « Optical Absorption and Photoconductivity in the Band Edge of β -Ga₂O₃ », *Physical Review*, **140**, n^o. 1, A316, (1965).
- ⁹ Y. Kokubun, K. Miura, F. Endo, et S. Nakagomi, « Sol-gel prepared β -Ga₂O₃ thin films for ultraviolet photodetectors », *Applied Physics Letters*, **90**, n^o. 3, 031912, (2007).

CHAPITRE 4

FILMS D'OXYDE DE GALLIUM DOPES AUX TERRES RARES (NEODYME, EUROPIUM)

Dans le chapitre précédent, nous avons déterminé les paramètres de dépôt et de traitement thermique qui conduisent à la formation des films β -Ga₂O₃. Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux propriétés des films d'oxyde de gallium dopés aux terres rares. Deux types de terres rares ont été introduits dans la matrice. En premier lieu, nous nous sommes intéressés aux propriétés de photoluminescence des films dopés au néodyme, et à l'influence de différents paramètres tels que la procédure de recuit, la nature et la pression des gaz du plasma, la puissance radiofréquence, la concentration en terre rare, ou encore la nature du substrat. Cette étude des films d'oxyde de gallium dopés au néodyme a représenté la plus grande partie de ce travail de thèse. Elle a permis d'établir les meilleurs paramètres de dépôt conduisant à une intensité maximale de photoluminescence relative aux ions néodyme, et de comprendre les mécanismes de photoluminescence de cette terre rare dans Ga₂O₃ (ceux-ci seront explicités dans le chapitre 5). Sur la base de l'expérience acquise avec le néodyme, nous avons tenté le dopage avec une terre rare de nature différente. La dernière partie présente donc les propriétés de photoluminescence des films d'oxyde de gallium dopés à l'europium.

4.1. Effet du dopage sur la matrice

4.1.1. Mesure de la quantité de terre rare incorporée

Les premiers dépôts de films d'oxyde de gallium dopés au néodyme ont été réalisés avec des morceaux de formes et de tailles aléatoires. Les premières études sur ces films minces ont donc été menées dans ces conditions. Nous nous sommes notamment intéressés à l'influence du rapport surfacique R_{Nd} sur les propriétés structurales et optiques des films, et aux effets de la température de substrat, et de la pression d'argon dans l'enceinte.

Cependant, le fait que les morceaux d'oxyde de néodyme aient tous une forme différente rendait très difficile la reproductibilité des dépôts après un changement de configuration de la cible. Très rapidement, nous avons donc travaillé avec des pastilles calibrées (voir chapitre 2) de Nd_2O_3 et par la suite, d' Eu_2O_3 . Les quantités d'ions terres rares incorporées dans ces conditions dans la matrice d'oxyde de gallium ont été mesurées par la technique SIMS. La Figure 1 montre l'évolution des concentrations atomiques en néodyme et europium en fonction de r_{Nd} et r_{Eu} .

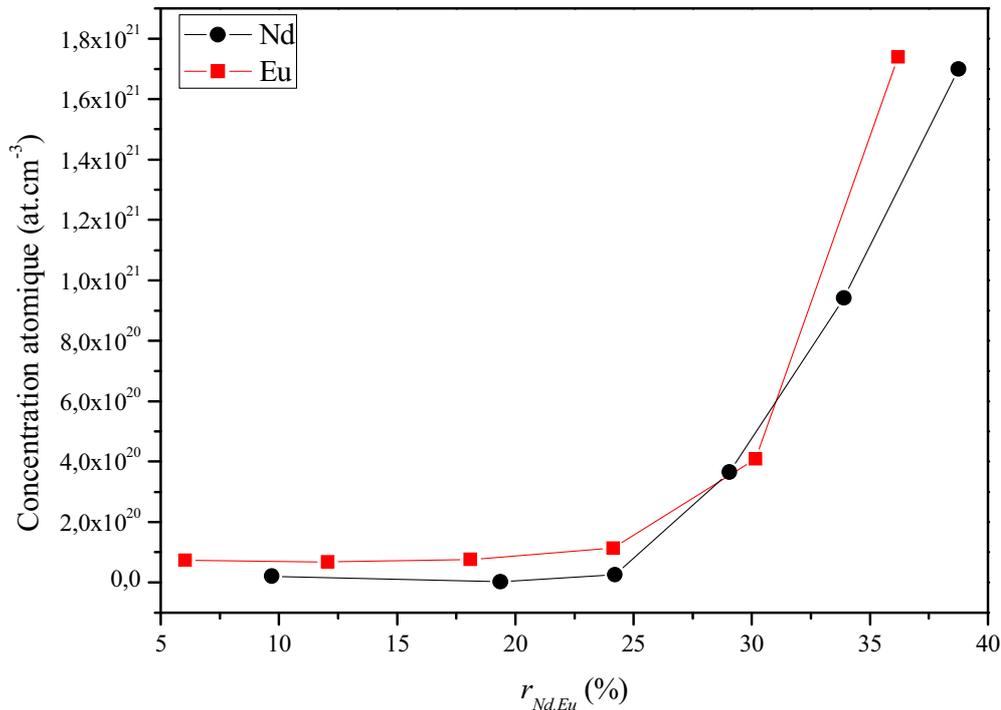


Figure 1. Evolution de la concentration atomique en Nd et Eu en fonction de r_{Nd} et r_{Eu} .

Les deux courbes ont la même allure : plus on augmente r_{Nd} et r_{Eu} et plus les concentrations atomiques en Nd et Eu sont élevées. Cependant, nous remarquons aussi qu'entre les plus bas taux surfaciques et jusqu'à $r_{\text{Nd,Eu}} \approx 25\%$, les quantités de terre rare incorporées évoluent peu (de $2,1 \times 10^{19}$ à $2,5 \times 10^{19}$ at.cm⁻³ pour le néodyme et de $7,4 \times 10^{19}$ at.cm⁻³ à $1,1 \times 10^{20}$ at.cm⁻³ pour l'europium). A partir de $r_{\text{Nd,Eu}} \approx 25\%$, les concentrations atomiques augmentent beaucoup plus rapidement, atteignant environ $1,7 \times 10^{21}$ at.cm⁻³ pour $r_{\text{Nd}}=39\%$ et $r_{\text{Eu}}=37\%$. Notons également que la concentration en europium évolue plus rapidement que celle en néodyme. Ceci est cohérent avec la taille légèrement inférieure des ions Eu^{3+} .

4.1.2. Cinétique de dépôt

Les vitesses de dépôt ont été déterminées à partir des mesures d'épaisseur réalisées par ellipsométrie spectroscopique. Nous avons veillé à ce que les épaisseurs ne dépassent pas les valeurs critiques pour une mesure fiable à partir de cette technique, c'est-à-dire environ 1 μm). Les films d'épaisseur plus élevée ont été analysés par M-Lines.

La Figure 2 montre l'évolution de la cinétique des dépôts des films minces d'oxyde de gallium dopés au néodyme en fonction de R_{Nd} , le rapport surfacique des morceaux non calibrés de Nd_2O_3 sur la cible de Ga_2O_3 .

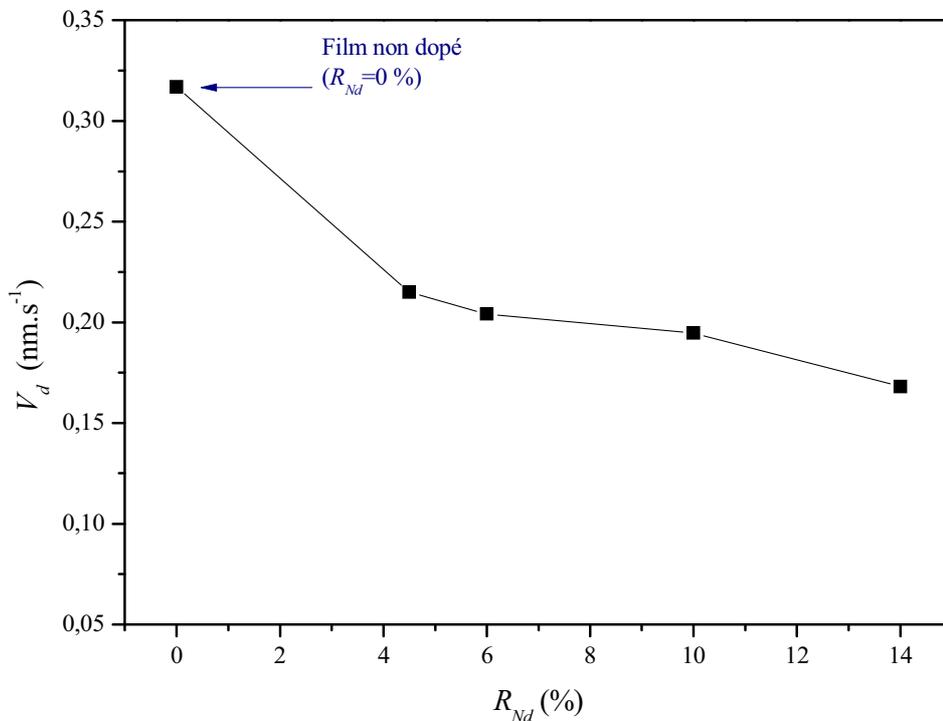


Figure 2. Evolution de la cinétique de dépôt V_d en fonction de R_{Nd} .

La vitesse de dépôt V_d décroît de $0,32 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ à $0,17 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, soit presque d'un facteur 2 quand on ajoute un nombre de morceaux de Nd_2O_3 sur la cible de Ga_2O_3 qui correspond à un taux $R_{Nd}=14\%$. Nous pouvons expliquer ce phénomène par les aspérités des morceaux de Nd_2O_3 auxquelles s'adapte le plasma. Il y a alors autour des morceaux de Nd_2O_3 des zones très confinées où le rendement de pulvérisation est plus important. Cependant, les libres parcours moyens des espèces pulvérisées sont aussi plus courts, et alors ces espèces atteindront plus difficilement le substrat, et ce d'autant plus que le taux R_{Nd} sera élevé.

Cette observation est également valable pour les films minces fabriqués avec des pastilles calibrées de Nd_2O_3 et d' Eu_2O_3 disposées sur la cathode de Ga_2O_3 (Figure 3).

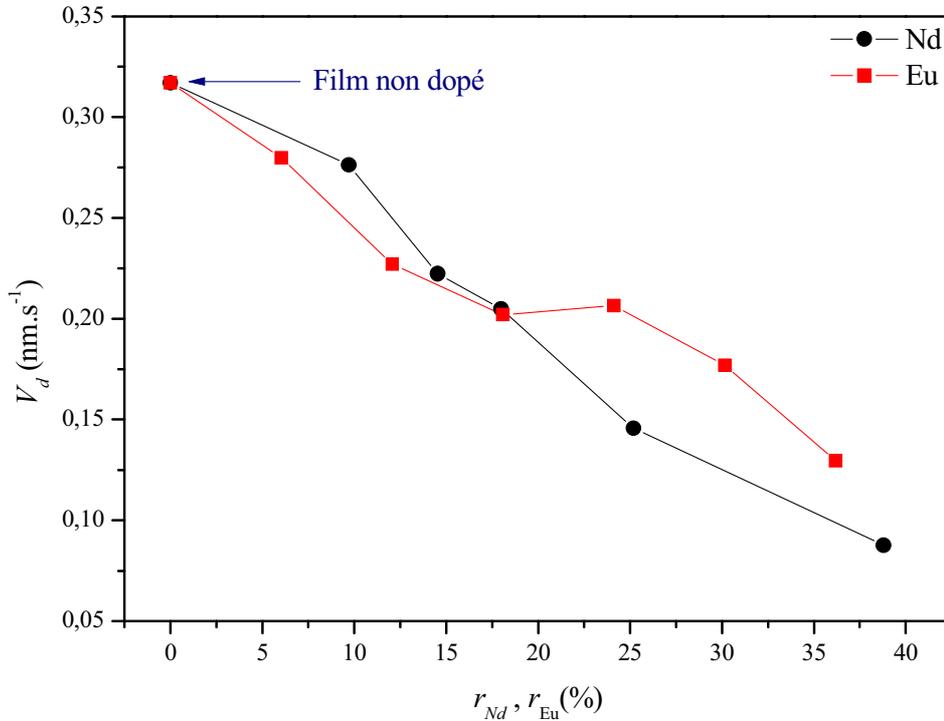


Figure 3. Evolution de la cinétique de dépôt V_d en fonction de r_{Nd} et r_{Eu} .

Notons que la vitesse de dépôt des films dopés à l'europium diminue jusqu'à $r_{Eu}=18\%$, puis semble augmenter légèrement entre $r_{Eu}=18\%$ et 24% et diminue à nouveau jusqu'à 36% . Cette décroissance de V_d en deux temps est certainement liée au fait que les échantillons les plus dopés (de $r_{Eu}=24\%$ à 36%) ont été fabriqués avant les moins dopés. L'usure de la cible de Ga_2O_3 était donc plus importante lors de la fabrication de ces derniers, conduisant alors à une légère baisse de la vitesse de dépôt due à cette usure.

L'augmentation de r , et donc de la quantité de terre rare incorporée entraîne une diminution de la vitesse de dépôt avec un comportement sensiblement linéaire.

4.1.3. Stœchiométrie

Les films d'oxyde de gallium non dopés n'ont pas fait l'objet d'une étude précise de leur stœchiométrie mais on soupçonne un déficit en oxygène, lié à la technique de dépôt. En

ce qui concerne les films dopés au néodyme, leur stœchiométrie a pu être étudiée en fonction de la quantité de néodyme incorporée dans les films grâce aux mesures RBS.

Les Figures 4 et 5 montrent les évolutions de la teneur en oxygène dans les films dopés au néodyme et à l'euprimum en fonction de $r_{Nd, Eu}$. Cette teneur en oxygène est représentée par le facteur y dans la formule chimique Ga_2O_y . Sur les deux figures sont représentées deux séries d'échantillons issus d'un même dépôt, l'une correspond à des films non recuits, l'autre à des films recuits. (Le recuit a eu lieu à 1000°C sous un flux continu d'azote et pendant 1h). Nous avons aussi représenté sur chaque graphique la valeur théorique $y=3$, qui correspond au rapport d'un film de Ga_2O_3 stœchiométrique.

La quantité d'oxygène dans les films d'oxyde de gallium dopés au néodyme non recuits augmente avec r_{Nd} . Les films sont sous-stœchiométriques jusqu'à $r_{Nd}=24\%$. Pour $r_{Nd}=29\%$ et 34% , la stœchiométrie est respectée (Ga_2O_3), et pour $r_{Nd}=39\%$, le film a même un léger excédent d'oxygène ($Ga_2O_{3,1}$). La quantité d'oxygène dans les films d'oxyde de gallium dopés au néodyme recuits augmente également avec r_{Nd} , mais seulement jusqu'à $r_{Nd}=34\%$ valeur pour laquelle le film $Ga_2O_{3,06}$ est presque stœchiométrique. Pour $r_{Nd}=39\%$, on obtient un film de stœchiométrie $Ga_2O_{2,94}$. Finalement, compte tenu des incertitudes liées à la technique de mesure, on peut considérer que les films recuits les plus dopés sont stœchiométriques avec une composition $Ga_2O_{3\pm 0,06}$.

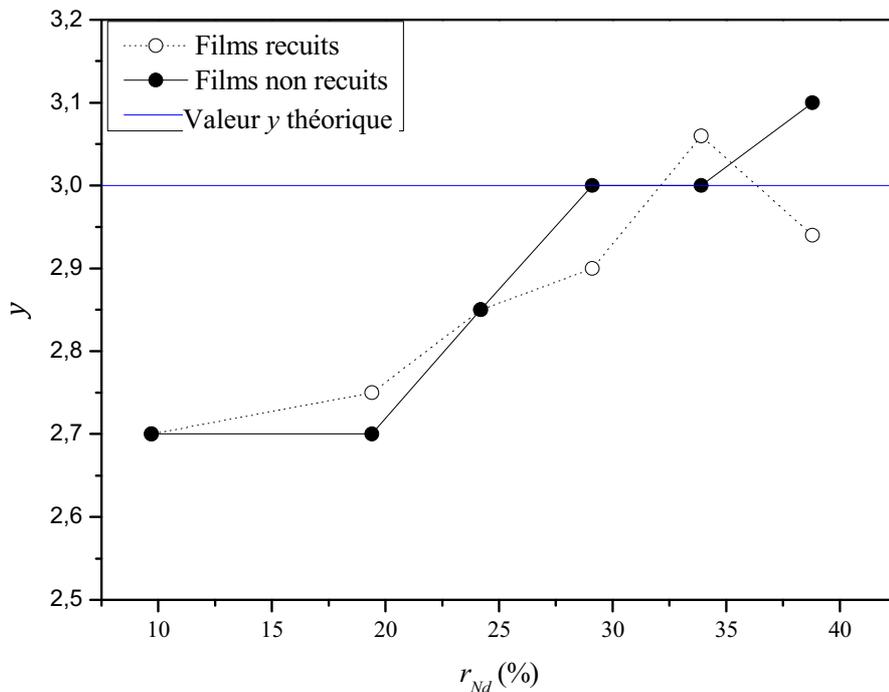


Figure 4. Evolution du facteur y des films de stœchiométrie Ga_2O_y en fonction de r_{Nd} .

Concernant les films dopés à l'europium, l'évolution de la stœchiométrie en fonction de r_{Eu} n'est pas évidente. Les films non recuits sont tous sous-stœchiométriques en oxygène ($Ga_2O_{2,70}$ pour $r_{Eu}=12\%$; 18% ; 24% et 36% et $Ga_2O_{2,75}$ pour $r_{Eu}=30\%$). Le film déposé avec $r_{Eu}=6\%$ a une composition un peu plus élevée en oxygène, $Ga_2O_{2,90}$, cependant il faut garder un œil critique sur ce point puisque le film fabriqué pendant le même dépôt et recuit a une teneur en oxygène inférieure ($Ga_2O_{2,70}$). Pour les films recuits, mis à part le point à $r_{Eu}=24\%$, il semble que la stœchiométrie s'améliore quand r_{Eu} augmente, pour atteindre à $r_{Eu}=36\%$ une composition quasi stœchiométrique $Ga_2O_{2,95}$.

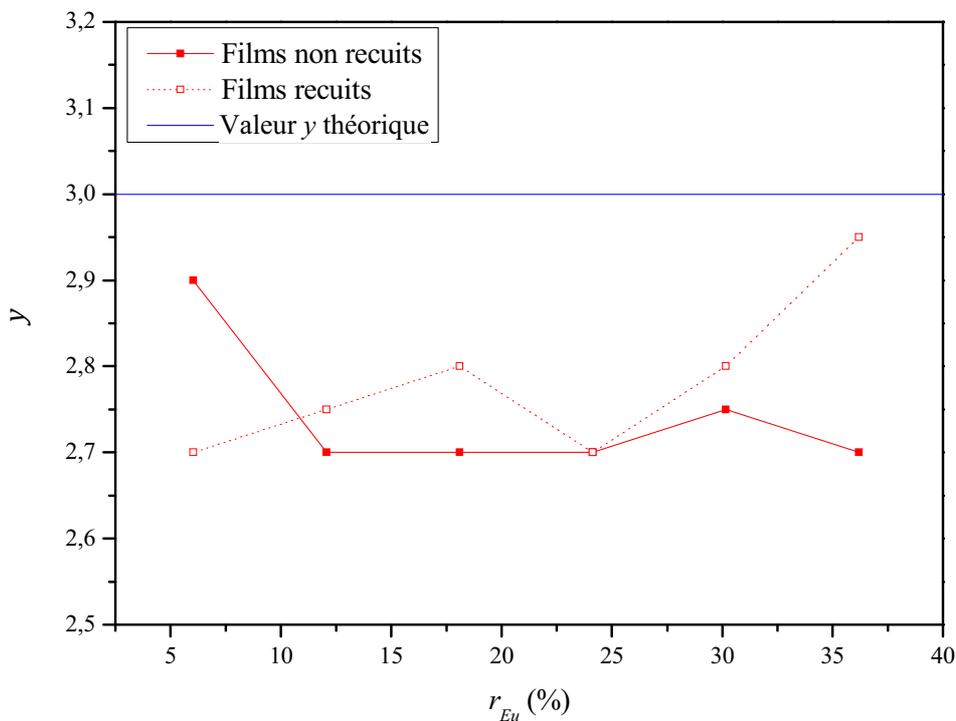


Figure 5. Evolution du facteur y des films de stœchiométrie Ga_2O_y en fonction de r_{Eu} .

L'évolution de la stœchiométrie avec r_{Nd} et r_{Eu} n'est pas évidente. Néanmoins, deux impressions ressortent :

- plus on augmente la quantité de terre rare et plus la teneur en oxygène dans les films est élevée. Cela peut s'expliquer par le fait que le dopage est réalisé avec des pastilles d'oxydes de terre rare,
- après recuit, la teneur en oxygène est plus importante. Le traitement thermique a lieu sous un flux d'azote, mais il est très probable qu'il y ait des résidus d'air et donc d'oxygène dans le tube dans lequel est réalisé le recuit.

Les résultats précédents traitent des quantités totales d'atomes présents dans les films. Cependant, les mesures RBS ont aussi révélé une inhomogénéité des films après recuit. Ceci est d'autant plus vrai que la quantité de terre rare incorporée dans les films est importante. A l'issue du traitement thermique, il existe une zone proche du substrat où la quantité de terre rare est plus importante, que l'on soit dans le cas d'un dopage au néodyme ou à l'europium. Pour les films les plus dopés, nous avons mis en évidence une fine couche d'oxyde de terre rare. Ce phénomène est illustré par la Figure 6 dans le cas du néodyme, et par la Figure 7 dans le cas de l'europium. Les deux films étudiés sont les plus dopés au néodyme et à l'europium ($r_{Nd}=39\%$ et $r_{Eu}=36\%$), la quantité de dopant est alors dans les deux cas supérieure à 1 at.%, permettant leur quantification par la technique RBS. Les Figures 6 (a) et 7 (a) sont les deux spectres de mesures RBS des films dopés au néodyme et à l'europium. Nous observons sur ces spectres des queues de distribution du néodyme et de l'europium qui sont caractéristiques d'une répartition non homogène de ces espèces dans le film. Les Figures 6 (b) et 7 (b) présentent l'évolution de la composition atomique de ces films en fonction de l'épaisseur, ces courbes sont déduites de l'analyse des spectres RBS correspondant.

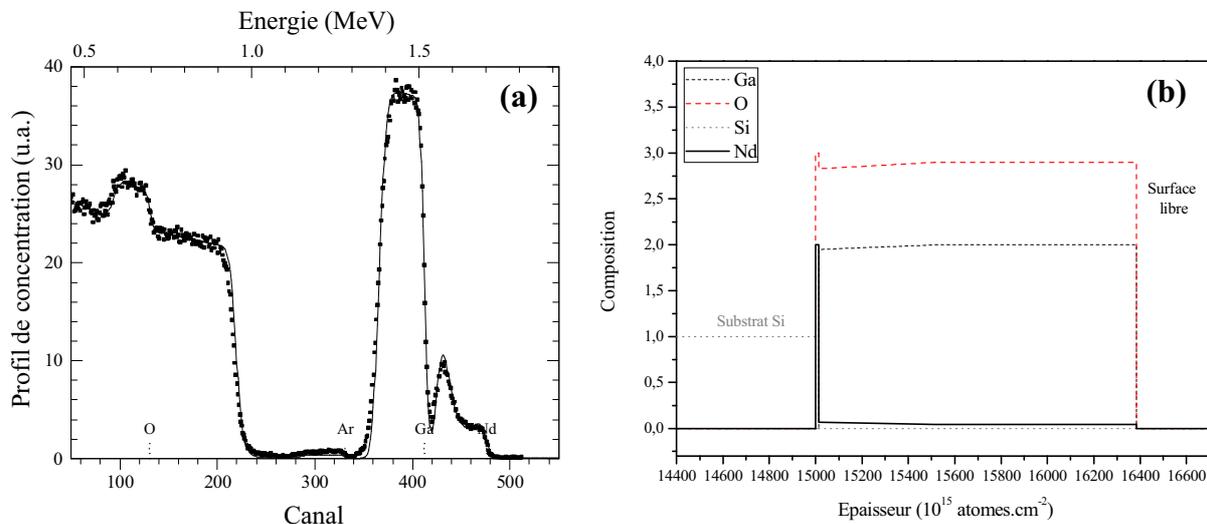


Figure 6. Etude d'un film d'oxyde de gallium dopé au néodyme avec $r_{Nd}=39\%$, et d'épaisseur égale à 121 nm : (a) Spectre de mesures RBS et (b) composition atomique en fonction de l'épaisseur.

Le film dopé au néodyme a été modélisé par trois couches de compositions différentes. La première, juste au-dessus du substrat de silicium est une fine couche d'oxyde de néodyme Nd_2O_3 (14×10^{15} atomes.cm⁻²). La seconde beaucoup plus épaisse (500×10^{15} atomes.cm⁻²), correspond à une couche d'oxyde de gallium qui présente un gradient de concentration en néodyme, la zone la plus riche en néodyme étant celle proche de la couche de Nd_2O_3 de

composition $\text{Ga}_{1,95}\text{O}_{2,83}\text{Nd}_{0,07}$. La plus pauvre en néodyme est celle située proche de la surface libre, de composition $\text{Ga}_2\text{O}_{2,90}\text{Nd}_{0,05}$. La troisième couche (870×10^{15} atomes. cm^{-2}) a la même composition $\text{Ga}_2\text{O}_{2,90}\text{Nd}_{0,05}$.

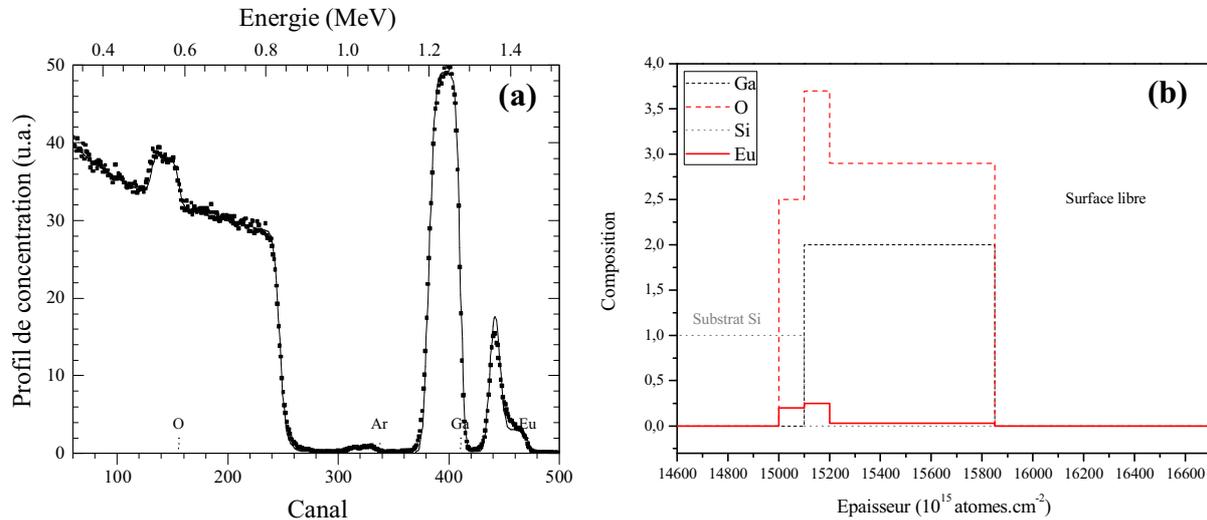


Figure 7. Etude d'un film d'oxyde de gallium dopé à l'euporium avec $r_{Eu}=36\%$, et d'épaisseur égale à 107 nm : (a) Spectre de mesures RBS et (b) composition atomique en fonction de l'épaisseur.

Le film dopé à l'euporium a également été modélisé en trois couches. La première, au-dessus du substrat de silicium, est une couche de composition $\text{SiO}_{2,5}\text{Eu}_{0,2}$ et d'épaisseur 100×10^{15} atomes. cm^{-2} . Cette couche peut correspondre à de la silice thermique dans laquelle auraient diffusé des atomes d'euporium. On peut aussi l'interpréter comme un ensemble composé de la couche de silice thermique et d'une fine couche d'oxyde d'euporium. La seconde est une couche de composition $\text{Ga}_2\text{O}_{3,70}\text{Eu}_{0,25}$, particulièrement riche en oxygène et en euporium (100×10^{15} atomes. cm^{-2}). La troisième couche a une composition $\text{Ga}_2\text{O}_{2,90}\text{Eu}_{0,03}$.

Les analyses de ces spectres RBS révèlent l'inhomogénéité de la composition atomique des films recuits. Ils montrent notamment que le traitement thermique provoque la diffusion des atomes de néodyme ou d'euporium vers le substrat.

Lorsque que le film est suffisamment épais (c'est-à-dire d'épaisseur supérieure à 500 nm), l'effet de la fine couche d'oxyde de terre rare qui se forme au-dessus du substrat de silicium est négligeable. Par contre, pour les films moins épais (jusqu'à 500 nm), l'effet de cette couche est plus important. L'existence de cette couche est notamment mise en évidence par des mesures ellipsométriques. Malheureusement, dans ces cas de films minces fortement dopés, nous ne sommes plus capables de modéliser correctement les modèles de dispersion des différentes couches qui composent alors le film.

4.1.4. Propriétés optiques : indice de réfraction et coefficient d'absorption

Nous avons étudié les propriétés optiques des films dopés au néodyme et à l'euporium grâce à des mesures ellipsométriques. Pour les raisons évoquées dans le paragraphe précédent, les films analysés dans cette partie ont une épaisseur de l'ordre de 1 μm .

Les Figures 8 et 9 présentent l'évolution des indices de réfraction et des coefficients d'absorption des films d'oxyde de gallium dopés au néodyme et à l'euporium en fonction de l'énergie. Ces courbes sont ainsi tracées pour les différentes valeurs de (a) r_{Nd} et (b) r_{Eu} .

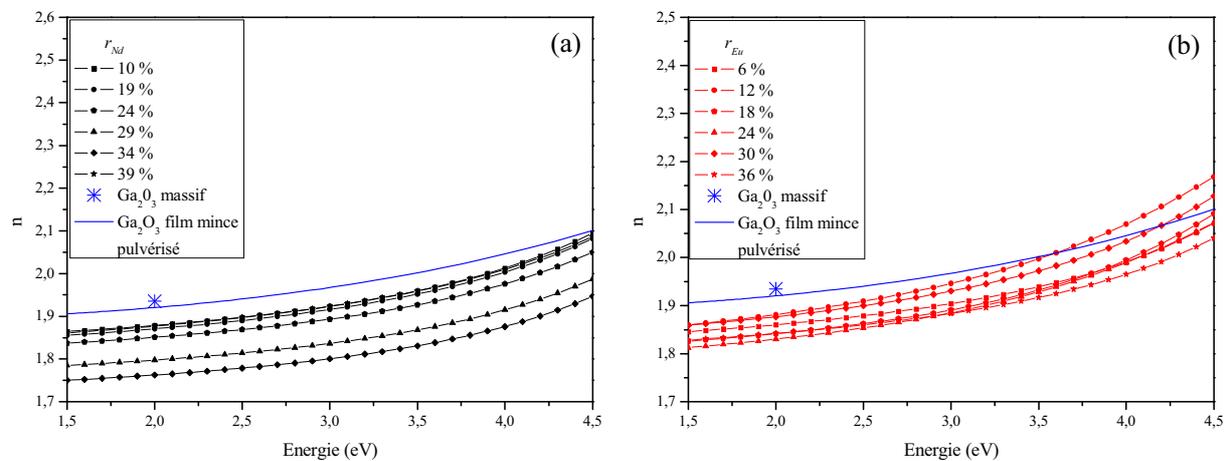


Figure 8. Courbes de dispersion en énergie de l'indice réel de réfraction n (a) en fonction de r_{Nd} ; (b) en fonction de r_{Eu} .

Que les films soient dopés au néodyme ou à l'euporium, et quelles que soient les valeurs de r_{Nd} et r_{Eu} , l'évolution de l'indice de réfraction n avec l'énergie E est classique : n augmente avec E . Pour $E=2$ eV, les valeurs de n des films dopés au néodyme ou à l'euporium sont toutes inférieures à celle du matériau massif Ga_2O_3 . En effet, à 2 eV, $n_{\text{massif}}=1,94\pm 0,02$ alors que pour les films dopés au néodyme $n_{Nd} \in [1,76 ; 1,88]$ et $n_{Eu} \in [1,83 ; 1,88]$. Comme pour les films d'oxyde de gallium non dopés, nous pouvons l'expliquer par une plus faible densité des films par rapport au matériau massif. La courbe de dispersion de n donnée en référence a été calculée par Rebien et al.¹ avec un modèle de Cauchy pour un film mince d'oxyde de gallium déposé par pulvérisation magnétron radiofréquence. Dans ce cas, la valeur de n à $E=2$ eV est égale à 1,92 ce qui est légèrement inférieur à la valeur du matériau massif. De plus, cette courbe montre également une évolution classique de n avec l'énergie. Les

valeurs de $n(E)$ des films dopés au néodyme sont légèrement inférieures à celles du film référent. Pour les films dopés à l'euporium, ceci est vrai seulement pour $1,5 < E < 3,5$ eV.

Par contre, nous n'observons pas de relation évidente de l'évolution de n_{Nd} et n_{Eu} en fonction de r_{Nd} et r_{Eu} , c'est-à-dire en fonction des quantités de terre rare incorporées dans la matrice d'oxyde de gallium.

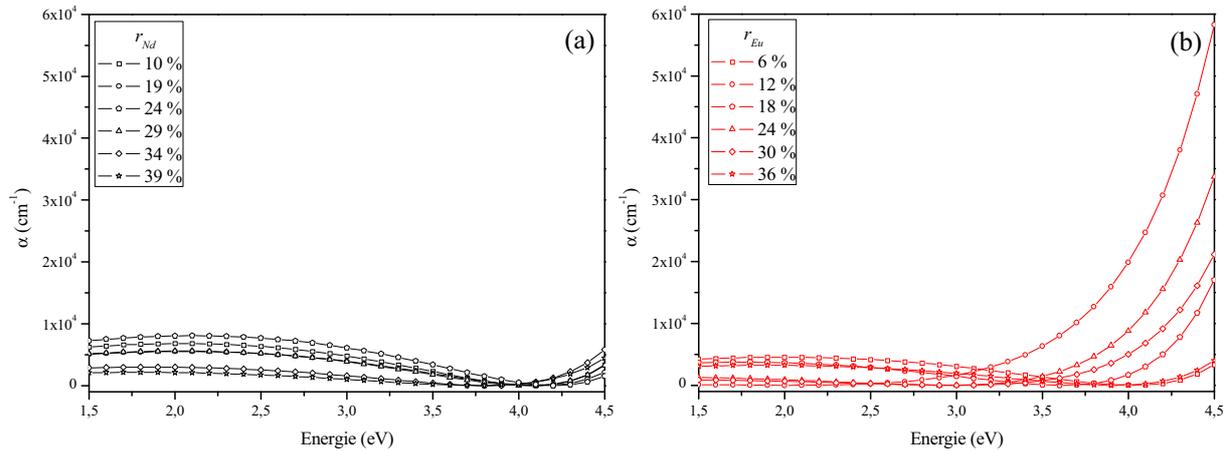


Figure 9. Courbes de dispersion en énergie du coefficient d'absorption α (a) en fonction de r_{Nd} ; (b) en fonction de r_{Eu} .

De $E=1,5$ eV à environ 3 eV (dans le domaine spectral du visible), les évolutions des coefficients d'absorption α_{Nd} et α_{Eu} des films dopés au néodyme et à l'euporium (Figures 9 (a) et 9 (b)), sont semblables pour les différentes valeurs de r_{Nd} et de r_{Eu} . De plus, pour un r_{Nd} ou un r_{Eu} donné, les valeurs de α_{Nd} ou de α_{Eu} sont presque constantes. Nous avons calculé dans cette gamme d'énergie et pour chaque valeur de r_{Nd} et de r_{Eu} les valeurs moyennes de α_{Nd} et α_{Eu} . A partir de la loi de Beer-Lambert, il a ensuite été possible de calculer le rapport I_t/I_0 caractérisant le ratio de lumière transmise à travers un film d'épaisseur prise ici à 1 μm . Les évolutions des rapports I_t/I_0 en fonction de r_{Nd} et de r_{Eu} dans le domaine du visible sont représentées sur la Figure 10. Concernant les films dopés au néodyme, leur transparence a tendance à augmenter avec r_{Nd} (hormis pour le film avec $r_{Nd}=24\%$). A titre d'exemple, pour $r_{Nd}=19\%$ et 39% , $I_t/I_0=60\%$ et 84% . Pour les films dopés à l'euporium, il n'y a pas de relation évidente entre leur transparence et la valeur de r_{Eu} . Les rapports I_t/I_0 sont supérieurs à 65% quelque soit la valeur de r_{Eu} , et atteignent même des valeurs avoisinant 95% pour $r_{Eu}=12\%$; 24% et 30%.

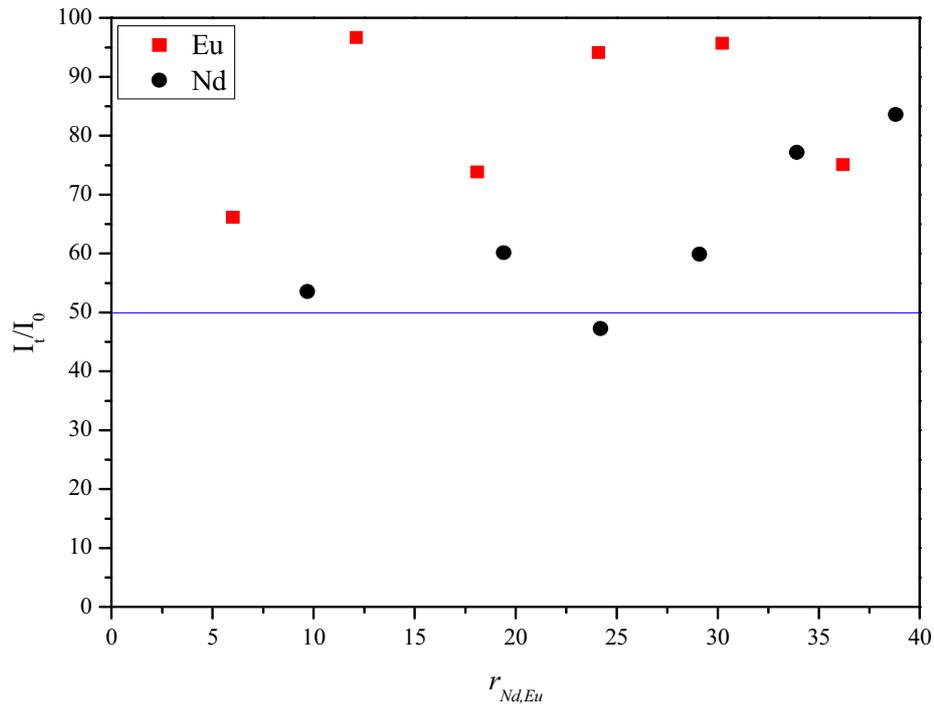


Figure 10. Evolution des coefficients d'absorption α_{Nd} et α_{Eu} en fonction de r_{Nd} et de r_{Eu} dans le domaine du visible.

Entre les valeurs 3 eV et 4,5 eV (dans le proche UV), pour les films dopés au néodyme, α_{Nd} diminue, puis augmente vers les énergies les plus élevées. Nous observons la même tendance pour les films dopés à l'europium avec $r_{Eu}=6\%$; 18% ; 36%. Pour ceux dont les valeurs r_{Eu} sont de 12% ; 24% ; 30%, α_{Eu} augmente respectivement à partir de 3 eV ; 3,3 eV ; et 3,5 eV.

4.1.5. Structure cristalline et texturation

La distribution des orientations cristallographiques des grains d'un film caractérise sa texture. On dit qu'un échantillon dans lequel ces orientations sont entièrement aléatoires n'a aucune texture. Au contraire, si les orientations cristallographiques ne sont pas aléatoires, mais ont une certaine orientation préférentielle, alors l'échantillon est texturé.

4.1.5.1. Diagrammes de diffraction des rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X permettent d'identifier une éventuelle texturation des films minces. Quand c'est le cas, certaines familles de plans sont alors sur-représentées, et d'autres sont sous-représentées. Comparés au diagramme de poudre de la phase de référence, les rapports des intensités de certains pics ne sont alors plus respectés au sein d'une même phase. Certains pics peuvent même disparaître au profit d'autres réflexions.

La nature et la structure cristallographique du substrat sont également des facteurs déterminants dans l'arrangement des atomes du film pendant les phases de croissance et de traitement thermique.

Dans le cadre de l'étude des films dopés au néodyme et l'euporium, nous avons étudié des films déposés simultanément sur deux types de substrats : (100)-silicium et (0001)-saphir.

La Figure 11 rappelle le diagramme d'une poudre de la phase monoclinique $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Il a été représenté entre les angles $2\theta=15^\circ$ et $2\theta=65^\circ$. Les pics (20-1), (40-2) et (60-3) correspondant à la famille de plans (20-1) y ont été repérés.

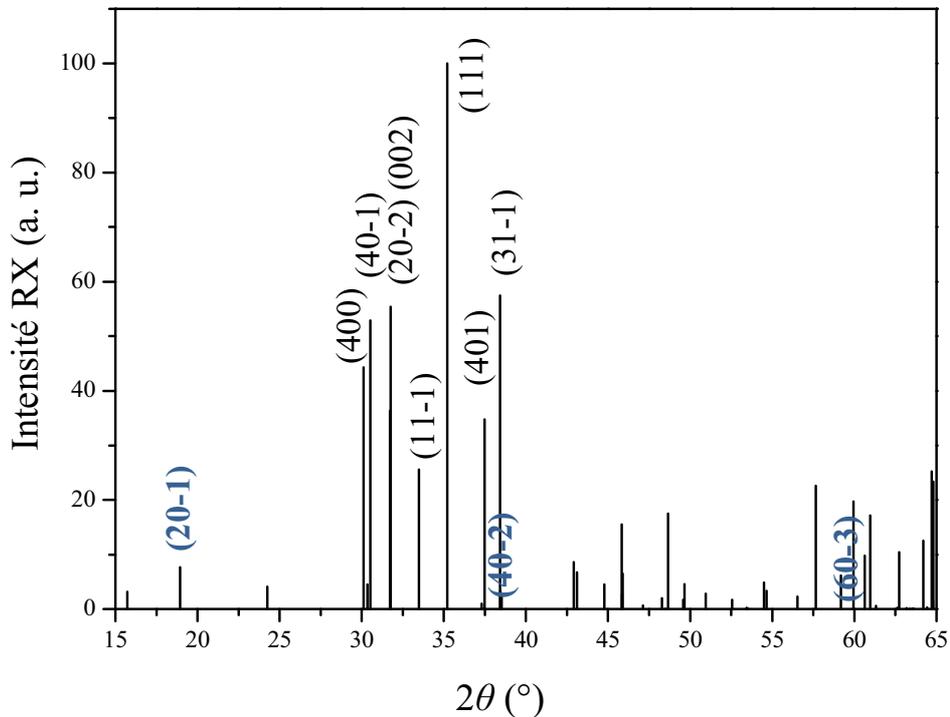


Figure 11. Diagramme de diffraction des rayons X d'une poudre de la phase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

4.1.5.1.1. Films dopés au néodyme

La Figure 12 montre les diagrammes RX enregistrés selon la configuration θ - 2θ de films déposés simultanément sur les deux substrats de silicium et de saphir. Les films sont dopés au néodyme avec les valeurs de r_{Nd} suivantes : 10% ; 19% ; 24% ; 29% ; 34% et 39%.

Le pic très fin qui apparaît autour de $2\theta=33^\circ$ est attribué à la famille de plans (002) du substrat de silicium vue par la raie $\lambda/2$ (harmonique de la longueur d'onde λ des rayons X utilisés). Cette raie existe à cause du monochromateur de l'appareillage qui ne filtre pas complètement les longueurs d'ondes multiples de λ . De la même manière, les pics très fins qui apparaissent autour de $2\theta=20,5^\circ$ et $2\theta=41,7^\circ$ pour les films déposés sur saphir sont attribués à la famille de plans (0001) du substrat de saphir.

Pour les films déposés avec $r_{Nd}=10\%$; 19% ; 24% et 29%, tous les autres pics sont en accord avec le diagramme de référence de la phase monoclinique β -Ga₂O₃. Pour les films déposés avec $r_{Nd}=34\%$ et 39%, nous observons clairement, en plus des pics correspondants à cette phase, des pics à $2\theta \approx 27^\circ$, $2\theta \approx 28^\circ$, $2\theta \approx 29^\circ$, $2\theta \approx 32,5^\circ$ (notons que pour le film déposé sur silicium avec $r_{Nd}=34\%$, l'intensité de ces pics est très faible). Ces pics, qui apparaissent pour les quantités de Nd incorporées dans les films les plus élevées ne correspondent pas à une autre phase de Ga₂O₃ et sont probablement la signature d'une phase d'oxyde de néodyme. Cette hypothèse a par ailleurs été confirmée pour un film déposé avec $r_{Nd}=39\%$ par les analyses des mesures RBS (4.1.3.). Cependant, nous n'avons pas identifié cette phase d'oxyde de néodyme qui montrait des pics aux quatre positions 2θ relevées.

D'autre part, compte tenu du diagramme de poudre RX de référence de la phase β -Ga₂O₃ (Figure 11), les intensités des pics de la famille de plans (20-1) sont largement supérieures à celles que nous pouvions attendre, que les films aient été déposés sur silicium ou sur saphir. Cette observation révèle une texturation des films selon la famille de plans (20-1)². Cet effet de texturation est plus prononcé pour les films faiblement dopés (pour lesquels $r_{Nd}=10\%$; 19% et 24%). En effet, à partir de $r_{Nd}=29\%$ les intensités des pics de la famille de plans (20-1) diminuent, et la croissance préférentielle suivant les plans (20-1) disparaît même pour le film déposé sur substrat de silicium avec le plus fort dopage au néodyme ($r_{Nd}=39\%$). Par contre, pour le film déposé sur substrat de saphir, la texturation perdure même pour les plus forts dopages.

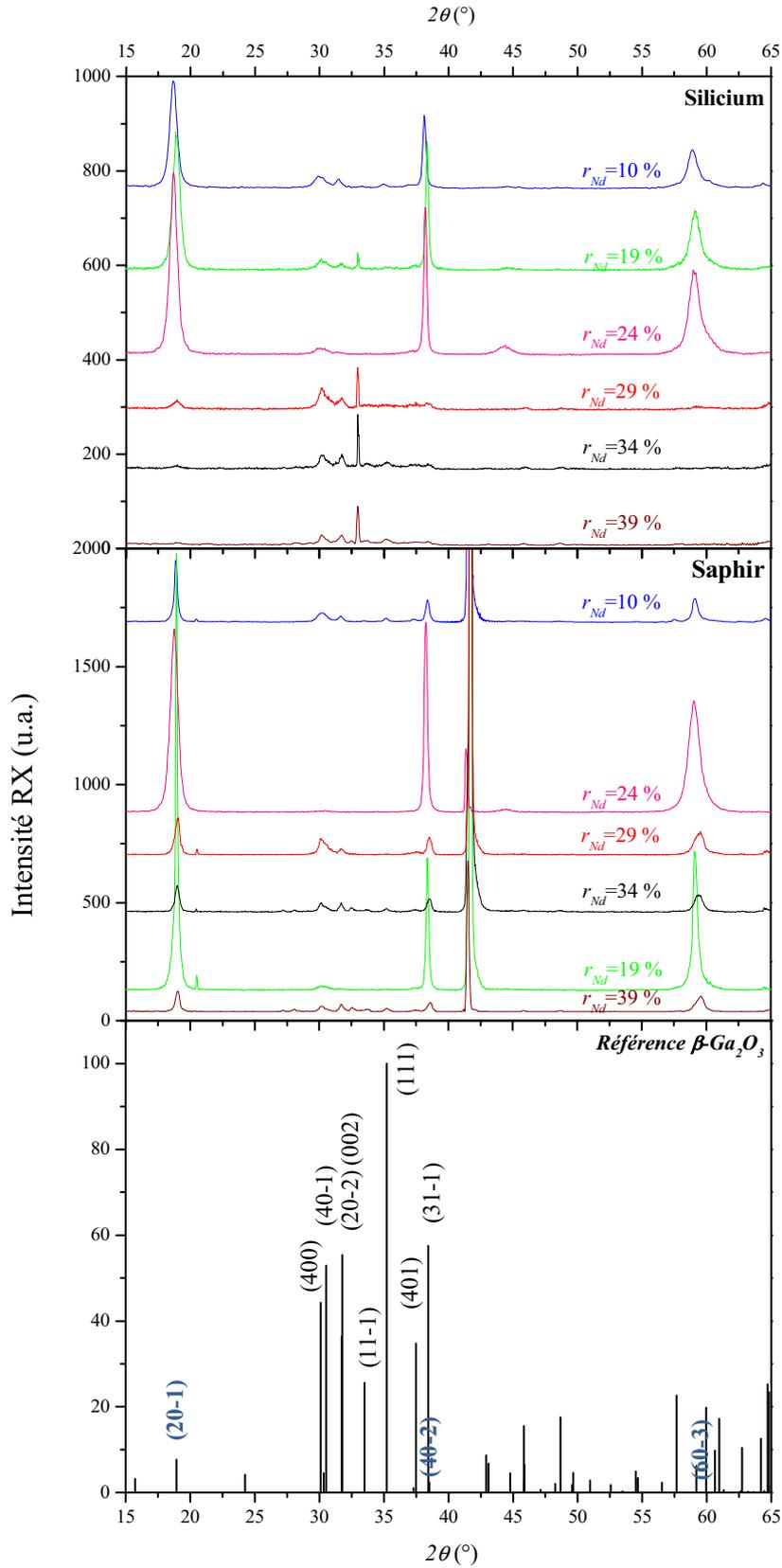


Figure 12. Diagrammes de diffraction des rayons X de films dopés au néodyme déposés sur substrats de silicium et de saphir avec $r_{Nd}=10\%$; 19% ; 24% ; (d) 29% ; (e) 34% et (f) 39% .

4.1.5.1.2. Films dopés à l'europium

La Figure 13 montre les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés selon la configuration θ - 2θ de films déposés simultanément sur les deux substrats de silicium et de saphir. Les films sont dopés à l'europium avec les valeurs de r_{Eu} suivantes : 6% ; 12% ; 18% ; 24% ; 30% et 36%.

Pour les mêmes raisons que celles invoquées dans l'interprétation de la Figure 12, les pics très fins et très intenses observés aux positions $2\theta \approx 33^\circ$ et $2\theta \approx 20,5^\circ$ et $41,7^\circ$ sont attribués aux substrats de silicium et de saphir.

En outre, tous les autres pics sont en accord avec le diagramme de référence de la phase monoclinique β -Ga₂O₃. Et de la même manière que pour les films dopés au néodyme, nous observons pour les films les plus dopés ($r_{Eu}=39\%$) des pics que nous ne pouvons pas attribuer à la phase β -Ga₂O₃. Ces pics sont situés aux positions $2\theta \approx 18^\circ$; 29° ; $29,8^\circ$; 34° ; $34,4^\circ$; $36,3^\circ$ et $55,7^\circ$ dans le cas du film déposé sur substrat de saphir, et aux positions $2\theta \approx 18^\circ$ et $36,4^\circ$ dans le cas du film déposé sur silicium. Ces pics n'ont pas été clairement identifiés. Nous remarquons que les positions de ces pics supplémentaires sont différentes de celles observées pour les films fortement dopés au néodyme. Cela suggère à nouveau qu'une phase d'oxyde de terre rare se forme dans les films les plus dopés. Par ailleurs, cette nouvelle phase a été mise en évidence lors de l'analyse des mesures RBS (cf 4.1.3).

La texturation selon la famille de plans (20-1) est également observée pour ces films dopés à l'europium. Dans le cas des films déposés sur saphir, l'effet de texturation est observé quelque soit la valeur de r_{Eu} . Cependant, cet effet a tendance à être moins important pour les plus fortes valeurs de r_{Eu} . Dans le cas des films déposés sur silicium, le phénomène de texturation existe également, mais il disparaît pour le film le plus riche en europium déposé avec $r_{Eu}=36\%$. De façon plus surprenante, le film déposé sur silicium avec $r_{Eu}=18\%$ n'est pas texturé non plus.

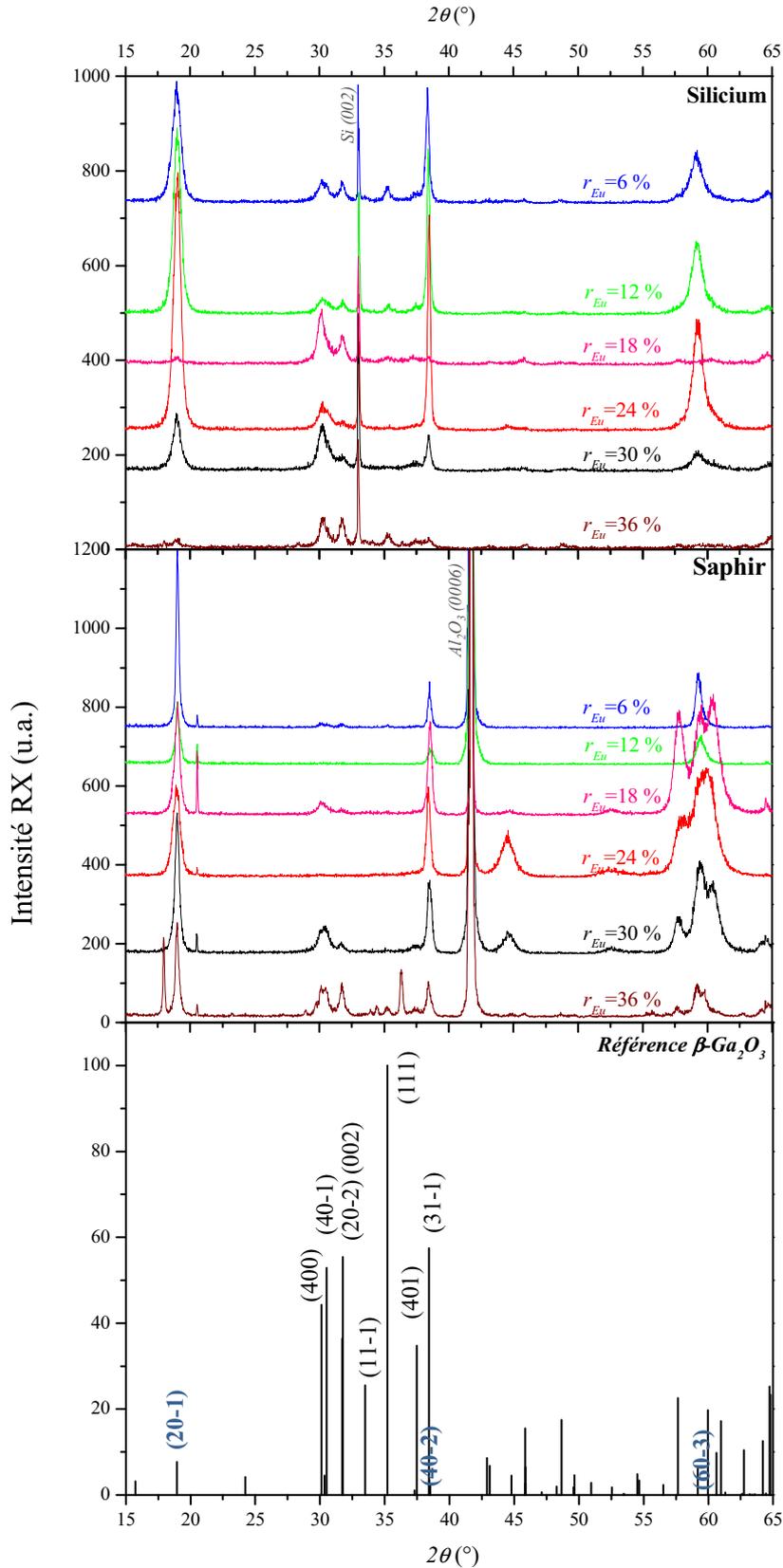


Figure 13. Diagrammes de diffraction des rayons X de films dopés à l'europium déposés sur substrats de silicium et de saphir avec $r_{Eu}=6$; 12% ; 18% ; 24% ; 30% et 36%.

4.1.5.2. Observations des échantillons au MET

4.1.5.2.1. Films dopés au néodyme

Ce phénomène de texturation peut également être mis en évidence par des observations au MET.

La Figure 14 montre des images MET prises en champ sombre de coupes transversales de films dopés au néodyme avec $r_{Nd}=24\%$. Il s'agit de deux films déposés pendant le même processus de fabrication sur (a) un substrat de silicium et (b) un substrat de saphir. Les images ont été enregistrées en sélectionnant au préalable dans le plan focal de la lentille objectif les tâches qui correspondent à la famille de plans (20-1) de la phase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, ces plans étant perpendiculaires à la direction de croissance. Nous observons dans les deux cas une croissance colonnaire des films.

La continuité des régions claires du film déposé sur substrat de saphir (Figure 14 (a)) est en accord avec une texturation selon la famille de plans (20-1). En effet, ces images ont été enregistrées en sélectionnant la réflexion des plans (20-1) de l'oxyde de gallium qui se trouvent parallèles à l'interface substrat/film. La largeur moyenne des colonnes a été estimée à environ 95 nm.

L'effet de texturation est également révélé avec l'observation du film déposé sur silicium (Figure 14 (b)), mais il est moins important. La largeur des colonnes est dans ce cas égale à environ 55 nm.

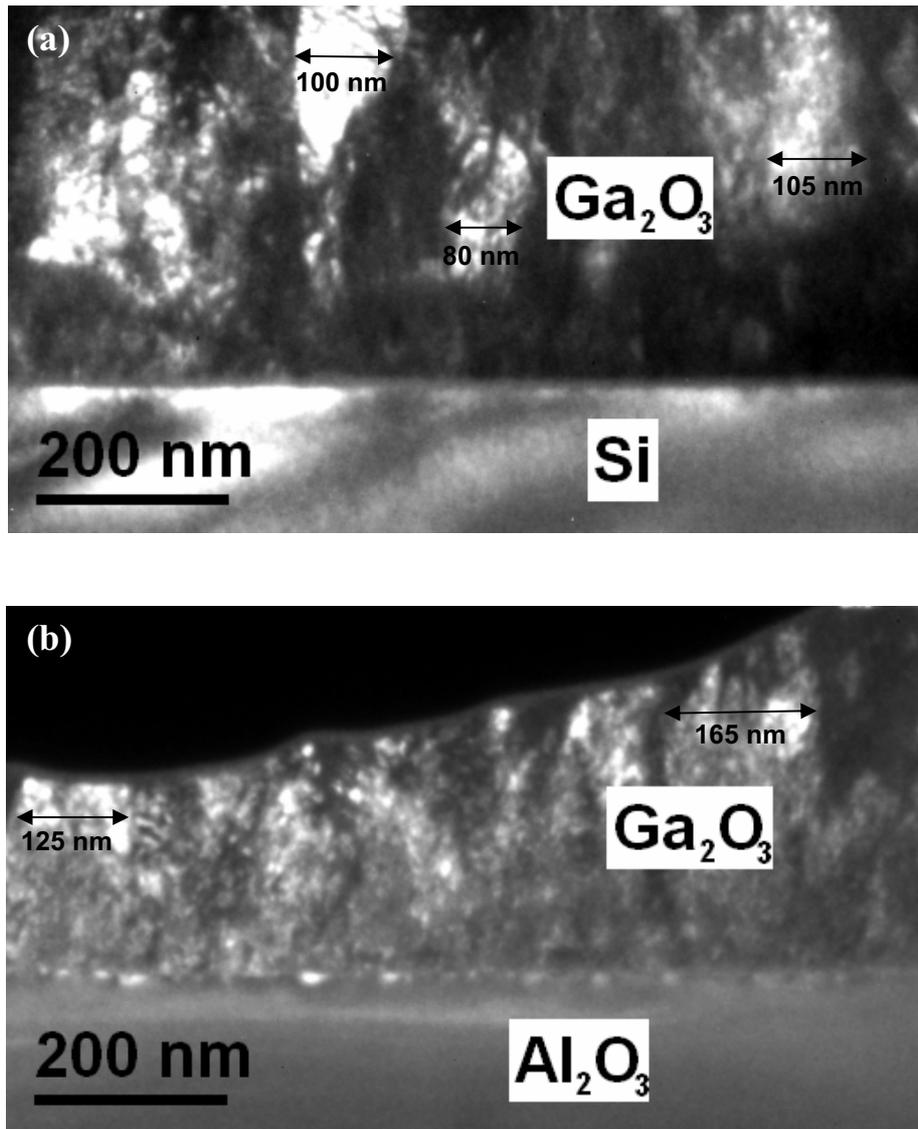


Figure 14. Image MET en champ noir de films d'oxyde de gallium dopés au néodyme avec $r_{Nd}=24\%$ et déposés pendant le même processus sur un substrat (a) de silicium et (b) de saphir.

La Figure 15 (a) montre une image MET prise en haute résolution du film déposé sur le substrat de saphir avec $r_{Nd}=24\%$, et les transformées de Fourier associées aux régions (b) du film, (c) du substrat.

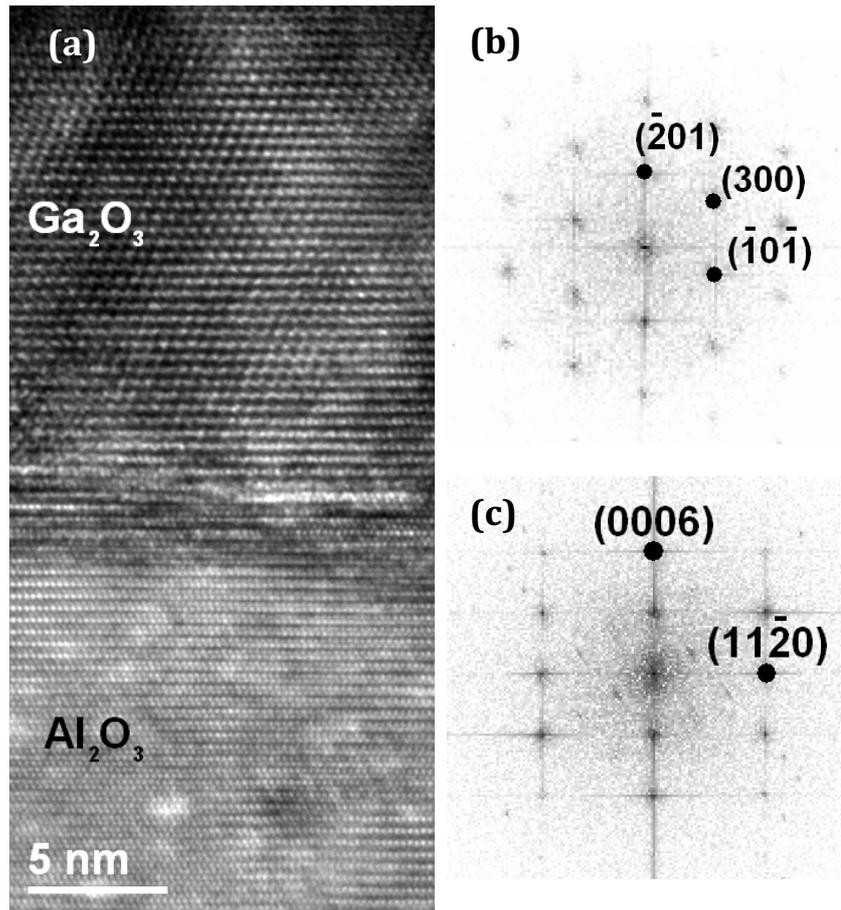


Figure 15. Observation d'un film d'oxyde de gallium dopé au néodyme avec $r_{Nd}=24\%$ et déposés sur un substrat de saphir. (a) Image haute résolution de l'interface film-substrat prise selon la direction $[-1100]$ du substrat ; (b) Transformée de Fourier de la région correspondant au film ; (c) Transformée de Fourier de la région correspondant au substrat.

La Figure 15 (a) confirme l'observation de la Figure 14 (b) puisqu'elle montre clairement le parallélisme entre les plans (0001) du saphir et les plans (20-1) de l'oxyde de gallium. Les tâches qui apparaissent sur les transformées de Fourier correspondent aux plans diffractant des zones sélectionnées. Elles ont été attribuées aux familles de plans (b) de la phase β -Ga₂O₃ et (c) de (0001)-Al₂O₃. Cette identification permet d'affirmer que les atomes des plans de la famille (20-1) de la phase β -Ga₂O₃ sont parallèles aux plans de la famille (0001) du substrat de saphir. Finalement, nous pouvons écrire les relations d'orientation suivantes :

$$(20-1) \beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 \parallel (0001) \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ et } [010] \beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 \parallel [-1100] \text{Al}_2\text{O}_3.$$

La Figure 16 (a) montre une image MET en haute résolution du film déposé sur le substrat de silicium avec $r_{Nd}=24\%$, et les transformées de Fourier associées aux régions (b) du film, (c) du substrat.

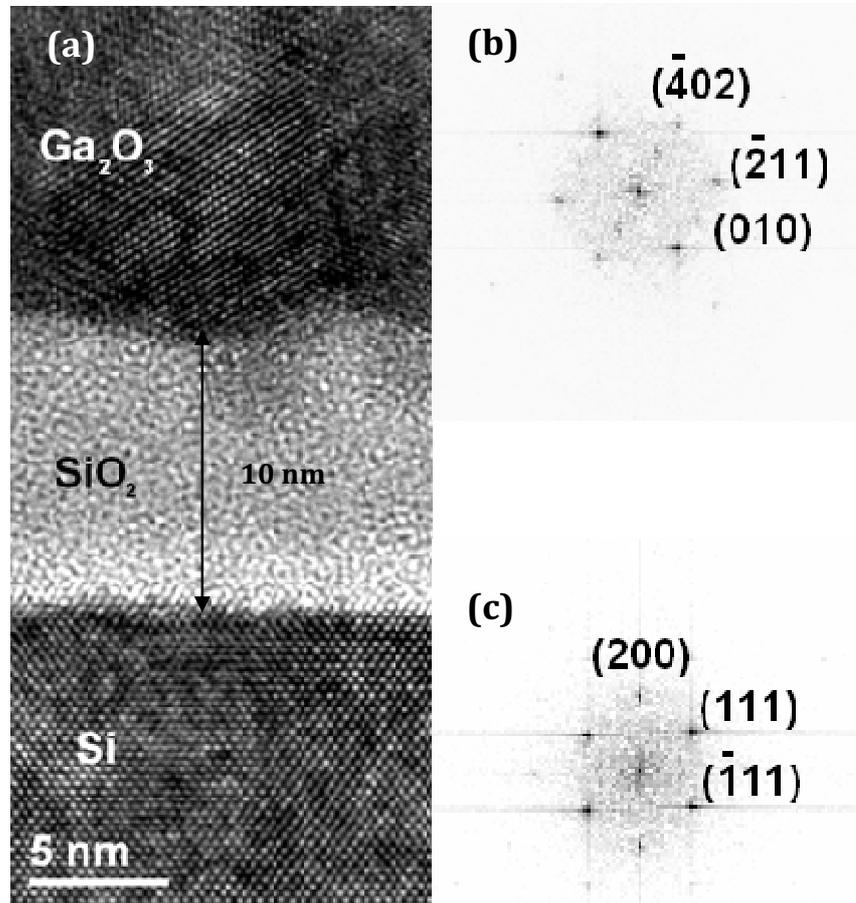


Figure 16. Observation d'un film d'oxyde de gallium dopé au néodyme avec $r_{Nd}=24\%$ et déposé sur un substrat de silicium. (a) Image haute résolution de l'interface film-substrat prise selon la direction [0-11] du substrat ; (b) Transformée de Fourier de la région correspondant au film ; (c) Transformée de Fourier de la région correspondant au substrat.

L'image haute résolution de la Figure 16 (a) montre qu'il existe une couche « tampon » entre le substrat de silicium et le film de Ga₂O₃. Elle a une épaisseur de l'ordre de 10 nm. Cette couche d'oxyde thermique a déjà été remarquée dans l'étude des films d'oxyde de gallium non dopés (3.3.1). D'autre part, les tâches des figures de diffraction ont été attribuées à des familles de plans (b) de la phase β -Ga₂O₃ et (c) de (100)-Si. Cependant, contrairement au cas des films déposés sur le substrat de saphir, il n'existe pas de relation d'orientation simple entre les plans atomiques du film et ceux du substrat, et le phénomène de texturation est ici beaucoup plus limité.

La Figure 17 montre une image MET prise en champ sombre d'une coupe transversale d'un film déposé sur substrat de silicium et fortement dopé au néodyme avec $r_{Nd}=39\%$. L'image a été enregistrée en sélectionnant au préalable dans le plan focal de la lentille objectif les tâches qui correspondent à la famille de plans (20-1).

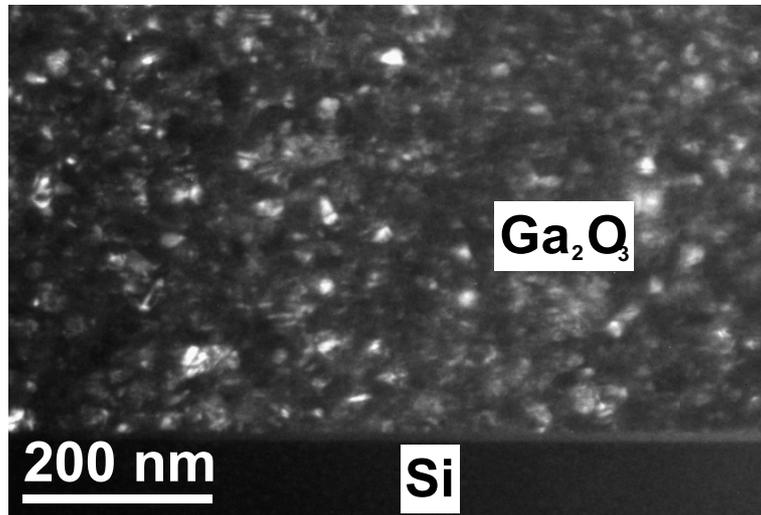


Figure 17. Image MET en champ noir d'un film d'oxyde de gallium dopé au néodyme avec $r_{Nd}=39\%$ et déposé sur un substrat de silicium.

Le film présenté sur la Figure 17 n'est pas texturé, il est constitué de nanograins (zones claires) orientés aléatoirement dans le film. Leur taille est en moyenne égale à 10 nm.

4.1.5.2.2. Films dopés à l'europium

La Figure 18 présente des images MET prises en champ noir sur des films d'oxyde de gallium dopés à l'europium (avec $r_{Eu}=30\%$) et déposés sur un substrat (a) de silicium et (b) de saphir. Les images ont été prises en sélectionnant la réflexion des plans (20-1) du β -Ga₂O₃ qui se trouvent parallèles à l'interface substrat/film.

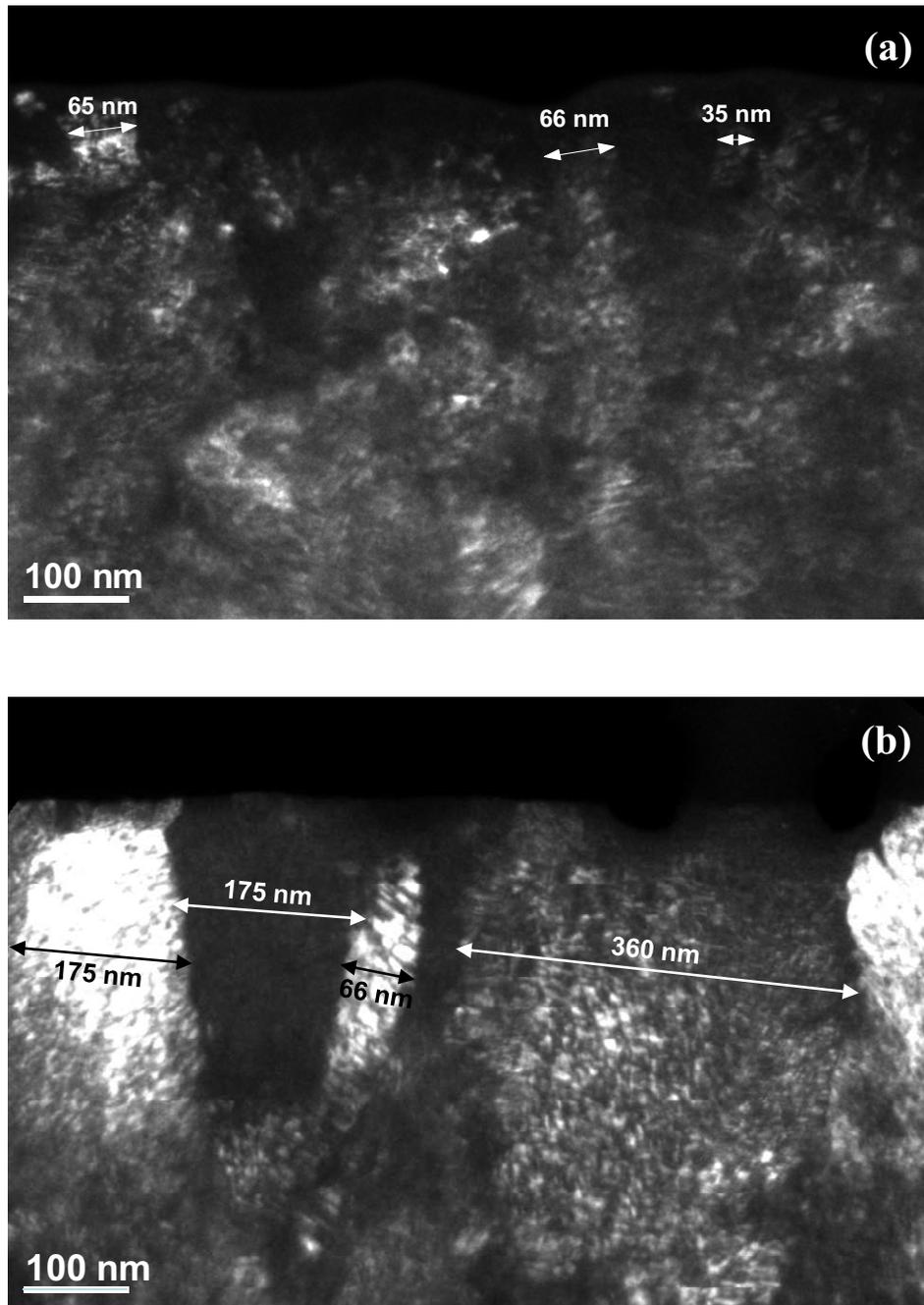


Figure 18. Image MET en champ noir d'un film d'oxyde de gallium dopé à l'europium avec $r_{Eu}=30\%$ et déposé pendant le même processus sur un substrat (a) de silicium et (b) de saphir.

Dans le cas du film déposé sur un substrat de silicium, l'image ne met pas nettement en évidence une croissance de type colonnaire. Les grains observés sont plus petits (de l'ordre d'une dizaine de nm) que ceux observés pour le film déposé sur un substrat de saphir, et orientés de façon plus aléatoire.

Dans le cas du film déposé sur un substrat de saphir, nous observons clairement une croissance colonnaire du film. Les colonnes sont relativement larges, d'une dimension de

l'ordre de 200 nm. De plus, elles semblent croître dans une direction préférentielle, ce qui est la signature d'une texturation du film.

Ces observations sont en accord avec les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés pour les mêmes films (Figure 13) qui montrent que le phénomène de texturation selon les plans (20-1) s'atténue fortement lorsque le film est déposé sur un substrat de silicium.

Les Figures 19 (a) et (b) présentent des observations au MET réalisées sur des films d'oxyde de gallium dopés à l'euporium avec une forte concentration en europium ($r_{Eu}=36\%$).

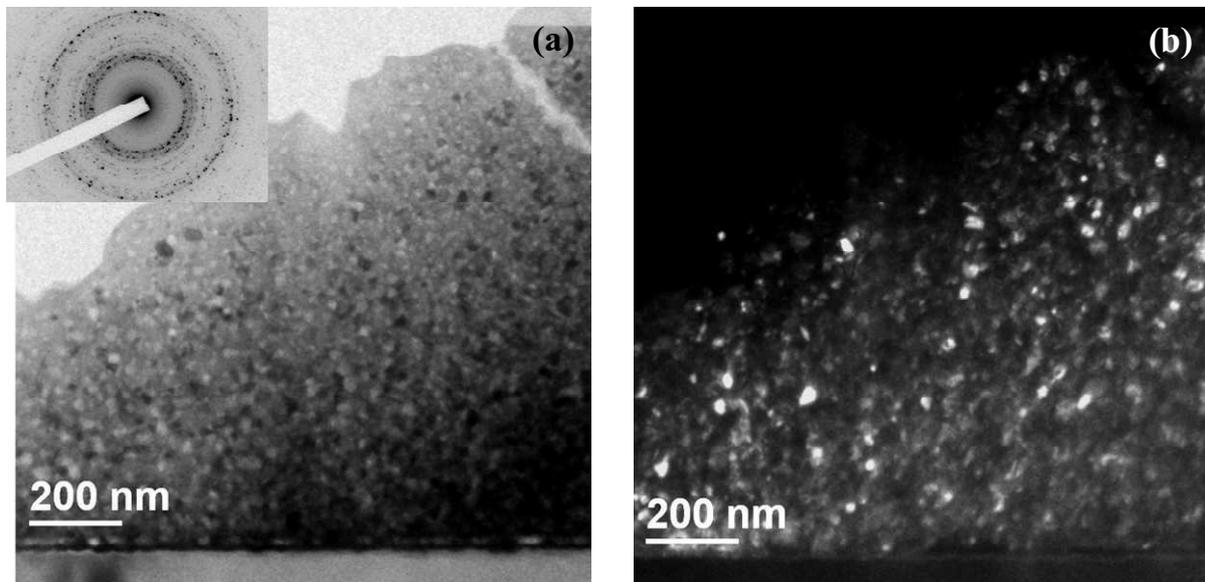


Figure 19. Image MET (a) en champ clair (b) et en champ noir d'un film d'oxyde de gallium dopé à l'euporium avec $r_{Eu}=36\%$ et déposé sur un substrat de silicium. L'encart de la Figure (a) montre la figure de diffraction associée à une partie de l'image.

La première observation (a) est une image prise en champ clair. La figure de diffraction associée montre bien une orientation aléatoire des grains dans la matrice, puisque les tâches sont quasiment uniformément réparties sur les anneaux de diffraction. La seconde observation (b) est une image en champ sombre qui, comme dans le cas des films fortement dopés au néodyme ($r_{Nd}=39\%$) met en évidence une nanostructuration de la matrice d'oxyde de gallium, avec une taille de grains de l'ordre de 20 nm.

4.2. Activité de photoluminescence des films d'oxyde de gallium dopés au néodyme

Les mesures de photoluminescence (PL) ont été réalisées avec des films d'oxyde de gallium recuits afin de profiter des propriétés de la phase β -Ga₂O₃. Très rapidement, nous avons pu mettre en évidence la présence des ions néodyme par leur activité de photoluminescence dans l'infrarouge au travers les transitions $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ et $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ situées respectivement autour de 900 nm et 1080 nm. Les spectres sont enregistrés entre 800 et 1200 nm. La coupure entre 1020 et 1040 nm correspond à la double raie très intense du faisceau laser à 514 nm. Les films présentés dans ce paragraphe ont été déposés sur des substrats de silicium (sauf mention contraire).

La Figure 20 montre un exemple de spectre de photoluminescence pour un film dopé au néodyme avec $R_{Nd}=6\%$.

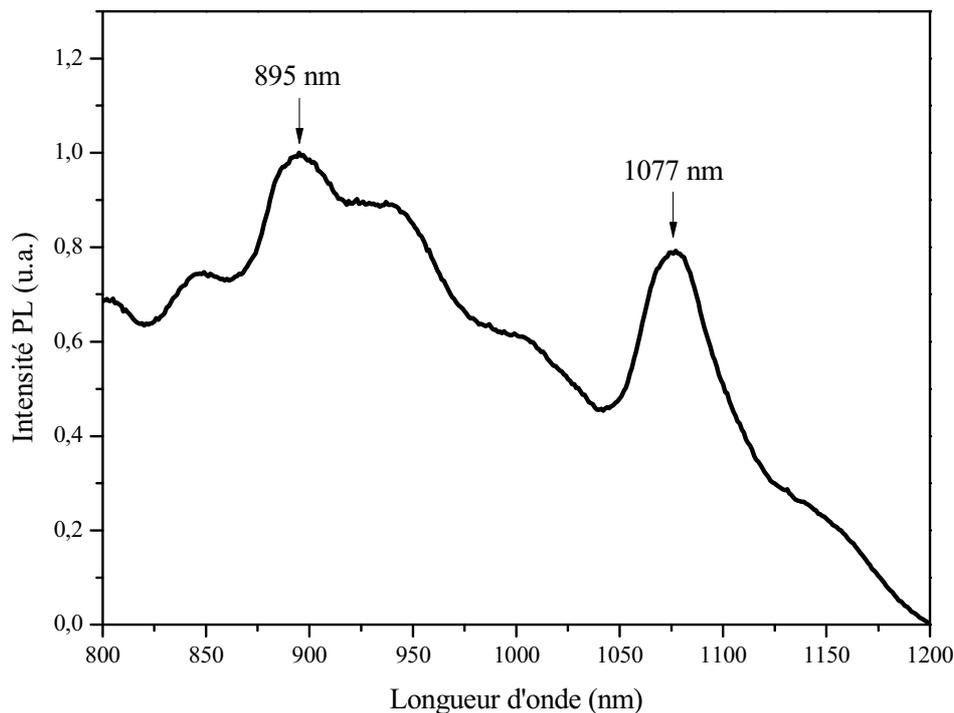


Figure 20. Spectre de photoluminescence d'un film d'oxyde de gallium dopé au néodyme avec $R_{Nd}=6\%$ et recuit à $T_r=1000^\circ\text{C}$. Les autres paramètres de dépôt des films sont $T_s=100^\circ\text{C}$; $d=7\text{ cm}$; $t=6\text{ h}$; $P_{Ar}=0,017\text{ mbar}$; $P_{RF}=150\text{ W}$.

Les positions des deux bandes larges coïncident avec les transitions des ions Nd^{3+} évoquées ci-dessus. Nous remarquons que des interférences liées à l'épaisseur du film s'ajoutent à la signature des ions terres rares.

4.2.1. Etude de la procédure de recuit

Les premiers recuits ont été effectués avec la procédure suivante :

- 1) mise en route du four pour atteindre la température de recuit T_r ,
- 2) à T_r , introduction des échantillons dans la nacelle et le tube en quartz,
- 3) début du recuit pendant 1h, sous un flux continu d'azote,
- 4) retrait de la nacelle et trempe des échantillons.

Dans le but d'améliorer l'intensité du signal de PL des films d'oxyde de gallium dopés au néodyme, nous avons optimisé certains paramètres de cette procédure.

4.2.1.1. Effet de la température de recuit T_r

Une étude de l'évolution de l'intensité de PL en fonction de la température de recuit a été menée pour trois valeurs T_r différentes ($T_r=900^\circ\text{C}$; 1000°C et 1100°C). La Figure 21 présente les spectres PL de ces trois films déposés simultanément et recuit à des températures différentes.

Les deux bandes situées à 904 nm et 1074 nm correspondent aux transitions ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ et ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ des ions Nd^{3+} . Ces deux bandes sont observées pour les trois températures de recuit testées. Cependant, un recuit à 1000°C permet d'obtenir un signal PL environ 5 fois plus intense que celui des films recuits à 900°C ou 1100°C . La température de 900°C n'est pas suffisante pour initialiser la phase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ et la température de 1100°C induit des phénomènes de diffusion de la terre rare aux joints de grains.

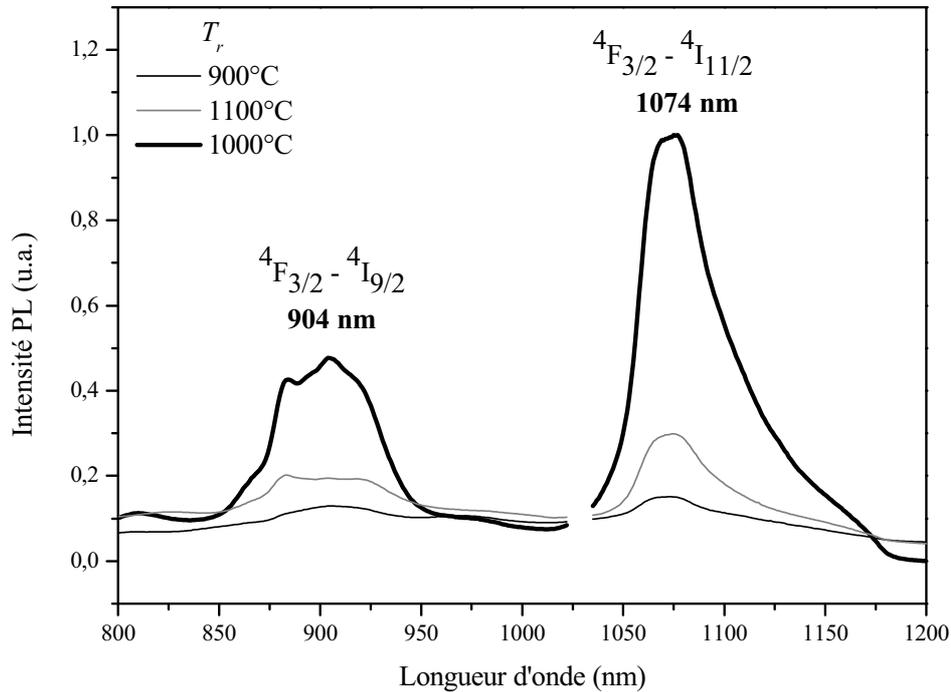


Figure 21. Spectres de photoluminescence de films d'oxyde de gallium dopés au néodyme et recuits à des températures T_r différentes : 900°C ; 1000°C ; 1100°C. Les autres paramètres de dépôt des films sont $T_s=100^\circ\text{C}$; $d=7\text{ cm}$; $t=6\text{ h}$; $P_{Ar}=0,017\text{ mbar}$; $P_{RF}=150\text{ W}$; $R_{Nd}=7\%$.

4.2.1.2. Effet de la procédure de retrait des échantillons

Par ailleurs, nous avons aussi testé des procédures de recuit différentes du retrait de l'échantillon (étape 4) :

- Procédure 1 :

On impose au four des paliers de descente en température (800°C ; 600°C ; et 400°C espacés de 30 minutes). Puis lorsque la température est stabilisée, l'échantillon subit une trempe et refroidit alors à une vitesse d'environ $50^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$.

- Procédure 2 :

L'échantillon reste dans la nacelle jusqu'au retour à la température ambiante. L'évolution de la température du film avec le temps suit alors une exponentielle décroissante, et il faut plus de 5h pour atteindre une température inférieure à 100°C (soit une vitesse de refroidissement de l'ordre $0,5^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$).

- Procédure 3 :

L'échantillon subit une trempe (procédure de référence), avec une vitesse de refroidissement de $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les spectres PL de trois films déposés simultanément et ayant été recuits à 1000°C pendant 1h selon les procédures 1, 2 et 3 sont présentés sur la Figure 22.

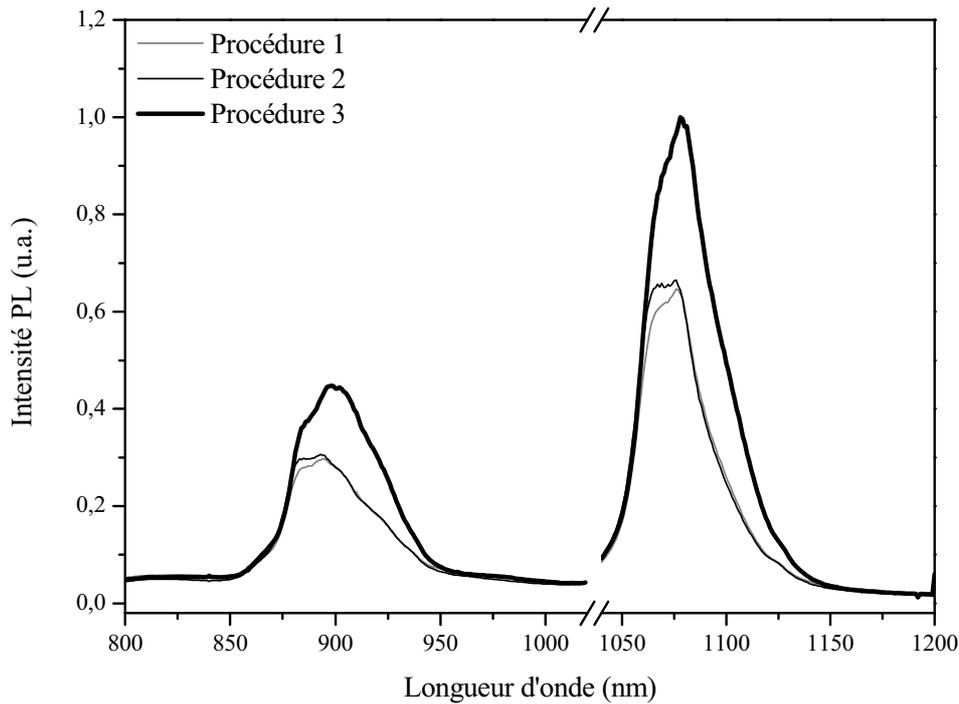


Figure 22. Spectres de photoluminescence de films d'oxyde de gallium dopés au néodyme et recuits selon trois processus différents. Les autres paramètres de dépôt sont $T_s=100^{\circ}\text{C}$; $d=7\text{ cm}$; $t=3\text{h}30$; $P_{Ar}=0,015\text{ mbar}$; $P_{RF}=150\text{ W}$; $r_{Nd}=19\%$.

Les spectres montrent clairement dans tous les cas les deux bandes larges associées aux transitions $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ et $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ des ions Nd^{3+} . Cependant, le signal est environ 1,5 fois plus intense pour l'échantillon ayant été recuit à 1000°C , puis trempé. Nous avons donc adopté cette procédure de recuit pour les échantillons qui suivent.

4.2.1.3. Effet de la nature des gaz

Nous avons étudié l'évolution de l'intensité du signal PL pour deux atmosphères de recuits différentes : l'azote N_2 qui est un gaz inerte, et l'oxygène O_2 qui est susceptible de modifier la stoechiométrie des films, au moins en surface. La Figure 23 montre les spectres PL de deux films dopés au néodyme avec $r_{Nd}=29\%$ et recuit sous azote et sous oxygène.

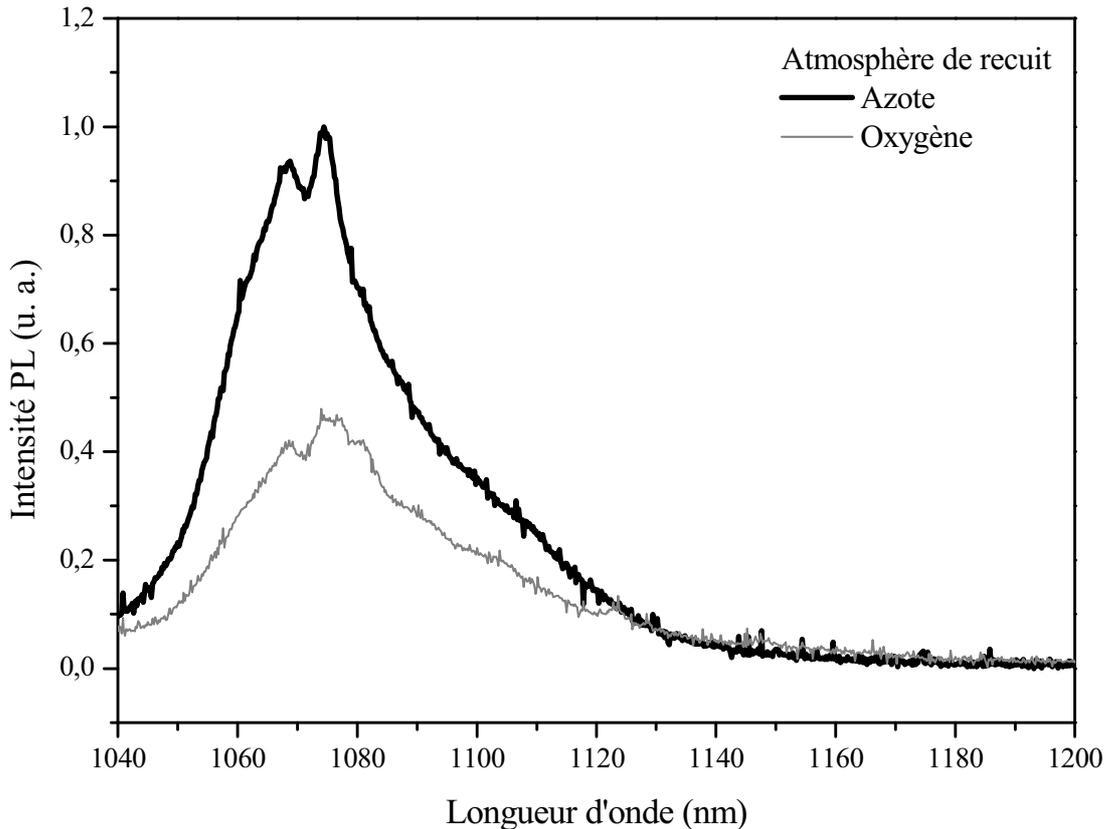


Figure 23. Spectres de photoluminescence de films d'oxyde de gallium dopés au néodyme et recuits sous azote et sous oxygène. Les deux films ont été fabriqués avec les paramètres de dépôt $T_s=100^\circ C$; $d=7$ cm ; $t=2h50$; $P_{Ar}=0,015$ mbar ; $P_{RF}=150$ W ; $r_{Nd}=29\%$. Seule la bande d'émission PL de la transition $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ des ions Nd^{3+} a été étudiée.

Nous constatons que l'intensité de l'émission PL des ions Nd^{3+} du film recuit sous azote est celle qui est la plus élevée. Nous avons donc par la suite privilégié un recuit sous atmosphère d'azote.

4.2.2. Effet de la nature et de la pression des gaz du plasma

4.2.2.1. Elaboration des films dans un plasma réactif

La plupart des films ont été élaborés dans une atmosphère d'argon. L'argon fait partie des gaz rares, il ne réagit donc pas avec les autres espèces du plasma. Du fait d'une sous-stœchiométrie en oxygène de la matrice dans la majorité des cas, nous avons cherché à introduire de l'oxygène dans les films lors du dépôt. A la différence de l'argon, un gaz comme l'oxygène est un gaz réactif qui est susceptible d'augmenter la quantité d'oxygène incorporée dans les films. Des films réalisés dans une atmosphère constituée d'un mélange Ar+O₂ ont été fabriqués et leurs spectres de PL ont été enregistrés. La composition de l'atmosphère est contrôlée par le rapport $D = \frac{\text{Débit } O_2}{\text{Débit } O_2 + \text{Débit } Ar}$, à pression totale constante $P_{totale}=0,017$ mbar.

La Figure 24 présente les spectres de PL de films élaborés avec $D=0\%$; 10% ; 20% ; 30% ; 40% et 50% .

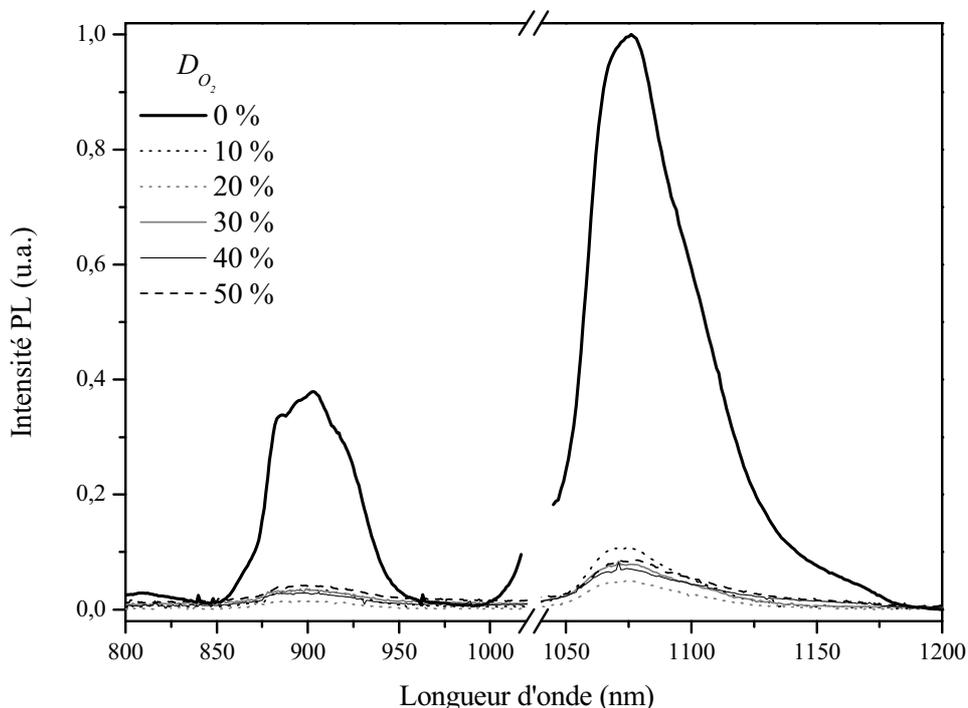


Figure 24. Spectres de photoluminescence de films d'oxyde de gallium dopés au néodyme déposés dans des atmosphères de gaz de compositions différentes. Les films ont été fabriqués avec les paramètres de dépôt $d=7$ cm ; $t=4$ h ; $P_{totale}=0,017$ mbar ; $P_{RF}=150$ W et $R_{Nd}=4,5\%$.

Quelle que soit la valeur de D , nous observons les deux transitions caractéristiques de l'ion Nd^{3+} autour de 900 nm et 1080 nm. Par contre, l'intensité du signal de PL émis par le film élaboré dans un plasma d'argon pur est beaucoup plus élevée que celle de tous les autres échantillons élaborés dans un plasma réactif avec de l'oxygène.

Par conséquent, tous les films élaborés par la suite ont été élaborés avec un plasma d'argon pur.

4.2.2.2. Pression des gaz du plasma

Nous avons également étudié l'influence de la pression des gaz du plasma d'argon sur l'intensité du signal de PL des films. La Figure 25 présente les spectres de PL de films déposés avec des pressions d'argon P_{Ar} différentes : 13 μbar ; 15 μbar ; 17 μbar ; 20 μbar et 25 μbar .

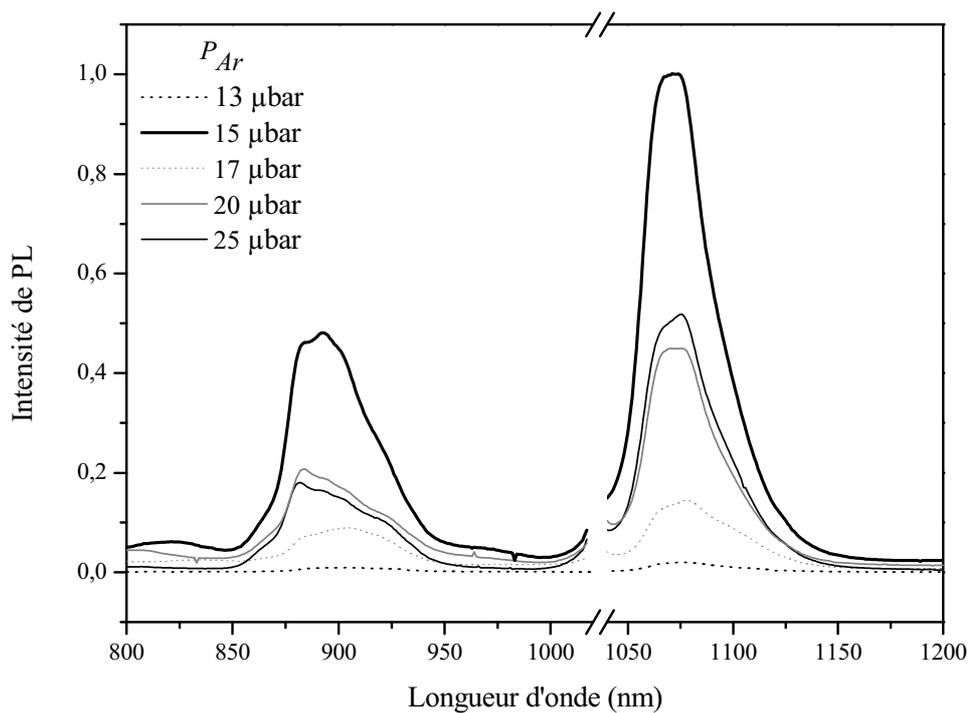


Figure 25. Spectres de photoluminescence de films d'oxyde de gallium dopés au néodyme déposés à des pressions d'argon P_{Ar} différentes. Les films ont été fabriqués avec les paramètres de dépôt $d=7$ cm ; $T_s=100^\circ\text{C}$; $t=3\text{h}30$; $P_{RF}=150$ W et $r_{Nd}=19\%$.

Quelle que soit la valeur de P_{Ar} , nous observons bien les deux transitions de l'ion Nd^{3+} à environ 900 nm et 1080 nm. Les intensités des deux bandes correspondantes dépendent de

P_{Ar} et il apparaît que pour la valeur $P_{Ar}=15 \mu\text{bar}$, nous obtenons le meilleur signal de PL. Nous avons donc déposé les films préférentiellement sous une pression d'argon égale à $15 \mu\text{bar}$.

4.2.3. Effet de la puissance radiofréquence

L'effet de la valeur de la puissance radiofréquence P_{RF} sur l'intensité de photoluminescence des films a également été étudié. La Figure 26 présente les spectres de PL de films élaborés à des puissances radiofréquences différentes : $P_{RF}=75 \text{ W}$; 100 W ; 125 W et 150 W . Les autres paramètres de dépôt sont identiques pour tous les films.

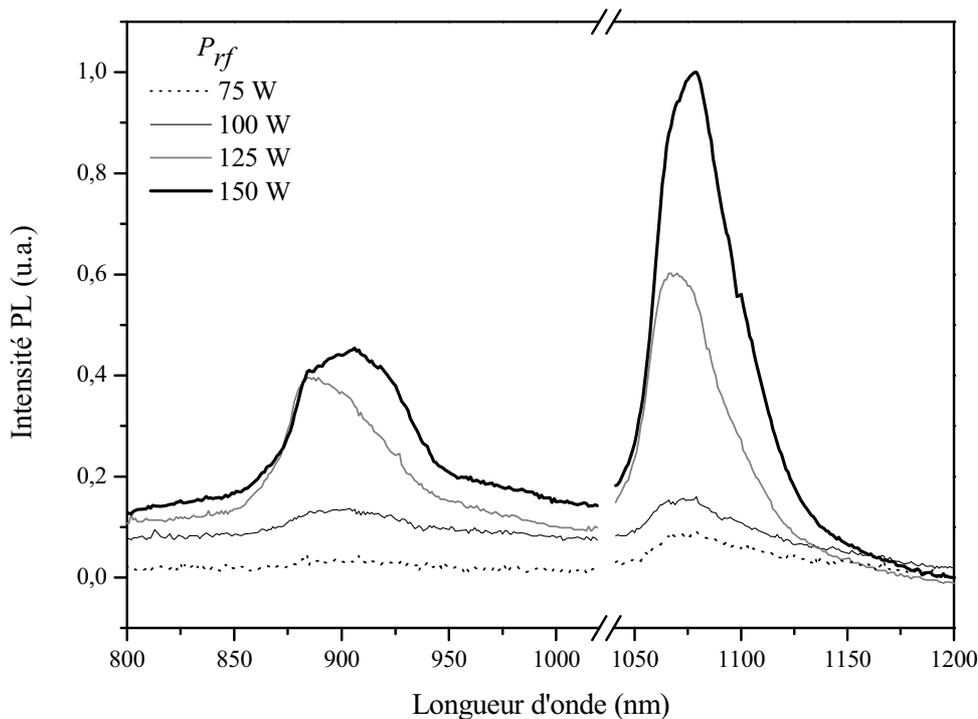


Figure 26. Spectres de photoluminescence de films d'oxyde de gallium dopés au néodyme déposés à des puissances radiofréquences P_{RF} différentes 75 W ; 100 W ; 125 W et 150 W. Les films ont été fabriqués avec les paramètres de dépôt $T_s=100^\circ\text{C}$; $d=7 \text{ cm}$; $P_{Ar}=0,015 \text{ mbar}$ et $r_{Nd}=19\%$.

Plus la valeur de P_{RF} augmente, et plus le signal de PL augmente. L'intensité du signal de PL est donc maximale pour $P_{RF}=150 \text{ W}$. (Pour des raisons techniques expliquées dans le paragraphe 3.2.1, nous nous sommes limités à une valeur maximale de P_{RF} égale à 150 W).

4.2.4. Effet de la concentration en néodyme

La concentration en néodyme des films d'oxyde de gallium est un facteur déterminant des propriétés de PL. Dans notre étude, cette grandeur est contrôlée par le facteur r_{Nd} . La Figure 27 présente les spectres de PL de films élaborés dans les conditions optimales, mais avec des valeurs de r_{Nd} différentes.

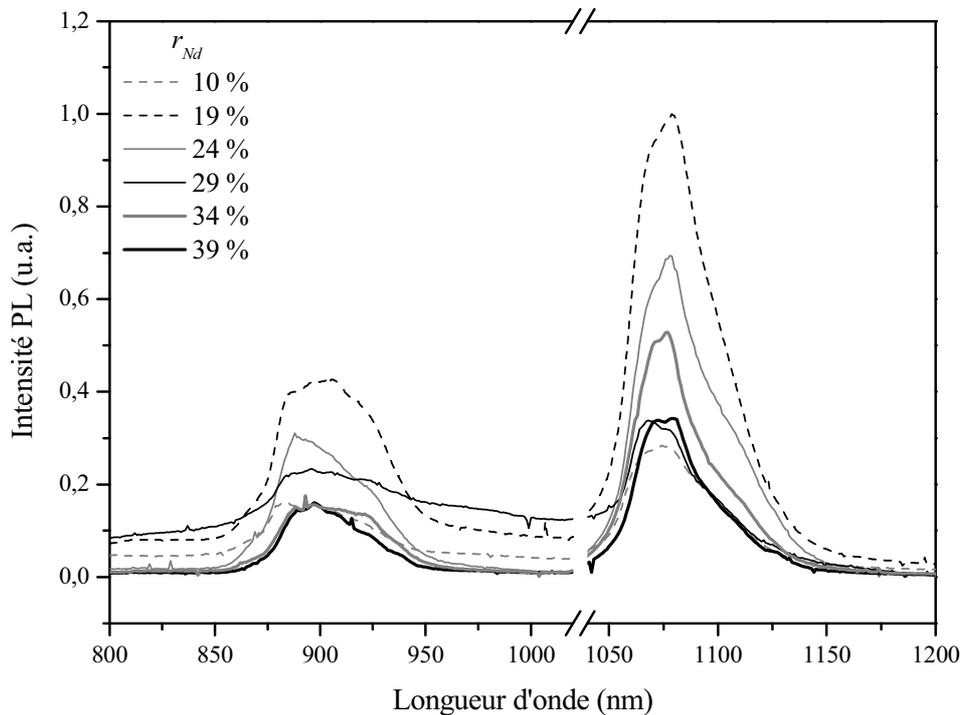


Figure 27. Spectres de photoluminescence de films d'oxyde de gallium dopés au néodyme avec des valeurs de r_{Nd} différentes : 10% ; 19% ; 24% ; 29% ; 34% et 39%. Les films ont été fabriqués avec les paramètres de dépôt $T_s=100^\circ\text{C}$; $d=7$ cm ; $P_{Ar}=0,015$ mbar ; $P_{RF}=150$ W.

Les spectres montrent que l'intensité de PL des ions Nd^{3+} n'évolue pas linéairement avec la quantité de terre rare incorporée dans la matrice d'oxyde de gallium. En effet, le signal de PL est optimal pour $r_{Nd}=19\%$, alors qu'il est environ trois fois moins intense pour les deux valeurs extrêmes $r_{Nd}=10\%$ et 39% . Les films fabriqués avec les valeurs intermédiaires $r_{Nd}=24\%$; 29% et 34% montrent un signal de PL d'intensités intermédiaires. Nous assistons à un phénomène d'extinction du signal de PL des ions Nd^{3+} bien connu lorsque les matrices sont fortement dopées et dans lesquelles se forment des agrégats de Nd : ceci est probablement le cas dans les films pour lesquels r_{Nd} est supérieur à environ 20%. Il se produit

alors des interactions Nd^{3+} - Nd^{3+} qui consistent en un échange d'énergie entre ions voisins ou en une migration de l'énergie d'excitation d'un ion à un autre. Il peut aussi y avoir des pertes de signal de PL par processus Auger. Celui-ci repose sur l'interaction entre deux ions excités dans l'état métastable ${}^4\text{F}_{3/2}$ au cours de laquelle un ion retourne vers un niveau moins énergétique et plus stable, tandis que l'autre est excité vers un état plus énergétique.

4.2.5. Photoluminescence des films déposés sur saphir

Tous les spectres étudiés dans les paragraphes précédents concernent des films d'oxyde de gallium dopés au néodyme et déposés sur un substrat de silicium. Nous allons nous intéresser maintenant à la photoluminescence des films déposés sur substrat de saphir. Les intensités de PL de deux films déposés sur les deux substrats de silicium et de saphir ne sont pas directement comparables car les propriétés optiques de ces substrats sont différentes (indice de réfraction, coefficient d'absorption). Donc la lumière qui rencontre l'interface film-substrat ne sera pas réfléchi également sur deux substrats de natures différentes. En revanche, nous avons comparé l'évolution du signal de PL des films déposés sur les deux substrats en fonction de la quantité de néodyme incorporée. La Figure 28 présente les spectres de PL de films déposés sur substrat de saphir (0001) Al_2O_3 avec différentes valeurs de r_{Nd} : 10% ; 19% ; 24% ; 34% et 39%.

Comme précédemment, les films déposés sur les substrats de saphir présentent également les deux bandes d'émission de PL des ions Nd^{3+} . L'intensité du signal de PL diminue de $r_{\text{Nd}}=10\%$ à 24%. Pour cette dernière valeur de r_{Nd} , nous observons de plus un fort élargissement des bandes liées aux transitions. Cependant, les spectres ont été normalisés à l'épaisseur des films, en supposant que les films ne sont pas absorbants. Or, nous savons que le coefficient de transmission optique des films n'est pas égal à 1, et il est par conséquent assez difficile de parfaitement tenir compte de cet effet. Il faut donc relativiser les comparaisons d'intensité d'un film à l'autre.

Pour les films les plus dopés ($r_{\text{Nd}}=34\%$ et 39%), nous observons une forte progression de l'intensité de PL. Les films déposés sur substrat de silicium ont un comportement très différent puisqu'il existe dans ce cas un phénomène d'extinction de la PL pour $r_{\text{Nd}}=19\%$ (Figure 27).

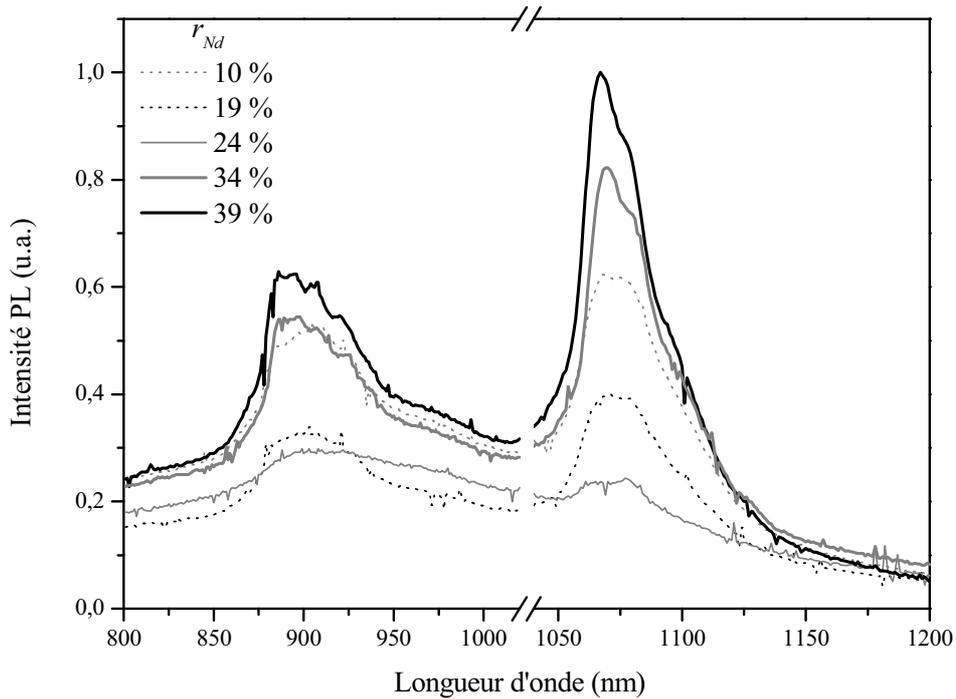


Figure 28. Spectres de photoluminescence de films d'oxyde de gallium dopés au néodyme déposés sur substrat de saphir. Différentes valeurs de r_{Nd} sont étudiées : 10% ; 19% ; 24% ; 34% et 39%. Les films ont été fabriqués avec les paramètres de dépôt $d=7$ cm ; $T_s=100^\circ\text{C}$; $P_{Ar}=0,015$ mbar ; $P_{RF}=150$ W.

4.2.6. Conclusion sur la photoluminescence des films d'oxyde de gallium dopés au néodyme

Les différentes études pratiquées sur les films d'oxyde de gallium dopés au néodyme ont permis de déterminer les meilleurs paramètres de croissance pour des propriétés optimales de PL des films. Ces paramètres concernent à la fois les phases de dépôt et de traitement thermique des films. Pour le traitement thermique, le processus suivant conduit au signal de PL le plus élevé :

- Insertion des échantillons dans la nacelle à $T_r=1000^\circ\text{C}$,
- Recuit pendant 1h, sous un flux continu d'azote (la température T_r est maintenue constante),
- Retrait instantané des échantillons (« trempe »).

Concernant l'élaboration des films sur un substrat de silicium, ce sont les paramètres suivants qui donnent le signal de PL de plus forte intensité :

- $r_{Nd}=19\%$,
- $P_{RF}=150$ W,
- $P_{Ar}=0,015$ mbar.

Pour les films déposés sur un substrat de saphir, le taux surfacique qui mène au signal de PL le plus intense est $r_{Nd}=39\%$; les autres paramètres étant identiques à ceux énoncés ci-dessus pour les films déposés sur un substrat de silicium. Il est intéressant de noter que selon la nature du substrat, la concentration optimale de la terre rare n'est pas la même. Dans un cas (substrat de Si), nous observons un phénomène d'extinction de la PL alors que dans le cas du substrat de saphir, il y a une augmentation continue de l'intensité de PL. Si l'on se reporte aux propriétés structurales de ces films, nous avons observé une texturation différente des films. Ces changements des propriétés optiques sont certainement liés aux différences structurales.

Nous avons utilisé ces résultats pour les dépôts des films d'oxyde de gallium dopés à l'europium, en supposant que ces paramètres mèneraient au signal de PL le plus intense. Seul le paramètre r_{Eu} qui régit la quantité d'ions Eu^{3+} incorporés dans les films a été étudié. Nous avons également comparé des films déposés sur des substrats de silicium et de saphir.

4.3. Films minces d'oxyde de gallium dopés à l'europium – Comparaison avec le dopage au néodyme

Les films analysés dans cette partie ont donc été préparés avec les paramètres suivants : $d=7$ cm ; $T_S=100^\circ\text{C}$; $P_{Ar}=0,015$ mbar et $P_{RF}=150$ W. Le traitement thermique auquel sont soumis les films est celui cité dans la conclusion précédente ($T_r=1000^\circ\text{C}$; $t_r=1$ h ; trempe). Nous nous attendons à observer les transitions de type ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ caractéristiques des ions Eu^{3+} .

4.3.1. Effet de la concentration en Eu sur la photoluminescence

Le seul paramètre de dépôt étudié est la quantité d'ions Eu^{3+} incorporés dans la matrice d'oxyde de gallium, donc la valeur r_{Eu} . Les différentes valeurs de r_{Eu} étudiées sont 6% ; 12% ; 18% ; 24% ; 30% et 36%. Cette analyse a été effectuée pour des films déposés sur substrat de silicium (100)-Si et de saphir (0001)- Al_2O_3 .

4.3.1.1. Films déposés sur silicium

La Figure 29 présente les spectres de PL de films déposés sur des substrats de silicium.

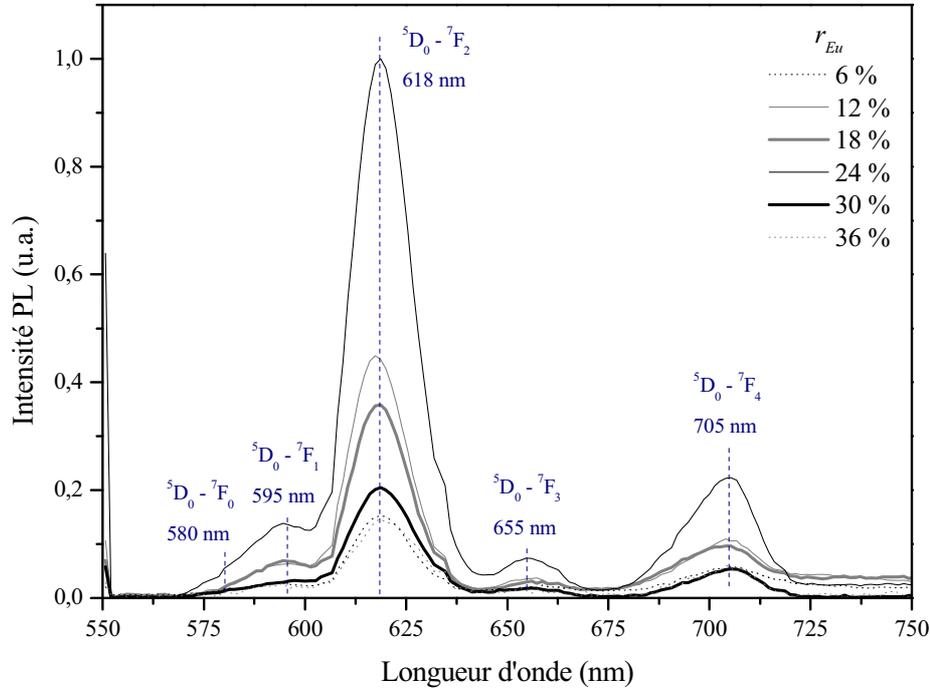


Figure 29. Spectres de photoluminescence de films d'oxyde de gallium dopés à l'europium déposés sur silicium. Différentes valeurs de r_{Eu} sont étudiées : 6% ; 12% ; 18% ; 24% ; 30% et 36%. Les films ont été fabriqués avec les paramètres de dépôt $d=7$ cm ; $T_s=100^\circ\text{C}$; $P_{Ar}=0,015$ mbar ; $P_{RF}=150$ W.

Tous les spectres montrent des bandes d'émission de PL dont les positions correspondent aux transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ (avec $j=0 ; 1 ; 2 ; 3 ; 4$ et 5). D'autre part, la variation de l'intensité de PL avec r_{Eu} n'est pas linéaire. Pareillement au cas des films dopés au néodyme, nous assistons à un phénomène d'extinction de la photoluminescence. En ce qui concerne le dopage à l'europium, cette extinction apparaît à partir de $r_{Eu}=24\%$. Cette valeur de r_{Eu} est donc celle qui conduit au signal de PL le plus intense.

4.3.1.2. Films déposés sur saphir

La Figure 30 présente les spectres de PL de films déposés sur des substrats de saphir.

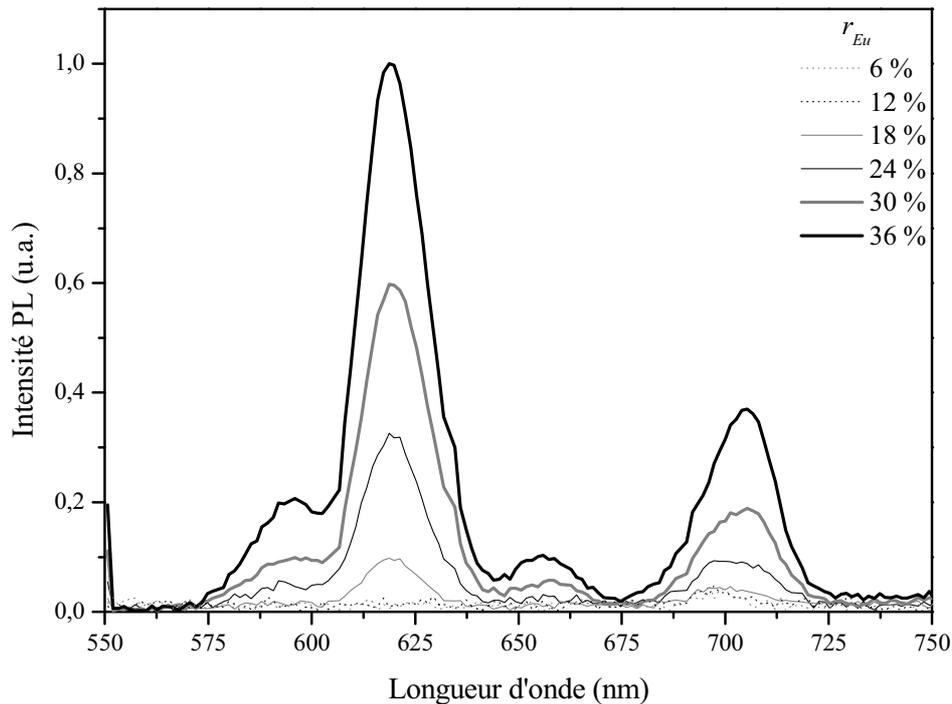


Figure 30. Spectres de photoluminescence de films d'oxyde de gallium dopés à l'europium déposés sur saphir. Différentes valeurs de r_{Eu} sont étudiées : 6% ; 12% ; 18% ; 24% ; 30% et 36%. Les films ont été fabriqués avec les paramètres de dépôt $d=7$ cm ; $T_s=100^\circ\text{C}$; $P_{Ar}=15$ mbar ; $P_{RF}=150$ W.

Tous les films émettent un signal de PL dont les bandes sont attribuées à l'ion Eu^{3+} . L'intensité du signal de PL augmente en fonction de r_{Eu} . Nous n'assistons pas ici à un phénomène d'extinction de la PL comme nous l'avons constaté dans le cas des films déposés sur un substrat de silicium. Ainsi, le meilleur signal de PL est obtenu pour $r_{Eu}=36\%$.

4.4. Conclusion

L'étude des films d'oxyde de gallium dopés au néodyme a permis d'établir la procédure menant au signal de PL le plus intense. C'est cette procédure qui a ensuite été reprise pour les dépôts des films dopés à l'europium. Nous avons par ailleurs vérifié que les films dopés au néodyme, ou à l'europium, montraient des propriétés caractéristiques de la phase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (stœchiométrie, indice de réfraction, coefficient d'absorption, structure). D'autre part, les mesures de PL réalisées sur les films déposés sur substrat de silicium et de saphir ont mis en avant une différence dans l'évolution de l'intensité du signal de PL en

fonction de la quantité de terre rare incorporée, qu'il s'agisse du néodyme ou de l'euporium. Dans le cas du silicium, nous avons mis en évidence une extinction de la PL au-delà d'une certaine concentration correspondant à $r_{Nd}=19\%$ et $r_{Eu}=24\%$. Dans le cas du saphir, plus la quantité de terre rare incorporée augmente, et plus l'intensité du signal de PL est élevée. Parallèlement, les analyses structurales ont montré que tous les films déposés sur saphir (quelle que soit r_{Nd} ou r_{Eu}) sont texturés selon la famille de plans (20-1), alors que ceux déposés sur silicium ne le sont que pour les quantités de terre rare incorporées les plus faibles. Il apparaît donc une amélioration de l'incorporation de la terre rare et/ou de son environnement lorsque les films sont texturés, ce qui est le cas des films déposés sur substrat de saphir. Une nanostructuration des films favorise le phénomène d'extinction de la PL. Nous allons dans le chapitre suivant nous intéresser plus particulièrement aux mécanismes d'émission des terres rares dans la matrice de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Références du chapitre 4

¹ M. Rebien, W. Henrion, M. Hong, J.P. Mannaerts, et M. Fleischer, “Optical properties of gallium oxide thin films,” *Applied Physics Letters*, **81**, 250, (2002).

² K. Matsuzaki, H. Hiramatsu, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano et H. Hosono, “Growth, structure and carrier transport properties of Ga₂O₃ epitaxial examined for transparent field-effect transistor” *Thin Solid Films*, **496**, 37 (2006).

CHAPITRE 5

ETUDE DES MECANISMES D'EXCITATION- EMISSION DES TERRES RARES DANS L'OXYDE DE GALLIUM

Dans le chapitre précédent qui traite des films d'oxyde de gallium dopés aux terres rares, nous avons exploré leurs propriétés de photoluminescence en fonction des conditions de dépôt. C'est à partir de cette étude que nous avons déterminé les conditions optimales de fabrication des films qui produisent les meilleures propriétés de photoluminescence. Cependant, nous n'avons pas exploré les mécanismes de photoluminescence de ces films. Ce chapitre y est consacré. Cette partie de notre étude a été réalisée en collaboration avec l'équipe de M. Artur PODHORODECKI de l'Institut de Physique de Wroclaw en Pologne, dans le cadre du projet Hubert CURIEN (PHC) POLONIUM.

De la même manière que dans le processus de détermination des conditions optimales de dépôt des films, ce sont les films dopés aux ions néodyme qui ont été dans un premier temps étudiés. Dans une première partie, nous allons donc présenter l'étude des mécanismes d'excitation des ions néodyme via des mesures de photoluminescence (PL) appropriées, à différentes longueurs d'ondes d'excitation et à différentes températures, ainsi que des mesures d'excitation de la photoluminescence (PLE). La mise en œuvre de ces expériences a été fructueuse puisque nous avons pu mettre en évidence un phénomène de transfert d'énergie aux ions néodyme via la matrice de β -Ga₂O₃.

La deuxième partie est consacrée aux films dopés à l'euporium. L'étude spectroscopique a montré que le mécanisme qui régit la photoluminescence des films dopés à l'euporium est similaire à celui des films dopés au néodyme. De plus, nous avons pu mettre en évidence deux types de sites occupés par les ions Eu³⁺ dans la matrice d'oxyde de gallium.

5.1. Voies d'excitation des terres rares dans l'oxyde de gallium

Afin de comprendre les mécanismes de luminescence des films d'oxyde de gallium dopés au néodyme ou à l'euprimum, il est nécessaire de réfléchir à la manière d'exciter ces ions. La Figure 1 présente le spectre d'absorption en longueur d'onde d'un verre commercial dopé au néodyme.

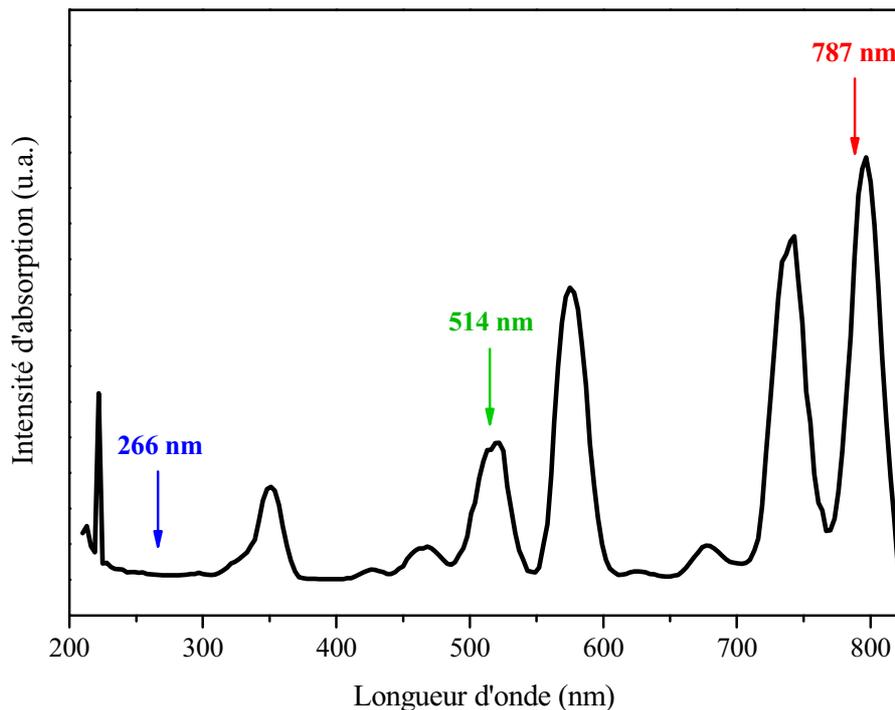


Figure 1. Spectre d'absorption en longueur d'onde d'un verre commercial dopé aux ions néodyme.

Les bandes d'absorption qui apparaissent sont liées aux ions néodyme. Comme les propriétés optiques des ions terres rares sont peu affectées par leur environnement, les bandes d'absorption des ions Nd^{3+} dans l'oxyde de gallium sont situées à des positions similaires. Au vu des longueurs accessibles avec le laser Argon dont dispose le laboratoire CIMAP, une excitation à 514 nm permet d'exciter directement les ions Nd^{3+} , via la transition ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ({}^4\text{G}_{7/2} + {}^4\text{G}_{9/2} + {}^2\text{K}_{13/2})$. Il s'agit alors d'une excitation résonante. Ces mesures ont été présentées et discutées dans le chapitre 4.

Les mesures de PL réalisées à l'Institut de Physique de Wroclaw ont été effectuées avec des longueurs d'onde d'excitation de 787 nm et de 266 nm. A 787 nm, nous excitions également de façon résonante les ions Nd^{3+} , cette fois-ci via la transition ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$. Par

contre à 266 nm, l'excitation des ions Nd^{3+} est réalisée de façon non résonnante. Dans les paragraphes suivants, nous allons expliquer comment les terres rares luminescent dans une matrice d'oxyde de gallium.

5.2. Luminescence de la matrice $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Les mesures de PL à 787 nm et 266 nm ont été réalisées sur des films d'oxyde de gallium dopés au néodyme avec différentes valeurs de r_{Nd} . Tous les films ont été déposés sur un substrat de silicium. De plus, ils ont été recuits à $T_r=1000^\circ\text{C}$ pendant $t_r=1\text{h}$ sous un flux continu d'azote (sauf mention contraire). Les spectres de PL obtenus sont présentés sur la Figure 2.

Tous les échantillons excités dans l'UV à 266 nm présentent une large bande d'émission centrée autour de 500 nm. Cette bande peut être décomposée en quatre pics d'émission situés autour de 440 nm, 500 nm, 550 nm et 600 nm (Figure 2 (b)). Cette bande est présente pour tous les échantillons recuits, qu'ils soient dopés ou non. Une bande d'émission située environ aux mêmes longueurs d'onde est également observée pour le film non dopé et non recuit (Figure 2 (a)), mais celle-ci est beaucoup moins intense (d'un facteur 40) que pour le film recuit. L'intensité de la bande d'émission centrée à 500 nm observée pour les films d'oxyde de gallium augmente donc fortement avec le traitement thermique, c'est-à-dire avec la cristallisation en phase β de l'oxyde de gallium pendant le recuit.

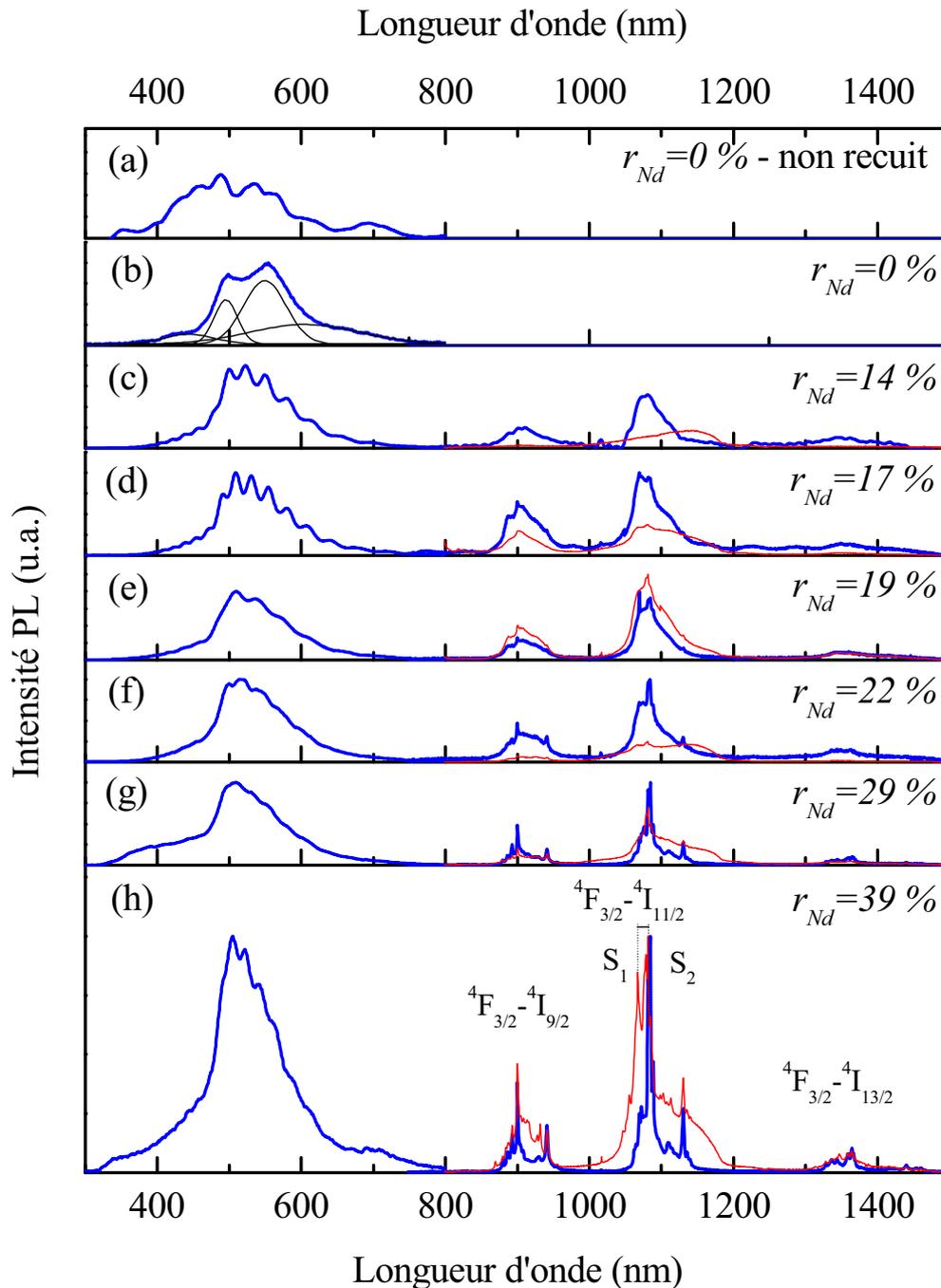


Figure 2. Spectres de PL de films d'oxyde de gallium dopés au néodyme avec les valeurs de r_{Nd} suivantes : (a) 0% (non dopé et non recuit) ; (b) 0% ; (c) 14% ; (d) 17% ; (e) 19% ; (f) 22% ; (g) 29% ; (h) 39%. Tous les films ont été recuits à $T_r=1000^\circ\text{C}$ pendant $t_r=1\text{h}$ sous N_2 . Les spectres de PL ont été obtenus en excitant les échantillons à deux longueurs d'onde différentes : 266 nm (trait bleu épais) et 787 nm (trait rouge). Les échelles des spectres ont été adaptées pour faciliter leur lecture.

Les bandes d'émission « BGE » (pour Blue-Green Emission) observées aux longueurs d'onde bleu-verte (≈ 440 nm, ≈ 500 nm et ≈ 550 nm) ont déjà fait l'objet d'études et ont été attribuées à des défauts de la matrice β -Ga₂O₃, tels que:

- des lacunes de gallium V_{Ga} (V pour Vacancy),
- des lacunes d'oxygène V_O ,
- ou des lacunes de paires gallium-oxygène V_{Ga-O} .

D'après ces travaux^{1,2}, dans la matrice de β -Ga₂O₃, les donneurs V_O se rassemblent en clusters. Ils forment alors une bande de niveaux donneurs située à 40 meV de la bande de conduction. D'autre part, une bande de niveaux accepteurs est créée à 420 meV de la bande de valence par les V_{Ga-O} . Ces niveaux d'énergie sont alors responsables de la formation d'excitons qui, en se recombinant, donnent lieu à la bande d'émission BGE.

La bande d'émission située aux longueurs d'onde proches du rouge (≈ 600 nm) a déjà été observée dans une matrice de β -Ga₂O₃^{3,4}. Elle est attribuée à la recombinaison d'un électron piégé dans une lacune d'oxygène et d'un trou piégé par un accepteur. Celui-ci a pu être créé par un atome d'azote qui a pris place dans une lacune d'oxygène. L'observation de cette bande d'émission prouve donc que quelques atomes d'azote ont diffusé dans la matrice d'oxyde de gallium pendant le traitement thermique.

5.3. Etude de la luminescence des ions Nd³⁺ incorporés dans la matrice β -Ga₂O₃

5.3.1. Evolution de l'émission de PL des ions Nd³⁺ en fonction de r_{Nd}

Cette partie s'appuie également sur les mesures présentées sur la Figure 2. D'après ces spectres, l'intensité de l'émission PL émise par les films excités dans l'UV dépend de la quantité de néodyme incorporée dans la matrice d'oxyde de gallium. Ceci est représenté sur la Figure 3 qui montre l'évolution de la PL intégrée en fonction de r_{Nd} pour le pic d'émission des ions néodyme situé autour de 900 nm ainsi que pour la bande de défauts propre à la matrice d'oxyde de gallium située autour de 500 nm. Nous avons également représenté sur cette figure une tendance de l'évolution globale de ces deux grandeurs. Notons cependant que concernant les ions Nd³⁺, deux effets se superposent. Nous mettons ainsi d'abord en évidence un phénomène d'extinction de la PL (*en trait plein*), qui avait déjà été constaté dans le chapitre

précédent. Le second effet est l'augmentation de l'intensité de PL intégrée des ions Nd^{3+} (*en pointillés*). C'est ce dernier aspect que nous allons discuter dans les paragraphes qui suivent.

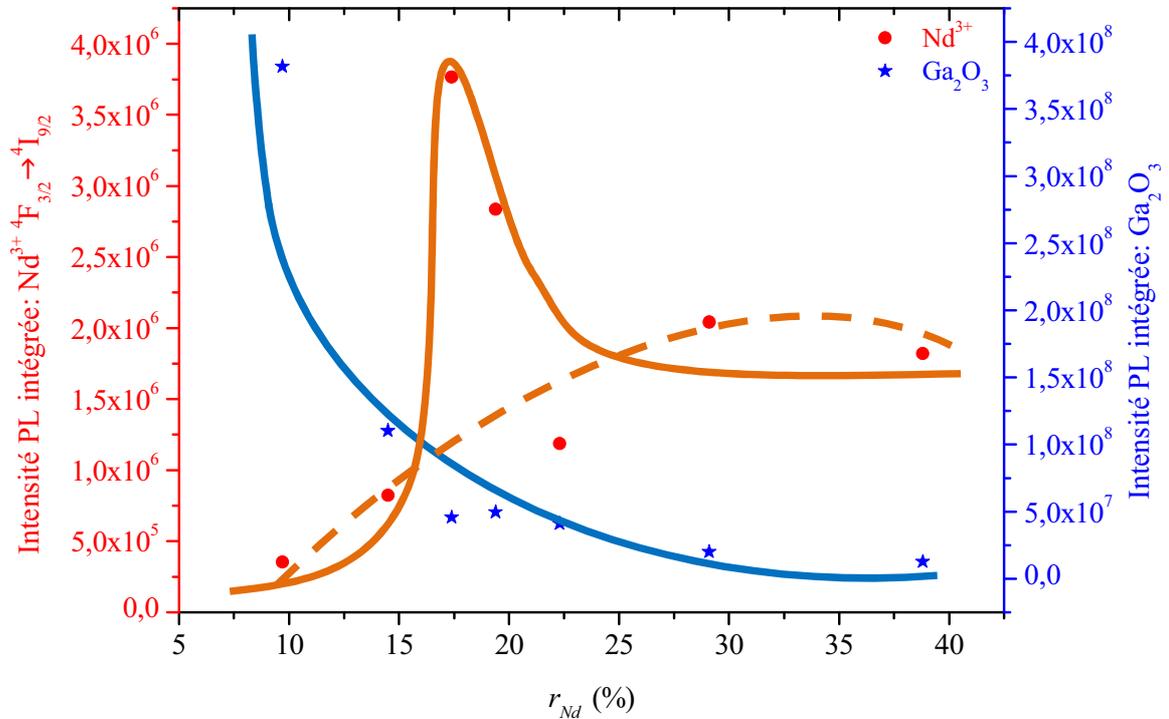


Figure 3. Evolution de l'intensité de PL intégrée des ions Nd^{3+} en fonction de r_{Nd} (transition $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}$) et de la bande de défauts de Ga_2O_3 dans le visible. La longueur d'onde d'excitation est de 266 nm.

L'intensité de PL intégrée de l'oxyde gallium diminue avec l'augmentation de la quantité d'ions Nd^{3+} dans les films. Cette observation peut s'expliquer par un couplage entre les cristaux de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ et les ions Nd^{3+} qui serait d'autant plus efficace que la quantité de Nd^{3+} incorporée dans la matrice est importante. La diminution de l'intensité de PL des cristaux de Ga_2O_3 peut alors résulter de l'absorption d'une partie de l'énergie qu'ils émettent par des porteurs de charge, pour l'excitation des ions Nd^{3+} . D'autre part, la forme de la bande d'émission de l'oxyde de gallium change avec l'augmentation de la quantité de Nd^{3+} incorporée dans les films. Malheureusement, des interférences dues à des réflexions multiples dans la profondeur des films s'additionnent à cette bande d'émission, ce qui empêche l'étude de cet effet (phénomène lié à l'épaisseur des films).

En ce qui concerne l'émission de PL des ions Nd^{3+} des films excités à 266 nm, elle n'est significative que pour les valeurs de r_{Nd} supérieures ou égales à 14%. Trois pics attribués

aux ions Nd^{3+} sont alors observés à environ 900 nm, 1085 nm et 1360 nm, correspondant aux transitions radiatives du niveau ${}^4\text{F}_{3/2}$ aux niveaux ${}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2}$. Par ailleurs, le pic le plus intense situé approximativement à 1085 nm est celui qui est le plus intéressant du point de vue des applications. A partir de $r_{\text{Nd}}=14\%$, l'intensité de PL relative aux ions Nd^{3+} augmente, et la bande d'émission devient de plus en plus étroite. Nous observons alors un effet Stark qui se caractérise par l'apparition de pics très fins attribués aux niveaux hyperfins des ions Nd^{3+} . Une meilleure définition de ces derniers est la signature d'une structure cristalline présentant des symétries mieux définies et donc favorable à la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de l'ion Nd^{3+} .

Nous pouvons calculer la dégénérescence des niveaux à température ambiante sous l'effet d'un champ cristallin: $(2J+1)/2$ sous-niveaux Stark pour J demi-entier. Au total, pour la seule transition ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, nous pourrions donc observer $2 \times 5 = 10$ raies pour chaque type de site occupé par les ions Nd^{3+} . D'après la littérature⁵, en supposant que les ions Nd^{3+} se substituent à des ions Ga^{3+} , il existe 2 sites d'occupation possibles de l'ion Nd^{3+} dans la structure monoclinique $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, correspondant aux deux types de sites, octaédriques et tétraédriques de Ga^{3+} . Il y aurait donc finalement $2 \times 10 = 20$ transitions possibles. Et pour la transition ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, il y aurait $2 \times (2 \times 6) = 24$ transitions possibles. Pour observer chacune de ces transitions, il faudrait que les ions Nd^{3+} se trouvent dans des environnements très semblables les uns par rapport aux autres afin que chaque ion Nd^{3+} actif émette aux 20 (ou 24) mêmes longueurs d'onde. Même si toutes les raies ne sont pas observées, une levée de dégénérescence partielle des niveaux des ions Nd^{3+} est néanmoins mise en évidence.

Les spectres de PL des échantillons qui sont excités de manière résonante à 787 nm mettent également en évidence l'émission significative des ions Nd^{3+} à partir de $r_{\text{Nd}}=17\%$. De plus, l'effet Stark est aussi observé quand la quantité d'ions Nd^{3+} incorporés dans les films augmente. Par ailleurs, nous observons que la bande d'émission des défauts du substrat de silicium autour de 1100 nm^{6,7} se superpose au pic des ions Nd^{3+} situé autour de 1080 nm.

Finalement, la comparaison de l'émission PL des ions Nd^{3+} de spectres mesurés avec des excitations résonante (787 nm) et non résonante (266 nm) (Figure 2) mène à l'observation de deux phénomènes communs. D'abord, l'effet Stark est d'autant plus fort que la concentration en ions Nd^{3+} est importante et les pics sont alors de plus en plus fins. Cela signifie que lorsque r_{Nd} augmente, les ions Nd^{3+} sont situés dans un environnement de meilleure qualité cristalline. Ceci a par ailleurs été confirmé par les études structurales qui ont

montré que lors de l'augmentation de la quantité de néodyme incorporée dans les films, nous améliorions la stœchiométrie de la matrice (cf 4.1.3). Ensuite, nous avons probablement à faire ici à deux groupes de transitions hyperfines situés à deux positions différentes, ce qui est clairement observé pour l'échantillon le plus dopé (Figure 2 (h)). Cela confirme que les ions Nd^{3+} peuvent s'incorporer dans deux sites différents. Nous avons appelé S1 (à 1081 nm) et S2 (à 1085 nm) les positions des deux pics les plus intenses parmi les groupes de pics correspondant aux deux sites d'incorporation possibles. Les spectres de PL enregistrés pour une excitation non résonante à 266 nm montrent que les ions Nd^{3+} placés dans le site S2 sont plus excités que ceux du site S1. Par contre, les spectres de PL enregistrés pour une excitation résonante à 787 nm montrent que les ions sont excités de manière égale, qu'ils soient placés dans le site S1 ou dans le site S2. La majorité des ions qui sont excités de manière non résonante sont donc ceux couplés à un élément sensibilisateur qui est lié à des niveaux d'énergie des cristaux de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

5.3.2. Couplage matrice-ions Nd^{3+}

La Figure 3 confirme par ailleurs le lien entre les deux bandes d'émission de la matrice de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (autour de 500 nm) et des ions Nd^{3+} (à environ 900 nm). En effet, l'allure globale des deux PL intégrées représentées en trait épais montre une corrélation entre ces deux grandeurs, puisqu'avec l'augmentation de r_{Nd} , la PL intégrée de BGE diminue, tandis que celle des ions Nd^{3+} augmente. L'élément qui sensibilise les ions Nd^{3+} est également responsable de la bande d'émission BGE située autour de 500 nm, et donc seulement une partie des porteurs de charge excitent les ions Nd^{3+} . Nous avons ainsi à faire à un régime de couplage moyen.

D'autre part, pour étudier ce phénomène de couplage entre un élément sensibilisateur (la matrice de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) et les ions Nd^{3+} , des mesures de PLE ont été effectuées aux deux bandes d'émission de la matrice (500 nm) et des ions Nd^{3+} (900 nm). Ces spectres, ainsi que les spectres d'absorption des films correspondants sont présentés sur la Figure 4.

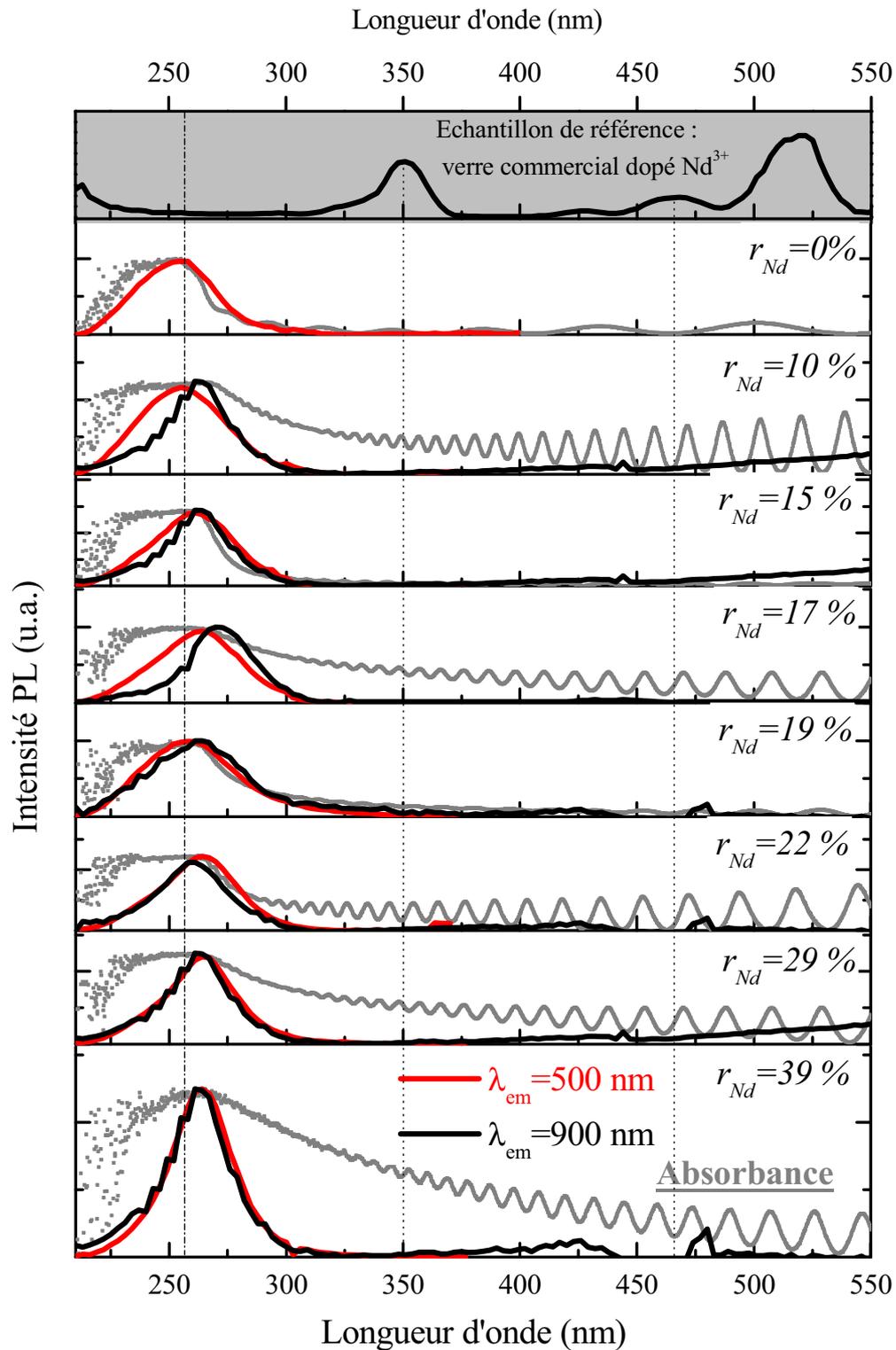


Figure 4 . Spectres de PLE enregistrés à 500 nm (émission de la matrice de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) et à 900 nm (transition ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ des ions Nd^{3+}). Les spectres d'absorption sont issus des mesures de réflexion (corrégés avec les données de réflexion du substrat de silicium).

Les spectres montrent que la bande de défauts de la matrice de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ à 500 nm, aussi bien que la bande d'émission des ions Nd^{3+} à 900 nm peuvent être excités efficacement

autour de 260 nm (soit environ 4,9 eV), ce qui correspond aussi au maximum d'absorption des films. Ces observations indiquent que le mécanisme d'excitation responsable de la bande d'émission de la matrice à 500 nm est le même que celui des ions Nd^{3+} à 900 nm.

D'autre part, nous remarquons que la position des bandes d'excitation (ou d'absorption) est en accord avec les valeurs de l'énergie de gap de la phase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. L'excitation des ions Nd^{3+} se fait donc à travers la matrice de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, qui est un sensibilisateur pour les ions Nd^{3+} .

La question est maintenant d'identifier la nature du processus physique responsable du transfert d'énergie qui va exciter les ions Nd^{3+} après que les porteurs aient été absorbés par la matrice. Il y a deux familles de transferts possibles :

- soit il s'agit d'un transfert direct de l'énergie d'excitation des cristaux de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ aux ions Nd^{3+} ⁸,
- soit d'un processus assisté par les défauts ⁹.

Et pour ce dernier processus, il y a principalement deux mécanismes possibles :

- un transfert d'énergie non radiatif dipôle-dipôle (Förster-Dexter),
- ou un transfert de charge (électron/trou) des états donneurs/accepteurs vers les ions Nd^{3+} ¹⁰.

Afin d'étudier cet aspect, les spectres de PL des films préparés avec $r_{\text{Nd}}=0\%$; 19% ; 29% et 39% ont été enregistrés à différentes températures (de 10 K à 320 K par pas de 10 K) pour une excitation non résonante à 266 nm. Les intensités des bandes situées autour de 500 nm et 900 nm ont ensuite été intégrées. Ces résultats sont présentés sur la Figure 5.

L'intensité de PL intégrée de la BGE (Figure 5 (a)) des échantillons non dopé et dopé avec $r_{\text{Nd}}=19\%$ diminue quand la température augmente. Ces courbes peuvent être ajustées par le modèle de Jortner ¹¹ qui décrit l'extinction thermique de la PL. Ce modèle fait intervenir une énergie d'activation qui correspond à la position du niveau d'énergie des donneurs calculée à 43 meV et 44 meV pour respectivement les films non dopé et dopé avec $r_{\text{Nd}}=19\%$. Ces deux valeurs sont en accord avec celles annoncées dans la littérature ¹² (30-40 meV). Pour les échantillons dopés avec $r_{\text{Nd}}=29\%$ et 39%, le comportement en température de l'intensité de PL intégrée de la BGE est un peu différent. Cependant, le principal mécanisme d'extinction thermique de la PL est similaire à celui observé précédemment dans les

échantillons les moins dopés. Les énergies d'activation calculées sont égales à 54 meV et 65 meV, pour les films dopés respectivement avec $r_{Nd}=29\%$ et 39% .

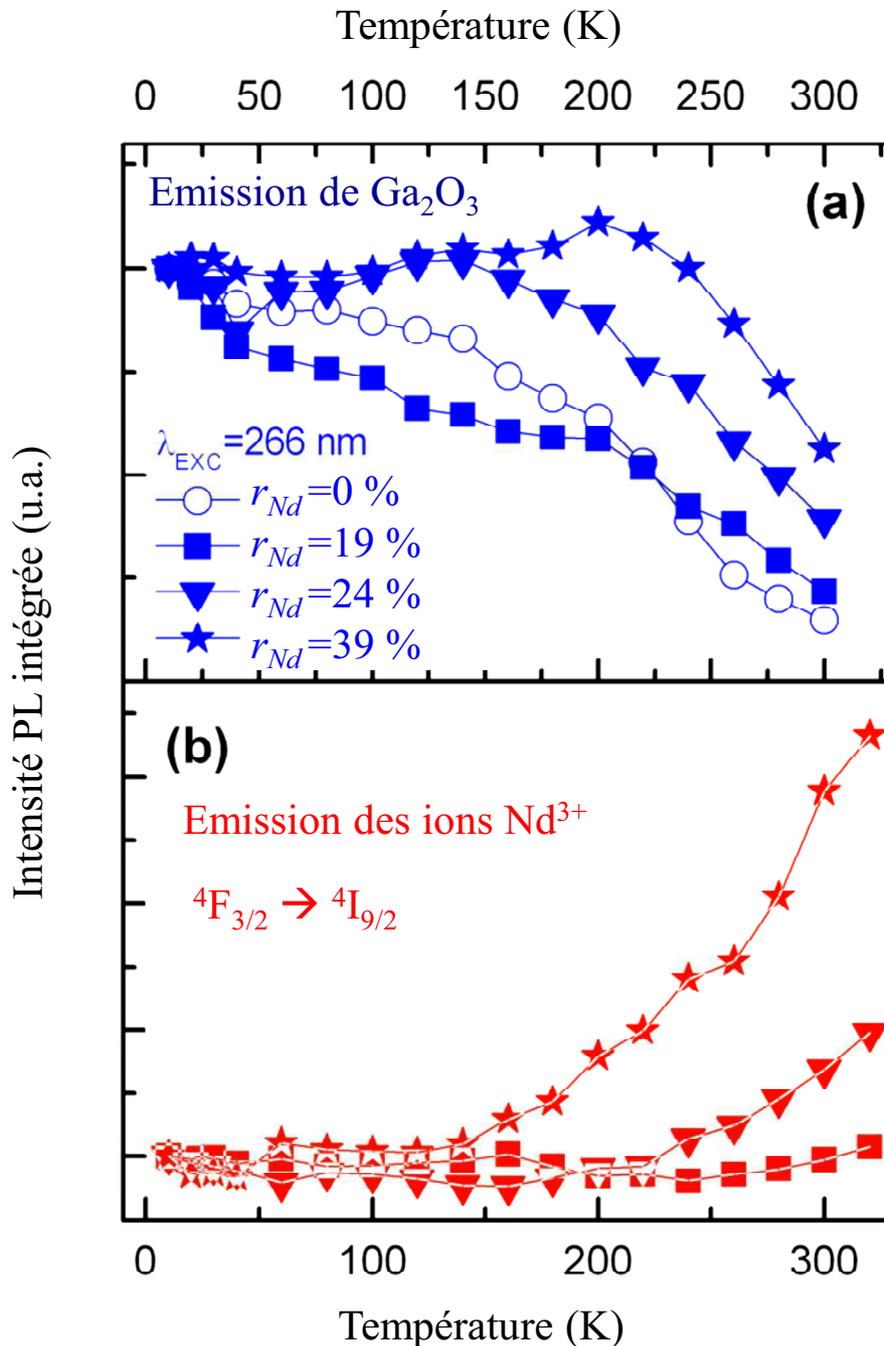


Figure 5. Evolution en fonction de la température de l'intensité de PL intégrée (a) de la bande de défauts de Ga₂O₃ dans le visible ; (b) des ions Nd³⁺ (transition $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}$) . La longueur d'onde d'excitation est de 266 nm.

L'intensité de PL intégrée des ions Nd³⁺ (Figure 5 (b)) a un comportement différent avec la température. L'intensité de PL intégrée est presque constante jusqu'à 150 K pour tous

les échantillons, puis à partir de cette température, elle augmente. Cette température correspond aussi à l'extinction thermique de la PL de la BGE. La mobilité des charges augmentant avec la température, la principale voie d'excitation des ions Nd^{3+} pourrait donc consister en un processus de transfert de charges (CT).

5.4. Etude de la luminescence des ions Eu^{3+} dans $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Cette partie est consacrée à l'étude des mécanismes d'excitation des ions Eu^{3+} dans $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Les ions Nd^{3+} et Eu^{3+} appartenant à la même famille d'éléments chimiques, leurs masses atomiques et leurs rayons ioniques ont des valeurs proches. Nous nous attendons à ce que les ions Eu^{3+} puissent être excités également via un transfert d'énergie à partir de la matrice de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. L'étude spectroscopique qui suit va nous permettre de vérifier cette hypothèse. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux films déposés sur les substrats de saphir car comme nous l'avons montré précédemment, ils présentent une meilleure qualité cristalline que ceux déposés sur les substrats de silicium.

5.4.1. Vérification du transfert d'énergie matrice-ions Eu^{3+}

Des mesures d'excitation de la photoluminescence ont été réalisées à 615 nm, ce qui correspond à la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ des ions Eu^{3+} , la plus intense. Les échantillons étudiés ont été préparés avec les rapports surfaciques suivants : $r_{\text{Eu}}=6\%$; 12% ; 24% et 30% et ont subi un traitement thermique à 1000°C pour permettre la cristallisation de la phase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Les spectres enregistrés sont présentés sur la Figure 6. Ils montrent tous une large bande d'émission intense autour de 280 nm. L'énergie correspondante (environ 4,5 eV) est voisine de l'énergie de la bande interdite du $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (4,9 eV). L'énergie excitatrice est donc très probablement absorbée par la matrice.

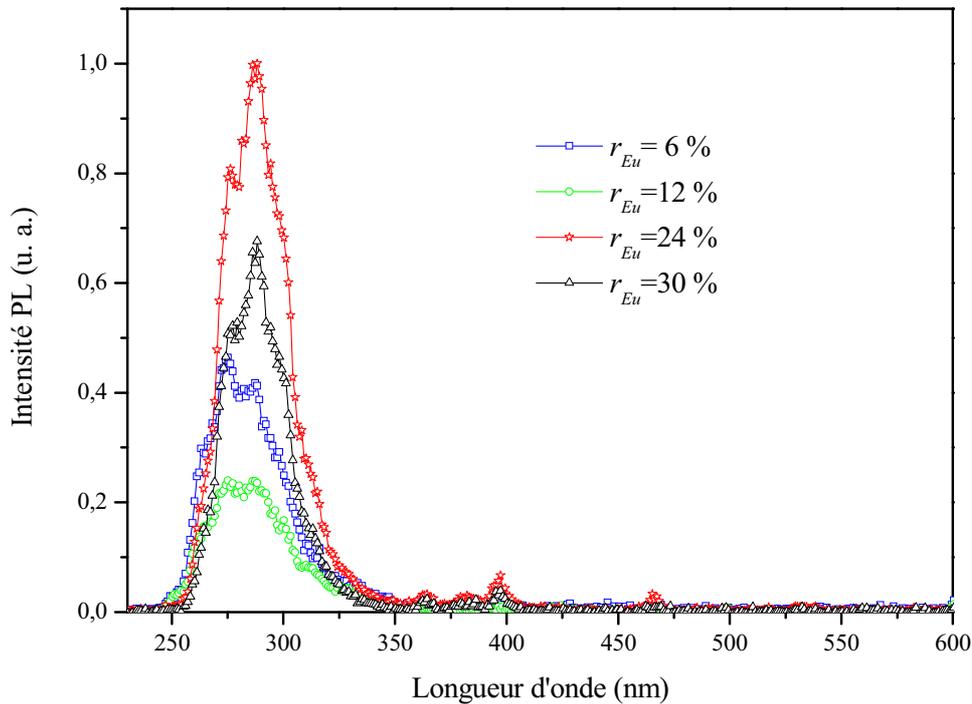


Figure 6. Spectres d'excitation de la photoluminescence des films d'oxyde de gallium dopés à l'eupruium et déposés sur des substrats de saphir. La longueur d'onde de détection de la PL est de 615 nm.

La Figure 7 présente les spectres de PL réalisés avec une longueur d'excitation égale à 275 nm. Les bandes d'émission observées correspondent aux transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$. Deux autres pics situés à 490 nm et 540 nm ont été identifiés à des transitions de type ${}^5D_k \rightarrow {}^7F_k$. D'autre part, nous observons pour le film le moins dopé ($r_{Eu}=6\%$) une large bande située entre environ 350 nm et 750 nm qui se superpose aux pics d'émission relatifs aux ions Eu^{3+} . Cette bande est attribuée à la luminescence de la matrice de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ que nous avons déjà mise en évidence dans les paragraphes précédents. Son observation traduit un transfert d'énergie moins efficace entre $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ et les ions Eu^{3+} , ceux-ci n'étant alors pas suffisamment nombreux pour absorber l'énergie de la matrice. Le film dopé avec $r_{Eu}=12\%$ présente également cette bande d'énergie, mais dans une moindre mesure et elle n'est plus visible pour les films les plus dopés ($r_{Eu}=24\%$ et 30%), confirmant ainsi un transfert moins efficace entre la matrice et les ions.

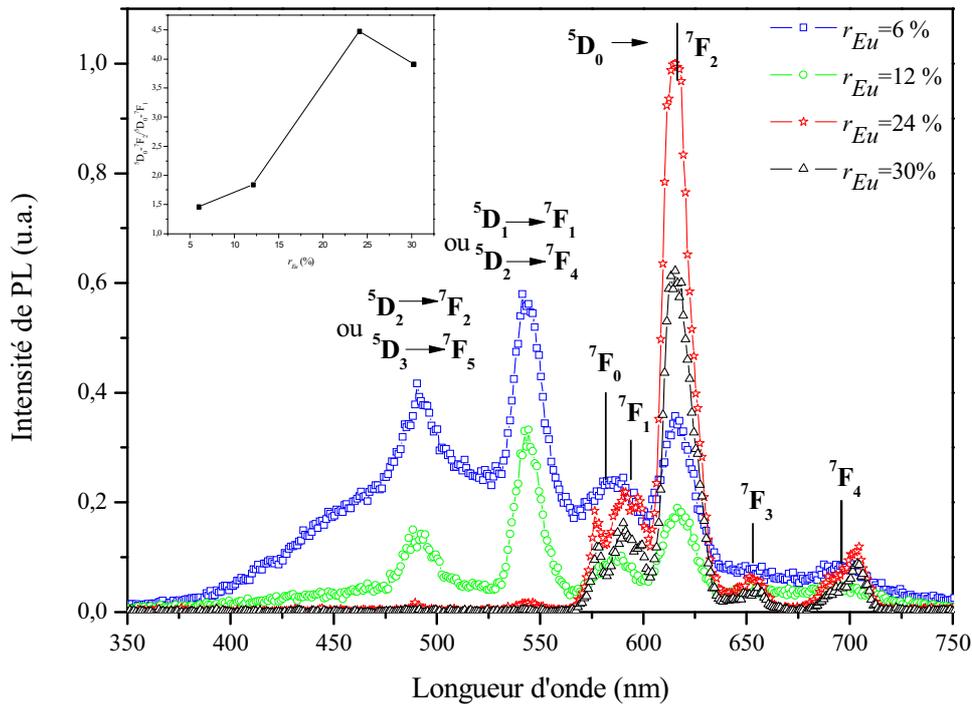


Figure 7. Spectres de photoluminescence de films d'oxyde de gallium dopés à l'euporium. Les films sont excités à une longueur d'onde de 275 nm. L'encart montre l'évolution du rapport d'intensité des transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ en fonction du rapport r_{Eu} .

5.4.2. Etude des sites d'incorporation des ions Eu^{3+}

Les pics associés à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ des ions Eu^{3+} des deux films élaborés avec $r_{Eu}=24\%$ et 30% sont plus intenses et plus fins. Cette observation est corrélée à une symétrie plus basse dans l'environnement cristallin des ions Eu^{3+} . En effet, les ions Ga^{3+} de la phase β - Ga_2O_3 possèdent deux sites possible d'incorporation en quantités égales : le premier est un site tétraédrique formé par quatre ions oxygène, et le second est un site octaédrique formé par six ions oxygène (cf chapitre 1). Un site octaédrique possède un centre d'inversion, ce qui n'est pas le cas d'un site tétraédrique. Les ions Eu^{3+} insérés dans les sites tétraédriques sont donc dans un environnement de symétrie plus basse que ceux insérés dans les sites de type octaédrique. D'autre part, la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ est une transition hypersensible des ions Eu^{3+} car elle est gouvernée par les règles de sélection $|\Delta J|=2$, $|\Delta L| \leq 2$, et $|\Delta S|=0$. Ce type de transition est très sensible à l'environnement cristallin des ions de sorte que son intensité sera plus importante dans les sites de plus basse symétrie. D'autre part, la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ est une transition de type dipôle magnétique et donc elle n'est pas sensible à l'environnement

crystallin des ions. Le rapport des intensités des transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ est donc un indicateur de la symétrie des sites occupés par les ions Eu^{3+} : il sera d'autant plus élevé que la symétrie des sites d'insertion est basse¹³. L'encart de la Figure 7 présente l'évolution de ce rapport d'intensité en fonction de r_{Eu} . Nous observons que le rapport ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ augmente avec r_{Eu} jusqu'à atteindre un maximum pour $r_{\text{Eu}}=24\%$. Il est ensuite presque constant pour $r_{\text{Eu}}=30\%$. Les ions Eu^{3+} s'insèrent donc en premier choix dans les sites octaédriques (ceux-ci étant par ailleurs plus accessibles¹⁴), puis dans les sites tétraédriques.

Des mesures de PL résolue dans le temps ont été menées à 615 nm avec une excitation de 275 nm. L'analyse de ces spectres a permis de déterminer les constantes de temps de radiation des ions Eu^{3+} ou temps de vie. Il s'avère que les mesures expérimentales de chaque film sont ajustées par la somme de deux décroissances exponentielles. Nous avons appelé τ_f et τ_s (*f* pour fast et *s* pour slow) les deux temps de vie ainsi calculés. Les courbes d'ajustement sont présentées sur la Figure 8 (a) et les temps de vie résultant de ces modélisations sur la Figure 8 (b). Les valeurs de la constante de temps rapide τ_f sont comprises entre 32 et 327 μs alors que celles de la constante de temps lente τ_s sont comprises entre 776 μs et 1031 μs . Ces valeurs sont en accord avec celles reportées dans la littérature ($\tau_f \approx 200 \mu\text{s}$, $\tau_s \approx 1400 \mu\text{s}$ ¹⁵ or $\tau_f \approx 400 \mu\text{s}$, $\tau_s \approx 1000 \mu\text{s}$ ¹⁶). La variation de ces valeurs ne semble pas corrélée à la quantité d'ions Eu^{3+} incorporée dans les films. L'observation de ces deux constantes de temps est donc en accord avec les deux types de sites d'incorporation des ions Eu^{3+} évoqués précédemment.

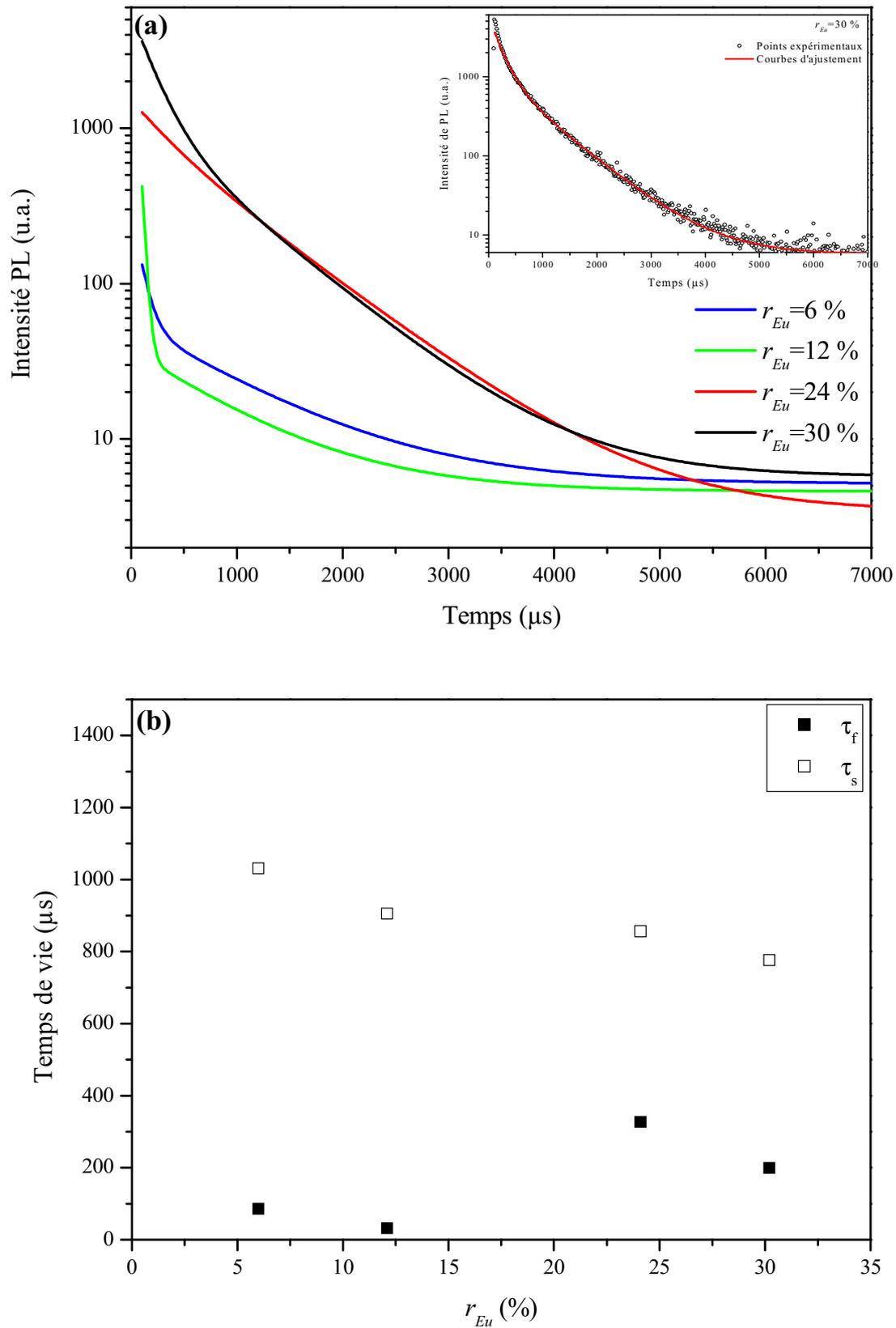


Figure 8. Résultats des mesures de photoluminescence résolue dans le temps à 615 nm : (a) Courbes d'ajustement des spectres. L'encart montre les points de mesures expérimentaux du film élaboré avec $r_{Eu}=30\%$ accompagné de la courbe d'ajustement correspondante ; (b) temps de vie radiatifs τ_f et τ_s calculés à partir des courbes d'ajustement.

5.5. Conclusion

Les mesures spectroscopiques présentées dans ce chapitre mettent en évidence un phénomène de transfert d'énergie entre la matrice hôte $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ et les ions terres rares, Nd^{3+} et Eu^{3+} . D'autre part, elles ont aussi confirmé que ces ions venaient se substituer aux ions Ga^{3+} dans les deux types de sites que proposent les cristaux de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, à savoir les sites octaédrique et tétraédrique. Les sites octaédriques semblent être privilégiés ou tout du moins plus facilement occupés que les sites tétraédriques.

Finalement, les mécanismes d'excitation des ions terres rares TR^{3+} (Nd^{3+} et Eu^{3+}) peuvent être décrits comme suit. Après une excitation non résonante à 266 nm, quand un électron libre est absorbé dans la bande de conduction et un trou dans la bande de valence, les porteurs relaxent rapidement vers des niveaux d'énergie inférieure situés dans le gap de la matrice d'oxyde de gallium cristallisée. Quelle que soit la température, ces porteurs (électrons et trous) se recombinent radiativement en émettant la BGE caractéristique de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Cependant, quand la température augmente, les niveaux d'énergie vers lesquels les porteurs se relaxent sont dépeuplés. Les porteurs vont alors :

- soit se trouver dans la bande de conduction,
- soit franchir une barrière de potentiel et exciter les ions TR^{3+} par un processus de CT,
- ou soit franchir une barrière de potentiel vers des niveaux d'énergie proche des cristaux de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Cependant l'émission de PL des ions terres rares que nous avons observée est caractéristique d'un état d'oxydation +3. Donc pour qu'un ion terre rare reste optiquement actif (reste dans l'état d'oxydation +3), le mécanisme de CT d'un électron à partir des niveaux donneurs de la bande de valence nécessite également un CT d'un porteur de charge opposée, le trou. Le mécanisme d'excitation des ions TR^{3+} au sein d'un film d'oxyde de gallium et excité dans l'ultraviolet peut donc être expliqué en deux étapes :

- L'exciton formé dans la matrice de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ est localisé sur des niveaux d'énergie proche de ceux des ions terres rares,
- L'exciton ainsi localisé transfère son énergie aux ions TR^{3+} via une interaction non radiative de type dipôle-dipôle.

Après cette excitation, les électrons excités vers les niveaux 4f des ions néodyme vont se relaxer soit de manière non radiative, soit de manière radiative. Dans ce dernier cas, nous observons alors les bandes d'émission de PL caractéristiques des transitions des ions néodyme situés autour de 900 nm, 1085 nm et 1360 nm.

De plus, l'énergie d'activation de 40 meV correspond à la valeur connue de la bande relative aux V_O située sous la bande de conduction¹⁷. L'existence de ces niveaux d'énergie contribue à la diminution du nombre de porteurs capturés sur les niveaux d'énergie des cristaux de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Cela se traduit par une diminution de l'intensité de PL de la BGE et une augmentation de l'efficacité du transfert d'énergie vers les ions TR^{3+} , et donc de leur émission de PL. Cette observation souligne l'importance de l'existence de ces états de défauts dans le transfert d'énergie entre la matrice de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ et les ions TR^{3+} .

Références du chapitre 5

- ¹ T. Harwig et F. Kellendonk, « Some observations on the photoluminescence of doped β -gallium sesquioxide », *Journal of Solid State Chemistry*, **24**, n° 3-4, 255, (1978)
- ² V. I. Vasil'tasiv, Ya. M. Zakharko, and Ya. I. Prim, *Ukrainia Journal of Physics*, **33**, 1320, (1998)
- ³ Y. P. Song et al., « Luminescence emission originating from nitrogen doping of β -Ga₂O₃ nanowires », *Physical Review B*, **69**, n° 7, 075304, (2004)
- ⁴ E. Nogales, B. Méndez, et J. Piqueras, « Cathodoluminescence from β -Ga₂O₃ nanowires », *Applied Physics Letters*, vol. **86**, n° 11, 113112, (2005)
- ⁵ H. Xie, L. Chen, Y. Liu, et K. Huang, « Preparation and photoluminescence properties of Eu-doped α and β -Ga₂O₃ phosphors », *Solid State Communications*, **141**, n° 1, 12, (2007)
- ⁶ J. R. Haynes et W. C. Westphal, « Radiation Resulting from Recombination of Holes and Electrons in Silicon », *Physical Review*, **101**, n° 6, 1676, (1956)
- ⁷ V. V. Bolotov et V. E. Kan, « The photoluminescence of the thermo-treated silicon », *Physica B: Condensed Matter*, **404**, n° 23-24, 4555-4557, (2009).
- ⁸ A. Podhorodecki, J. Misiewicz, F. Gourbilleau, J. Cardin, et C. Dufour, « High Energy Excitation Transfer from Silicon Nanocrystals to Neodymium Ions in Silicon-Rich Oxide Film », *Electrochemical and Solid-State Letters*, **13**, n° 3, K26-K28, (2010).
- ⁹ A. Podhorodecki, G. Zatoryb, J. Misiewicz, J. Domaradzki, D. Kaczmarek, et A. Borkowska, « Influence of Annealing on Europium Photoexcitation Doped into Nanocrystalline Titania Film Prepared by Magnetron Sputtering », *Journal of The Electrochemical Society*, **156**, n° 3, H214-H219, (2009).
- ¹⁰ A. Podhorodecki, R. Kudrawiec, M. Nyk, J. Misiewicz, et W. Streck, « Surface- and volume-related excitation of Eu-doped nanocrystalline GaN powders », *Optical Materials*, **31**, n° 8, 1252-1255, (2009).
- ¹¹ J. Jortner, « Temperature dependent activation energy for electron transfer between biological molecules », *The Journal of Chemical Physics*, **64**, 4860, (1976).
- ¹² M. R. Lorenz, J. F. Woods, et R. J. Gambino, « Some electrical properties of the semiconductor β -Ga₂O₃ », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **28**, n° 3, 403, (1967).
- ¹³ M. Dejneka, E. Snitzer, et R. E. Riman, « Blue, green and red fluorescence and energy transfer of Eu³⁺ in fluoride glasses », *Journal of Luminescence*, **65**, n° 5, 227, (1995).
- ¹⁴ T. Biljan, A. Gajovic, et Z. Meic, « Visible and NIR luminescence of nanocrystalline β -Ga₂O₃:Er³⁺ prepared by solution combustion synthesis », *Journal of Luminescence*, **128**, n° 3, 377, (2008).

¹⁵ P. Gollakota et al., « Optical characterization of Eu-doped β -Ga₂O₃ thin films », *Applied Physics Letters*, **88**, n° 22, 221906, (2006).

¹⁶ P. Wellenius, E. R. Smith, S. M. LeBoeuf, H. O. Everitt, et J. F. Muth, « Optimal composition of europium gallium oxide thin films for device applications », *Journal of Applied Physics*, **107**, n° 10, 103111, (2010).

¹⁷ L. Binet et D. Gourier, « ORIGIN OF THE BLUE LUMINESCENCE OF β -Ga₂O₃ », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **59**, n° 8, 1241, (1998).

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail de thèse était de synthétiser par pulvérisation magnétron radiofréquence des films de la phase stable d'oxyde de gallium β -Ga₂O₃ dopés aux terres rares et d'en optimiser les propriétés de luminescence. Le travail réalisé a en effet permis d'établir les paramètres d'élaboration et de traitement thermique menant aux films de β -Ga₂O₃ qui présentent les meilleures propriétés optiques. Ces propriétés s'entendent notamment en termes de transparence optique dans le domaine spectral du visible, et de luminescence de la terre rare incorporée.

Notons que l'étude a d'abord été menée sur des films d'oxyde de gallium non dopés. Nous avons alors pu déterminer les paramètres de synthèse permettant d'obtenir la phase β -Ga₂O₃. Nous avons ensuite incorporé dans cette matrice des ions néodyme, puis europium. Nous avons vérifié par l'étude des propriétés optiques et structurales que la phase cristalline obtenue après différents dopages était toujours celle de β -Ga₂O₃. De plus, nous avons trouvé que les films présentaient une texture selon la famille de plans (20-1), plus ou moins exacerbée selon les conditions de préparation et notamment selon la nature du substrat et la concentration en terre rare. Nous nous sommes intéressés particulièrement aux propriétés de photoluminescence des films. Les paramètres de dépôts et de traitement thermique ont alors été revus et si nécessaire ajustés afin d'obtenir le signal de photoluminescence des ions Nd³⁺ et Eu³⁺ le plus intense. Nous avons également étudié les mécanismes d'excitation-émission dans les films de β -Ga₂O₃ dopés aux ions néodyme. Nous en avons conclu qu'outre la possibilité d'exciter ces ions de façon résonante, il existe un phénomène de transfert d'énergie entre la matrice (β -Ga₂O₃) et les ions dopants (Nd³⁺ ou Eu³⁺). Nous avons montré qu'un phénomène d'extinction de la photoluminescence apparaît lorsque les films deviennent nanostructurés et sans texturation. Cela a été vérifié pour les deux types de dopages. De plus, nous avons aussi identifié les sites d'incorporation des ions terres rares dans la matrice qui correspondent aux deux sites tétraédrique et octaédrique des ions Ga³⁺ dans β -Ga₂O₃, les sites octaédriques semblant être occupés préférentiellement pour les ions terres rares.

Cependant, un aspect important n'a pas été traité dans ces travaux. Il s'agit de l'étude des propriétés de conductivité électrique. Nous savons que cet oxyde possède des propriétés

de conductivité intrinsèque dues à des lacunes en oxygène. En effet, si nous augmentons le déficit en oxygène (cf 1.2.3), les lacunes sont suffisamment nombreuses pour que le film ait des propriétés électriques satisfaisantes. Malheureusement, ceci se fait en général au détriment de sa composition, le film devenant sous-stœchiométrique et par conséquent absorbant. Des premières mesures de conductivité ont été réalisées au laboratoire sur nos films. La conductivité mesurée est encore trop faible pour envisager de les intégrer dans un dispositif électroluminescent.

Une solution pour améliorer la conductivité électrique des films tout en conservant sa transparence optique dans le visible serait de fabriquer des couches d'oxyde de gallium alternativement avec des couches d'un TCO moins résistif (ZnO, ITO,...), et dont l'élément métallique pourrait diffuser dans la couche d'oxyde de gallium pour améliorer de façon extrinsèque sa conductivité. Cette expérience a été réalisée au laboratoire avec des couches d'ITO déposées alternativement avec des couches de Ga₂O₃ dopées à l'euporium. Une étude de l'effet de l'épaisseur des couches, et de la température du recuit a été menée. Les premiers résultats sont prometteurs puisque les transitions caractéristiques des ions euporium ont été mises en évidence. Cependant, les valeurs de résistivités électriques sont encore trop importantes et le dispositif doit donc être encore optimisé. De plus, le fait de déposer deux couches de natures différentes, donc ayant des propriétés physiques différentes induit aussi d'autres problèmes, liés par exemple aux températures respectives de cristallisation des deux matériaux, ou encore à leur différence de structure et d'accord de maille. Une autre approche consisterait à doper la matrice d'oxyde de gallium avec de l'étain, ou tout autre élément métallique améliorant la conductivité électrique. Compte tenu du dispositif expérimental utilisé au laboratoire, le co-dopage d'un métal avec une terre rare est difficilement envisageable.

Parmi les oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxide ; TCO), l'oxyde de gallium Ga_2O_3 possède une large bande interdite (environ 4,9 eV) ce qui en fait un matériau transparent dans un domaine spectral allant de l'infra-rouge à l'ultraviolet. Ga_2O_3 apparaît donc comme une matrice hôte appropriée pour mettre en évidence la luminescence d'ions terres rares. Des films d'oxyde de gallium dopés au néodyme, puis à l'euporium ont été déposés sur des substrats de silicium et de saphir par pulvérisation magnétron radiofréquence. Ces films ont ensuite subi un traitement thermique approprié afin d'obtenir la phase β -monoclinique. Les caractérisations optiques ont prouvé que les films sont bien transparents. En outre, les films dopés au néodyme émettent autour de 900 nm et 1070 nm, ce qui correspond aux transitions $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ et $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ des ions Nd^{3+} . Les films dopés à l'euporium luminescent quant à eux dans le domaine du visible, l'émission la plus intense se situant autour de 615 nm, ce qui correspond à la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ des ions Eu^{3+} . Les propriétés structurales et de photoluminescence des films ont été étudiés en fonction de la quantité de terre rare introduite dans la matrice. De plus, les mécanismes optiques impliqués dans les phénomènes d'excitation-émission de la luminescence ont été exposés. Les films d'oxyde de gallium dopés avec des terres rares appropriées pourraient être intégrés dans des dispositifs optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes blanches.

Elaboration and characterisations of rare earth doped gallium oxide films

Among transparent conductive oxides, gallium oxide is of particular interest because of its singular wide band gap (around 4.9 eV) which makes it optically transparent from infrared until ultraviolet light. Gallium oxide Ga_2O_3 is also a good host matrix to exhibit the luminescence of rare earth ions. Neodymium and then europium doped gallium oxide thin films have been deposited on silicon and sapphire substrates by radiofrequency magnetron sputtering and submitted to an appropriate thermal treatment in order to obtain the stable monoclinic β -phase. Transparent properties have been demonstrated. Neodymium doped films have shown an efficient luminescence activity at ~ 900 nm and ~ 1070 nm, corresponding to the $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ and $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ transitions of the Nd^{3+} ions, respectively. Europium doped films have exhibited a luminescence activity in the visible spectral range, the most intense emission being at about 615 nm, corresponding to the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition of the Eu^{3+} ions. The dependence of the neodymium and europium contents in the films on the structural and photoluminescence properties have been studied. Moreover, the optical mechanisms involved have been investigated in the neodymium as well as in the europium doped films. Ga_2O_3 films doped with the suitable rare earths could be used to fabricate optoelectronics devices such as white light emitting diodes (LED).

MOTS CLES: TCO, couches minces semi-conductrices, pulvérisation cathodique, microstructure (physique), photoluminescence, terres rares, transfert d'énergie.

KEYWORDS: semiconductor thin films, sputtering, microstructure (physics), photoluminescence, rare earths, energy transfer.

DISCIPLINE: Milieux denses, Matériaux et Composants.

LABORATOIRE : CIMAP, CEA - UMR CNRS 6252 – ENSICAEN - UCBN, 6 boulevard Maréchal Juin 14050 CAEN Cedex.