



HAL
open science

Élaboration de couches minces d'oxydes dopées terres rares par CVD pour les technologies quantiques

Nao Harada

► **To cite this version:**

Nao Harada. Élaboration de couches minces d'oxydes dopées terres rares par CVD pour les technologies quantiques. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2021. Français. NNT : 2021UP-SLC029 . tel-03956359

HAL Id: tel-03956359

<https://pastel.hal.science/tel-03956359>

Submitted on 25 Jan 2023

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

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



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à Chimie ParisTech

**Élaboration de couches minces d'oxydes
dopées terres rares par CVD pour les
technologies quantiques**

Soutenue par

Nao HARADA

Le 19 octobre 2021

Ecole doctorale n° 397

**Physique et chimie
des matériaux**

Spécialité

**Physique et chimie
des matériaux**

Composition du jury :

Ian VICKRIDGE Directeur de Recherche Sorbonne Université	<i>Président</i>
Noëlle GOGNEAU Directrice de Recherche, Université de Paris-Saclay	<i>Rapportrice</i>
Virginie NAZABAL Directrice de Recherche Université de Rennes	<i>Rapportrice</i>
David HUNGER Professor Karlsruhe Institut für Technologie	<i>Examineur</i>
Anne LOUCHET-CHAUVET Chargée de Recherche, ESPCI	<i>Examinatrice</i>
Alexandre TALLAIRE Directeur de Recherche Chimie ParisTech	<i>Directeur de thèse</i>



ParisTech

Remerciements

Ce travail de thèse est loin d'être un travail isolé ou le fruit de mon seul labeur. Il y a de nombreuses personnes au cours de ces trois années entre octobre 2018 et 2021 qui y ont contribué de près ou de loin et que je souhaite remercier.

Tout d'abord merci à mes deux rapportrices Mmes Noëlle GOGNEAU et Virginie NAZABAL d'avoir pris le temps d'éplucher mon manuscrit et d'en avoir écrit des rapports détaillés. Merci également aux examinateurs David HUNGER, Anne LOUCHET-CHAUVET, Ian VICKRIDGE d'avoir évalué mes travaux de thèse et pour les discussions scientifiques que nous avons pu avoir lors de la soutenance. Merci également à Mathieu MIVELLE d'y avoir participé en tant qu'invité à la soutenance.

Merci au projet SQUARE, piloté par David HUNGER, d'avoir permis cette thèse en la finançant. J'ai eu la chance d'évoluer au cours de ces trois années dans un contexte européen stimulant autour des technologies quantiques grâce à des interactions riches avec d'autres laboratoires et entreprises : l'institut de technologie de Karlsruhe (KIT) en Allemagne, l'université de Lund (ULUND) en Suède, l'université d'Aarhus au Danemark, l'institut de sciences photoniques de Barcelone (ICFO) en Espagne, l'université de Stuttgart (STG) en Allemagne, l'entreprise Attocube située en Allemagne, le laboratoire de recherche et technologies de Thales en France et l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP).

Un énorme merci à toi Alex (Alexandre TALLAIRE) pour ton encadrement, ton enseignement, ta patience et ton humanité. Je me souviens de notre rencontre, un entretien pour cette thèse l'été 2018, tu avais été très pédagogue et disponible pour me faire découvrir le sujet. Tu as toujours été soucieux de savoir comment les choses allaient autant scientifiquement que personnellement au cours de ces années. Ta présence quasi quotidienne, ton grand calme, ta vivacité d'esprit et ta dynamique m'ont grandement aidé, toi qui es si organisé et ordonné et j'espère pouvoir être qualifié comme tel un jour aussi. On en aura bien bavé jusqu'au bout avec l'installation et la mise en marche de « Bender » (même si au moment où je vous laisse il en fait encore des siennes...), mais on aura pu faire de belles choses avec, j'aurai beaucoup appris, et même si c'est un outil du travail, je me serai bien amusé avec ! Tu es un chercheur hors pair et une personne généreuse, j'ai eu la chance et l'honneur de t'avoir comme directeur de thèse.

Un deuxième énorme merci à toi Alban (FERRIER). Ta polyvalence et ton socle de connaissance scientifique (mais pas que) m'impressionnent. Ton côté « prof » et la rigueur avec laquelle tu fais de la recherche m'ont tout de suite plu car tu as toujours à cœur d'aider les autres par ton savoir et ton expérience. Notre rencontre s'est passée, peut être que tu ne t'en souviens pas, entre les salles informatiques, lors d'un tournoi de pingpong, dont tu es je crois encore le tenant du titre. Je suis très admiratif de ta grande curiosité et ton inventivité. Je relèverai, entre quelques cornets de frites, notre ultime campagne de SHB pendant laquelle je rédigeais tant bien que mal en sprint mon manuscrit (désolé d'ailleurs à tous les deux de vous avoir infligé des délais si courts) et au cours de laquelle nous avons pu avoir ces résultats plutôt prometteurs. Je

te souhaite tout le meilleur pour tes activités de recherche à venir mais aussi pour l'enseignement. On se retrouvera j'en suis sûr autour d'une bière, You Rock !

Merci Diana pour ton éternelle bonne humeur et ton énergie sans limite. Nous avons pu ponctuellement travailler ensemble pour les campagnes de manip' optiques et tu as toujours pris le temps de me réexpliquer les différents montages optiques. Je te souhaite tout le meilleur dans ta carrière de chercheuse et peut être aussi musical ! Quel dommage que le Covid nous ait stoppé dans notre élan des répétitions piano/violon...

Merci Philippe d'être un chef d'équipe hors-pair. Il règne grâce à toi chez CQSD une chouette ambiance, et bravo pour la cohésion de groupe par les Group Meeting du jeudi et les multiples Group Activity !

Merci à l'ensemble du laboratoire et personnels administratifs associés aux équipes MPOE et PCMTH. Ces années de thèse auront été marquées par le Covid et ce qui a changé radicalement la façon de vivre en équipe. Mais grâce à nos moments de vie commune (repas, musique avec le Crystal Band, et autres célébrations), je garderai d'incroyables souvenirs de cette thèse ici. Ayant également été étudiant au sein de l'école, c'est assez drôle de changer de paradigme et de se retrouver de l'autre côté du mur (littéralement derrière la K'Fet étudiante), et partager l'expérience des enseignants-chercheurs. Ce sera toujours un immense plaisir que de repasser vous voir toutes et tous.

Merci à toute la communauté de thésard de CP. Communauté internationale rencontrée au cours des événements ATCP et tout particulièrement au comité : Christelle, Ersan, et Eloïse. Les meilleures soirées organisées par le meilleur bureau ! Je n'oublie pas les doctorant.e.s qui nous ont précédé.e.s : Marion, Fossate, Pierre, Sacha et Victor, grâce à qui notre arrivée au laboratoire ne pouvait que bien se passer. Victor, si tu pouvais me dépanner ton canapé ce soir ça m'arrangerait, merci.

Merci à la Promo 2018, toutes celles et ceux avec qui on continue de sortir, de s'organiser des événements, et hâte des prochains ! Merci aux Krakens, nos pauses musicales du lundi soir sont un soufflement dans la semaine, voir un essoufflement lorsqu'elles amènent au Chouffe bar. Merci aux Ptits Potes, la team d'Angers, soutien depuis siii longtemps avec qui les vacances devraient durer éternellement. Clin d'œil à Kéké, exilé pour sa thèse à Perpignan, bientôt ton tour ! Dédicace à Fafa et Cacam, à nos repas, gyosas à Cachan, nos projets de société !

Merci Pierre et Etienne, les collocs ! Sans votre soutien indéfectible au quotidien, la thèse ne se serait pas passer de la même façon. Etienne particulièrement (désolé Pierre fallait pas s'arrêter au bout d'un mois), jusqu'au bout on aura fait le tour des villes du sud de Paris, enchaînant les galères, mais on est allé au bout malgré les hauts les bas de la thèse. On se sera tous les trois bien amusés, on en aura fait des choses, et après 6 ans ce n'est pas près de s'arrêter ! Un énorme merci à toi Elo. La thèse n'aurait pas eu la même saveur sans toi. Trop de choses à énumérer, tant de bons souvenirs, tu es d'un soutien sans faille et ça a été une chance de vivre ces années en tant que co-thésard à tes côtés. Merci Anaïs pour ta présence, ta gentillesse et ta patience (particulièrement en période de rédaction), tu es un soutien qui a apaisé mon quotidien. Merci aux frangins Issei et Liu et à mes parents pour tout ce que vous m'avez apporté, à bientôt autour d'un bon repas familial !

Table des matières

Table des matières	1
Abréviations	5
Introduction - Les technologies quantiques.....	9
Engouement autour des technologies quantiques	10
Les qubits et la superposition d'états quantiques	11
Quelles perspectives pour technologies quantiques ?	12
Objectifs de cette thèse	13
Chapitre I - Les terres rares dans les technologies quantiques.....	17
1.1. Propriétés des terres rares pour les technologies quantiques.....	18
1.1.1. Aperçu général	18
1.1.2. Les terres rares	18
1.1.3. Structure électronique des terres rares.....	19
1.1.4. Hamiltonien et niveaux d'énergie des terres rares	20
1.1.5. Les mécanismes d'élargissement spectral.....	23
1.2. Les ions de terre rare dans une matrice en couche mince.....	25
1.2.1. Motivation	25
1.2.2. Le système $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$	26
1.2.3. Intégration de couches minces dopées	29
Chapitre II - Développement d'un procédé de dépôt de couches minces d'$\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ par DLI-CVD.....	35
2.1. Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur CVD.....	36
2.1.1. Principe de la technique CVD	36
2.1.2. Le procédé CVD à injection liquide DLI-CVD	40
2.2. Choix des précurseur, solvant et substrat	41
2.2.1. Le choix des précurseurs.....	41
2.2.2. La préparation des solutions	42
2.2.3. Le choix du substrat	43
2.3. Le dispositif expérimental de DLI-CVD.....	47
2.3.1. Les sources de précurseurs.....	47

2.3.2. Le système d'injection et d'évaporation	50
2.3.3 Les différentes chambres réactionnelles.....	52
2.3.4. Procédure standard d'injection d'un échantillon multicouche dopé.....	60
2.4. Conclusion.....	62
Chapitre III - Croissance de couches d'Eu³⁺ : Y₂O₃ sur Si aux propriétés contrôlées.....	65
3.1. Caractérisation morphologique et structurale des films d'Y ₂ O ₃	66
3.1.1. Morphologie des couches d'Y ₂ O ₃	66
3.1.2. Structure cristalline des couches minces d'Y ₂ O ₃	69
3.2. Les différents régimes de croissance.....	72
3.2.1. Effet d'une variation de température.....	72
3.2.2. Effet d'une variation du flux de précurseur	75
3.2.3. Effet de la pression	77
3.3. Dopage à l'euporium	78
3.3.1. Mesure du dopage.....	79
3.3.2. La solution solide (Y _{1-x} Eu _x) ₂ O ₃	82
3.4. Propriétés optiques et spectroscopiques des couches minces dopées Eu ³⁺ : Y ₂ O ₃	84
3.4.1. Etude de la fluorescence des films	84
3.4.2. Mesure des temps de vie	85
3.4.3. Mesure des largeurs inhomogènes	86
3.4.4. Evaluation des largeurs homogènes par creusement de trou spectral.....	89
Conclusion.....	90
Chapitre IV - Vers une optimisation fine des propriétés optiques des films d'Eu³⁺ : Y₂O₃ sur Si pour les technologies quantiques.....	93
4.1. Optimisation de l'interface entre le substrat de silicium et la couche mince	94
4.1.1. Protocole de préparation de surface du silicium	94
4.1.2. Elaboration de couches minces d'Y ₂ O ₃ ayant subi différents pré-traitements.....	95
4.1.3. Effet de la préparation de surface sur les propriétés morphologiques et structurales des films d'Y ₂ O ₃	96
4.1.4. Mesure des largeurs inhomogènes	101
4.1.5. Conclusion partielle.....	102
4.2. Le post-traitement thermique comme vecteur d'amélioration des propriétés optiques.....	103
4.2.1. Expérience précédente sur les post-traitements thermiques	103
4.2.2. Post-traitement thermique d'une couche simple de Eu ³⁺ : Y ₂ O ₃	106
4.2.3. Post-traitement thermique d'une multicouche de Eu ³⁺ : Y ₂ O ₃	113
4.2.4. Mesures spectroscopiques à haute résolution des différentes couches dopées.....	118

Conclusion	122
Conclusion générale et perspectives	125
Conclusion générale	125
Perspectives – Intégration des couches minces dans des dispositifs pour les technologies optiques quantiques.....	127
Perspective 1 – Enfouissement de nanoparticules dopées	128
Perspective 2 – Gravure chimique du substrat de silicium.....	129
Perspective 3 – Dépôt sur des substrats transparents	131
Annexes.....	135
A.1. Creusement de trou spectral SHB.....	136
A.2. Rétrodiffusion de Rutherford.....	140
A.3. Mesures complémentaires SHB des structures multicouches	142
Bibliographie.....	145

Abréviations

- 2D-PLE : Carte 2D de photoluminescence en excitation
- AFM : Atomic Force Microscope
- ALD : Atomic Layer Deposition
- BEMA : tertbutyl-ethylacetamidinate (précurseur)
- Cp : cyclopentadienyl (précurseur)
- CVD : Chemical Vapour Deposition
- DLI-CVD : Direct Liquid Injection Chemical Vapour Deposition
- dpm : dipivaloylmethanate (précurseur)
- DPMA : diisopropylacetamidinate (précurseur)
- DRX : Diffraction des Rayons X
- EDX : Electron Dispersive X-ray spectroscopy
- FWHM : Full Width at Half Maximum
- Γ_{hom} : Largeur homogène
- Γ_{inhom} : Largeur inhomogène
- Γ_{trou} : Largeur du trou spectral par SHB
- ICB : Ion Cluster Beam
- $^i\text{Pr}_2\text{amd}$: diisopropylacetamidinate (précurseur)
- ISD : Instant Spectral Diffusion
- LECVD : Laser Enhanced CVD
- MBE : Molecular Beam Epitaxy
- MEB : Microscopie Electronique à Balayage
- MeCp : Methylcyclopentanedienyl (précurseur)
- MOCVD : Metal-Organic Chemical Vapour Deposition
- NP : Nano-Particule
- PECVD : Plasma Enhanced CVD
- PL : Photoluminescence
- PLD : Pulsed Laser Deposition
- PLE : Photoluminescence en excitation
- PVD : Physical Vapour Deposition
- RBS : Rutherford Backscattering Spectroscopy
- RE_2O_3 : Sesquioxyde de terre rare
- REI : Rare Earth Ion
- RHEED : Reflection High Energy Electron Diffraction
- RMS : Root Mean Square
- SD : Spectral Diffusion
- SHB : Spectral Hole Burning
- T_1 : Temps de vie
- T_2 : Temps de cohérence
- TC : Taux de croissance
- TEM : Transmission Electron Microscope
- thd : tetraméthylheptanedionate (précurseur)

- TLS : Two Level System
- TOF-SIMS : Time Of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry
- UV : Ultraviolet
- YSO : Y_2SiO_5

Introduction

Les technologies quantiques

Sommaire

Engouement autour des technologies quantiques	10
Les qubits et la superposition d'états quantiques	11
Quelles perspectives pour technologies quantiques ?.....	12
Objectifs de cette thèse.....	13

Engouement autour des technologies quantiques

Nous vivons actuellement l'essor des **technologies quantiques**. Partout dans le monde des équipes de recherche, des entreprises, des gouvernements nationaux ou supranationaux investissent massivement dans le développement de ces nouvelles technologies afin de voir l'avènement de la **seconde révolution quantique** ¹ La première révolution quantique, apparue au début du XX^{ème} siècle, se base entre autre sur le principe de la dualité ondulatoire et corpusculaire de la lumière et a permis de grandes avancées scientifiques qui ont expliqué des phénomènes jusque-là incompris comme le rayonnement du corps noir ou encore l'effet photo-électrique. Cela a entraîné des progrès scientifiques considérables dans les domaines de l'optique (avec la photonique) ou des matériaux (avec la physique du solide) ainsi que le développement des lasers ou des semi-conducteurs dont on retrouve des utilisations au quotidien avec par exemple les lecteurs DVD et Blu-ray ou encore les transistors qui composent nos téléphones.

Les enjeux de la seconde révolution quantique sont de mettre à profit des propriétés contre-intuitives de la mécanique quantique, telles que la superposition d'états ou l'intrication, afin de développer des applications en totale rupture avec les technologies conventionnelles. Elles permettront de toucher des domaines divers comme le traitement de l'informatique, les simulations, les communications, la sécurité ou encore la détection ²⁻⁶. Ainsi Google a récemment mis en évidence la « **suprématie quantique** » ⁷ en démontrant une puissance de calcul dépassant celle des meilleurs ordinateurs actuels. Les chercheurs ont en effet réussi à faire fonctionner sur leur processeur « Sycamore » voir Figure 0.1-b, composé de 53 bits quantiques ou qubits, un algorithme qui a nécessité quelques centaines de secondes, alors qu'en utilisant les plus puissants supercalculateurs actuels, ce même algorithme aurait nécessité environ 10 000 ans. Depuis, d'autres démonstrations ont été réalisées comme celle utilisant un simulateur photonique ⁸, et tout récemment, une équipe de chercheurs chinois affirme avoir mis en œuvre un processeur de 66 qubits, décuplant potentiellement les capacités de calcul ⁹. Ces exemples illustrent bien la course à laquelle se livrent les acteurs industriels et les gouvernements en vue d'être les mieux placés sur ce domaine très stratégique que sont les technologies quantiques.

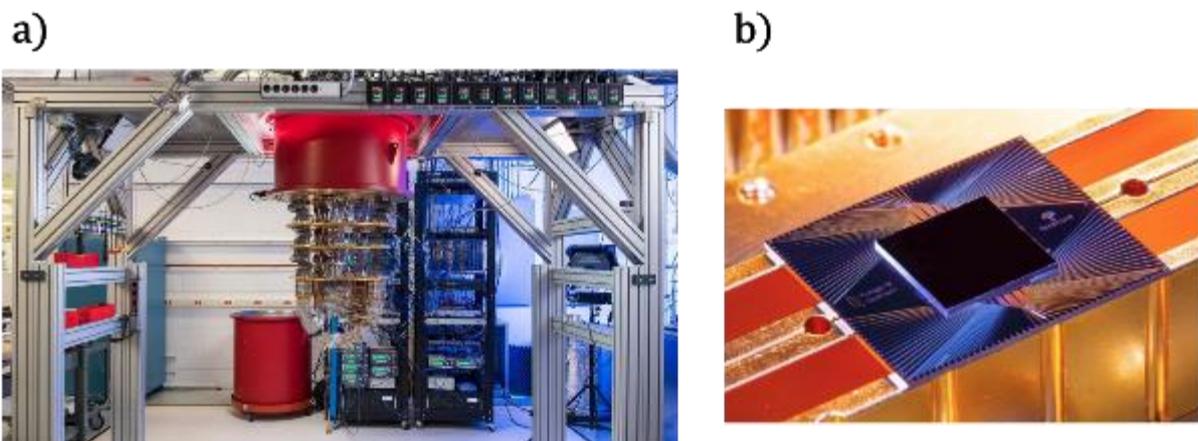


Figure 0.1 – a) Ordinateur quantique développé par Google b) Processeur « Sycamore » composé de 53 qubits.

Les qubits et la superposition d'états quantiques

Un ordinateur classique fonctionne selon un système de bits : l'information est ainsi codée par des niveaux discrets binaires, qui peuvent prendre des valeurs de 1 ou de 0. En pratique ce sont des transistors qui réalisent cette fonction en permettant (1) ou non (0) le passage d'un courant. Ces transistors sont regroupés pour la réalisation d'opérations logiques complexes. Le processeur quantique lui va utiliser un bit quantique ou qubit qui utilise non pas des états discrets indépendants mais une **superposition des états** comme représenté en Figure 0.2. Cette superposition peut être représentée dans le formalisme de la « sphère de Bloch ». Ainsi une superposition d'états peut appartenir à n'importe quel point sur cette sphère. On peut alors l'écrire comme une combinaison linéaire des 2 états stationnaires du système¹⁰ tels que :

$$|\psi\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |0\rangle + e^{i\varphi} \sin \frac{\theta}{2} |1\rangle \quad \text{Eq 0.1}$$

Cet état de superposition permet une forme de parallélisme de calcul rendant certains algorithmes quantiques bien plus performants que les algorithmes classiques pour certaines opérations. Cependant un état de superposition est très sensible à la moindre fluctuation extérieure, ne permettant sa manipulation que durant un court laps de temps appelé **temps de cohérence**.

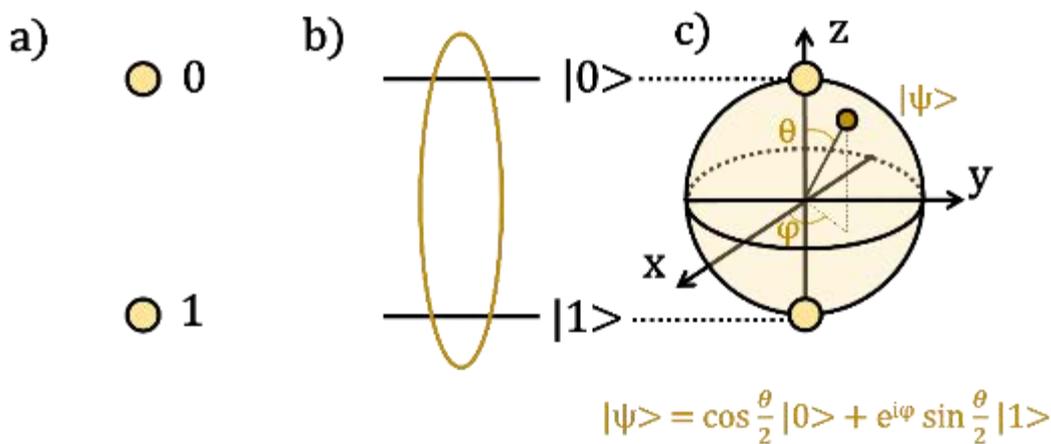


Figure 0.2 – a) Représentation schématique d'un bit classique. 2 niveaux discrets peuvent prendre des valeurs de 1 ou 0. b) Représentation schématique d'un bit quantique ou qubit dans un système à 2 niveaux. Une superposition d'état peut être utilisée entre les niveaux $|0\rangle$ et $|1\rangle$. c) Représentation dans la Sphère de Bloch de l'état de superposition $|\psi\rangle$ est une combinaison linéaire des deux niveaux $|0\rangle$ et $|1\rangle$, pondérés de coefficient dépendant de θ et φ .

Quelles perspectives pour technologies quantiques ?

Les propriétés exceptionnelles de ces systèmes quantiques ouvrent des **perspectives très larges** dans beaucoup de domaines scientifiques. C'est pourquoi l'union Européenne a investi un milliard d'euros dans un plan quantique européen, appelé « The Quantum Flagship »¹. La France s'est également récemment engagée dans un grand plan d'envergure comparable pour le déploiement de la recherche académique et industrielle dans les technologies quantiques¹¹. Dans les deux cas, des résultats importants peuvent être envisagés dans les domaines suivants :

- **puissance de calcul** : résolution de certains problèmes qui ne pourraient pas être résolus autrement qu'en utilisant un ordinateur quantique.
- **simulation** : conception et prédiction des propriétés de nouveaux composés chimiques, ou de matériaux, avec de potentielles applications dans le domaine médical, le domaine technologique, l'environnement¹².
- **communication** : sécurisation des données par la cryptographie quantique (détection d'intrus lors de la transmission d'information) pouvant servir dans le domaine médical ou bancaire^{2,6}; déploiement d'un réseau de communication quantique à grande échelle reliant entre eux des ordinateurs quantiques.
- **détection** : augmentation de la sensibilité des détecteurs avec des applications dans le domaine médical, énergétique, la métrologie et les transports¹³.

Différentes plateformes quantiques existent déjà, chacune présentant des spécificités qui lui sont propres. Par exemple les **centres NV** (Nitrogen Vacancy, des défauts dans le diamant) sont d'excellents candidats pour **réaliser des capteurs ultrasensibles et nanométriques fonctionnant à température ambiante**. Des résultats prometteurs ont été démontrés en utilisant les centres NV pour la détection et la caractérisation des processus biologiques, de la résonance magnétique nucléaire (RMN) ou du magnétisme dans des systèmes à l'échelle nanométrique¹⁴. Les systèmes basés sur des **ions piégés** présentent des résultats parmi les plus avancés sur la **simulation** de la dynamique d'un système quantique¹⁵. Par exemple, la dynamique en temps réel d'un système constitué de 6 spins a pu être simulée numériquement¹⁶ grâce à ce système. Les **ions terres rares** ont quant à eux permis les développements les plus avancés en termes de **mémoire quantique**¹⁷ pour le domaine des communications, c'est-à-dire qu'ils ont la possibilité de stocker et de redistribuer un état quantique (superposé ou intriqué) sans le modifier. Pour **l'ordinateur quantique**, les résultats les plus spectaculaires ont été démontrés avec des **qubits supraconducteurs** qui bénéficient d'une utilisation très avancée car proche des technologies du silicium (comme avec des circuits imprimés)⁷. Cependant, il est difficile d'atteindre un nombre très élevé de qubits avec cette plateforme du fait de leur taille. Une alternative possible pourrait être l'utilisation des ions terres rares dans des matrices solides¹⁸ qui présentent l'avantage d'une forte densité de qubits. En effet, les transitions optiques fines de chaque ion pourraient être adressées individuellement dans le domaine spectral donnant accès simultanément à une multitude de qubits. Il est probable que le futur support de ces différentes technologies utilisera plusieurs des plateformes listées auparavant, afin de tirer parti de leurs forces individuelles.

Les « **ions de terres rares dans des matrices solides** » constituent ainsi potentiellement une plateforme très **polyvalente et prometteuse** pour les futures technologies quantiques, comme il sera décrit dans le Chapitre 1. L'intérêt pour cette plateforme a considérablement augmenté lors des dernières années, elle est désormais étudiée par de nombreuses équipes de recherche pour le traitement de l'information quantique¹⁹. Dans un souci d'**intégrabilité** de cette plateforme, ou de couplage avec d'autres systèmes quantiques, l'approche d'une matrice d'oxyde de terres rares à l'état de couche mince a été retenue dans ce travail de recherche²⁰.

Objectifs de cette thèse

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés dans la cadre du **projet européen SQUARE** (pour **Scalable Rare Earth Ion for Quantum Computing Nodes**, <https://square.phy.kit.edu/>)²¹ qui vise à démontrer notamment que les matériaux dopés aux ions de terres rares ont des propriétés de cohérence suffisamment étendues pour pouvoir être intégrés dans une plateforme informatique quantique évolutive. L'objectif général du projet est de réaliser les éléments de processeurs quantiques, en mettant en particulier à profit les longs temps de cohérence des ions terres rares, et d'interconnecter optiquement ces éléments dans un réseau quantique à plus grande échelle (parfois appelé Internet Quantique). Différents laboratoires européens et entreprises participent aux travaux de ce projet parmi lesquels l'équipe pilote du Professeur David Hunger de l'institut de technologie de Karlsruhe (KIT) en Allemagne, l'université de Lund (ULUND) en Suède, l'université d'Aarhus au Danemark, l'institut de sciences photoniques de Barcelone (ICFO) en Espagne, l'université de Stuttgart (STG) en Allemagne, l'entreprise Attocube située en Allemagne, le laboratoire de recherche et technologies de Thales en France et l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP).

C'est au sein de cette dernière équipe, et plus spécifiquement dans l'unité MPOE (Matériaux pour la Photonique et l'Optoélectronique) et au sein de l'équipe CQSD (Crystals and Quantum State Dynamics <https://www.cqsd.fr/>) que j'ai réalisé ma thèse qui porte sur **l'élaboration de couches minces d'Eu³⁺ : Y₂O₃ sur Si produites par dépôt chimique en phase vapeur à injection liquide de précurseurs organométalliques (DLI-CVD)**. Cette thèse s'inscrit dans la continuité de travaux de thèse précédents et notamment de ceux de Karmel DE OLIVEIRA LIMA²², Alexandre FOSSATI²³ portant sur des nanoparticules d'oxydes dopés terres-rares et de Marion SCARAFAGIO qui concernait les films minces élaborés par une ALD (Atomic Layer Deposition)²⁴.



Figure 0.3 – Logo du projet SQUARE²¹ (<https://square.phy.kit.edu/>)

L'objectif principal de cette thèse a été de mettre en œuvre une nouvelle technique de dépôt de couches minces de Y₂O₃ dopées europium par DLI-CVD. Dans un premier temps des dépôts ont été réalisés sur substrat de silicium, qui présente des avantages importants en termes de versatilité, afin de déterminer la qualité cristalline et la composition des films obtenus. En parallèle je me suis attaché à évaluer les propriétés optiques des terres-rares dans cet environnement cristallin au moyen de techniques de caractérisation spectroscopiques de haute résolution. L'obtention de films minces présentant des **propriétés de cohérence proches de celles déjà démontrées dans des matériaux massifs** permettrait d'envisager leur intégration **dans des dispositifs de nanophotonique pour les technologies optiques quantiques et ouvrirait ainsi des perspectives très intéressantes**. Ce manuscrit s'articule ainsi autour de quatre chapitres.

Le premier chapitre traite des ions de terres rares et de leur utilisation dans les technologies quantiques. Un bref état de l'art des matériaux y est dressé et l'approche de l'élaboration sous la forme de couches minces y est développée. Le deuxième chapitre décrit en détail le système étudié ainsi que la technique de dépôt des couches minces utilisée. Le choix des précurseurs, du solvant et du substrat y sont discutés et une description détaillée des dispositifs expérimentaux utilisés au cours de cette thèse est donnée. Dans le troisième chapitre, le procédé de croissance des couches minces est étudié ainsi que l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés des films. Des caractérisations morphologiques et structurales des couches dopées d' $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ sont présentées et les propriétés spectroscopiques et de cohérence sont investiguées. Dans le quatrième et dernier chapitre, j'ai cherché à améliorer les propriétés optiques des films en m'appuyant sur deux grandes approches. La première repose sur l'ingénierie de l'interface entre la couche mince et le substrat et la seconde traite de l'effet de post-traitements thermiques sur des architectures multicouches. Enfin, plusieurs pistes d'utilisation des films dans des cavités fibrées sont également proposées dans les conclusions et perspectives.

Chapitre I

Les terres rares dans les technologies quantiques

Sommaire

1.1. Propriétés des terres rares pour les technologies quantiques.....	18
1.1.1. Aperçu général	18
1.1.2. Les terres rares	18
1.1.3. Structure électronique des terres rares.....	19
1.1.4. Hamiltonien et niveaux d'énergie des terres rares	20
1.1.5. Les mécanismes d'élargissement spectral.....	23
1.2. Les ions de terre rare dans une matrice en couche mince.....	25
1.2.1. Motivation	25
1.2.2. Le système $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$	26
1.2.3. Intégration de couches minces dopées	29

Dans ce chapitre nous allons expliquer les raisons qui nous ont motivé à utiliser des ions de terres rares comme qubit en vue d'une application dans les technologies quantiques. Pour cela nous décrirons la structure électronique des ions de terres rares et justifierons leur pertinence pour les technologies quantiques. Ensuite nous donnerons les différentes motivations pour travailler à l'échelle nanométrique avec des matériaux sous la forme de couches minces.

1.1. Propriétés des terres rares pour les technologies quantiques

1.1.1. Aperçu général

Les **ions de terres rares insérés dans des matrices solides** sont actuellement largement utilisés dans le domaine de la photonique (par exemple les amplificateurs à fibres dopées erbium ²⁵, les lasers solides ²⁶, les luminophores ^{27,28}) mais ils apparaissent aussi comme des matériaux prometteurs pour les technologies quantiques. Leur première utilisation dans ce domaine a concerné les mémoires quantiques ^{29,30} et l'informatique quantique ¹⁸. On trouve parmi les plus récents progrès des exemples d'applications dans les communications quantiques avec par exemple l'intrication entre deux nœuds quantiques séparés spatialement ³¹, la téléportation d'un photon aux longueurs d'onde télécom vers une mémoire quantique ³² ou encore la transduction quantique entre photons et microondes ³³. Dans ces applications, les ions de terres rares jouent le rôle de qubits et présentent de nombreux avantages comme :

- des temps de cohérence optique ou de spin exceptionnellement longs. Ils enregistrent par exemple le record de temps de cohérence de spin avec 6 h dans un cristal de $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{SiO}_5$ à des températures cryogéniques ³⁴
- de fortes densités de qubits, avec des interactions possibles entre eux ¹²
- de larges gammes spectrales dans le visible ou infrarouge avec par exemple des transitions aux longueurs d'onde dans la bande télécom pour le domaine des communications quantiques (cas de l' Er^{3+} avec une transition à 1,5 μm)
- la possibilité d'intégration dans des structures photoniques ³⁵⁻³⁷
- la possibilité de détection d'ions uniques ^{35,36,38,39}

1.1.2. Les terres rares

Les terres rares sont des métaux incluant **l'yttrium, le scandium et la période des lanthanides** comme reporté sur le tableau périodique des éléments en Figure 1.1. Ce sont des éléments présents sous la forme de minerais dans la croûte terrestre dont l'appellation de « rare » est en réalité due à la difficulté de séparer les différents éléments. L'utilisation de ces éléments va en s'accroissant avec des applications grandissantes par exemple pour les technologies quantiques mais surtout dans le domaine éolien ou automobile (aimants à base de néodyme) ⁴⁰.

Tableau périodique des éléments

Groupe → 1 2 13 14 15 16 17 18
 Période 1A 2A IIIA IVA VA VIA VIIA VIIIA
 1 2
 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12
 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12
 4 5 6 7 8 9 10 11 12
 5 6 7 8 9 10 11 12
 6 7 8 9 10 11 12
 7 8 9 10 11 12

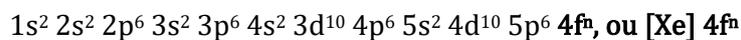
nom de l'élément
 numéro atomique
 symbole chimique
 masse atomique relative ou [celle de l'isotope le plus stable]

primordial désintégration d'autres éléments synthétique

Figure 1.1 - Tableau périodique des éléments avec l'yttrium, le scandium et la période des lanthanides en couleur. Ils forment les 16 éléments terres rares.

1.1.3. Structure électronique des terres rares

La **structure électronique** des terres rares, est assez unique et explique leurs propriétés optiques, magnétiques et chimiques. Les ions de terres rares prennent, le plus souvent, **une forme trivalente stable** et du type REI^{3+} en vidant d'abord les électrons des sous-couches 6s (5d le cas échéant) puis 4f. A l'exception de l'yttrium et du scandium, la structure électronique des ions trivalents de terres rares est la même que le gaz noble Xe avec en plus des électrons remplissant les couches 4f :



où n peut prendre la valeur de 0 pour le lanthane jusqu'à 14 pour lutécium

Les densités de probabilités radiales des dernières orbitales des terres rares sont présentées , en Figure 1.2, issues des travaux de Freeman et Watson [41].

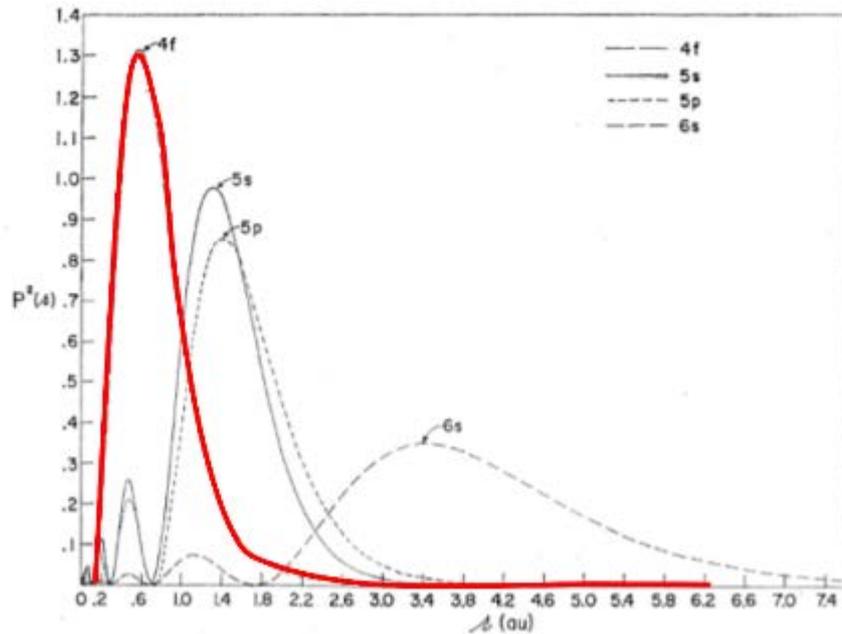


Figure 1.2 – Fonctions de distributions radiales des orbitales 4f, 5s, 5p et 6s de l'ion Gd^+ calculées selon la méthode Hartree-Fock. Les électrons des orbitales 4f (en rouge) ont une faible extension spatiale et sont protégés par orbitales 5s et 5p.

Une propriété particulière des ions terres rares provient de l'orbitale 4f des électrons de valence qui est protégée de l'environnement extérieur par les sous-couches électroniques pleines 5s et 5d, ces dernières ayant des extensions radiales plus grandes. C'est ce **bouclier électronique** qui confère aux ions de terres rares des propriétés spectroscopiques uniques, avec des **raies optiques 4f-4f** particulièrement fines.

1.1.4. Hamiltonien et niveaux d'énergie des terres rares

La structure des niveaux d'énergie 4f des ions de terres rares peut être décrite par l'**Hamiltonien** suivant :

$$H = H_1 + H_2 \quad \text{Eq 1.1}$$

avec H_1 l'Hamiltonien comprenant les **interactions dominantes** de l'ion. Il se décompose lui-même en 4 Hamiltoniens tels que :

$$H_1 = H_0 + H_c + H_{SO} + H_{cc} \quad \text{Eq 1.2}$$

avec H_0 le potentiel central créé par les électrons et noyaux de cœur ; H_c les interactions coulombiennes, H_{SO} le couplage spin orbite, ces interactions formant l'Hamiltonien de l'ion libre,

tandis que le quatrième et dernier terme H_{cc} est l'Hamiltonien de champ cristallin. Cet Hamiltonien est lié à la présence de ligands chargés autour de l'ion de terre rare.

L'Hamiltonien H_2 regroupe les interactions qui vont **perturber le champ cristallin** comme les interactions hyperfines, les interactions magnétiques (Zeeman électronique, hyperfine, quadripolaire et Zeeman nucléaire). On représente les levées de dégénérescence dans le cas du praséodyme par le schéma de la Figure 1.3 issu de [19].

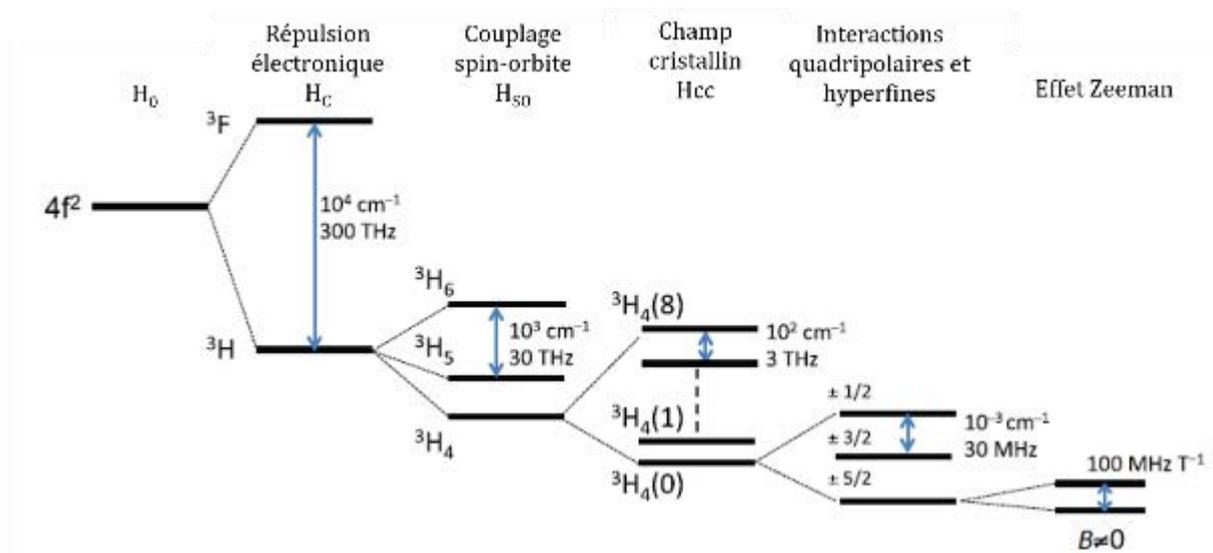


Figure 1.3 – Interactions et schéma partiel des niveaux d'énergie de Pr^{3+} ($I=5/2$). La dégénérescence des niveaux hyperfins $\pm m_l$ est levée par un champ magnétique externe ($B \neq 0$)¹⁹

Le premier terme H_0 va dégénérer de façon collective l'ensemble des niveaux $4f$ de l'ion de terre rare. Cette contribution purement radiale entraîne un décalage de l'ensemble des niveaux électroniques $4f$ sans modifier leur structure. Les **interactions coulombiennes** entre électrons vont ensuite lever la dégénérescence des niveaux électroniques $4f$ en niveaux notés $2S+1L$, où S représente le moment magnétique total de spin, et L le moment angulaire orbital total. L'ordre de grandeur de cette levée de dégénérescence est de 10^4 cm^{-1} . **L'interaction spin-orbite** lève à son tour la dégénérescence des niveaux électroniques en $2J+1$ niveaux notés $2S+1L_J$, avec J défini comme la somme des moments angulaires orbitaux et de spin tel que : $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. La levée de dégénérescence est du même ordre de grandeur que celle des interactions coulombiennes. Dans le cas de l'euprimum, qui sera étudié plus spécifiquement dans mon travail de thèse, les interactions de l'ion libre mènent à des niveaux de plus basse énergie notés $7F_J$, avec J variant de 0 à 6. L'état excité qui nous intéresse est lui noté $5D_0$.

Une fois inséré dans une matrice, l'ion de terre rare va ressentir un **champ cristallin**. Cette interaction va de nouveau **lever partiellement ou totalement la dégénérescence** des niveaux selon la symétrie du champ cristallin du site dans lequel l'ion est inséré. Cependant, nous avons vu que dans le cas des ions de terres rares, les électrons $4f$ sont écrantés par des électrons de sous-couches pleines, ce qui les rend très peu sensibles aux fluctuations extérieures. La levée de dégénérescence induite par le champ cristallin est donc faible, de l'ordre de 10^2 cm^{-1} . Contrairement aux ions de métaux de transition, les ions de terre rares ont donc les **fréquences de leurs transitions électroniques relativement constantes** quelle que soit la matrice cristalline

dans laquelle ils sont insérés. Par exemple, la longueur d'onde de la transition $^5D_0 - ^7F_0$ de l'ion trivalent europium est centrée à 580,88 nm dans Y_2O_3 et à 580,02 nm dans Y_2SiO_5 .

Les niveaux d'énergie des ions de lanthanides ont été déterminés par le travail de Dieke dans une matrice hôte de $LaCl_3$ [42] et sont reportés en Figure 1.4.

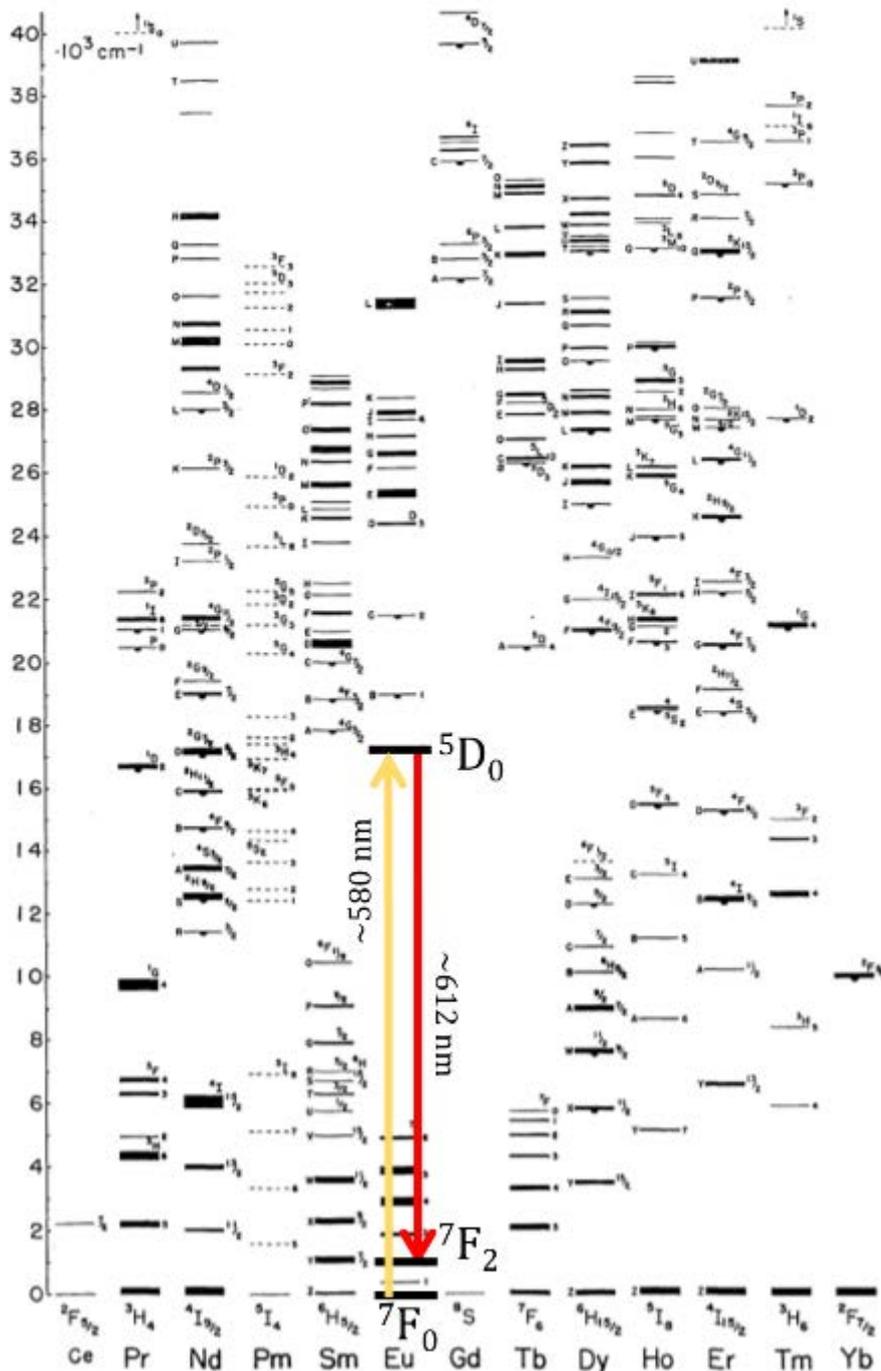


Figure 1.4 – Diagramme de Dieke montrant les niveaux d'énergie des ions trivalents de terres rares. Les flèches de couleur indiquent les deux transitions de l'ion europium Eu^{3+} qui seront étudiées au cours de cette thèse.

1.1.5. Les mécanismes d'élargissement spectral

i. L'élargissement homogène

On définit la **largeur homogène** comme étant la largeur intrinsèque d'une transition électronique pour un ion unique. Cette grandeur est l'inverse du temps de cohérence. Pour les applications dans le domaine des technologies quantiques, l'objectif est d'**obtenir la raie homogène la plus fine possible**. Cette largeur peut être décomposée en deux contributions telles que :

$$\Gamma_h = \frac{1}{\pi \times T_2} = \frac{1}{2\pi \times T_1} + \Gamma_{interaction} \quad \text{Eq 1.3}$$

où Γ_h est la largeur homogène, T_2 le temps de cohérence, T_1 le temps de vie du niveau excité et $\Gamma_{interaction}$ un terme regroupant les différentes perturbations dynamiques responsables d'un élargissement.

Une **limitation intrinsèque** de la largeur homogène, sans perturbations extérieures est le temps de vie du niveau excité puisque $T_2 \leq 2T_1$. Les largeurs homogènes varient ainsi de quelques Hz jusqu'au MHz en fonction de la nature de la transition électronique. Par exemple pour l'ion europium dans le site C_2 de Y_2O_3 , le temps de vie du niveau excité 5D_0 est d'environ 1 ms, ce qui donnerait une limite théorique de 160 Hz à la largeur homogène. Expérimentalement, la plus fine largeur homogène mesurée est 5 fois plus élevée avec 760 Hz⁴³. Il y a donc d'autres perturbations qui élargissent spectralement la raie et qui sont incluses dans le terme $\Gamma_{interactions}$. Ces **perturbations dynamiques** peuvent être de différentes natures et on peut les résumer comme suit :

$$\Gamma_{interactions} = \Gamma_{mag} + \Gamma_{phonon} + \Gamma_{TLS} + \Gamma_{ISD} + \Gamma_{SD} + \Gamma_{exp} \quad \text{Eq 1.4}$$

avec

- Γ_{mag} : le **bruit magnétique** qui peut être introduit par de légères fluctuations du champ électrique ou magnétique local (dû à la présence d'espèces paramagnétiques ou de charges électriques par exemple).
- Γ_{phonon} : un **effet lié aux phonons** du réseau cristallin. Ce phénomène devient en général prépondérant lorsque la température dépasse 6 K. Différents processus d'interaction entre les ions de terre rare et les modes de vibration sont possibles, chacun se traduisant par une dépendance en température différente. Par exemple s'il s'agit d'un processus de type Raman alors l'élargissement suit une loi en T^7 . En travaillant à basse température, on peut s'affranchir de ces élargissements dus aux phonons⁴⁴. Afin de limiter au maximum les interactions avec les phonons, le système est « gelé » en travaillant à des températures de 4 K ou moins.
- Γ_{TLS} : des **systèmes à deux niveaux TLS** (two level systems)⁴⁵. Dans le cas de matériaux avec des irrégularités cristallines, un ou plusieurs ions peuvent se déplacer par effet tunnel entre deux minima d'énergie proches l'un de l'autre. Le système est alors libre d'osciller entre ces différents états induisant ainsi à chaque modification, une perturbation

locale provoquant une décohérence. L'élargissement par TLS été identifié comme ayant un fort impact dans les matériaux amorphes et désordonnés ⁴⁶⁻⁴⁸. Ils sont facilement identifiables en étudiant la variation de la largeur homogène avec la température. En effet leur dépendance suit une loi linéaire et leur contribution peut donc facilement être séparée de celle des phonons.

- Γ_{ISD} : la **diffusion spectrale instantanée** est induite par l'excitation **simultanée** d'ions de terre rare. Le passage dans un état excité peut en effet induire une modification du champ électrique produit par un ion donné, ce qui perturbe les transitions des ions voisins. Une possibilité pour s'en affranchir est alors de baisser la concentration en ions terres rares dans le système ou bien de travailler à des puissances d'excitation plus faibles.
- Γ_{SD} : la diffusion spectrale regroupe différents types de processus de déphasage existant à des échelles de temps longues. Cette contribution est responsable d'une augmentation de la largeur homogène avec le temps.
- Γ_{exp} : des **fluctuations induites par l'expérience**. Ce terme n'est pas une interaction mais doit être pris en compte car par exemple la largeur spectrale du laser ainsi que sa stabilité à court terme conduisent à un élargissement expérimental qui peut aller jusqu'à l'ordre du MHz dans certaines expériences.

Expérimentalement pour estimer la largeur homogène d'un échantillon, on peut utiliser différentes méthodes. La technique qui a été utilisée au cours de cette thèse est la technique de **creusement de trou spectral ou SHB (Spectral Hole Burning)**. Une description détaillée de cette technique fait l'objet de l'Annexe A.1.

ii. L'élargissement inhomogène

Les raies spectrales peuvent également s'élargir selon un autre phénomène causé par la distribution des environnements locaux autour des ions. Cet **élargissement** est appelé **inhomogène**. Une représentation schématique des deux types d'élargissement est donnée sur la Figure 1.5.

La distribution aléatoire de défauts mais aussi la présence des dopants entraîne un désordre statistique au sein de la matrice cristalline. Ces perturbations statiques autour d'un ion diffèrent d'un environnement à un autre ce qui entraîne une **distribution des fréquences d'excitations dont l'enveloppe globale est la largeur inhomogène**. Ces perturbations peuvent induire de légères variations du champ cristallin **autour des ions**, en raison de la présence de défauts étendus (dislocations) ou bien ponctuels (lacunes ou impuretés). Selon la nature des défauts, la forme de raie inhomogène ne sera pas la même. Ainsi *Stoneham* a pu théoriser que des défauts ponctuels tendent à donner à la raie inhomogène une forme lorentzienne alors que les défauts étendus donnent une forme gaussienne ^{49,50}. La forme et la largeur **des raies inhomogènes vont donc fortement dépendre de la qualité du matériau**. Dans $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ par exemple, les largeurs inhomogènes les plus fines mesurées pour la transition $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$ ont des valeurs de l'ordre de quelques GHz (monocristal massif ⁵¹), mais peuvent atteindre plusieurs centaines de GHz (dans des couches minces mal cristallisées ⁵²). Des largeurs inhomogènes fines sont donc de bons indicateurs de la teneur en défauts et par conséquent de la qualité cristalline d'un matériau.

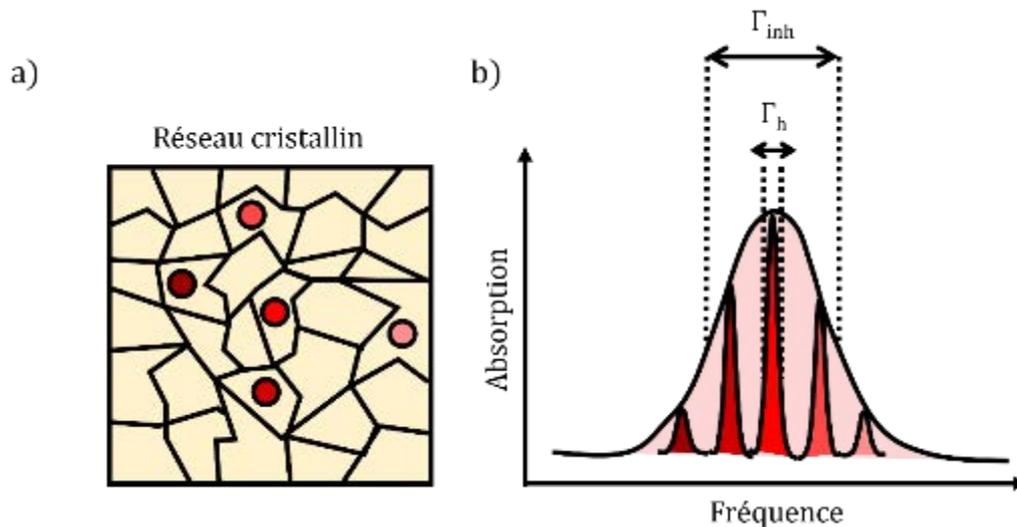


Figure 1.5 – Représentation des mécanismes d'élargissement spectral. a) Schéma de différents ions de terres rares insérés dans une matrice cristalline. Chaque ion subit un environnement cristallin légèrement différent et est symbolisé par une couleur différente. b) Les largeurs homogènes de chaque ion sont distribuées autour de la position centrale de la transition de la terre rare. Cette distribution due à l'environnement variable des ions prend la forme d'une raie dite inhomogène.

1.2. Les ions de terre rare dans une matrice en couche mince

1.2.1. Motivation

Les matériaux dopés par des ions de terres rares sont certes prometteurs pour des applications dans les technologies quantiques, mais une grande majorité des résultats ont été démontrés uniquement sur des **monocristaux massifs**. Actuellement le matériau le plus utilisé à l'état massif est le monocristal de Y_2SiO_5 (YSO). En effet, cette matrice cristalline de basse symétrie (monoclinique) permet un dopage facile par les ions de terres rares et ne renferme pas d'ions constitutifs ayant des spins électroniques. De plus, les spins nucléaires majoritaires (^{89}Y) possèdent un faible moment magnétique ce qui lui confère un faible bruit magnétique. Enfin, la famille des orthosilicates de silicium a été largement étudiée dans le passé pour des applications dans le domaine des lasers ou de la scintillation⁵³. La croissance cristalline est donc assez bien maîtrisée ce qui permet l'obtention de monocristaux de haute qualité cristalline avec peu de défauts et permet d'atteindre des propriétés exceptionnelles de cohérence³⁴. Cependant leur **intégration** pratique dans des dispositifs quantiques reste assez **limitée** à cause de leur dimension macroscopique.

Dans ce contexte, le **développement de matériaux à l'échelle nanométrique** a été envisagé pour surmonter le problème d'intégration des matériaux massifs. Ainsi, des **nanoparticules** (NPs) dopées aux ions terres rares ont été synthétisées et leurs propriétés de cohérence ont été mesurées⁵⁴⁻⁵⁶. Cela a permis d'ouvrir des perspectives d'utilisation des NPs dans des dispositifs

nanophotoniques ^{57,58}. Un autre système nanométrique envisagé est celui des **couches minces dopées aux ions terres rares**. Les couches minces peuvent apporter des avantages décisifs notamment grâce au **couplage** avec des résonateurs optiques ou bien en permettant le développement de **structures hybrides** ⁵⁹. Elles bénéficient également de l'atout d'une **nanos-structuration** qui permettrait de fournir une **plate-forme évolutive pour l'optique intégrée**. C'est vers cette dernière plateforme, les couches minces, que se porte ce travail de thèse.

1.2.2. Le système $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes principalement intéressés à la matrice **d'oxyde d'yttrium Y_2O_3** dopée par l'ion europium. En effet, le composé $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ massif présente des temps de cohérence optique et de spin parmi les plus longs rapportés ⁵¹. De plus il s'agit d'un système binaire plus simple à former qu'un oxyde ternaire comme Y_2SiO_5 .

i. La matrice Y_2O_3

Les terres rares forment des oxydes appelés **sesquioxides** de la formule RE_2O_3 . La matrice du sesquioxyde d'yttrium Y_2O_3 cristallise dans les conditions usuelles de pression et température sous sa forme **cubique (bixbyite)**, de groupe d'espace Ia-3. Notons toutefois que d'autres variétés allotropiques de plus basse symétrie d' Y_2O_3 existent notamment à l'état nanométrique, comme les phases monocliniques ou hexagonales ²⁴. Son point de fusion élevé à 2400 °C en fait un matériau très **stable thermodynamiquement** mais très difficile à synthétiser sous la forme d'un monocristal massif (méthode de Verneuil par fusion de flamme par exemple). Y_2O_3 possède un fort indice de réfraction isotrope de 1,9 en phase cubique ce qui est favorable pour son utilisation comme guide d'onde pour des applications en photonique intégrées ^{37,60}. La phase cubique d' Y_2O_3 , dont le paramètre de maille vaut $a_{\text{Y}_2\text{O}_3} = 10,6 \text{ \AA}$, possède deux sites d'insertion cationiques préférentiels pour les ions de terres rares. La maille de l'oxyde est constituée de 32 sites d'insertion dont 24 de symétrie C_2 et 8 de symétrie S_6 (ou C_{3i}). La Figure 1.6 représente les sites d'insertion et la structure d' Y_2O_3 .

L'ion Eu^{3+} qui sert de dopant peut alors s'insérer de façon aléatoire dans le premier site C_2 ou dans le second site S_6 de la matrice d' Y_2O_3 . Ce dernier site étant centrosymétrique, les transitions dipolaires électriques y sont interdites selon la théorie de Judd-Ofelt ^{61,62}. Ce sont donc les ions insérés en site C_2 qui contribueront majoritairement aux propriétés de luminescence et notamment à l'émission caractéristique rouge de la transition $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_2$ de l'europium à 612 nm.

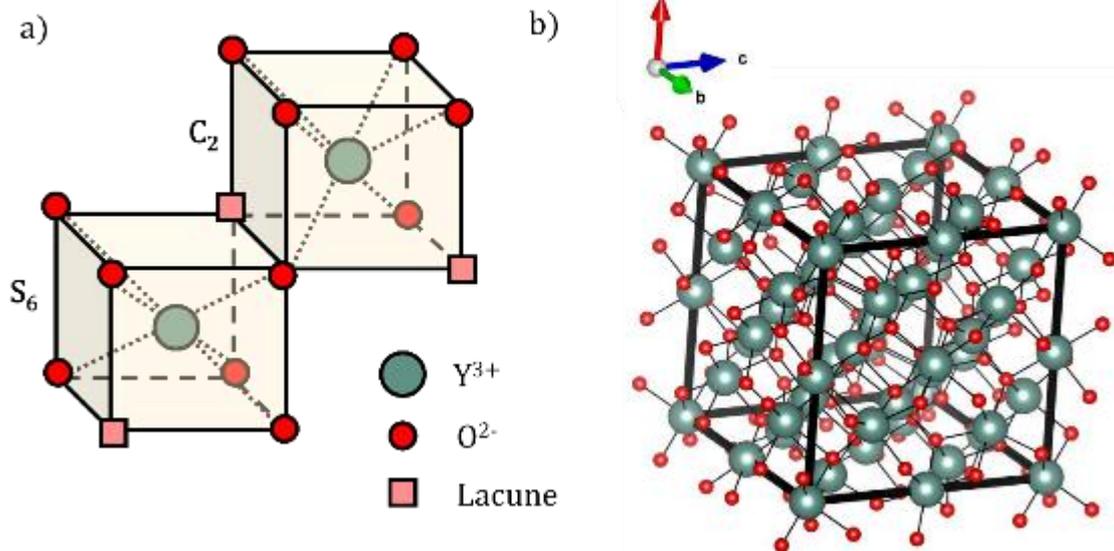


Figure 1.6 – a) Représentation des deux sites d'insertion cationique d' Y_2O_3 . b) Maille élémentaire de la phase cubique d' Y_2O_3 dessinée sous le logiciel VESTA à partir des données cristallographiques.

ii. Etat de l'art des propriétés des différents systèmes $Eu^{3+} : Y_2O_3$

Les propriétés exceptionnelles de cohérence du matériau massif $Eu^{3+} : Y_2O_3$ ont été rapportées par Macfarlane au début des années 1980⁶³. La difficulté d'obtention d'un cristal de haute qualité cristalline a ensuite limité le nombre d'études sur ce composé au profit de YSO. Au début des années 2010 un intérêt pour Y_2O_3 est de nouveau apparu avec la possibilité d'obtention de céramiques transparentes⁶⁴ ou de nanocristaux de haute qualité^{55,65}. Quelques propriétés optiques mesurées dans différents systèmes sont résumées dans le Tableau 1.1.

Le temps de cohérence le plus long obtenu dans un monocristal produit par méthode Verneuil a une durée de 510 μs . La largeur inhomogène associée à ce monocristal massif est de 5 GHz pour un dopage à 0.3 % en europium. Les valeurs obtenues dans ce monocristal serviront de référence et d'élément de comparaison avec les autres systèmes développés. Une **réduction de l'échelle** du matériau s'accompagne systématiquement d'une **réduction des propriétés de cohérence** mais avec un facteur différent. Une diminution de l'échelle s'accompagne d'une diminution du temps de cohérence indiquant la présence de nouveaux chemins de fluctuation. L'origine de cette variation n'est pas totalement comprise et est encore à l'étude dans notre équipe. Quoiqu'il en soit les largeurs homogènes mesurées sur ce matériau sont les largeurs les plus fines jamais mesurées pour un matériau nanométrique.

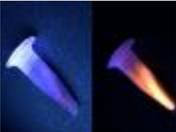
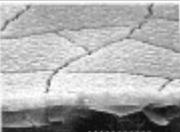
	Matériau massif	Céramiques transparentes	NPs	Film MOCVD sur Saphir	Film ALD sur Si
	Taille caractéristique				
	cm		nm		
Photo					
	Monocrystal (ici YSO) sous lampe UV	Céramique transparente avec et sans lampe UV	NPs avec et sans lampe UV (100 nm)	Cliché MEB film CVD de 2 μm	Film ALD de 100 nm
Référence	[51]	[48, 50, 51]	[56]	[68, 69]	[52]
Dopage Eu ³⁺ (%)	0,3 %	0,1 %	0,3 %	2 %	5 %
T ₁ optique	0,9 ms	1 ms	1,35 ms	0,9 ms	0,8 ms
Largeur inhomogène	5 GHz	8,7 GHz	11 GHz	90 GHz	200 GHz
Largeur homogène	600 Hz *	4,7 kHz *	56 kHz *	12 MHz **	/
T ₂ optique	510 μs	68 μs	5,67 μs	0,027 μs	

Tableau 1.1- *Propriétés optiques des ions Eu³⁺ dans Y₂O₃ pour différents systèmes de matériau. T₁ désigne le temps de vie du niveau excité ⁵D₀ de Eu³⁺. T₂ désigne le temps de cohérence de ce même niveau. La croissance MOCVD : Metal-Organic Chemical Vapour Deposition et ALD : Atomic Layer Deposition. NP : Nano particules. Le symbole (*) indique que la mesure de largeur homogène été effectuée par écho de photon, et (**) par creusement de trou spectral (SHB).*

Concernant les couches minces, seule une étude, également menée par l'équipe de Macfarlane [68], rapporte des mesures de largeur homogène par creusement de trou spectral dans un film de 2 μm d'épaisseur produit par MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapour Deposition) sur un substrat de saphir. La valeur de largeur homogène de 12 MHz rapportée dans ce travail est relativement importante pour ce système. Notons toutefois que la mesure a été réalisée par creusement de trou spectral (SHB) ce qui peut induire une surévaluation de la largeur spectrale par rapport à la technique de mesure par écho de photon. L'une des problématiques des couches minces réside dans le problème de pouvoir synthétiser des matériaux aux propriétés les plus proches possible de celles du monocrystal massif. Pour cela il est important d'optimiser le procédé de dépôt, et d'identifier les sources potentielles d'élargissement spectral.

1.2.3. Intégration de couches minces dopées

i. Contexte

Les **transitions dipolaires électriques** entre niveaux 4f-4f de même parité sont interdites au premier ordre. **La force d'oscillateur des transitions 4f-4f est extrêmement faible** (de l'ordre de 10^{-6}) et même si elle est en partie compensée par l'extrême finesse de la raie, elle rend très **difficile la détection d'ions de terres rares uniques**. A ce jour, seul un nombre limité de groupes l'ont ainsi démontré ^{35,36,38,39}. Afin de faciliter cette détection d'ion unique il convient de **renforcer l'interaction entre les ions de terre rare et le rayonnement**. Pour cela il existe une grande variété de techniques qui permettent l'amélioration considérable des taux d'émission des ions terres rares comme la plasmonique ⁷⁰⁻⁷² ou l'utilisation de microcavités présentant des facteurs de qualités élevés.

L'effet qui traduit l'augmentation du taux d'émission des photons de l'ion terre rare après excitation dans une microcavité, est appelé **effet Purcell** ⁷³ et est caractérisé par le facteur du même nom F_p tel que :

$$F_p = \frac{3 \times Q \times \left(\frac{\lambda}{n}\right)^3}{4 \times \pi^2 \times V} \times \zeta \quad \text{Eq 1.5}$$

où Q est le facteur de qualité de la cavité, λ la longueur d'onde de la transition d'intérêt, n l'indice de réfraction, V le volume de mode et ζ est le rapport de branchement de la transition optique étudiée.

La cavité qui sera considérée ici est un système développé par l'équipe du Professeur David Hunger au KIT. C'est une **cavité fibrée** dont un schéma est donné en Figure 1.7.

La **cavité de type Fabry-Perrot** est composée, d'un côté, d'une fibre optique dont une des extrémités possède une forme concave et est revêtue d'une multicouche hautement réfléchissante agissant comme un miroir de Bragg. De l'autre côté, en face de la fibre, on place un miroir plan qui permet ainsi la création d'une cavité entre les deux faces réfléchissantes. Cette microcavité est très versatile et permet d'avoir des volumes de mode très petits ($V=35\lambda^3$) avec des facteurs de qualité $Q=1,2 \times 10^5$ ce qui peut permettre d'atteindre des facteurs de Purcell de 17 ^{57,74}. Une des difficultés de ce type de cavité, comparé aux cavités photoniques réalisées par FIB ^{35,36} est de pouvoir parfaitement **stabiliser mécaniquement la distance entre les deux miroirs**.

Cette cavité à accès libre permet **l'incorporation de NPs** ^{57,58,74} **ou de couches minces** entre les deux parties qui composent la cavité. Des premières réalisations utilisant des NPs de $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ ont déjà permis à basse température la démonstration d'un effet Purcell de 2, validant ainsi le concept ⁵⁷, et récemment un effet Purcell de 15 a été démontré dans des NPs dopées à l'erbium ⁵⁸. Les couches minces pourraient de la même façon être insérées dans ces cavités et permettre de s'affranchir des problèmes de diffusion aux interfaces comme dans les NPs, ce qui est critique dans ce type de cavité. Il est cependant nécessaire de produire des couches minces dopées aux ions terres rares aux propriétés de cohérence suffisamment longues et de faible rugosité. Deux voies principales de synthèse de couches minces existent : une approche **descendante (top-down) ou ascendante (bottom-up)**.

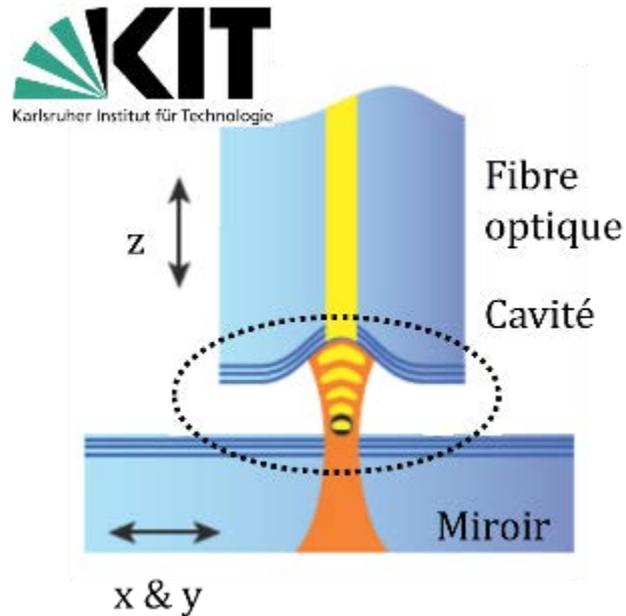


Figure 1.7 – Représentation schématique de la cavité fibrée⁵⁷ avec la fibre d'un côté et le miroir de l'autre. Les doubles flèches indiquent les mouvements de translation possibles.

ii. La voie top-down

Dans cette méthode, le matériau de départ est un monocristal ce qui garantit les propriétés optimales, qui va être aminci mécaniquement afin de **réduire son échelle** jusqu'à des tailles micrométriques. Par exemple, dans l'équipe de Andreas Reiserer⁷⁵, une couche dopée Er : YSO de 19 μm d'épaisseur a été obtenue à partir d'un monocristal massif. Cette « couche mince » a ensuite été placée dans un résonateur optique de haute finesse, comme présenté en Figure 1.8. Cependant, la synthèse de monocristaux massifs exclut tout positionnement spatial des émetteurs et souffre également de difficultés techniques concernant l'amincissement jusqu'à obtenir des membranes sub-micrométriques qui pourraient faciliter la détection d'ions uniques. L'amincissement mécanique peut également être une source importante de défauts et contraintes ce qui risque d'augmenter la décohérence dans le matériau⁷⁶.

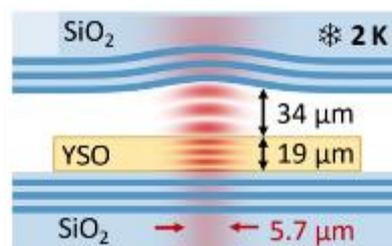


Figure 1.8 – Approche top-down : membrane d'YSO issue de l'amincissement d'un monocristal massif et placée dans une cavité entre deux miroirs de Bragg⁷⁵.

iii. La voie bottom-up

La seconde méthode consiste élaborer le matériau à partir de **briques élémentaires** atomiques. Différentes voies de synthèse de matériaux couches minces existent comme des procédés par voie chimique humide ou bien par voie sèche avec les dépôts sous vide. La synthèse par voie humide, comme le spin coating, ne permet en général pas d'obtenir des films de qualités cristallines élevées et de nombreux problèmes d'homogénéité et reproductibilité sont souvent rencontrés. Les **techniques de dépôt chimique ou physique sous vide** permettent d'obtenir des couches minces de bien meilleure qualité. L'évaporation sous vide, la pulvérisation cathodique, le dépôt laser pulsé (PLD) ou encore l'épitaxie par jet moléculaire (MBE Molecular Beam Epitaxy) sont des exemples de dépôt physiques en phase vapeur (PVD) qui reposent sur l'évaporation sous vide d'un matériau source pour élaborer le film sur un substrat. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), comme l'ALD, repose sur la réaction chimique entre des précurseurs gazeux et un substrat. Pour les deux procédés, les dépôts de la couche mince se font généralement sur un substrat chauffé. Dans le cas d'un substrat cristallin, on définit le désaccord de maille (d) en % entre le substrat et la couche de la façon suivante :

$$d = \frac{|a_{\text{substrat}} - a_{\text{couche}}|}{a_{\text{substrat}}} \times 100 \quad \text{Eq 1.6}$$

avec a_{substrat} et a_{couche} les paramètres de maille du substrat et de la couche.

Afin de réduire autant que possible les défauts dans la couche mince, un désaccord de maille le plus faible possible doit être recherché. Dans le cas de la croissance d' Y_2O_3 , le **substrat idéal** serait un substrat **monocristallin d' Y_2O_3** car le désaccord de maille serait nul. Cependant, la synthèse de substrats d' Y_2O_3 monocristallins est techniquement difficile du fait des très hautes température de fusion nécessaires (croissance par tirage selon le procédé Verneuil ⁷⁷). Le dépôt d' Y_2O_3 devra donc se faire sur un substrat monocristallin d'une autre nature que la couche mince (hétéroépitaxie). On dresse ci-dessous en Tableau 2.1, un bref état de l'art de la croissance de couches minces d' Y_2O_3 déposées sur différents substrats par différentes techniques de dépôt.

La croissance par **PVD** repose sur l'utilisation de **sources solides** de l'élément à déposer (comme des cibles métalliques d'yttrium) et requiert des conditions d'**ultravide** dans la chambre de dépôt (10^{-5} mbar en cours de dépôt) ainsi que l'utilisation d'appareils permettant le suivi in-situ de l'orientation de la surface (comme la diffraction rasante d'électrons à hautes énergies **RHEED**). La **CVD** repose sur l'utilisation de **molécules précurseurs** possédant différents groupements chimiques (comme des β -dicétones, des cyclopentadiényl etc...). Les conditions de dépôt ne nécessitent pas la mise en place d'ultravide et la pression dans la chambre de dépôt est de l'ordre du mbar.

Famille de dépôt	Technique de dépôt	Précurseur	Substrat et désaccord de maille (%)	T _{dépôt} (°C)	Forme cristalline	Taux de croissance	Ref
Physique							
	Evaporation par faisceau d'électrons	Y ₂ O ₃	Si - 2,4 %	800	Epitaxié	5 nm/min	78
	PLD	Y (cible)	LaAlO ₃ -0,8%*	775	Epitaxié		79
			MgO - 1 %	700	Epitaxié		80
	ICB	Y(cible)	Si-2,4 %	900	Epitaxié	1,2 nm/min	81,82
	Pulvérisation	Y(cible)	Si	700	Texturé	1,6 nm/min	83
	MBE	Y	Si	450	Epitaxié	3 nm/min	84
		Y	Si	770	Epitaxié	0,3 nm/min	85
Chimique							
	ALD	Y(thd)	Si / Al ₂ O ₃ - 4,9 %*	300	Polycristallin	0,1 nm/min	86,87
		Y(iPr ₂ amd) ₃	Carbon	250	Polycristallin	0,7 Å/min	88
		Y(Cp ₃)	Si	325	Polycristallin - amorphe	2,7 nm/min	89
	PE-ALD	Y(MeCp ₃) ₃	Si	250	Polycristallin	0,05 Å/min	90
	MOCVD	Y(thd)	Al ₂ O ₃	950	Polycristallin	0,3 µm/min	91
			Saphir/ silice fondue	700	Polycristallin	8,3 nm/min	69
		Y(DPMA) / Y(TMSA)	Si / Al ₂ O ₃	700	Polycristallin	7 nm/min	92
	CVD	YCl ₃	Al ₂ O ₃	1100	Polycristallin	1,6 nm/min	93
	Laser CVD	Y(dpm) ₃	Al ₂ O ₃	1400	Texturé	5 µm /min	94

Tableau 1.2 – Dépôt d'Y₂O₃ sur différents substrats et par différentes techniques de dépôt. Les techniques mentionnées sont l'ICB ion cluster beam, la MOCVD Metal Organic CVD, et la PE-ALD plasma-enhanced ALD. Les acronymes des groupements précurseurs sont mentionnés dans la partie Abréviations. Le symbole (*) indique que LaAlO₃ est de structure rhomboédrique et Al₂O₃ hexagonal et par conséquent le calcul du désaccord est différent et donné dans les références associées.

La croissance par **PVD** se fait à haute température et conduit à des films texturés (avec une direction privilégiée de croissance) jusqu'à **épitaxiés** (c'est-à-dire lorsque les atomes de la couche s'alignent en respectant la structure et la symétrie du substrat), avec des vitesses de dépôt de l'ordre du **nm/min**. La croissance par **CVD** permet d'obtenir en général des films **polycristallins** voire texturés avec des vitesses de croissance plus proches de **10 nm/min**. Dans le cas particulier de la croissance par **ALD**, l'utilisation de températures basses (parfois inférieures à 200 °C) peut conduire à des films d'Y₂O₃ amorphes. Cette technique étant basée sur une utilisation séquentielle des précurseurs, (avec également des étapes de purge), les taux de croissance sont plus faibles, de l'ordre de 0,1 nm/min.

Malgré son grand potentiel, la synthèse ascendante, dans laquelle des films d'oxydes minces sont déposés sur un substrat chauffé, n'a été que très peu explorée pour les technologies quantiques. L'équipe de Tian Zhong⁸⁵ a étudié les propriétés optiques des films obtenus par MBE sur un substrat de silicium, comme présenté en Figure 1.9. Une telle architecture en couche mince évite d'avoir à amincir avec précision un cristal massif et permet une plus **grande flexibilité dans**

la **composition du matériau** ou la **localisation spatiale des ions dopants**. Elle réduit également de manière drastique la quantité de matériau nécessaire, ce qui est particulièrement intéressant lorsqu'un matériau isotopiquement purifié est requis. La capacité de **nanostucturer** les films permet également d'ouvrir de grandes perspectives dans la construction d'une nouvelle génération de dispositifs photoniques quantiques basés sur les couches minces dopées terres rares ⁶⁰.

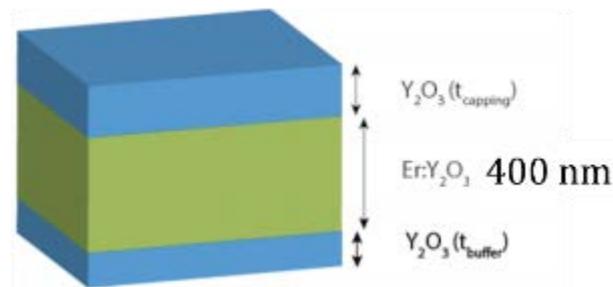


Figure 1.9 – *Approche bottom-up : couche mince épitaxiée d'Er : Y₂O₃ produite par MBE sur substrat de silicium.*

Dans ce contexte, notre équipe au sein de l'IRCP ⁹⁵ (<https://www.cqsd.fr/>) a déjà obtenu des résultats encourageants avec des **films minces Eu³⁺ : Y₂O₃ déposés par ALD** (Atomic Layer Deposition) et dont les résultats ont été le fruit du travail de thèse de Marion Scarafagio ²⁴. Cependant les températures de dépôt modérées, imposées par la fenêtre ALD, entre 250 °C et 375 °C ⁹⁶, n'ont pas permis d'obtenir des films de qualité suffisante pour les technologies quantiques même après la réalisation d'un recuit thermique à haute température.

Nous avons donc décidé d'améliorer la cristallinité de nos films en développant un **système de dépôt haute température mieux adapté et flexible** : la DLI CVD (Direct Liquid Injection Chemical Vapour Desposition). Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre global du projet européen SQUARE, présenté en Introduction. L'un des axes de travail du projet concerne l'élaboration de nouveaux matériaux dopés par des ions terres rares sous la forme de couches minces. L'objectif est de produire des couches minces dopées aux ions de terres rares par DLI-CVD et dont les propriétés de cohérence soient les plus proches de celles des matériaux massifs en vue de les intégrer dans des cavités fibrées. Les paramètres de croissance des films seront étudiés et optimisés au regard des propriétés structurales ainsi que de cohérence.

Chapitre II

Développement d'un procédé de dépôt de couches minces d' $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ par DLI-CVD

Sommaire

2.1. Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur CVD	36
2.1.1. Principe de la technique CVD	36
2.1.2. Le procédé CVD à injection liquide DLI-CVD	40
2.2. Choix des précurseur, solvant et substrat p	41
2.2.1. Le choix des précurseurs.....	41
2.2.2. La préparation des solutions.....	42
2.2.3. Le choix du substrat.....	43
2.3. Le dispositif expérimental de DLI-CVD.....	47
2.3.1. Les sources de précurseurs.....	47
2.3.2. Le système d'injection et d'évaporation	50
2.3.3 Les différentes chambres réactionnelles.....	52
2.3.4. Procédure standard d'injection d'un échantillon multicouche dopé.....	60
2.4. Conclusion	62

Dans ce chapitre, nous allons présenter brièvement les grands principes qui régissent la croissance de couches minces par CVD ainsi que les spécificités de la technique DLI-CVD. Puis nous détaillerons le choix des précurseurs, du solvant ainsi que du substrat afin de produire des couches d' $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$. Enfin, nous décrirons les différents dispositifs expérimentaux utilisés lors de cette thèse.

2.1. Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur CVD permet d'obtenir des matériaux dont une des dimensions est à l'échelle micrométrique voire nanométrique. Les couches minces produites peuvent être de natures très variées comme des métaux, des alliages ou encore des oxydes. Le dépôt formé recouvre alors la surface d'un substrat et explique qu'actuellement la CVD soit encore largement utilisée dans les industries de revêtements (contre l'usure mécanique ou l'oxydation), ou des micro-technologies (en microélectronique pour profiter d'un gain de performance des composants) ⁹⁷.

2.1.1. Principe de la technique CVD

Le procédé CVD thermique consiste à **apporter des composés précurseurs en phase vapeur et à les faire réagir sur la surface d'un substrat chauffé afin de produire un composé solide**. La CVD thermique se distingue des autres procédés de croissance CVD (comme ceux par oxydo-réduction) par la **décomposition des précurseurs** activée par la température du substrat. Cette technique de dépôt combine plusieurs domaines des sciences tels que le génie des procédés, la physique des écoulements, les sciences des matériaux ou la chimie de façon générale avec la thermodynamique et la cinétique des réactions de dépôt. Cette partie est inspirée du Chapitre 2 « Fundamentals of Chemical Vapor Deposition » du Handbook of CVD ⁹⁸.

La **cinétique du dépôt** va décrire les mécanismes des flux des précurseurs jusqu'à la surface du substrat et leur consommation qui conduit à la formation de la couche mince. On distingue ainsi plusieurs étapes qui sont décrites dans la Figure 2.1 :

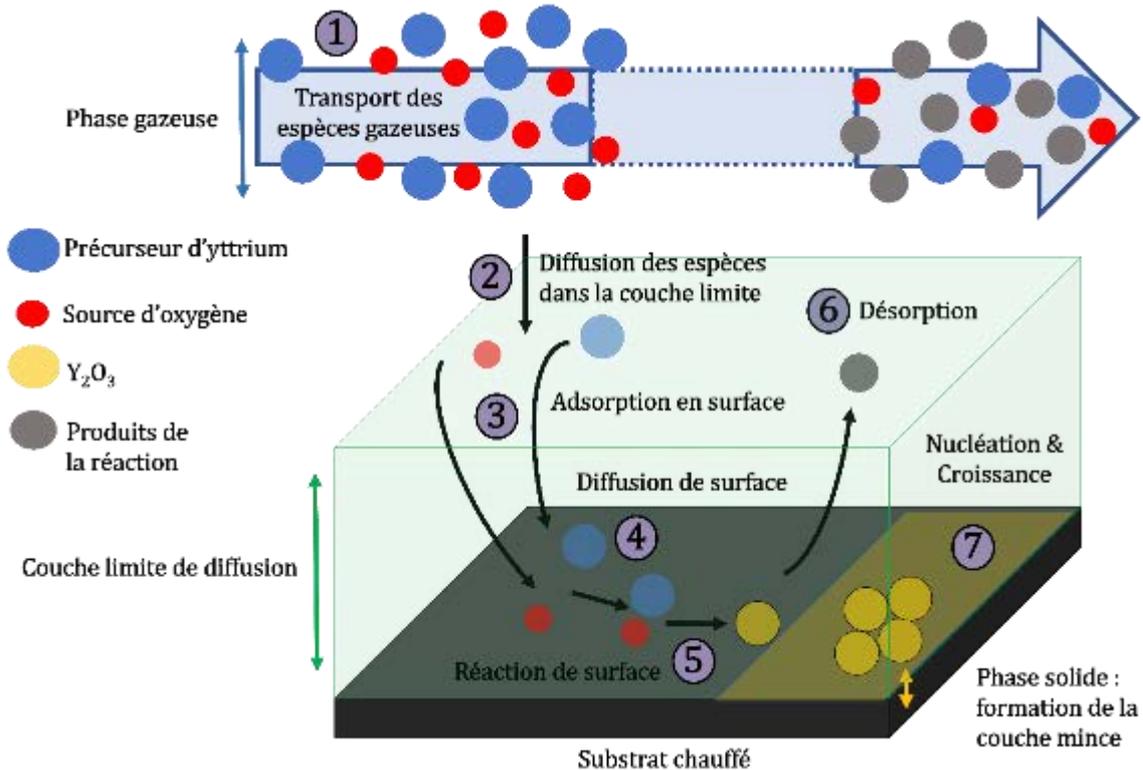
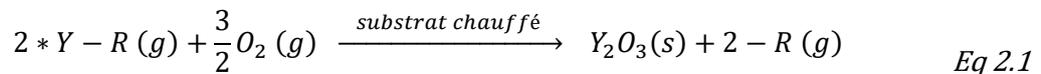


Figure 2.1 - Schéma des différentes étapes lors d'un dépôt CVD d' Y_2O_3 . On a successivement le transport des espèces, leur diffusion à travers la couche limite jusqu'au substrat, leur adsorption, diffusion et réaction en surface du substrat chauffé, la désorption des produits de la réaction et enfin la formation du film (par mécanismes de nucléation et croissance)^{97,99,100}.

- **1)** Le **transport** des précurseurs : il s'agit d'acheminer les espèces précurseurs gazeuses vers le substrat chauffé où la réaction de dépôt aura lieu. La configuration, la géométrie de la chambre de dépôt, ou encore les flux de gaz précurseurs (souvent portés par un gaz neutre) sont des paramètres qui influenceront sur cette étape de transport. Ici le flux de précurseurs est représenté parallèle à la surface du substrat, mais nous montrerons un exemple expérimental où le flux peut aussi être orthogonal au substrat.
- **2)** La **diffusion des espèces** : les espèces transportées arrivent au niveau du substrat chauffé et diffusent dans la couche limite. Elle correspond à la distance à partir de laquelle les espèces gazeuses ne sont plus en déplacement et peuvent interagir avec le substrat. Il s'établit donc un gradient de concentration au sein de cette couche. L'épaisseur de cette couche limite dépend des paramètres du procédé tels que la vitesse des gaz, la température du substrat, la pression dans la chambre de dépôt ou encore la nature des gaz précurseurs.
- **3-4)** L'**adsorption** du précurseur : les précurseurs dans la couche limite s'adsorbent à la surface par un processus de chimisorption où une réaction chimique va changer la nature de la molécule précurseur en liant l'élément d'intérêt, comme l'yttrium, au substrat via des liaisons fortes (type ioniques). Les éléments adsorbés peuvent ensuite **diffuser** sur la surface.

- **5) La réaction** chimique de dépôt : celle-ci peut être décrite dans notre cas par l'équation suivante :



où Y-R est le précurseur gazeux d'yttrium avec des groupements carbonés notés -R. On produit également des espèces carbonées non désirées à l'état gazeux qui sont évacuées.

- **6) La désorption** : la libération des espèces gazeuses hors de la couche limite. Les produits de la réaction et les espèces n'ayant pas réagi sont ensuite évacués par le flux de gaz porteur.
- **7) Les espèces adsorbées** peuvent former des agrégats qui, une fois une taille critique atteinte, croissent spontanément : c'est la **nucléation**. Lorsque ces nucléi se rencontrent, ils coalescent pour former un film continu et la croissance se poursuit. Il existe **trois mécanismes** de croissance des couches minces : le mécanisme Volmer-Weber dit de croissance d'îlots, le mécanisme Franck-van der Merwe dit de croissance couche par couche et le mécanisme de Stranski-Krastanov dit de croissance couche par couche suivi de la croissance d'îlots isolés ^{101,102}.

Si on s'intéresse maintenant à **la thermodynamique** du dépôt, on va plus précisément regarder les « forces motrices » qui régissent la réaction chimique décrite auparavant en Eq 2.1. Lorsque l'on souhaite réaliser le dépôt d'une couche mince, on déplace l'équilibre de la réaction hétérogène afin de favoriser la formation du solide d'intérêt à partir des précurseurs gazeux. Une réaction de dépôt CVD étant **endothermique**, il faut fournir de l'énergie thermique pour l'amorcer. On peut alors tracer l'évolution du taux de croissance (TC) du film en fonction de la température. La courbe $\ln(TC) = f(\frac{1}{T})$ est appelée une courbe d'Arrhenius et un exemple est donné en Figure 2.2.

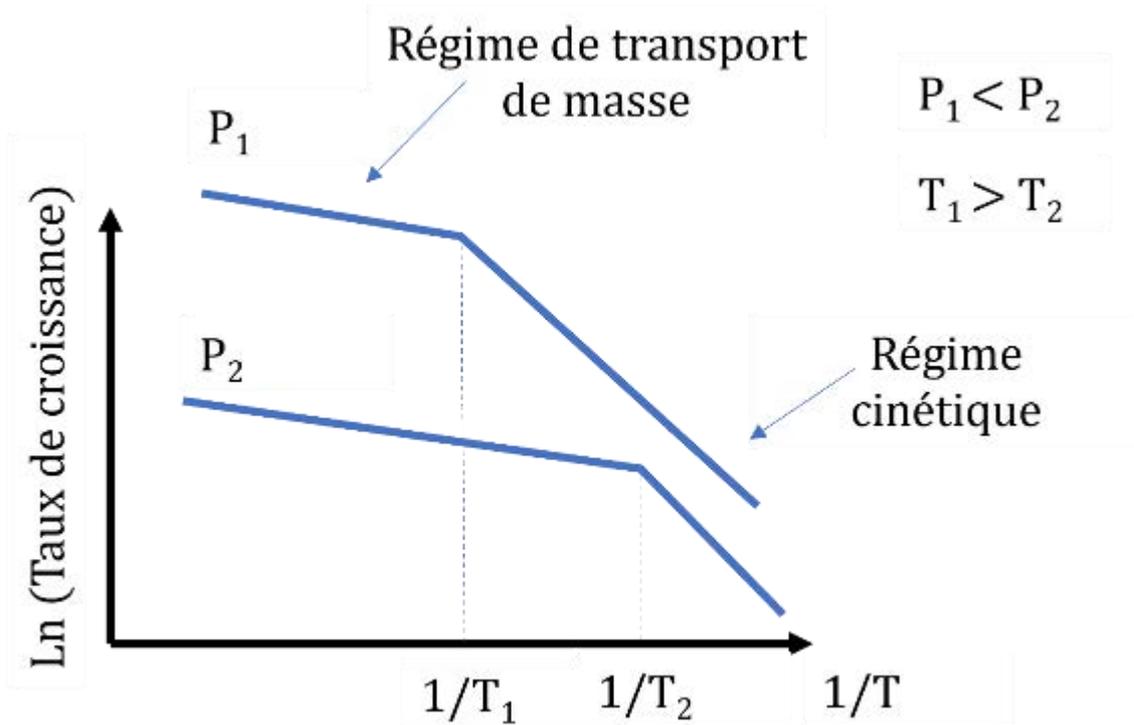


Figure 2.2 – Schéma de principe de courbe d'Arrhenius du taux de croissance (TC) en fonction de la température du substrat (T) et de la pression (P) où 2 régimes de dépôt principaux sont mis en évidence.

La courbe d'Arrhenius montre l'existence de deux régions à plus basse et plus haute température. Chacune de ces régions est associée à un régime de dépôt particulier qui met en évidence l'étape limitante de la réaction de dépôt.

- une première région à basse température où le **régime est dit « cinétique »** : l'étape limitante est alors la réaction à la surface du substrat. Les précurseurs sont en excès, et la réaction est très fortement dépendante de la température de dépôt choisie. Dans ce cas il n'existe pas ou peu de gradient de concentration au sein de la couche limite.
- une seconde région à plus haute température où le **régime est dit de transport de masse** : l'étape limitante est alors l'apport des espèces et leur diffusion jusqu'au substrat. Dans cette région, la température influe beaucoup moins sur la vitesse de dépôt. Le gradient de concentration en précurseur est alors maximal dans la couche limite puisque celui-ci est entièrement consommé.

Une diminution de la pression totale dans la chambre de dépôt permet de limiter les interactions en phase gazeuse en augmentant le libre parcours moyen entre les espèces. Cela améliore la diffusion des espèces dans la couche limite du film ce qui tend en général à augmenter le taux de croissance et à retarder l'apparition du régime de transport de masse, comme illustré sur la Figure 2.2.

Une connaissance des différents paramètres régissant le procédé de dépôt permet de contrôler la croissance des couches minces. Selon les applications que l'on vise et les critères de

matériaux requis, différentes qualités cristallines, structures, morphologies, uniformités ou encore rugosités peuvent être obtenues ¹⁰³⁻¹⁰⁶.

Cependant, la réaction de dépôt étant activée thermiquement, des températures de dépôt parfois très élevées sont nécessaires. Une possibilité afin **d'abaisser la température de dépôt** est **d'augmenter la réactivité des espèces**. Différentes solutions existent mettant par exemple en œuvre l'utilisation d'autres procédés comme des plasmas (Plasma Enhanced PECVD) ou bien des lasers (Laser Enhanced LECVD). Une autre possibilité est de jouer sur la nature même des précurseurs en les rendant plus réactifs par exemple en remplaçant l'oxygène par de l'ozone.

2.1.2. Le procédé CVD à injection liquide DLI-CVD

L'utilisation de **précurseurs organométalliques** est très courante en CVD car ils permettent d'apporter sous forme gazeuse **des éléments chimiques lourds et peu volatiles**. Ils sont composés d'un atome métallique central entouré de ligands, souvent des groupes carbonés, qui permettent d'abaisser les pressions de vapeur de la molécule. On parle alors du procédé MOCVD (Metal-Organic CVD). Des traces indésirables de carbone peuvent cependant subsister dans la couche mince ⁶⁹ dont la teneur peut aller de moins de 1 % ¹⁰⁷ jusqu'à plusieurs dizaine de % selon les conditions du dépôt ¹⁰⁸.

Une difficulté avec les précurseurs organométalliques est qu'ils se présentent souvent sous la forme d'un solide qu'il faut vaporiser. Une première possibilité est de les sublimer en chauffant directement le précurseur solide jusqu'à son passage en phase vapeur ¹⁰⁹. La sublimation doit être bien maîtrisée car c'est directement cette étape qui régule l'apport des précurseurs à l'état de gaz. Cependant, au cours du temps, le solide résiduel peut interagir différemment avec le système de chauffage ce qui rend difficile le contrôle du flux. Par ailleurs, la température du système doit être bien contrôlée afin d'éviter une décomposition non désirée des précurseurs. De plus, les précurseurs organométalliques des terres rares ont généralement une **mauvaise stabilité thermique** et des **pressions de vapeur assez faibles**. Le **passage** du précurseur organométallique solide **en solution** constitue une alternative qui permet de s'affranchir des problèmes liés à la sublimation. Pour cela il faut choisir un solvant approprié : le précurseur doit bien s'y dissoudre, et la température d'évaporation du solvant doit être plus faible et assez éloignée de celle du dépôt de la couche mince.

Lorsque les précurseurs se présentent sous forme liquide, plusieurs approches permettent de les transporter jusqu'à la chambre de réaction. Les vapeurs de précurseurs saturant un réservoir peuvent être entraînées par un gaz porteur qui « bulle » dans le liquide (technologie de **bulleurs**). La quantité transportée dépend alors fortement de la volatilité du précurseur et donc de la pression et de la température du réservoir en plus du débit de gaz entrant. Bien qu'il soit parfois difficile de contrôler précisément l'apport de matière au système, cette technologie est relativement simple et très utilisée à l'échelle industrielle ¹¹⁰. Dans une variante avantageuse de la CVD, **le précurseur est transporté sous forme liquide et évaporé thermiquement dans une chambre d'évaporation**. Il est alors plus facile de **maîtriser la quantité de précurseur** que l'on délivre car il suffit, connaissant sa concentration en solution, de **réguler le débit** du liquide injecté dans la chambre. De plus le stockage du précurseur en solution est simplifié car il n'est pas nécessaire de contrôler la pression ou la température du réservoir. Dans cette dernière approche, le liquide passe dans **des injecteurs** (ou nébuliseurs), dont le taux d'ouverture et la fréquence d'injection sont contrôlés. Les **microgouttelettes produites** sont **évaporées de manière « flash »** dans une chambre de vaporisation puis le gaz est acheminé dans

la chambre de dépôt. Plus les gouttes seront petites, plus l'évaporation du précurseur solubilisé sera efficace. Il faut en revanche assurer le bon acheminement jusqu'au substrat sans que les vapeurs ne se condensent. Pour cela les lignes d'acheminement doivent être chauffées au-dessus de la température d'évaporation du liquide. Cette approche est dite « Direct Liquid Injection Chemical Vapour Deposition » et c'est celle que j'ai mise en œuvre lors de ma thèse. Le système d'injection que nous avons utilisé est commercialisé par la société française KEMSTREAM. Il sera présenté plus en détail dans la partie 2.3.

2.2. Choix des précurseur, solvant et substrat pour produire des couches minces d'Eu³⁺ : Y₂O₃ par DLI-CVD

2.2.1. Le choix des précurseurs

Les précurseurs organométalliques contenant les éléments terre rares que l'on souhaite déposer doivent idéalement présenter les caractéristiques suivantes :

- être chimiquement **stables** et conservables à température ambiante
- présenter **peu d'impuretés** notamment vis-à-vis des autres terres rares, ce qui est parfois difficile compte-tenu des techniques actuelles de purification de ces éléments
- avoir des températures d'évaporation et de décomposition assez éloignées pour distinguer les deux étapes lors du processus de dépôt.
- être solubles dans un solvant conventionnel non toxique

Les précurseurs de la famille des **β-dicétonates** (ici des ligands -thd pour tetraméthylheptanedionate) répondent à ces différents critères ¹¹¹⁻¹¹⁴. Leur utilisation est répandue pour les procédés MO-CVD ^{69,105,115} ou ALD et une représentation en est donnée sur la Figure 2.3. Ces précurseurs sont solides et ont une **pression de vapeur assez faible (quelques mbar à 150 °C ¹¹¹)**. Les précurseurs généralement utilisés dans ce travail sont commercialisés par *Strem Chemicals* et ont une pureté en éléments terre rares de 4N (99,99 %). D'autres précurseurs de pureté plus élevée, 5N (99,999 %), provenant de chez *Epivalence* ont aussi été testés. Les terres rares étant souvent extraites d'un même minerai, des étapes de séparation sont nécessaires pour obtenir les composés purs, mais la présence d'autres éléments est très difficile à proscrire et des traces infinitésimales sont souvent présentes (<0,001%).

Les précurseurs se présentent sous la forme d'une poudre blanche pour celui d'yttrium et jaune pour celui d'euprium. Les caractéristiques des précurseurs sont données par le fournisseur et sont listées dans le tableau ci-dessous :

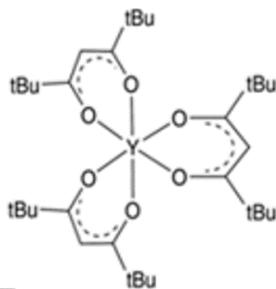


Figure 2.3 - Précurseur β -dicétonate. Représentation dans la nomenclature de Lewis du précurseur d' $Y(thd)_3$.

Nom	Formule	Masse molaire (g/mol)	T _{sublimation} (°C)
$Y(thd)_3$	$Y(C_{11}H_{19}O_2)_3$	638,71	215 – 251 ¹¹⁶
$Eu(thd)_3$	$Eu(C_{11}H_{19}O_2)_3$	717,07	229 – 266 ¹¹⁴

Tableau 2.1 - Caractéristiques des précurseurs de terre rare Y et $Eu(thd)_3$

2.2.2. La préparation des solutions

Afin de ne pas être limité par la faible pression de vapeur des précurseurs β -dicétonates, une approche en solution a été choisie. Pour cela les précurseurs doivent être dissous dans un solvant répondant aux critères suivants :

- Être inerte chimiquement avec le précurseur
- Dissoudre efficacement le précurseur solide
- Avoir une forte volatilité et une faible température d'évaporation
- Être idéalement peu toxique ou corrosif

Le solvant retenu est le **mésitylène** pour lequel les critères listés sont respectés ¹¹⁷. Ce solvant est fourni par la société ACROS ORGANICS et les caractéristiques sont présentées ci-dessous en Figure 2.4 :

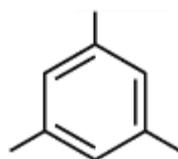


Figure 2.4 – Représentation de Lewis de la molécule du solvant de mésitylène

	Formule	Masse molaire	Densité	Pureté	T _{vap}
Mésitylène	C ₉ H ₁₂	120,19 g/mol	0,8675 g/mL	99,9 %	150 °C

Tableau 2.2 - Informations du solvant par le fournisseur ACROS ORGANICS.

Pour préparer une solution standard de précurseur d'yttrium, **2 g d'Y(thd)₃ sont dissous dans 300 mL de mésitylène**. La solution préparée est laissée sous agitation magnétique pendant quelques minutes et le précurseur se dissout rapidement. La concentration obtenue est ainsi de **0,01 mol/L**. La solution de précurseur d'euprium a souvent été préparée à des concentrations inférieures à celles de l'yttrium pour réaliser des dopages de quelques % atomiques dans les couches d'Eu³⁺ : Y₂O₃. Typiquement, **0,2 g d'Eu(thd)₃ sont dissous dans 300mL de mésitylène** soit une concentration de **0,001 mol/L**. Le contrôle plus précis du dopage se fait par la suite grâce au système d'injection dont on peut varier la fréquence et les temps d'ouverture, comme nous le verrons dans la prochaine partie.

Afin de mesurer les propriétés des ions terres rares, une attention particulière a été apportée aux contaminations croisées entre les précurseurs. C'est pourquoi chacun des précurseurs de terres rares s'est vu attribué sa propre verrerie et son matériel de laboratoire lors de la préparation des solutions. Les solutions sont ensuite reliées au système d'injection par des réservoirs de stockage, chaque solution ayant son propre réservoir.

2.2.3. Le choix du substrat

i. Le choix du silicium

Dans la littérature, on trouve des exemples de croissance MOCVD d'Y₂O₃ sur de nombreux substrats comme Si^{118,119}, Al₂O₃¹¹², saphir¹⁰⁵. Cependant, dans le Chapitre 1.2.3.iii, il a été souligné l'importance d'avoir un faible désaccord de maille entre le film et le substrat pour limiter la création de défauts et favoriser au mieux la texture voire l'épitaxie du film. De plus, dans le cadre du projet SQUARE, nous envisageons la réalisation du film sur des substrats dont la mise à l'échelle et le post-processing par nanofabrication sont facilités. Cela implique notamment que la couche mince d'Y₂O₃ soit facilement transférable depuis le substrat choisi. Ainsi nous pourrions plus aisément coupler les matériaux produits à des dispositifs d'optique intégrée (résonateurs, cavités fibrées etc...).

Au regard de ces critères, **le silicium** apparaît comme un substrat avantageux car il possède les caractéristiques suivantes :

- Structure **cubique**
- Paramètre de maille $a_{Si} = 5,43 \text{ \AA}$ ¹²⁰. Une maille d'Y₂O₃ correspond donc à presque 2 mailles de silicium et **le désaccord** entre les deux matériaux est de **2,4 %**.

- L'épitaxie d' Y_2O_3 a déjà pu être réalisée par d'autres techniques de dépôt comme l'épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy MBE) ⁷⁸, l'ablation laser pulsée (Pulsed Laser Deposition PLD) ¹²¹ ou encore l'ICB (Ionized Cluster Beam) ⁸¹
- Matériau de référence qui se prête bien à **la nanostructuration**
- Peut potentiellement permettre d'extraire une membrane par amincissement ou lift-off
- Il est peu cher et facilement disponible sous différentes orientations cristallines

Le silicium semble un substrat prometteur pour la croissance d' Y_2O_3 , cependant quelques inconvénients subsistent. Nous avons vu que la croissance CVD est activée thermiquement. Des températures entre 500 °C et 1000 °C doivent être appliquées pour effectuer la croissance CVD de l'oxyde d'yttrium. Le substrat et la couche subissent alors tous les deux des contraintes thermiques. Le substrat de Si a un coefficient d'expansion thermique de $2,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ¹²² alors que celui d' Y_2O_3 est de $10 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ¹²³. En redescendant en température après le dépôt, la couche d' Y_2O_3 se contractera donc plus vite que le silicium. Cela peut engendrer des **contraintes thermiques dites de tension** qui peuvent amener à l'apparition de nouveaux défauts et diminuer les propriétés des couches minces ¹²⁴. Un autre inconvénient est que **le silicium n'est pas transparent aux longueurs d'onde d'émission de l'europlum** ce qui empêche un travail en transmission. Enfin la présence systématique d'un **oxyde de silicium** à la surface du substrat conduit à **une interface** entre le film et le substrat difficilement contrôlable mais qui fera l'objet d'une étude en Chapitre 4.1. Malgré tout, le silicium reste adapté pour optimiser les paramètres de croissance, comme il sera montré en Chapitre 3. Les substrats de silicium utilisés dans cette thèse sont orientés selon les plans (100) ou (111), et sont commercialisés par la société Siltronix.

ii. Vers la possibilité de réaliser une croissance épitaxiée sur silicium

On parle de **croissance épitaxiée** lorsque les atomes qui composent la couche mince s'organisent en respectant les propriétés structurales et de symétrie du substrat. Une grande qualité cristalline est donc attendue avec peu de défauts au sein de la couche. Y_2O_3 étant de même symétrie (cubique) que Si et leur désaccord de maille étant suffisamment faible (2,4 %), la croissance épitaxiée de l'oxyde d'yttrium est possible sur silicium. Ci-dessous sont représentés au moyen du logiciel VESTA les alignements cristallins de Y_2O_3 (001) sur Si (001) sur la Figure 2.5-a et Y_2O_3 (111) sur Si (111) sur la Figure 2.5-b.

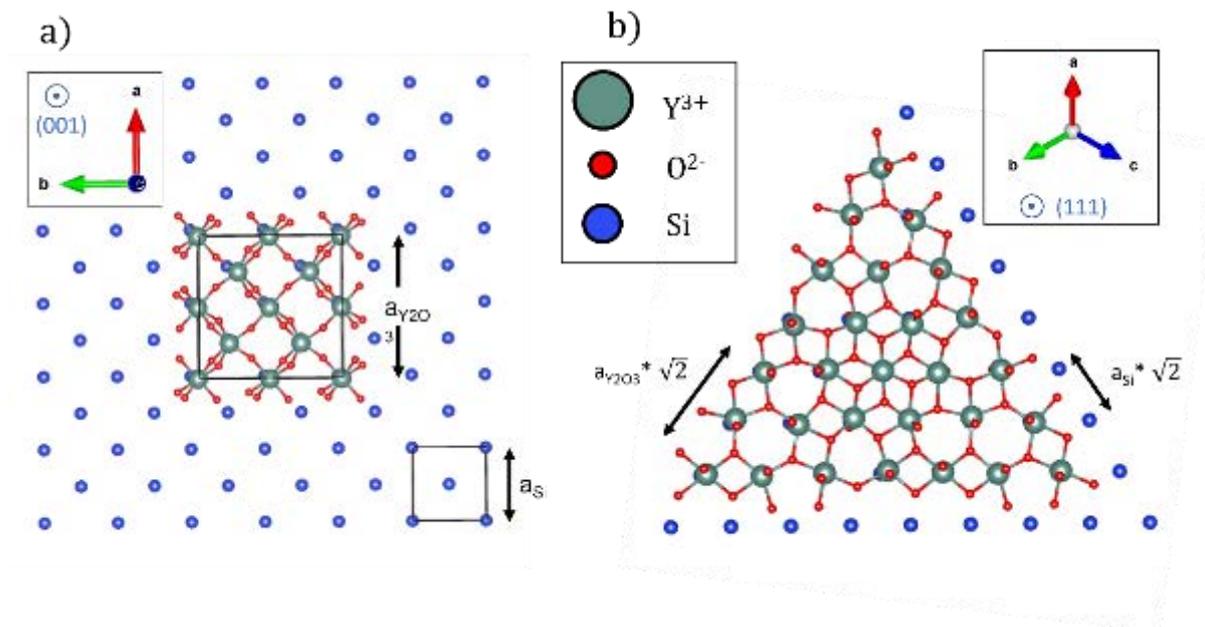


Figure 2.5 – Schéma créé avec le logiciel VESTA d'un plan de la phase cubique bixbyite d' Y_2O_3 sur un plan de Si. a) Y_2O_3 (001) sur Si (001). b) Y_2O_3 (111) sur Si (111).

Le désaccord entre une maille d' Y_2O_3 et deux mailles de Si étant faible, leur alignement est quasi parfait. Cependant, sachant que la croissance de l'oxyde se fait en milieu oxydant et que la liaison Si-O est une liaison ionique plus forte que la liaison Si-Y, l'interface couche mince avec le substrat est majoritairement formée de liaisons Si-O-Y et non Si-Y-O. C'est pourquoi l'emplacement du **sous réseau anionique d'oxygène**, également cubique et de paramètre de maille égal à la moitié de celui de l'oxyde d'yttrium, contribue également aux relations d'épitaxie. Pour les mêmes orientations d' Y_2O_3 et de Si, ce sous réseau s'aligne donc avec une maille du substrat. Cependant, grâce à ce sous réseau d'oxygène d'autres combinaisons d'orientation d' Y_2O_3 et de Si sont possibles. En Figure 2.6 issue des travaux de Osten^{120,125}, un exemple schématique de l'alignement de Y_2O_3 (110) sur Si (001) par les emplacements des atomes d'oxygène est présenté.

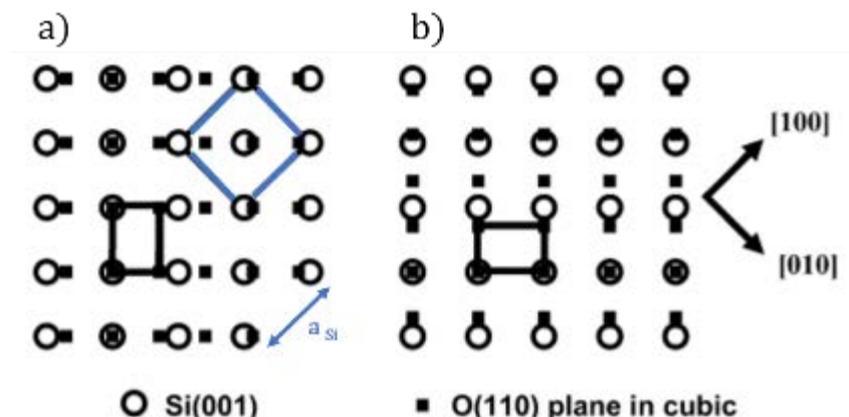


Figure 2.6 – Schéma de l'alignement de deux orientations de Y_2O_3 (110) sur Si (001)^{120,125}.

D'après ces auteurs, 2 orientations orthogonales dans le plan du film permettent la croissance d'un film épitaxié de Y_2O_3 (110) sur Si (001). Grâce à l'arrangement des oxygènes un accord de 1 : 1 ou de 3 : 2 entre les deux réseaux est atteint pour l'une ou l'autre de ces directions (Figure 2.6-a et b). La possibilité de croître Y_2O_3 de façon épitaxiée sur Si est donc réalisable et a été démontrée par l'expérience ^{126,127} comme indiqué dans le Tableau 2.3, pour différentes techniques de dépôt :

Technique de dépôt	Orientation Y_2O_3	Orientation Si	Référence
MBE	(100)	(100)	78
	(111)	(111)	78,85,128-130
	(440)	(100)	126,127
PLD	(111)	(111)	121
	(111)	(100)	131
ICB	(440)	(100)	81

Tableau 2.3 : Exemples de la littérature de couches minces épitaxiées d' Y_2O_3 sur Si. Les techniques de dépôts sont les suivantes MBE (épitaxie par jet moléculaire), PLD (ablation laser pulsée) et ICB (ion cluster beam).

Différentes techniques d'analyse existent pour estimer si un film est épitaxié par rapport à son substrat. En MBE, on peut utiliser in situ la diffraction d'électrons à haute énergie en incidence rasante (Reflection High Energy Electron Diffraction RHEED). De façon ex situ, on peut effectuer une mesure de diffraction des rayons X (DRX) pour observer les figures de pôle du film dans le plan et hors du plan de la croissance. Par exemple pour un film épitaxié d' Y_2O_3 selon la direction hors-plan (001), on peut réaliser une mesure selon la direction (111) dans le plan de la croissance, comme présenté en Figure 2.7.

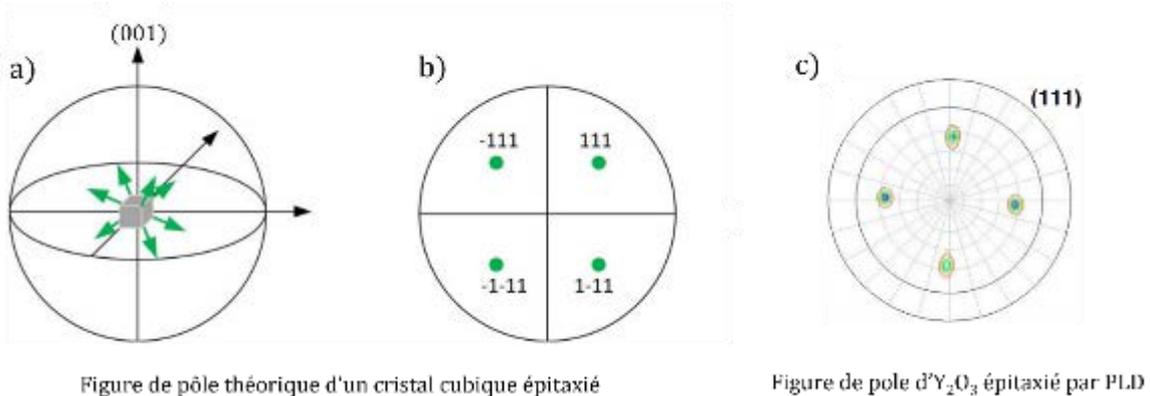


Figure 2.7 – Figures de pôle théoriques et expérimentales d' Y_2O_3 cubique épitaxié. a) Schéma des 8 plans (111) indiqués par des flèches vertes pour une structure cubique orientée selon la direction hors plan (001). b) Projection stéréographique des 8 directions (111) d'un cristal cubique ¹³². c) Figure de pôle d' Y_2O_3 épitaxié par PVD

Quatre taches de diffraction doivent être observées pour une épitaxie (111) dans le plan de la croissance d'une structure cubique (001) hors plan, comme schématisé en Figure 2.7 - a-b. Ces tâches correspondent en fait aux directions des 8 sommets d'un cube. Expérimentalement, une figure de pôles d'une couche mince d' Y_2O_3 par dépôt PVD révèle les 4 motifs de diffraction correspondant à une épitaxie (111) dans le plan de la croissance comme attendu ¹³³.

La croissance épitaxiée a été obtenue au moyen de plusieurs techniques de dépôt mais, à ce jour, et à notre connaissance, **aucune croissance épitaxiée d' Y_2O_3 sur Si n'a été réalisée par CVD**. Différentes raisons peuvent être avancées pour expliquer cette difficulté. Les trois techniques mentionnées dans le Tableau 2.3, sont des techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD). Comme il a été mentionné en Chapitre 1.2.3.iii, les techniques de dépôt par PVD requièrent l'utilisation de conditions **d'ultravide** dans la chambre de dépôt (10^{-5} mbar en cours de dépôt). Ces conditions permettent, avec une préparation de surface appropriée, de s'assurer de **l'absence d'un oxyde de surface parasite** qui peut empêcher une croissance épitaxiée ¹³⁴. Pourtant l'absence de cette couche d'oxyde n'est pas une condition nécessaire pour obtenir l'épitaxie comme cela a pu être fait par MBE où l'épitaxie a pu être atteinte avec une fine interface de SiO_2 ¹³⁵. Ensuite, par ces techniques il est généralement plus facile de limiter la contamination par des impuretés au contraire de la CVD qui met en jeu des ligands carbonés qui peuvent avoir un impact sur la croissance du film. Notons cependant que l'épitaxie d'autres composés comme YBaCuO sur YSZ ¹³⁶, ou Ga_2O_3 sur saphir a déjà été réalisée par DLI-CVD ¹³⁷ ce qui démontre la faisabilité d'une telle croissance par voie chimique.

2.3. Le dispositif expérimental de DLI-CVD

Le procédé de dépôt par DLI-CVD peut être divisé en **trois parties principales : les sources de précurseurs organométalliques, le système d'évaporation et la zone de dépôt**. Dans cette partie nous allons décrire successivement le fonctionnement de chacune de ces trois parties.

2.3.1. Les sources de précurseurs

Les sources liquides de précurseur d' $\text{Y}(\text{thd})_3$ à 0,01 mol/L et d' $\text{Eu}(\text{thd})_3$ à 0,001 mol/L sont stockées dans des **réservoirs** en acier inoxydable (voir photo Figure 2.8). Les réservoirs possèdent un système d'arrivée de gaz neutre (argon ou azote), permettant de les pressuriser à 3 bars et d'**acheminer le liquide jusqu'à la tête d'injection**.

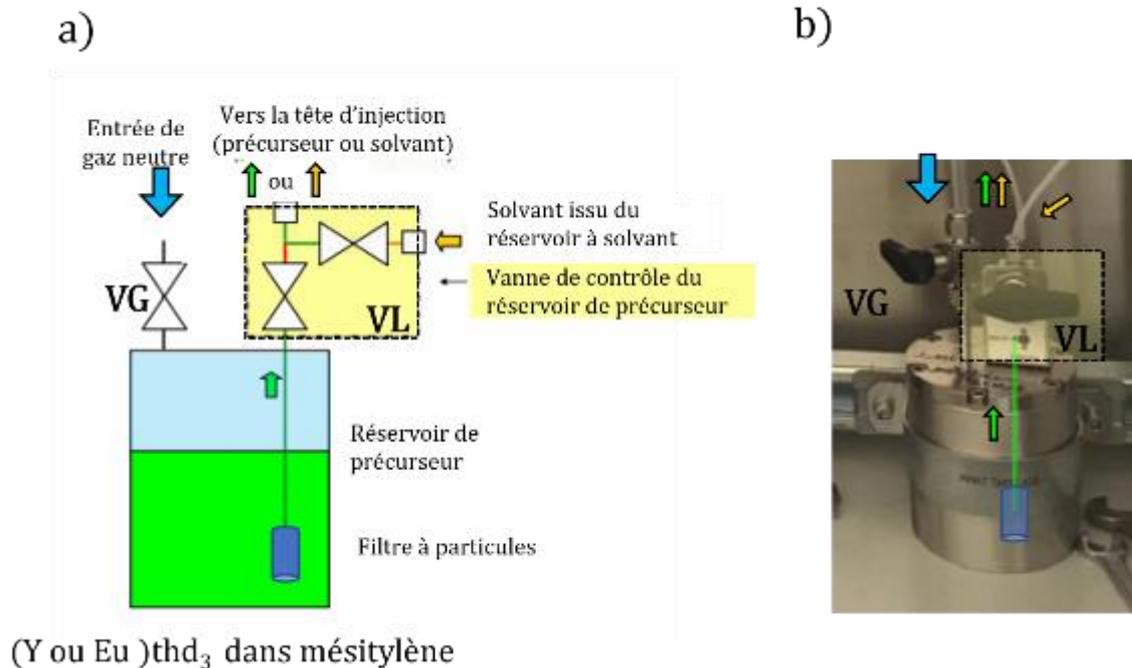


Figure 2.8 – Schéma a) et photo b) d'un réservoir pressurisé contenant le précurseur liquide. La flèche bleue correspond à la pressurisation du réservoir à l'aide d'un gaz neutre, les flèches vertes indiquent le sens d'écoulement des précurseurs, et les flèches jaunes le sens d'écoulement du solvant de rinçage.

Les réservoirs de précurseurs sont équipés de 2 vannes :

- la première est la **vanne de gaz** qui permet d'isoler ou de pressuriser le réservoir.
- La seconde est la **vanne de liquide** qui peut prendre 3 positions : fermée pour isoler le réservoir ; position haute pour permettre le passage des précurseurs du réservoir vers les injecteurs ; position basse pour permettre le passage du solvant de rinçage issu d'un autre réservoir.

Lorsque les solutions sont préparées et introduites dans les réservoirs, un balayage au gaz neutre est effectué afin d'évacuer l'air présent initialement. Cela permet de conserver les précurseurs sous une atmosphère de gaz neutre et d'éviter leur oxydation lorsque ceux-ci sont sensibles à l'air. La distribution du précurseur liquide se fait par un tuyau métallique qui plonge dans le réservoir et dont l'extrémité est équipée d'un **filtre à particule** afin d'éviter l'obstruction des injecteurs (par exemple par des poudres résiduelles de précurseur non dissoutes). Un réservoir à solvant contenant uniquement du mésitylène permet un nettoyage des lignes d'acheminement des précurseurs afin de s'affranchir de contaminations résiduelles en terre rares dans les lignes comme dans les injecteurs. Un schéma du dispositif est donné en Figure 2.9.

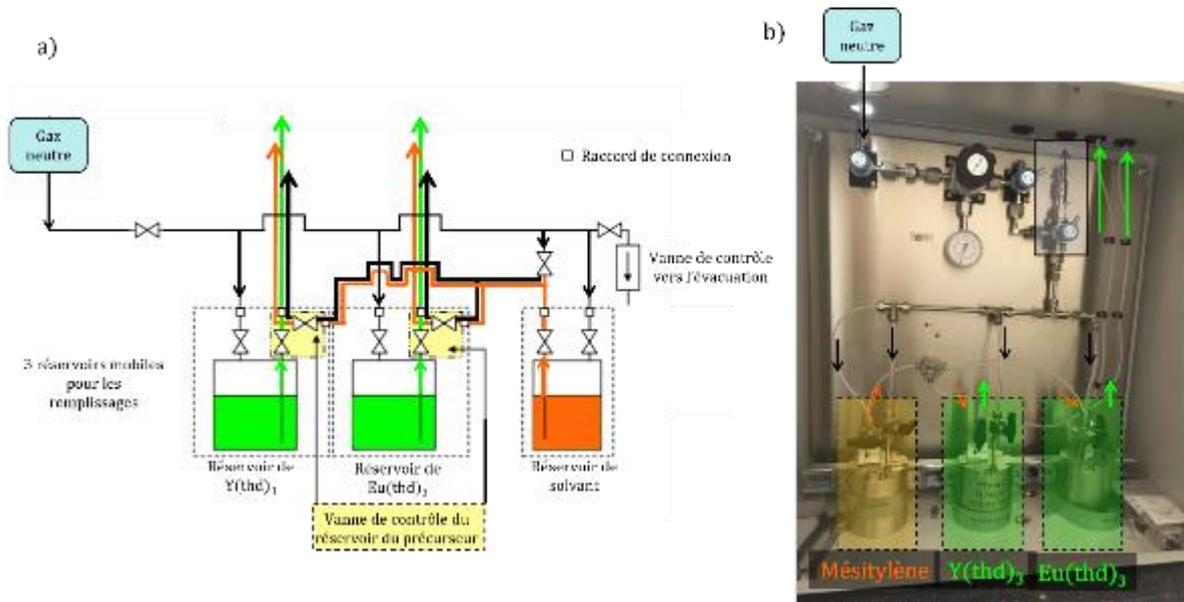


Figure 2.9 – Montage des réservoirs et des lignes de précurseurs. a) Schéma des lignes entre les différents réservoirs de précurseurs. b) Photo du dispositif. L'utilisation d'un réservoir de solvant pur (en orange) permet le nettoyage efficace des lignes d'acheminement des précurseurs de terre rares (en vert). Les sens d'écoulement des gaz sont mentionnés en noir, ceux du solvant en orange et ceux des précurseurs en vert.

En condition standard de dépôt, les lignes de précurseurs sont déjà remplies avec le précurseur liquide. Le réservoir de solvant est isolé et les réservoirs de précurseurs sont mis sous pression avec les vannes de liquide en position haute ce qui permet un acheminement continu des précurseurs.

Avant d'entrer dans la tête d'injection, les précurseurs liquides passent au travers de **débitmètres liquide** (*Coriolis Mass Flow Controller Brooks Instrument*) qui mesurent précisément le débit massique de chacun des précurseurs, voir Figure 2.10. A tout instant de la croissance, la quantité de précurseur injectée dans la chambre de dépôt est donc connue.



Figure 2.10 – a) Débitmètre liquide permettant une mesure du débit des précurseurs liquide.

2.3.2. Le système d'injection et d'évaporation

Les précurseurs liquides sont acheminés jusqu'à la tête d'injection qui a été développée par la société **Kemstream**. Ils passent alors au travers d'**injecteurs électroniques** (Figure 2.11) qui permettent de réguler le débit de liquide introduit dans la chambre d'évaporation. En pratique l'utilisation d'un seul injecteur ne permet pas l'évaporation efficace du liquide. Le système que nous avons utilisé fonctionne avec deux injecteurs en série ¹³⁸. Un premier injecteur appelé **injecteur de liquide** permet d'introduire une quantité donnée de précurseur dans la chambre de mélange (Figure 2.11). Dans celle-ci, le liquide est mélangé à un gaz porteur neutre comme de l'argon ou de l'azote dont le débit est mesuré par un débitmètre de gaz. Après quelques millisecondes, le liquide et le gaz passent ensuite dans un second injecteur appelé **injecteur de mélange** qui pulvérise le mélange gaz/liquide sous forme de gouttelettes jusqu'à la **chambre d'évaporation chauffée aux alentours de 200 °C**. L'avantage le plus important de l'injection en deux étapes est la formation d'une phase liquide-gaz homogène dans la chambre de mélange. Cela réduit de façon importante le rayon des gouttelettes injectées, augmentant ainsi l'efficacité de l'**évaporation** qui se fera faite de façon « **flash** ». Pour assurer ce mode de fonctionnement les deux injecteurs doivent donc fonctionner à la même fréquence mais avec un léger décalage temporel de l'ordre de 4 ms.

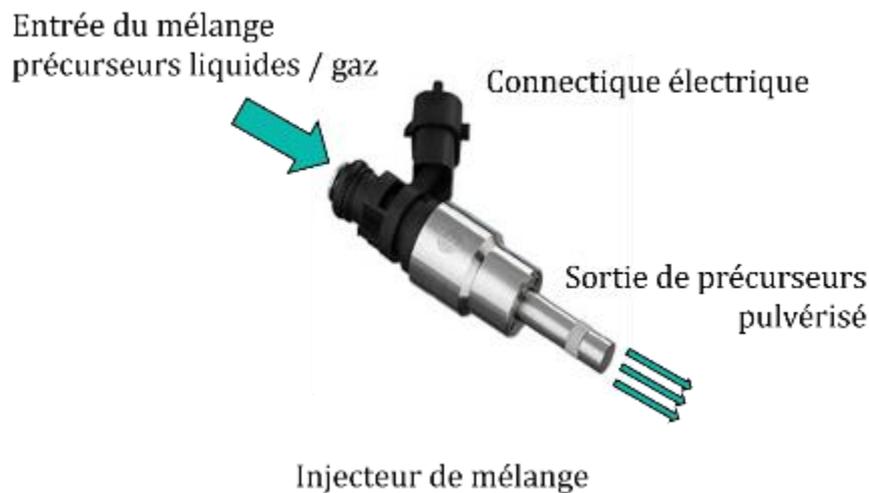


Figure 2.11 – Injecteur de mélange qui permet de générer un aérosol (gouttelettes microscopiques) à partir du mélange liquide de précurseur et gaz porteur. La connectique électrique permet de réguler le taux d'injection (temps d'ouverture et fréquence).

La quantité de matière qui traverse les injecteurs, dépend de leur nombre de trous, de leur temps d'ouverture t_{ON} (en ms) et de la fréquence d'injection f_{inj} (en Hz). Une grandeur adimensionnelle, appelée **taux d'ouverture** t_{ON} (%) est définie telle que :

$$t_{ON} (\%) = t_{ON}(ms) \times f_{inj} \times 100 \quad \text{Eq 2.2}$$

Si un injecteur fonctionne à une pulsation par seconde soit $f_{inj} = 1$ Hz, avec un temps d'ouverture $t_{ON} = 2$ ms, alors $t_{on} (\%) = 0,2$ % d'après l'Eq 2.2. Les injecteurs peuvent fonctionner entre 0,1 et 50 Hz du moment que leur taux d'ouverture n'excède pas 50 %.

Une description du système d'injection est donnée ci-dessous en Figure 2.12.

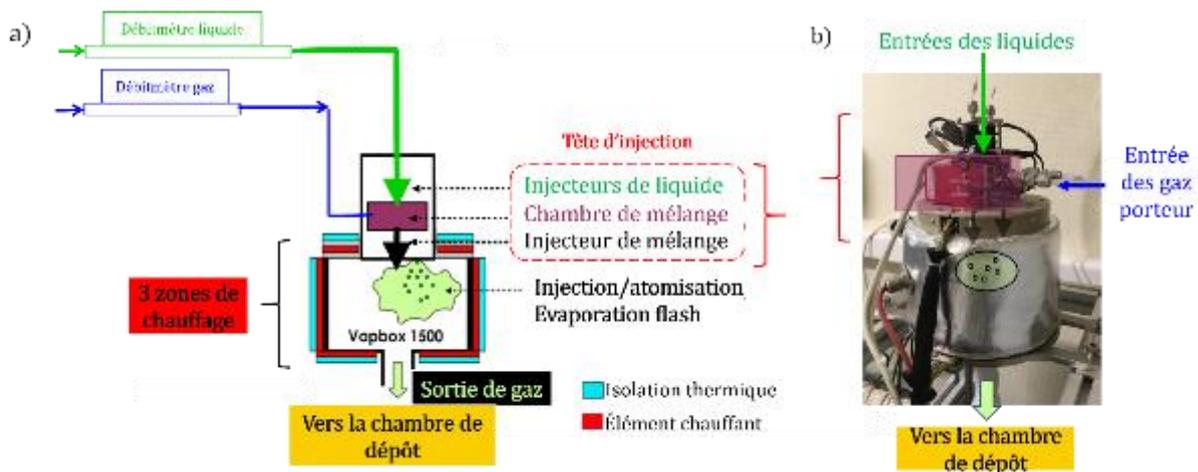


Figure 2.12 - a) Principe de fonctionnement et b) photo du système d'injection commercialisé par la société Kemstream. Les différents éléments qui le composent y sont indiqués.

La chambre d'évaporation est chauffée à l'aide de trois zones indépendantes de chauffage, situées au niveau de la bride supérieure à l'entrée des liquides, de la bride inférieure à la sortie des gaz et tout autour de la chambre de vaporisation. Elles permettent une **homogénéité de la température** dans toute la chambre de vaporisation et l'absence de points froids.

Comme montré dans la Figure 2.11, les injecteurs sont pilotés électriquement. Le contrôle des débits de liquides (respectivement de gaz) se fait par des **boucles d'asservissement** PID (Proportionnelle, Intégrale, Dérivée) reliant les injecteurs de liquide (respectivement de mélange) aux débitmètres liquides (respectivement de gaz). Ainsi, l'utilisateur peut donner une **consigne de débit massique** (à une fréquence d'injection fixe), et le **taux d'ouverture des injecteurs** sera alors asservi. Pour les injecteurs liquides, les débits typiques de précurseurs sont compris entre 0,1 et 2 g/min. Pour les injecteurs de mélange, les débits standards de gaz sont de 100 à 300 sccm (standard centimètre cube par minute ou mL/min). Le système *Vapbox 1500* que nous utilisons comprend 2 systèmes d'injection : le premier pour injecter le précurseur d'yttrium et le second pour injecter le précurseur d'euporium. Il y a donc un total de 2 injecteurs de liquides et 2 injecteurs de mélange dans notre dispositif. En condition standard de dépôt, les fréquences des injecteurs sont toutes fixées à 1,5 Hz, ce qui permet une bonne régulation des différents flux. Leur contrôle se fait par le logiciel Kemsoft qui permet un **pilotage manuel** des injecteurs avec ou sans boucle d'asservissement. Il est aussi possible de générer **des « recettes »** : des programmes automatiques dont on définit les étapes successives. Ces étapes peuvent être des rampes ou des consignes de débit (de liquide ou de gaz) dont on fixe les durées et les taux d'injection.

Les flux de précurseurs vont dépendre de la concentration de la solution et peuvent être déterminés par l'équation suivante :

$$Q_{mol} = \frac{Q_m \times C}{d \times 1000} \quad \text{Eq 2.3}$$

avec Q_{mol} le flux molaire en $\mu\text{mol}/\text{min}$, Q_m le débit de précurseur en g/min , C la concentration de la solution de précurseur en mol/L , d la densité de la solution de précurseur en g/mL .

En condition standard de dépôt, un débit d' $\text{Y}(\text{thd})_3$ de **0,5 g/min** est utilisé. La densité du mélange est proche de celle du solvant soit $0,87 \text{ g}/\text{mL}$ et la concentration en précurseur d'yttrium de $0,01 \text{ mol}/\text{L}$. Le flux molaire de précurseur $Q_{mol}(\text{Y})$ vaut alors **$Q_{mol}(\text{Y}) = 6 \mu\text{mol}/\text{min}$** .

Le dopage des couches minces d' Y_2O_3 par les ions Eu^{3+} se fait en régulant les flux des deux précurseurs de terre rare tel que :

$$\%_{Eu} = 100 \times \frac{Q_{mol_{Eu}}}{Q_{mol_{Eu}} + Q_{mol_Y}} \quad \text{Eq 2.4}$$

Le contrôle du dopage peut alors se faire de deux façons : en préparant des solutions de précurseurs de **concentrations différentes** ou bien en **régulant le flux relatif d'un précurseur par rapport à l'autre**. Les deux façons de réguler le dopage ont été utilisées au cours de cette thèse et nous ont permis de produire des couches minces dans une très large gamme de dopage en europium de 0 % à 99 %. Cette étude fait l'objet du Chapitre 3.

En condition standard, on utilise une solution d' $\text{Eu}(\text{thd})_3$ à $C_{Eu} = 0,001 \text{ mol}/\text{L}$. Calculons le débit massique d'europium $Q_{m_{Eu}}$ nécessaire pour avoir une couche dopée à 2 % $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$. En combinant les Eq 2.3 et 2.4, on obtient :

$$Q_{mol_{Eu}} = 2\% \times Q_{mol_Y},$$

$$\frac{Q_{m_{Eu}} \times C_{Eu}}{d_{Eu} \times 1000} = 2\% \times \frac{Q_{m_Y} \times C_Y}{d_Y \times 1000}, \text{ en faisant l'hypothèse que } d_{Eu} \sim d_Y$$

$$Q_{m_{Eu}} = 2\%_{Eu} * Q_{m_Y} \times (C_Y / C_{Eu}) \quad \text{Eq 2.5}$$

D'après l'Eq 2.5, il faut un débit massique d'europium **$Q_{m_{Eu}} = 0,10 \text{ g}/\text{min}$** pour obtenir une couche de Y_2O_3 avec 2 % d'Eu.

2.3.3 Les différentes chambres réactionnelles

La chambre de dépôt est la partie où se trouve le substrat chauffé et où se fait la croissance CVD de la couche d' $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$. Pour y parvenir, les précurseurs gazeux doivent y être acheminés, et une fois que les espèces ont passé la chambre de dépôt, elles doivent en être évacuées.

i. Réacteur tubulaire à flux horizontal

Les précurseurs gazeux en sortie de la tête de vaporisation sont acheminés jusqu'à la chambre de dépôt. Pour les maintenir en phase vapeur, **les tuyaux métalliques d'acheminement sont chauffés** voir Figure 2.13-a à une température typiquement 10 °C plus élevée que celle de la tête de vaporisation, soit 210 °C en condition standard de dépôt. Cette consigne de température plus élevée est une précaution afin d'éviter tout phénomène de condensation des précurseurs au niveau de points froids.

Une **source de dioxygène gazeux O₂** permet la formation de l'oxyde d'yttrium dans la chambre de dépôt. La quantité d'oxygène fournie est régulée à l'aide d'un débitmètre massique et fixée de façon standard à 150 sccm.

Les précurseurs gazeux arrivent ensuite dans la chambre de dépôt. Dans un premier temps, un réacteur à **flux horizontal et à parois chaudes** a été mis en œuvre et étudié pendant ma thèse. Une photo de ce dispositif expérimental est présentée sur la Figure 2.13.

Ce premier dispositif est composé d'un **tube en quartz de 20 mm de diamètre placé à l'intérieur d'un four résistif tubulaire Carbolite**. Le tube peut supporter des températures allant jusqu'à 1000 °C. Sa première extrémité est connectée aux lignes chauffées d'acheminement des vapeurs de précurseur. L'autre extrémité du tube est reliée au système de pompage.

Les échantillons, **des substrats de silicium de 1 cm², sont placés dans le tube, parallèlement au flux de gaz** Figure 2.13-b. Jusqu'à une dizaine d'échantillons peuvent ainsi être insérés en même temps dans le réacteur tubulaire. Lorsque les vapeurs de précurseurs sont produites par la tête de vaporisation, **le dépôt d'oxyde se produit alors aussi bien sur les échantillons que sur les parois du tube**. Pour s'assurer que la température de dépôt soit la même entre les échantillons, nous avons veillé à ce qu'ils soient **positionnés au centre du four** autant que possible afin d'éviter des effets de gradients de température aux extrémités ¹³⁹.

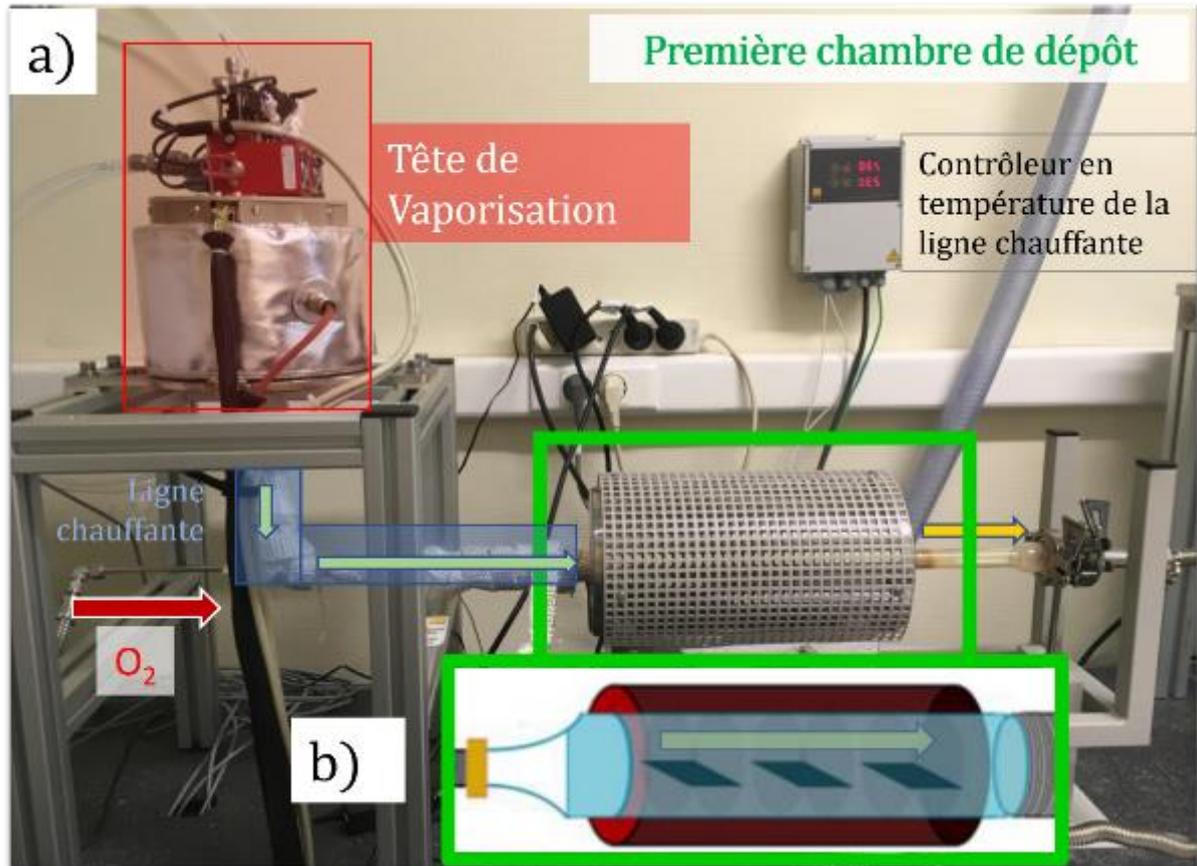


Figure 2.13 – Dispositif de dépôt à réacteur tubulaire horizontal. a) La chambre de vaporisation (encadré rouge) est connectée à la chambre de dépôt (encadré vert), un tube en quartz inséré dans un four tubulaire, à l'aide de lignes d'acheminement chauffées. Les flèches vertes indiquent le chemin des précurseurs sous forme vapeur dans les lignes chauffantes (encadrés bleus). La flèche rouge est l'arrivée d'oxygène. La flèche jaune indique l'évacuation des vapeurs après passage dans le réacteur tubulaire. b) Schéma de la chambre de dépôt. Les substrats de silicium de 1 cm² sont placés à l'intérieur du tube, au milieu du four, parallèlement au flux de gaz.

La géométrie du tube, la pression et la nature des gaz conditionnent la forme de l'écoulement. Un calcul du **nombre de Reynolds** permet d'identifier si l'écoulement des gaz est laminaire ou turbulent dans des conditions standard de dépôt. On définit le nombre de Reynolds Re tel que :

$$Re = \frac{\rho v l}{\mu} \quad \text{Eq 2.6}$$

avec ρ : la densité du gaz, v : sa vitesse d'écoulement, l : une dimension caractéristique et μ : la viscosité dynamique du gaz.

Dans notre procédé CVD, le gaz est un mélange de précurseurs, de solvant, d'azote et d'oxygène. Comparons les flux molaires des différentes espèces à température ambiante, afin de déterminer quelles sont les espèces majoritaires. Un débit de 300 sccm d'azote correspond à **13 mmol/min de N₂** et 150 sccm d'oxygène à **6,7 mmol/min d'O₂**. Pour des débits massiques usuels de 0,5 g/min, le flux molaire de **mésitylène** est de **4 mmol/min** ce qui est du même ordre de grandeur que les gaz porteurs. Enfin les flux typiques de précurseurs d'**yttrium** utilisés sont de

6 $\mu\text{mol}/\text{min}$ et sont donc négligeables. L'écoulement est donc majoritairement composé de N_2 , O_2 et vapeurs de mésitylène.

Calculons le nombre de Reynolds de ce mélange. On considèrera que c'est l'écoulement d'un **mélange** idéal dont la densité ρ_m et la viscosité dynamique μ_m sont les moyennes pondérées par les densités et viscosités de chacun des gaz. La température est de 200 °C dans un tube de diamètre de 2 cm pour un débit total de 450 sccm. On considèrera que la vitesse d'écoulement v vaut $v = Q / S$, avec Q le débit total de gaz et S la section du tube. On a alors $v = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$ ainsi qu'une longueur caractéristique $l = 2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ pour les trois gaz. Les données sont fournies dans le Tableau 2.4 ci-dessous sont issues de ^{140,141}.

Gaz	Flux molaire Q (mmol/min)	Fraction molaire	Densité à 200 °C ρ (g/L ou kg/m ³)	Viscosité dynamique à 200 °C μ (10 ⁻⁵ Pa.s)	Nombre de Reynolds
N_2	13	0,55	0,5	2,52	
O_2	6,7	0,28	0,5	2,93	
Mésitylène (* Benzène)	4	0,17	50*	1,4*	
Mélange	$Q_m = 23,7$	1	$\rho_m = 8,9$	$\mu_m = 2,44$	$Re_m = 175$

Tableau 2.4 – *Données de densité et viscosité dynamique des trois gaz principaux de l'écoulement. Les données associées au mésitylène sont celles du Benzène. Le nombre de Reynolds de l'écoulement est estimé comme celui d'un mélange de N_2 , O_2 , Benzène à 200 °C et calculé à partir de Eq 2.6.*

Pour le mésitylène, on utilise les valeurs disponibles dans la littérature pour le benzène gazeux car ces deux solvants sont très proches chimiquement. Avec les hypothèses formulées de vitesse d'écoulement et de température, le calcul du nombre de Reynolds du mélange conduit à une valeur largement inférieure à 2000. On peut alors bien considérer que **l'écoulement est laminaire** dans nos conditions de dépôt.

En conditions laminaires avec une géométrie tubulaire, l'écoulement prend une forme parabolique avec une vitesse nulle sur les parois du tube et maximale au centre. L'effet de l'écoulement en configuration tubulaire sur l'homogénéité d'un dépôt est présenté en Figure 2.14.

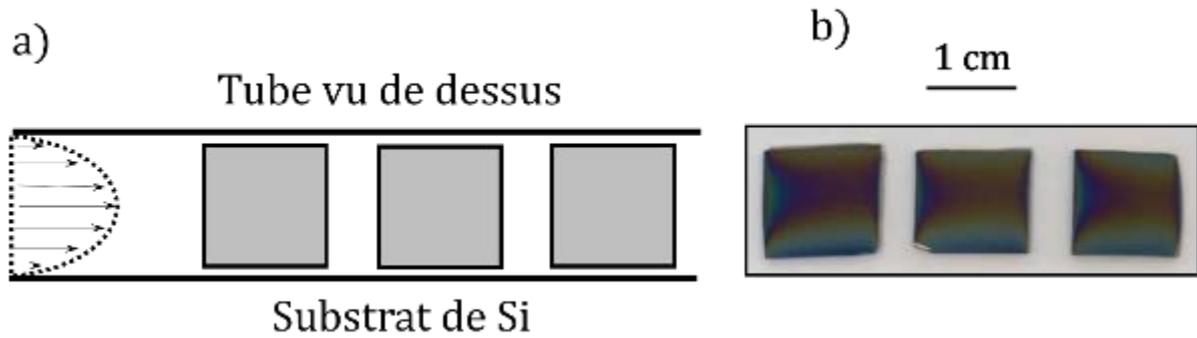


Figure 2.14 – Effet de la géométrie tubulaire du réacteur sur la forme de l'écoulement et l'uniformité du dépôt. a) Géométrie de l'écoulement dans un réacteur tubulaire. La vitesse de l'écoulement d'un gaz prend la forme d'une parabole avec un maximum au centre du tube et une vitesse nulle sur les bords. b) Un film d' Y_2O_3 de 250 nm d'épaisseur environ en son centre déposé dans notre réacteur tubulaire sur trois substrats de Si de 1 cm^2 . Des franges de couleurs traduisent la non-uniformité en épaisseur du dépôt liée à la géométrie de l'écoulement.

Le dépôt présente des irisations sur le substrat dues à la variation d'**épaisseur** du film d' Y_2O_3 . Ces différentes épaisseurs sont la conséquence de la forme de l'écoulement. Sur l'échantillon en Figure 2.14-b, l'épaisseur du centre le dépôt d' Y_2O_3 est de 250 nm (couleur rose) alors qu'aux extrémités elle est de 100 nm (couleur bleue). L'échantillon présente des **variations d'épaisseurs latérales d'environ 60 %/cm**. De plus, lorsque le gaz rencontre le substrat, l'écoulement peut devenir localement turbulent ¹⁴² et entraîner des variations d'épaisseurs d'un substrat à l'autre qui sont plus prononcés sur les substrats en amont de l'écoulement (Figure 2.14-b).

Une fois que les espèces gazeuses ont traversé le réacteur tubulaire, elles sont évacuées par un système de pompage décrit en Figure 2.15.

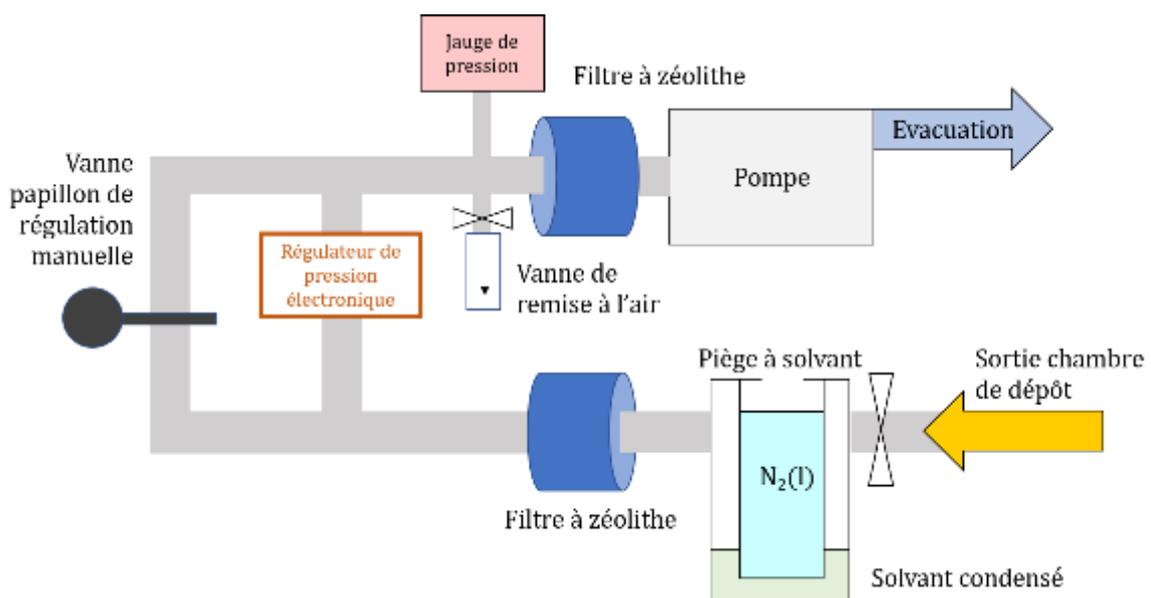


Figure 2.15 – Schéma du système de pompage et de filtration en sortie de la chambre de dépôt.

Il est constitué d'une **pompe** à palette **avec de l'huile PTFE (dite « fomblin »)** qui permet d'atteindre un vide primaire minimal de 10^{-2} mbar. En l'absence de régulation automatique, du fait des différents flux de gaz et de précurseurs, la pression dans la chambre de réaction atteint typiquement 1 à 3 mbar. La lecture de la pression est assurée par une jauge Pirani à l'avant de la pompe. Un système de régulation automatique de la pression par une vanne papillon a par la suite été utilisé pour contrôler la pression dans une gamme allant de 3 à 200 mbar. On trouve en sortie des chambres de dépôt, un **piège à azote liquide**. Ce piège permet une condensation efficace des vapeurs provenant du réacteur, notamment celles du solvant et de protéger ainsi la pompe de l'arrivée de ces différents produits.

ii. Système de dépôt à flux vertical

La deuxième chambre de dépôt, appelée « Bender », a été développée et optimisée dans la deuxième partie de ma thèse. Elle est constituée d'une **enceinte de dépôt à parois froides et à flux vertical**. Un schéma de la deuxième chambre de dépôt est donné en Figure 2.16.

Dans cette nouvelle configuration, les gaz sont de nouveau acheminés par une ligne chauffée issue de la chambre d'évaporation afin de limiter la condensation. Une douchette en tête de la chambre, dans laquelle les vapeurs de précurseurs se mélangent avec l'oxygène et l'azote, est utilisée pour uniformiser l'injection des gaz. Le substrat, d'un diamètre de 2 pouces au maximum, est placé perpendiculairement au flux, sur un **élément chauffant** en nitrure de silicium, (Figure 2.16-b) pouvant atteindre des températures de 1000 °C. Un **thermocouple** est placé au contact de la face arrière de l'élément chauffant et permet la régulation. Dans cette configuration, la réaction de dépôt a donc essentiellement lieu sur le substrat et le dépôt sur les parois est relativement limité. Après réaction avec le substrat chauffé, les vapeurs résiduelles de précurseurs, symbolisées par une flèche jaune sur la Figure 2.16, sont évacuées par le même système de pompage décrit auparavant.

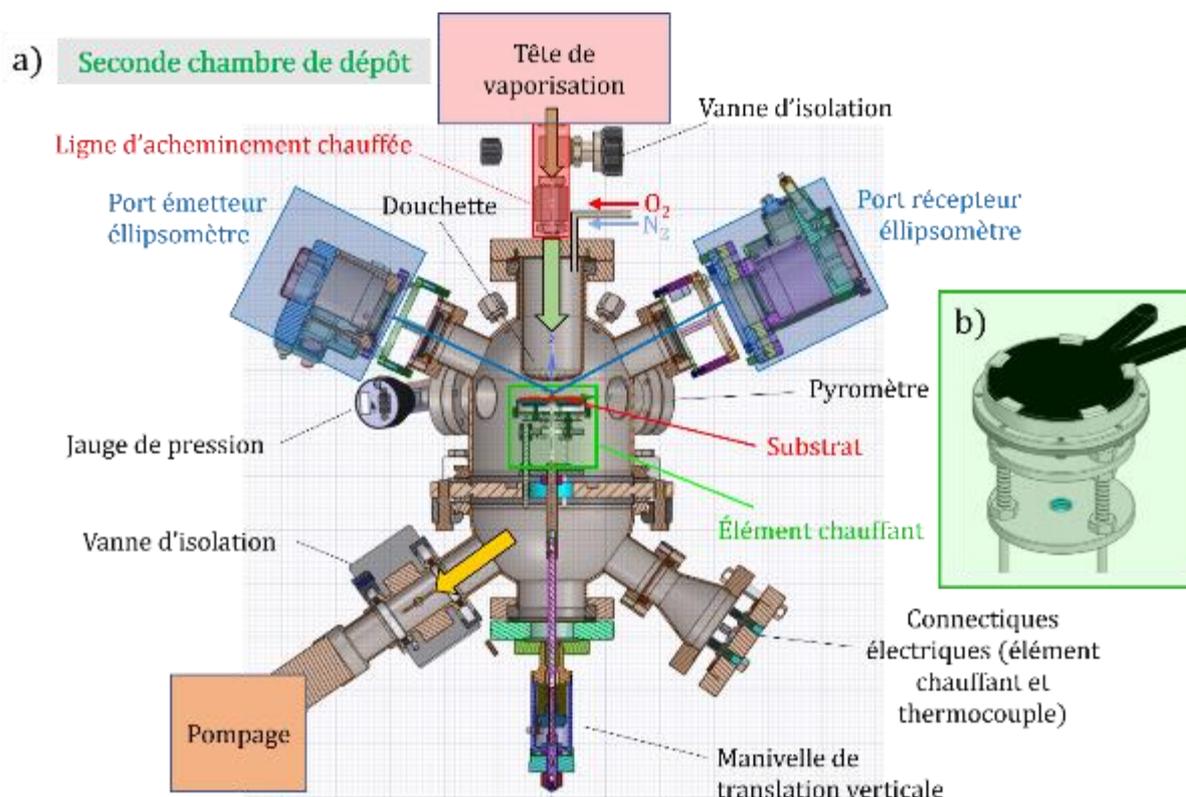


Figure 2.16 – Réacteur « Bender » a) Schéma en coupe du réacteur à flux vertical. Les vapeurs issues de la tête de vaporisation (rectangle rouge) sont acheminées jusqu'au réacteur le long de lignes chauffées (encadré rouge). Les vapeurs de précurseur (flèche verte), l'oxygène (flèche rouge) et l'azote (flèche grise) passent ensuite dans une douchette qui achemine le mélange jusqu'au substrat. Le substrat est placé sur un élément chauffant (encadré vert). Un pyromètre et un ellipsomètre (ports émetteurs et récepteurs en encadrés bleus) sont fixés à des hublots et visent la surface du substrat. La flèche jaune indique l'évacuation des vapeurs après passage dans la chambre de dépôt. b) Schéma de l'élément chauffant utilisé. L'élément chauffant en nitrure de silicium permet de déposer sur des substrats de 2 pouces au maximum. Les extrémités de l'élément sont connectées à l'alimentation électrique et un thermocouple est en contact de la face arrière.

Les substrats de 2 pouces sont introduits et retirés par une **porte d'insertion** placée à hauteur de l'élément chauffant, voir photo Figure 2.17-a, et un exemple de film de Y_2O_3 déposé sur Si (100) est donné en photo Figure 2.17-b.

Le dépôt sur substrat de 2 pouces présente de nouveau un léger changement de couleur dû à une variation d'épaisseur sur le substrat. Comme le montre la Figure 2.17-b, la **variation d'épaisseur radiale** de dépôt d' Y_2O_3 entre le centre de l'échantillon et son bord est d'environ **3,9%/cm**, ce qui est une **amélioration d'un facteur 15** par rapport au réacteur horizontal tubulaire. La nouvelle chambre de dépôt permet, grâce au changement de géométrie de l'écoulement maintenant orthogonal à la surface du substrat, et grâce à la douchette d'acheminement des précurseurs, d'obtenir une **meilleure uniformité** de l'épaisseur de dépôt et sur de plus grandes surfaces.

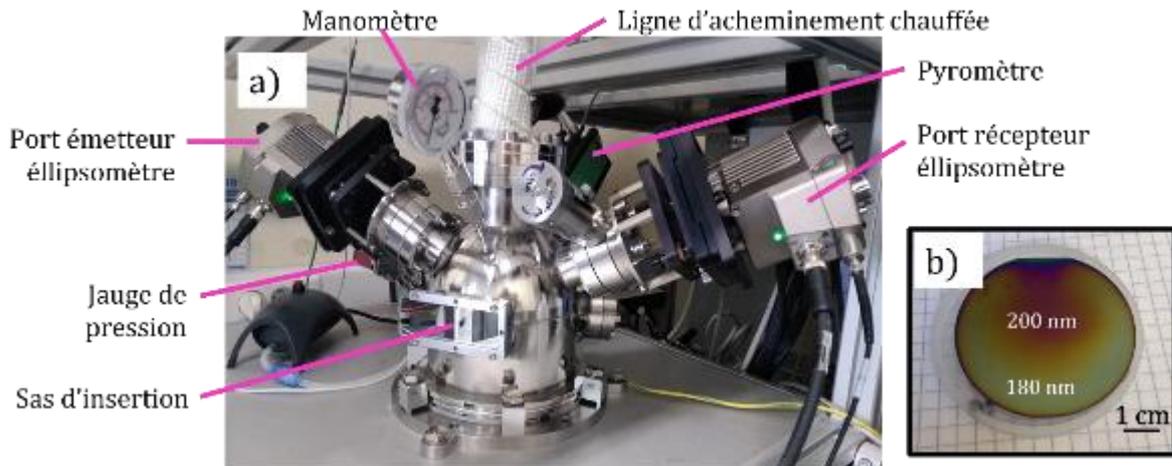


Figure 2.17 - a) Photo du réacteur « Bender » à flux vertical. Un sas permet d'insérer et de retirer les échantillons de la chambre de dépôt. b) Photo d'un échantillon d' Y_2O_3 sur $Si(100)$. La couleur rose au centre correspond à une épaisseur de 200 nm et aux bords, la couleur jaune à une épaisseur de 180 nm.

La chambre est équipée d'un **ellipsomètre** Woollam iSE qui permet un **suivi in situ de la croissance**. Les deux ports émetteur et récepteur sont placés sur des fenêtres de part et d'autre de la chambre. Le port émetteur envoie le faisceau de lumière blanche polarisée dans la chambre, celui-ci est réfléchi par l'échantillon en son centre, puis est collecté par le port émetteur. La **réflexion sur l'échantillon** introduit un **changement d'amplitude noté Psi Ψ** et un **déphasage noté Delta Δ** en fonction de la longueur d'onde de la lumière (voir Figure 2.18-b&c). Les deux ports sont fixés à des supports permettant de contrôler leur position et angle afin d'optimiser le signal de la lumière collectée. Un axe de translation vertical du porte échantillon permet également un ajustement du signal reçu. Le suivi in situ permet d'avoir accès à tout instant de la croissance aux paramètres Psi et Delta. En choisissant un modèle approprié on peut remonter à **l'indice optique ou encore l'épaisseur de la couche**. Un exemple de suivi in situ lors de la croissance d' Y_2O_3 sur Si est donné en Figure 2.18-a.

Les Figures 2.18-b & c représentent deux spectres d'ellipsométrie d'une couche d'oxyde d'yttrium sur silicium. Le modèle ajusté (en pointillé noir) reproduit bien les données expérimentales Psi (en rouge) et Delta (en vert). Ce modèle est composé d'une monocouche d' Y_2O_3 dont les indices optiques sont modélisés par la relation de Sellmeier sur un substrat de Si à 680 °C. Au cours du dépôt, de nouvelles franges d'interférence sur les deux spectres Ψ et Δ apparaissent et sont attribuées à un épaissement progressif du film. La Figure 2.18-a montre la **croissance linéaire du film** (à température, pression et flux de précurseurs constants) ce qui confirme que la croissance dans cette chambre de dépôt se fait de façon bien contrôlée. Le taux de croissance extrait est d'environ **400 nm/h** en condition standard de dépôt (à 650 °C, 10 mbar et 6 $\mu\text{mol}/\text{min}$) et cette valeur sera discutée dans le Chapitre 3 suivant.

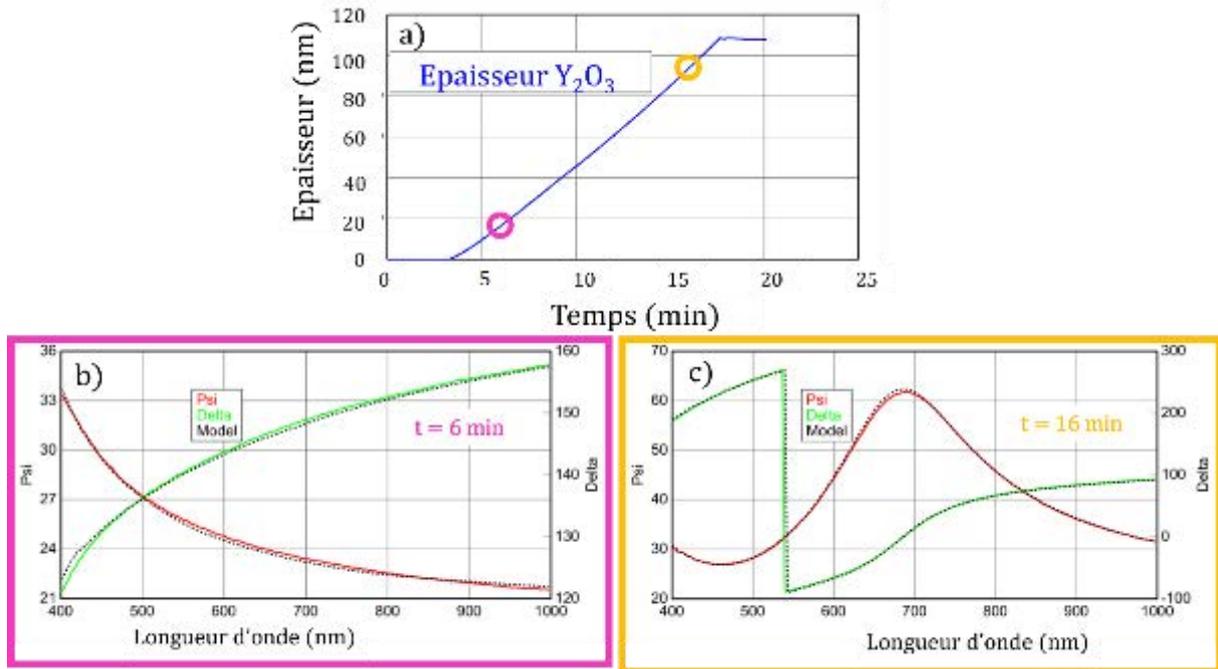


Figure 2.18 – a) Evolution de l'épaisseur de la couche d' Y_2O_3 au cours du dépôt. Suivi en ellipsométrie spectroscopique *in situ* au cours de la croissance d' Y_2O_3 sur Si b) après 6 min, c) après 16 min. Les courbes rouges et vertes sont les paramètres expérimentaux d'ellipsométrie Psi Ψ et Delta Δ . La courbe noire en pointillés est l'ajustement des données incluses dans le modèle de l'échantillon.

La seconde chambre de dépôt est également équipée :

- d'un **pyromètre monochromatique Impact**, fixé à une fenêtre de la chambre et visant le centre du porte échantillon. Le pyromètre permet une lecture *in-situ* de la température en surface de l'échantillon.
- d'une **jauge de pression** capacitive (modèle Pfeiffer CCR361) permet de suivre l'évolution de la pression à l'intérieur de la chambre de dépôt.
- d'une **ligne annexe de contournement et de vannes d'isolation** permettant d'effectuer des étapes d'injection non désirées (des rampes ou des purges) tout en protégeant le substrat et la chambre de dépôt, comme discuté en partie 2.3.3.

2.3.4. Procédure standard d'injection d'un échantillon multicouche dopé

Dans cette partie nous allons décrire une procédure standard de **dépôt d'une couche mince multicouche** (qui fera l'objet du Chapitre 4.2.3) dans la seconde chambre de dépôt « Bender ». Dans cette architecture une couche d' $Eu^{3+} : Y_2O_3$ de 80 nm est encapsulée entre deux couches non dopées d' Y_2O_3 d'épaisseurs similaires de 80 nm, appelées respectivement couches « tampon » et « chapeau », voir Figure 2.19-b. La première se situe à l'interface avec le substrat de silicium, et la deuxième se situe au-dessus de la couche active dopée.

Le substrat est inséré dans la chambre de dépôt qui est mise sous pompage. Le vide limite atteint 10^{-2} mbar puis un balayage continu sous 300 sccm d'azote et 150 sccm d'oxygène est envoyé et la pression est alors réglée à 10 mbar. L'élément chauffant est mis en marche avec une

rampe de **50 °C/min** jusqu'à ce que la température atteigne **680 °C**. Le système d'injection est ensuite mis en marche, comme schématisé sur la Figure 2.19-a.

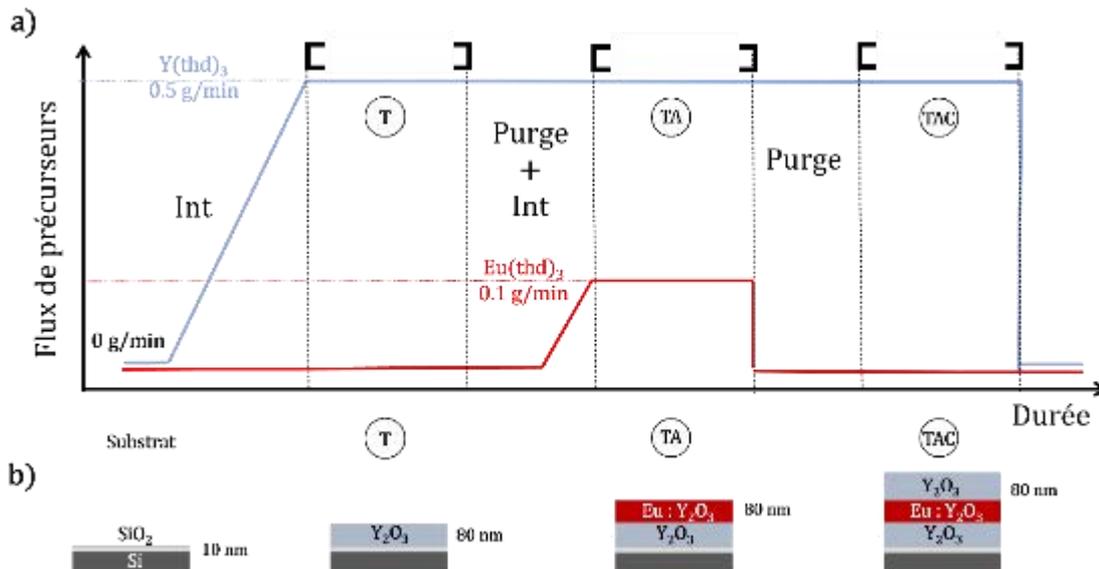


Figure 2.19 – Procédure d'élaboration d'un échantillon multicouche $Y_2O_3 / Eu^{3+} : Y_2O_3 / Y_2O_3$ sur silicium. a) Représentation schématique du procédé de dépôt de l'échantillon multicouche. Les traits pleins rouges et bleus correspondent au flux d'yttrium et d'euporium. T désigne l'étape de croissance de la couche tampon d' Y_2O_3 , A celle de la couche active d' $Eu^{3+} : Y_2O_3$, C celle du chapeau d' Y_2O_3 , les étapes de Purges au gaz neutre sont mentionnées et Int désigne les étapes intermédiaires de rampes de précurseurs. Les étapes où la chambre de dépôt est ouverte, c'est à dire que le substrat est exposé aux flux de précurseur, sont mentionnées par des crochets noirs.

b) Schéma de l'élaboration progressive du multicouche T-A-C.

L'injecteur de liquide du précurseur d'yttrium contribue à la croissance des trois couches de l'échantillon : les couches tampon (T), active (A) et chapeau (C), avec un flux constant de 0,5 g/min. Le précurseur d'euporium n'est introduit que pour la couche active encapsulée d' $Eu^{3+} : Y_2O_3$ (A) avec un flux de 0,1 g/min. Afin d'éviter les problèmes de contamination croisées et de définir des interfaces nettes entre les différentes couches de l'échantillon, toutes les étapes de rampe de précurseur, de gaz ou de purge à l'azote sont effectuées dans la ligne annexe de contournement après isolation de la chambre de dépôt. La croissance du film et de chacune de ses couches est contrôlée par ellipsométrie in-situ dans le réacteur à paroi froide « Bender », ce qui donne accès à l'épaisseur du film à tout instant de la croissance et permet l'élaboration d'un échantillon multicouche bien défini.

2.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit le **procédé de dépôt CVD** et plus particulièrement celui de la DLI-CVD. En CVD, les espèces précurseurs, contenant les éléments d'intérêt, sont amenées en phase vapeur vers un substrat chauffé où la réaction de dépôt se réalise. Différents régimes de dépôt existent selon les conditions de dépôt utilisées. Le **régime de transport de masse** a lieu lorsque l'étape limitante est l'apport des espèces alors que le régime cinétique prévaut lorsque c'est la réaction chimique qui limite les vitesses de croissance.

Dans cette étude, le matériau d'intérêt est $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ dont les deux éléments Eu et Y sont lourds et peu volatiles. Des **précurseurs organométalliques β -dicétonates** (Y et Eu - (thd)₃), ont été sélectionnés car ils sont disponibles commercialement avec une grande pureté. Ils ont été **dissous dans un solvant** : le mésitylène à la concentration désirée.

Les précurseurs liquides sont ensuite mélangés à un gaz neutre comme de l'azote. Le mélange gaz/liquide passe ensuite dans des **injecteurs** qui vont les **pulvériser sous la forme de microgouttelettes** dans la **chambre de vaporisation**. Celle-ci est chauffée à 200 °C afin de permettre la **transformation très efficace de l'aérosol en vapeur**. Les vapeurs de précurseurs sont ensuite acheminées le long d'une ligne chauffée à 210°C, afin de ne pas recondenser les produits. A tout instant, on a accès à la quantité de gaz et de liquide injectées grâce à une boucle d'asservissement reliant des débitmètres aux taux d'injection des injecteurs. Des débits de liquide entre 0,1 et 0,5 g/min et des de gaz de 150 sccm ont typiquement été utilisés.

Deux chambres de dépôt ont été développées au cours de cette thèse. La première est un **réacteur tubulaire à parois chaudes** avec le flux de vapeur de précurseur parallèle aux substrats. Ce dispositif a été relativement simple à mettre en place ce qui a permis de réaliser des études paramétriques rapidement. La seconde est un **réacteur à parois froides** avec les substrats placés sur un élément chauffant et un flux orthogonal à leur surface, comme schématisé en Figure 2.20. Elle est équipée d'appareils permettant la **mesure in-situ** de la température (avec un pyromètre), la pression (avec des jauges de pression), et d'un ellipsomètre donnant accès à l'épaisseur ou l'indice optique des couches. Le second réacteur permet un contrôle in-situ de la croissance par ellipsométrie spectroscopique. Ce second réacteur a nécessité des développements plus complexes mais permet d'atteindre de meilleures uniformités, de plus grandes surfaces de dépôt et offre un suivi in-situ de la croissance. Le substrat choisi pour l'optimisation des dépôts est le silicium car il possède la même structure cubique que l'oxyde d'yttrium avec un désaccord de maille de 2,4 % ce qui peut potentiellement permettre une croissance épitaxiées du film. C'est aussi le matériau de référence pour l'optique guidée. Les substrats sont de dimension 1x1 cm² dans le premier réacteur et de 2 pouces de diamètre dans le second, avec des orientations (100) ou (111).

Le vide limite dans les deux chambres peut atteindre 10⁻² mbar. Un d'azote, de 300 sccm est envoyé ainsi que 150 sccm d'oxygène pour permettre la **formation de l'oxyde**, et la pression est ensuite régulée autour de 10 mbar. Le four ou l'élément chauffant sont amenés à des températures de 600 à 800 °C avec une rampe de 50 °C/min. Ces différentes conditions permettent la croissance efficace **d'Eu³⁺ : Y₂O₃** avec des taux de croissance d'environ 0,4 μm/h. Les vapeurs résiduelles sont ensuite évacuées par un système de pompage équipé de filtres à particules et zéolithes et d'un piège à solvant refroidi.

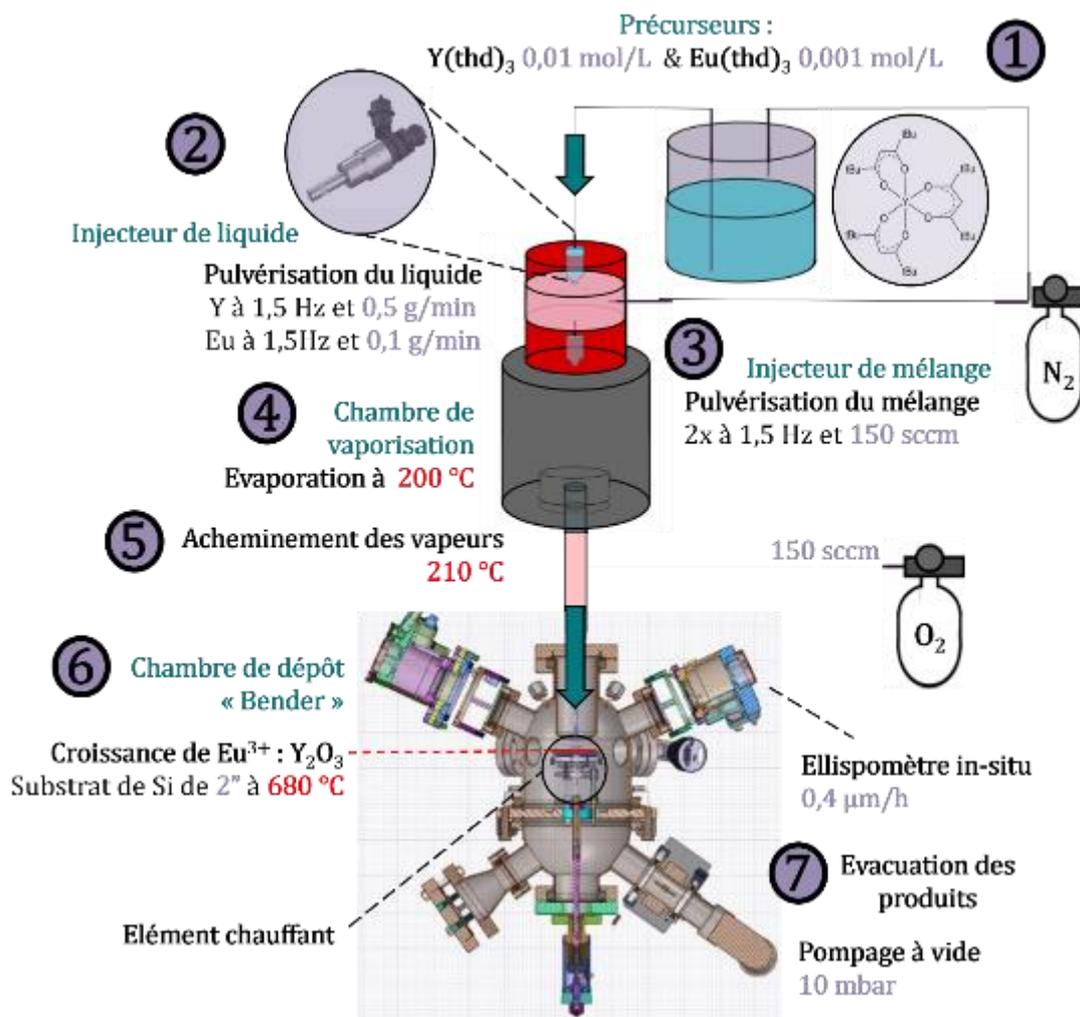


Figure 2.20 – Schéma du procédé de dépôt de $Eu^{3+} : Y_2O_3$ par DLI-CVD. 1) Les précurseurs organométalliques sont mis en solution. 2)- 3) Les liquides et le gaz porteur sont mélangés. 4) Le mélange est pulvérisé dans la chambre de vaporisation sous la forme de microgouttelettes qui sont évaporées de façon flash. 5) Les vapeurs de précurseurs sont acheminées dans une ligne chauffée. 6) Le dépôt se fait dans une chambre de dépôt, ici un réacteur à parois froides, où seul le substrat est chauffé. Des substrats de Si de 2 pouces de diamètre sont insérés et chauffés autour de 680 °C.

Dans le prochain chapitre, nous allons étudier plus en détail l'effet des différents paramètres de la croissance sur les propriétés du film. Les couches seront également dopées selon une large gamme de dopage et leurs propriétés optiques seront investiguées.

Chapitre III

Croissance de couches d' $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ sur Si aux propriétés contrôlées

Sommaire

3.1. Caractérisation morphologique et structurale des films d'Y_2O_3.....	66
3.1.1. Morphologie des couches d' Y_2O_3	66
3.1.2. Structure cristalline des couches minces d' Y_2O_3	69
3.2. Les différents régimes de croissance.....	72
3.2.1. Effet d'une variation de température.....	72
3.2.2. Effet d'une variation du flux de précurseur	75
3.2.3. Effet de la pression	77
3.3. Dopage à l'euporium.....	78
3.3.1. Mesure du dopage.....	79
3.3.2. La solution solide $(\text{Eu}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3$	82
3.4. Propriétés optiques et spectroscopiques	84
3.4.1. Etude de la fluorescence des films	84
3.4.2. Mesure des temps de vie	85
3.4.3. Mesure des largeurs inhomogènes	86
3.4.4. Evaluation des largeurs homogènes par creusement de trou spectral.....	89
Conclusion.....	90

Dans cette partie nous décrivons les résultats obtenus sur les couches minces d'oxyde d'yttrium dopées avec des ions europium par dépôt DLI-CVD en utilisant les deux chambres de dépôt décrites dans le Chapitre 2. Les paramètres régissant la croissance du film tels que la température de dépôt ou la pression ont été étudiés et optimisés pour permettre la croissance des couches minces de façon contrôlée et avec des épaisseurs variant de quelques dizaines de nanomètres jusqu'à plusieurs micromètres. En ajustant le débit massique de chaque injecteur, les

couches ont été dopées selon une large gamme de dopage en europium entre 0 et 99 %. Les propriétés structurales et morphologiques des couches dopées d'Eu³⁺ : Y₂O₃ ont été étudiées ainsi que leur luminescence en fonction du taux de dopage et des conditions de dépôt. Enfin, des mesures spectroscopiques à haute résolution ont été réalisées afin d'investiguer les largeurs inhomogènes et homogènes des films.

Les résultats de ce chapitre ont fait l'objet d'un article « Chemically vapor deposited Eu³⁺:Y₂O₃ thin films as a material platform for quantum technologies » *Journal of Applied Physics* **128**, 055304 (2020), DOI : 10.1063/5.0010833 [143].

3.1. Caractérisation morphologique et structurale des films d'Y₂O₃

3.1.1. Morphologie des couches d'Y₂O₃

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la **morphologie des films** d'oxyde d'yttrium. En ajustant la durée du dépôt tout en gardant tous les autres paramètres constants, des films d'épaisseurs variant de 90 à 650 nm ont été produits à 750 °C dans le réacteur tubulaire sur des substrats de silicium orientés (100). Les épaisseurs des films ont été mesurées par ellipsométrie après le dépôt. Des clichés obtenus en microscopie électronique à balayage (MEB) sont présentés sur la Figure 3.1.a-c.

Les films d'Y₂O₃ montrent une **structure polycristalline** avec des grains recouvrant la surface de façon uniforme. Les grains croissent de façon progressive au fur et à mesure que le film s'épaissit. A l'aide d'un logiciel de traitement d'image les tailles caractéristiques des grains ont été estimées et les résultats tracés en fonction de l'épaisseur sur la Figure 3.1.d. On confirme la croissance progressive des grains entre 20 et 150 nm. Une saturation apparaît pour des épaisseurs supérieures à 400 nm. Ce phénomène est caractéristique des **mécanismes de croissances dits colonnaires** ^{144,145}. Les grains nucléent de manière désorientée et croissent de façon compétitive selon une direction cristalline qui leur est la plus favorable jusqu'à un état d'équilibre au-dessus duquel peu ou pas de grossissement est observé.

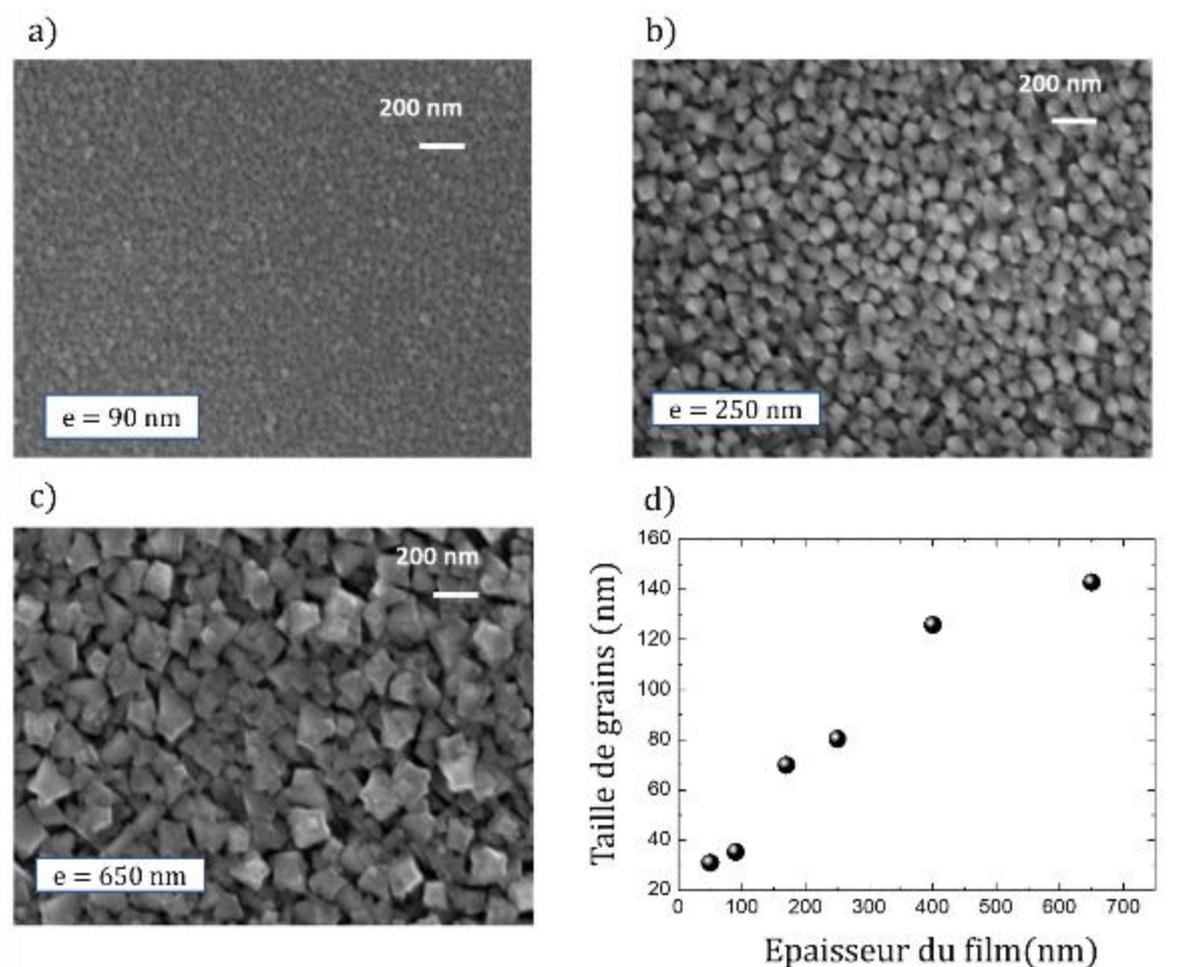


Figure 3.1 - Morphologie des films a-c) Clichés MEB de couches minces d'épaisseurs respectivement de 90, 250 et 650 nm produites par DLI-CVD. d) Taille des grains estimée directement sur les clichés MEB en fonction de l'épaisseur du film mesurée par ellipsométrie.

De la microscopie électronique en transmission (TEM) a été réalisée sur les tranches des films au sein de l'équipe du CIMAP par Xavier Portier et Christophe Labbé. Un cliché TEM est présenté ci-dessous (Figure 3.2).

Les mesures TEM confirment la nature polycristalline des films associée à une **croissance colonnaire**. La taille des grains s'agrandit depuis le substrat de silicium jusqu'à la surface du film passant d'à peu près 10 nm jusqu'à 50 nm pour un film de 100 nm d'épaisseur, comme le soulignent les lignes bleues dans la Figure 3.2. Le film présente une certaine **porosité intrinsèque**, entre les colonnes des grains, soulignée par l'ellipse en pointillés jaunes sur la Figure 3.2.

L'**interface avec le substrat** est également visible avec la présence d'une fine couche de SiO_2 présente de façon native sur le silicium avant le dépôt de la couche. Cette interface fera l'objet d'un travail plus approfondi dans le Chapitre 4.

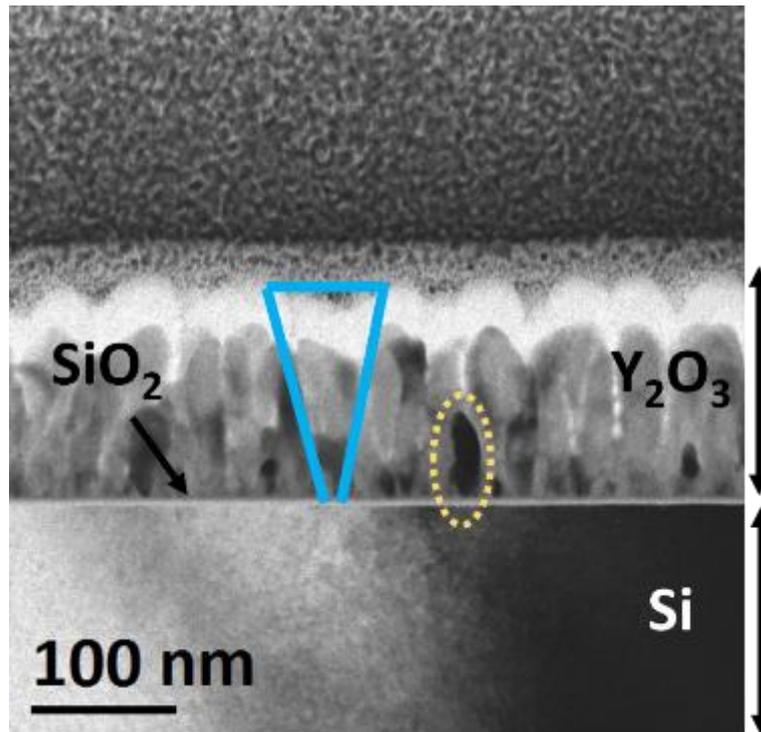


Figure 3.2 – Cliché de microscopie en transmission TEM. Vue de la tranche d'une couche mince de 100 nm d' Y_2O_3 produite par DLI-CVD.

Les films montrent une **rugosité de surface** importante comme le soulignent les clichés MEB et TEM. Afin d'analyser plus finement la topographie des couches, des mesures de rugosité, présentées sur la Figure 3.3, ont pu être faites par microscopie à force atomique (AFM) en collaboration avec le LSPM (Université Paris 13). La grandeur qui caractérise la rugosité d'un échantillon est sa RMS (Root Mean Square) donnée en nanomètres pour une surface spécifique analysée.

L'image AFM de la surface d'une couche d' Y_2O_3 de 100 nm d'épaisseur met de nouveau en évidence la structure polycristalline. Un exemple de profilage est donné le long de la ligne jaune et tracé en Figure 3.3-b, où une différence maximale de 20 nm est observée entre les creux et les saillies de la couche. La topographie globale de cet échantillon sur une surface de $0,5 \times 0,5 \mu m^2$ donne une rugosité dont la valeur RMS est de 5,7 nm. La valeur de rugosité est en bon accord avec les données bibliographiques trouvées pour des oxydes produits par DLI-CVD ¹⁴⁶⁻¹⁴⁸. Ces valeurs restent cependant presque quatre fois plus élevées que des rugosités pour des couches d' Y_2O_3 produites par ALD de même épaisseur ²⁴. La technique ALD permet d'obtenir des rugosités de l'ordre du nanomètre grâce au caractère séquentiel du dépôt et du fait que le dépôt n'est pas ou peu cristallisé car réalisé à basse température.

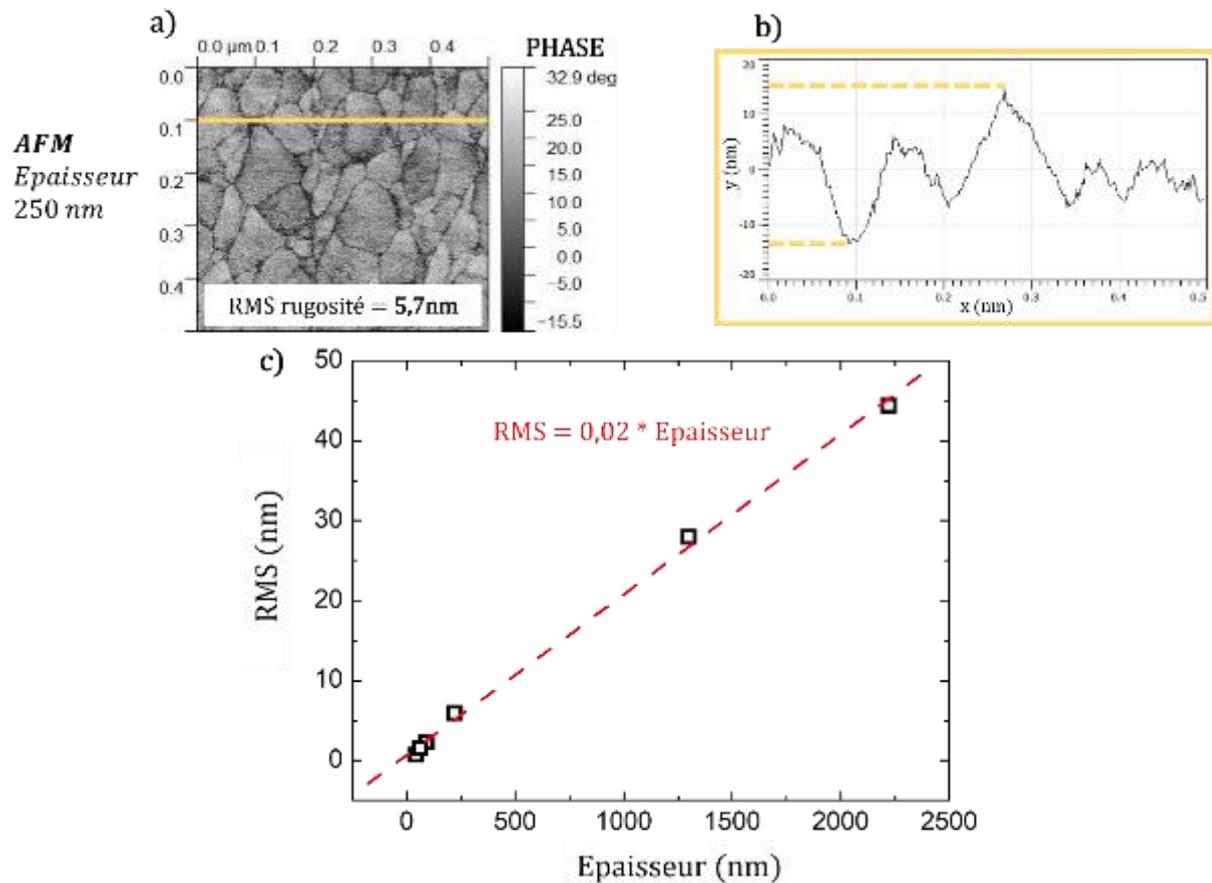


Figure 3.3 – Topographie des couches a) Cliché AFM de la surface d'une couche mince d' Y_2O_3 de 250 nm d'épaisseur révélant une valeur RMS de 5,7 nm pour une surface d'analyse de $0,5 \times 0,5 \mu m^2$ b) Profil de la couche le long de la ligne jaune révélant un écart maximal de 20 nm entre les creux et les saillis. c) Rugosité de la couche en fonction de l'épaisseur de l'échantillon.

La rugosité dans les échantillons produits par DLI-CVD croît linéairement avec l'épaisseur du film comme présenté en Figure 3.3-c, où notamment un film d' Y_2O_3 épais d'environ $2 \mu m$ a pu être préparé et dont la rugosité de surface est de 45 nm. **La rugosité est de l'ordre de 2 % de l'épaisseur du film.** La rugosité est un paramètre clé à contrôler pour des applications en photonique intégrées car elle conditionne les propriétés de surface des échantillons et peut induire des pertes importantes par diffusion dans des guides d'onde¹⁴⁹ ou bien des cavités miroir⁷⁴.

3.1.2. Structure cristalline des couches minces d' Y_2O_3

Pour connaître la **structure cristalline** des couches produites par DLI-CVD, la diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée. La DRX permet d'avoir accès aux phases cristallines présentes, à l'orientation et à la taille des domaines cristallins, ou encore aux contraintes résiduelles dans la couche. Un diffractogramme Theta-2Theta (géométrie de Bragg Brentano) d'une couche

CVD de 400 nm déposée dans le réacteur tubulaire à 750 °C sur un substrat de Si (100) préalablement nettoyé à l'éthanol et à l'acétone dans un bain à ultrason, est présenté ci-dessous sur la Figure 3.4.

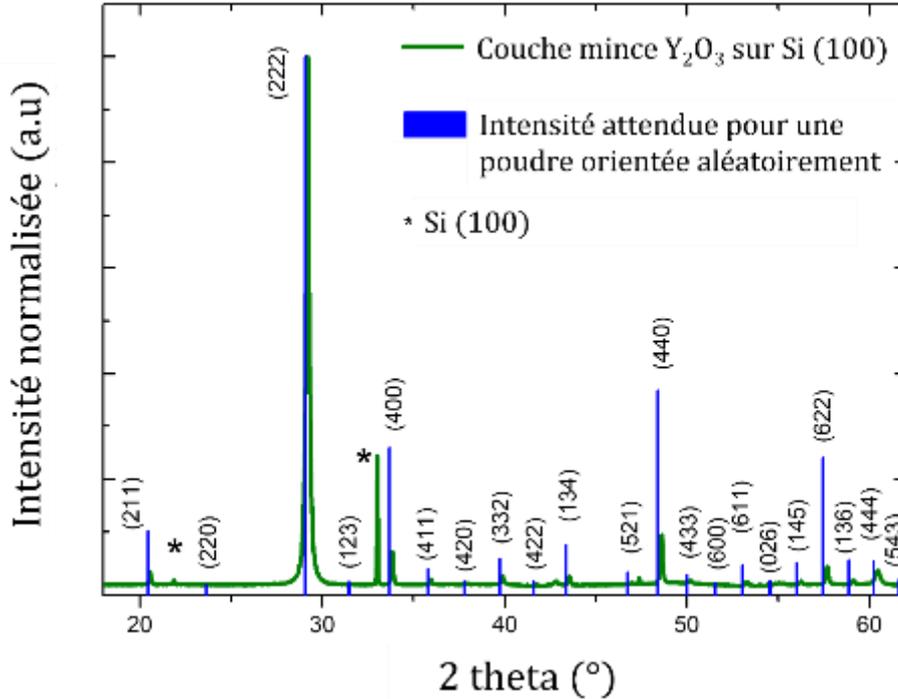


Figure 3.4 – Diffractogramme d'une couche mince d' Y_2O_3 de 400 nm élaborée à 750 °C par DLI-CVD. Les traits bleus correspondent aux intensités attendues pour une poudre d' Y_2O_3 orientée aléatoirement dont le fichier ICCD (International Center of Diffraction Data) est 04-002-7545.

Il révèle que la phase cristalline d' Y_2O_3 obtenue à 750 °C est bien la **phase cubique**, (appelée bixbyite) appartenant au groupe d'espace Ia-3. La position des pics est en bon accord avec celle d'un film qui serait complètement relaxé par rapport au substrat. **Aucune autre phase** d'oxyde yttrium ou parasites supplémentaires ne sont détectés.

On note également que l'intensité de la raie 222 de la phase cubique de nos films est exaltée par rapport à une poudre orientée aléatoirement (traits bleus sur la Figure 3.4). Ainsi le rapport d'intensité entre les pics 222 et 400 vaut : $\left(\frac{I_{400}}{I_{222}}\right)_{poudre} = 0,25$ pour la poudre de référence, alors que pour la couche mince présentée en Figure 3.4, le rapport vaut $\left(\frac{I_{400}}{I_{222}}\right) = 0,09$. Les échantillons produits par DLI CVD présentent donc une **texture selon la direction [111]**. On définit le pourcentage de texturation selon la direction [222], noté $\%_{texture}$ comme étant :

$$\%_{texture} = 100 \times \left(1 - \frac{\left(\frac{I_{400}}{I_{222}}\right)}{\left(\frac{I_{400}}{I_{222}}\right)_{poudre}} \right) \quad Eq. 3.1$$

Ainsi les poudres orientées aléatoirement ne présentent aucune texture [222], mais les couches minces CVD ont un pourcentage de texturation $\%_{texture}$ de **64 %**. Ce comportement de

croissance préférentielle selon la direction [222] a déjà été observé pour d'autres types de croissance de Y_2O_3 , comme par PVD (voir Chapitre 2.2.3.ii) sous la forme de couches minces^{135,150,151}. La texture s'explique par une **minimisation des énergies de surface** des différents grains au cours de leur croissance. Certaines facettes d'un cristal peuvent se développer plus rapidement que d'autres lors de la croissance, et les grains orientés selon la direction de croissance la plus rapide, prendront le dessus par rapport aux autres orientations^{152,153}. Par ailleurs, la texture peut également avoir pour origine le substrat monocristallin sous-jacent qui peut contraindre les nucléi à adopter une orientation cristalline particulière. Il semble néanmoins que ce ne soit pas le cas ici puisque cette texture a été observée indifféremment sur des substrats de Si orientés [111] ou [100]. De plus la présence d'une couche intermédiaire de silice amorphe de quelques nanomètres est en effet susceptible d'écranter suffisamment le réseau cristallin du silicium pour que le substrat ne conditionne pas l'orientation de la croissance du film. Une étude plus approfondie de l'effet de l'interface sur la croissance du film fait l'objet du Chapitre 4.

La **taille des domaines cristallins** peut être estimée à partir des diagrammes de diffraction θ - 2θ en appliquant la formule de Debye-Scherrer¹⁵⁴ :

$$t = K \times \frac{\lambda}{(H-s) \times \cos(\theta)} \quad \text{Eq 3.2}$$

avec t la taille des cristallites, K le facteur de forme égal à 0,89 en considérant les largeurs à mi-hauteur des pics et en faisant l'hypothèse que les cristallites sont à géométrie sphérique, λ la longueur d'onde du faisceau ici égal à $\lambda_{K\alpha 1Cu} = 0,1541$ nm, H la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, s la largeur due à la résolution instrumentale égale à $0,04469^\circ$ pour une position à $29,1^\circ$ (position du pic 222 d' Y_2O_3).

La taille des grains obtenue en appliquant cette formule pour le pic de la direction [222] d' Y_2O_3 est comparée à celle déterminée préalablement par cliché MEB. Les données sont reportées en Figure 3.5.

Une bonne corrélation entre les deux mesures de taille de grain est démontrée. Les deux techniques d'estimation suivent la même tendance : en augmentant l'épaisseur du film, on augmente également la taille des grains jusqu'à saturation.

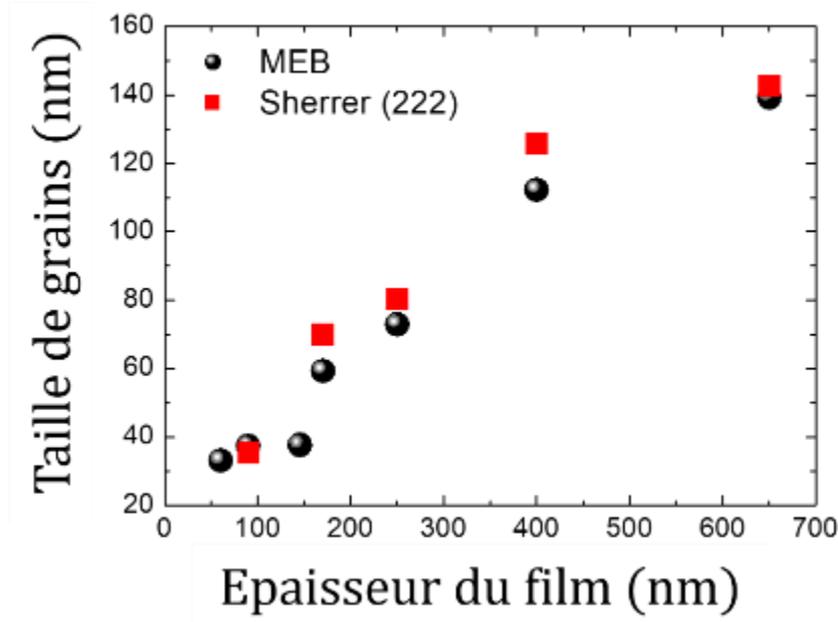


Figure 3.5 – Comparaison de la taille de grains estimée par MEB (Figure 3.1) et celle obtenue en appliquant la formule de Scherrer sur le pic DRX 222 d' Y_2O_3 en fonction de l'épaisseur de la couche mince.

3.2. Les différents régimes de croissance

Le procédé de dépôt CVD est régi par de nombreux paramètres qui ont pu être décrits dans le Chapitre 2. Ici nous allons nous pencher plus spécialement sur les effets de la température et de la pression lors la croissance des couches d' Y_2O_3 afin de comprendre les mécanismes de dépôt mis en jeu.

3.2.1. Effet d'une variation de température

Dans la première configuration de chambre de dépôt (configuration tubulaire, voir Chapitre 2.3.4.i) la température considérée est la température de consigne donnée par le four tubulaire dans lequel le tube et les substrats sont insérés. Une attention particulière est apportée au fait d'introduire les échantillons le plus au centre du four afin d'homogénéiser la température¹³⁹. L'épaisseur des films est mesurée après le dépôt par ellipsométrie en configuration ex-situ. Le dépôt n'étant pas parfaitement uniforme à cause du flux de précurseurs dans la géométrie tubulaire (voir Figure 2.13 montrant une variation de 60 % d'épaisseur latérale), le faisceau de lumière blanche de l'ellipsomètre est envoyé sur une zone la plus uniforme de l'échantillon, souvent en son centre. Les résultats de l'évolution des taux de croissance avec la température de dépôt sont présentés en Figure 3.6 selon une courbe d'Arrhenius. Le flux d'yttrium est fixé à 6 $\mu\text{mol}/\text{min}$ et la pression maintenue constante autour de 10 mbar.

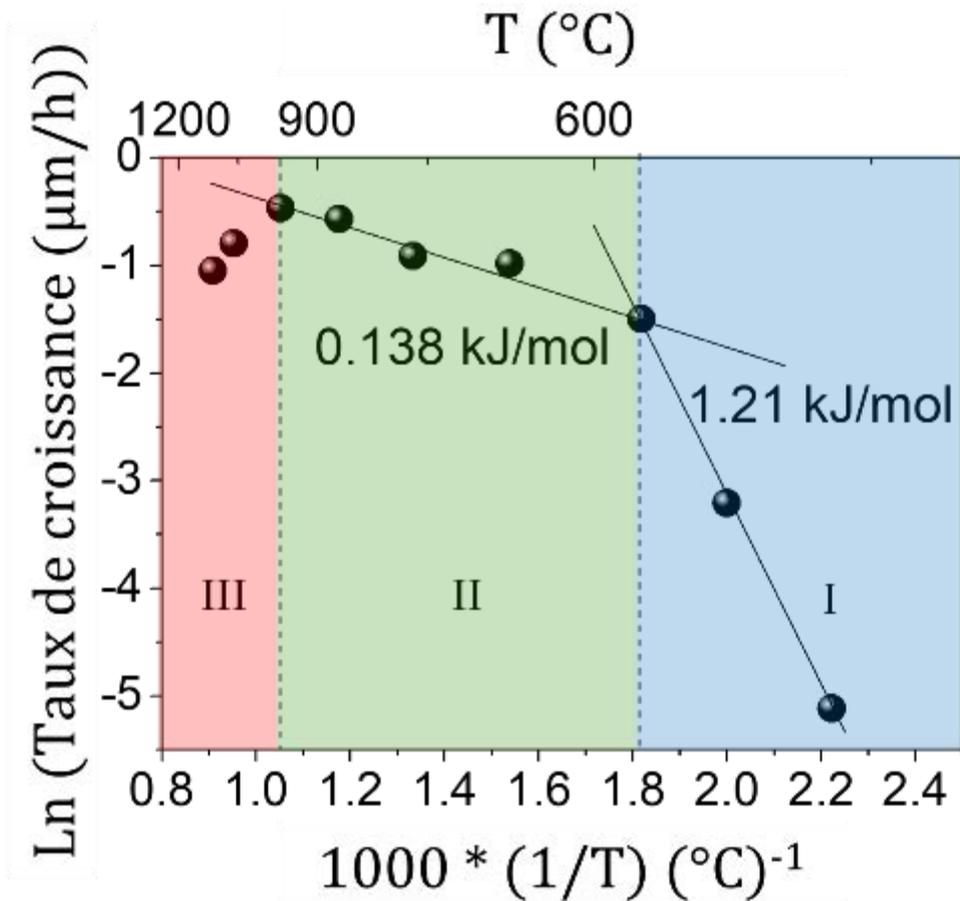


Figure 3.6 – Courbe d'Arrhenius de notre procédé de dépôt CVD. Logarithme du taux de croissance des couches minces d' Y_2O_3 déposées dans le réacteur tubulaire en fonction de la température du four. Trois régions distinctes sont observées. Les énergies d'activation des régions I et II sont indiquées et sont directement extraites des pentes des courbes en appliquant la loi d'Arrhenius.

Nous retrouvons bien le comportement attendu pour un procédé de type CVD comme montré dans la Figure 2.2 dans lequel les mécanismes de croissance sont contrôlés par le flux de précurseurs et la température. **Trois régimes distincts** indiqués en bleu, vert et rouge apparaissent. A partir des pentes des différentes zones de croissance, il est possible d'extraire les valeurs d'énergie d'activation de la réaction de dépôt grâce à la loi d'Arrhénius :

$$\ln(TC) = A - \frac{E_a}{R \times T} \quad \text{Eq 3.3}$$

avec TC le taux de croissance en $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$, A une constante, E_a l'énergie d'activation de la réaction de dépôt en kJ/mol et R la constante universelle des gaz parfaits.

On note dans un premier temps que pour des températures inférieures à 500°C, la croissance du film ne se fait pas. Cela est en bon accord avec la réactivité limitée des précurseurs de β -dicétonate en présence d'oxygène¹⁵⁵. L'utilisation d'un oxydant plus puissant et réactif,

comme l’ozone, pourrait permettre d’activer thermiquement la réaction à plus basse température ²⁴.

Dans la première région (bleue), entre 500 et 650 °C, le taux de croissance dépend fortement de la température de dépôt. L’énergie d’activation estimée dans cette zone est de 1.2 kJ/mol. Cette élévation rapide du taux de croissance avec la température est une caractéristique d’un **régime dit cinétique** où les réactions de surface sont le processus limitant la croissance du film. La deuxième région (verte), entre 650 et 1000 °C, est caractérisée par un régime de croissance qui dépend plus faiblement de la température. L’énergie d’activation dans cette zone est estimée à 0.14 kJ/mol, et est donc presque dix fois moins élevée que dans la zone précédente. Le régime de croissance est alors qualifié de **transport de masse**. C’est alors la capacité à apporter les réactifs vers le substrat qui est l’étape limitante dans la croissance du film. Pour des températures supérieures à 1000 °C (région rouge), la tendance est inversée puisque le taux de croissance décroît avec la température. Dans les procédés de dépôt CVD, cela peut signifier deux choses :

- il y a des **pré-réactions** des précurseurs en phase gazeuse avant qu’ils n’atteignent la surface du substrat
- la température est suffisamment élevée pour dégrader ou **décomposer le précurseur** voire la couche elle-même. Dans les deux cas ces phénomènes limitent les vitesses de croissance du film à haute température.

Au cours de cette thèse, une deuxième configuration de chambre de dépôt a pu être utilisée (réacteur « Bender », voir Chapitre 2.3.3.ii). La géométrie de l’écoulement et la façon dont l’échantillon est chauffé ne sont plus les mêmes ce qui peut modifier les conditions optimales de dépôt. Nous avons également mesuré les vitesses de croissance en fonction de la température avec ce système. Dans ce cas, nous avons la possibilité de mesurer in-situ l’épaisseur de la couche au moyen de l’ellipsomètre monté sur les ports latéraux de la chambre, ce qui facilite l’acquisition des résultats. Les courbes d’Arrhenius tracées pour chacun des deux réacteurs sont reportées ci-dessous en Figure 3.7.

On retrouve bien dans la chambre de dépôt à flux vertical (« Bender ») les 3 régimes de croissance présentés précédemment. Cependant ces différents **régimes sont légèrement décalés en température**. Ainsi, l’intervalle de température du régime d’apport de masse du nouveau réacteur est abaissé entre 450 et 750°C alors qu’il était entre 550 et 950 °C avec l’ancienne géométrie. Les différentes façons de chauffer et de mesurer la température en fonction du réacteur utilisé ou bien les différentes géométries d’écoulement des précurseurs sont des raisons qui peuvent expliquer ces différences¹⁰⁴. Dans le réacteur tubulaire, la température utilisée correspond à la consigne donnée au four tubulaire et l’écoulement des précurseurs est parallèle à la surface des échantillons. Dans Bender, la mesure de température se fait par un pyromètre monochromatique (d’émissivité fixée sur celle du silicium soit 68 %) qui vise le centre du substrat de 2 pouces et l’écoulement est perpendiculaire au substrat. Dans le premier cas, des incertitudes de température peuvent être liées à la position des échantillons dans le four tubulaire. Dans le second cas, on utilise l’hypothèse d’une émissivité constante ce qui induit une erreur au fur et à mesure qu’on forme la couche mince d’émissivité différente.

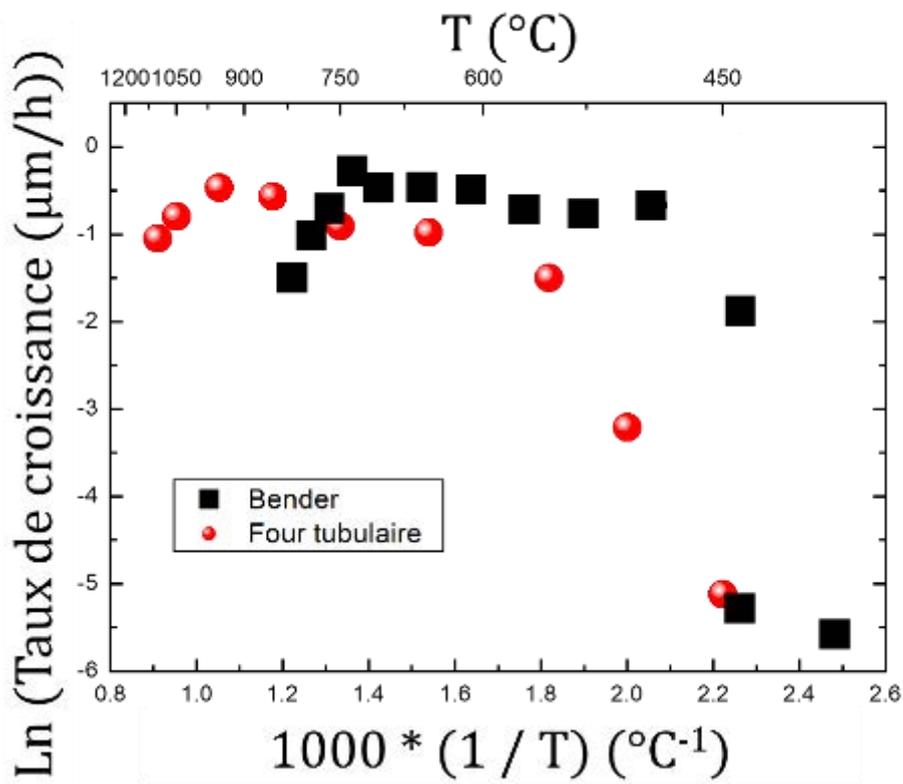


Figure 3.7 – Comparaison des régimes de croissance entre les deux configurations de chambre de dépôt : réacteur à flux vertical (« Bender ») et réacteur à flux horizontal (« four tubulaire »)

Le régime d'apport de masse dans le réacteur Bender conduit à des taux de croissance plus élevés que dans le four tubulaire. En considérant que la température n'a pas d'effet dans ce régime de croissance, et en fixant tous les autres paramètres de croissance d'une configuration à l'autre (pression, concentration en précurseurs), on peut considérer que c'est uniquement la géométrie de l'écoulement qui permet d'augmenter le taux de croissance de $0.4 \mu\text{m.h}^{-1}$ en écoulement horizontal (tube), à $0.6 \mu\text{m.h}^{-1}$ en écoulement vertical (Bender). Des effets de la géométrie de l'écoulement sur les taux de croissance et l'uniformité de dépôts CVD, ont déjà été mis en évidence par d'autres équipes ^{104,139,156-158}.

3.2.2. Effet d'une variation du flux de précurseur

Pour confirmer que la deuxième région en température présentée précédemment correspond bien à celle d'un **régime contrôlé par l'apport de masse**, plusieurs échantillons ont été produits dans le réacteur tubulaire avec des flux de précurseur d'yttrium différents. L'apport du précurseur métallique cationique vers le substrat a été varié avec des flux molaires entre $3 \mu\text{mol/min}$ et $14 \mu\text{mol/min}$, en gardant la même solution de précurseur à $0,01 \text{ mol/L}$ de $\text{Y}(\text{thd})_3$, en utilisant la même température de dépôt fixée à 750 °C et la même pression de 10 mbar . La régulation du flux de précurseur se fait en contrôlant les paramètres d'injection (temps et fréquence d'ouverture) et le taux de croissance des couches est présenté en Figure 3.8.

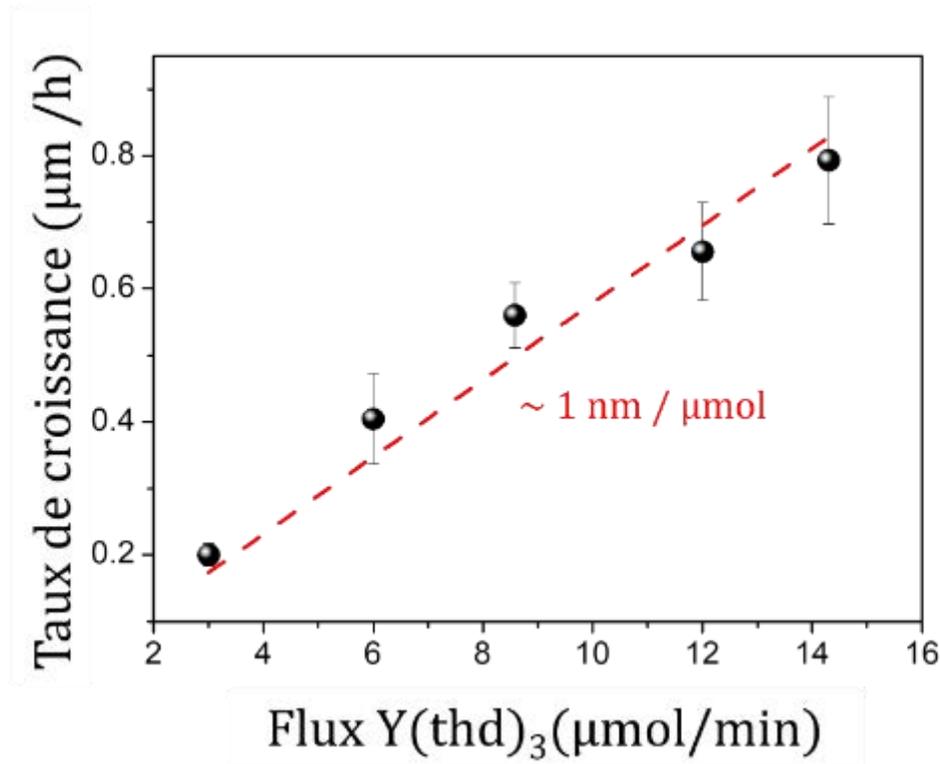


Figure 3.8 – Evolution du taux de croissance en fonction du flux de précurseur.

Une **dépendance linéaire** existe entre le taux de croissance du film (0,2 à 0,8 μm/h) et le flux de précurseur (2 à 14 μmol/min) sans saturation apparente aux forts flux. La pente vaut presque **1 nm/μmol** et on confirme qu'il s'agit bien d'un régime de transport de masse. Les conditions de dépôt à ces températures, pression et flux sont donc appropriées pour réaliser des dépôts reproductibles, sans pré-réactions ou écoulements turbulents dans la chambre de réaction. Par la suite, nous avons systématiquement adopté ce régime aux températures intermédiaires car il permet un meilleur contrôle des mécanismes de croissance et potentiellement une meilleure cristallinité et homogénéité des films.

Un calcul permet d'estimer le rendement de la réaction de dépôt (η) que l'on définit comme étant le rapport entre l'épaisseur expérimentale e_{exp} et l'épaisseur maximale théorique e_{max} à un flux donné (en considérant que tous les atomes d'yttrium du flux contribueraient à la croissance du film) :

$$\eta\% = e_{exp} \times 100 / e_{max} \quad \text{Eq 3.4}$$

En considérant un flux molaire de 6 μmol/min pendant 1 h de dépôt, on a $e_{exp} = 400 \text{ nm}$ (voir Figure 3.8). Pour la valeur théorique maximale, on considère un dépôt d' Y_2O_3 uniforme sur un substrat de surface $S = 1 \times 1 \text{ cm}^2$:

$$e_{max} = (Q_Y \times 2 \times t \times M_{Y_2O_3} \times 10^7) / (d_{Y_2O_3} \times S) \quad \text{Eq 3.5}$$

avec Q_Y le flux molaire d'yttrium égal à 6 $\mu\text{mol}/\text{min}$, t la durée du dépôt en minutes, $M_{Y_2O_3}$ la masse molaire de l'oxyde d'yttrium égale à 225,8 g/mol, $d_{Y_2O_3}$ la densité de l'oxyde d'yttrium égale à 5,01 g/cm³ et S la surface du substrat égale à 20 cm². Le facteur 2 vient de la stœchiométrie car il faut 2 atomes d'yttrium pour contribuer à la formation d' Y_2O_3 . Le facteur 10^7 est pour la conversion en nm.

L'épaisseur maximale obtenue théoriquement si tous les atomes d'yttrium apportés contribuaient à la croissance du film serait alors de **$e_{max} = 324 \mu\text{m}$** . Le rendement de croissance vaut alors **$\eta = 0,12 \%$** . **Seuls 0,12 % des atomes d'yttrium sont utiles à la croissance du film** dans le réacteur tubulaire. Dans « Bender », le taux de croissance est légèrement plus élevé avec $e_{exp} = 600 \text{ nm}$ en 1 h, et on effectue les dépôts sur des substrats circulaires de 2 pouces de diamètres. Le calcul donnerait **$e_{max} = 16 \mu\text{m}$ et $\eta = 3,75 \%$** . Des optimisations peuvent être envisagées, comme un nouveau design de réacteur permettant de réduire ces pertes et d'envisager une mise à l'échelle industrielle du procédé. Cet effet explique en partie pourquoi un dépôt important peut être observé à la sortie de la chambre de dépôt sur les parties froides du réacteur.

3.2.3. Effet de la pression

L'effet de la pression totale dans la chambre de réaction « Bender » sur la croissance du film a également été étudié en fixant la température du substrat à 650 °C et le flux de précurseur à 6 $\mu\text{mol}/\text{min}$, et en variant la pression à l'intérieur de la chambre de réaction à l'aide du régulateur de pression entre 2 mbar et 200 mbar. 2 mbar correspond à la valeur minimale atteignable en pompage sous 300 sccm d'azote et 150 sccm d'oxygène. 200 mbar est une limite haute avant auto-inflammation du solvant avec l'élément chauffant. Les résultats de la pression sur le taux de croissance sont présentés sur la Figure 3.9.

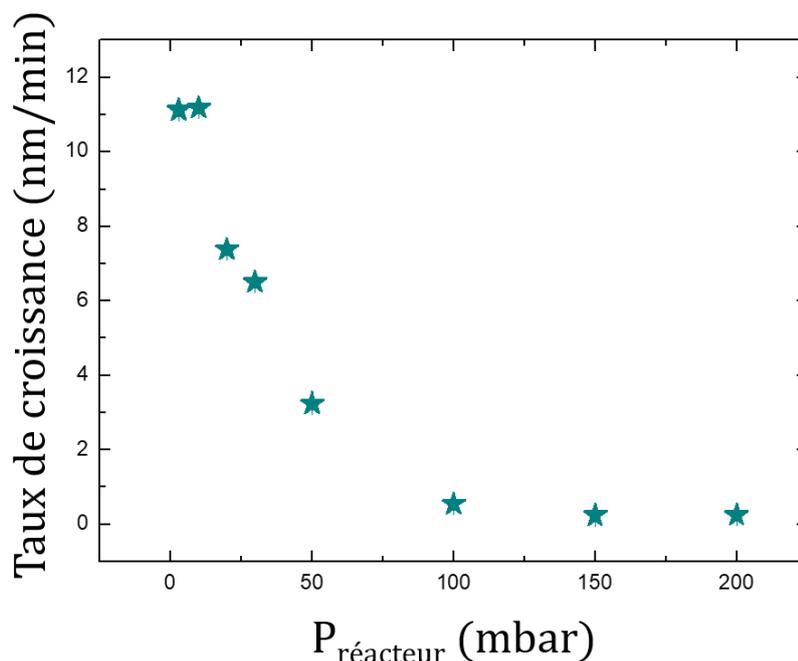


Figure 3.9 – Taux de croissance en fonction de la pression totale dans le réacteur « Bender ».

Lorsqu'on se place en régime d'apport de masse, à 650 °C, le taux de croissance est plus élevé à basse pression. Cela s'explique par la diffusivité des précurseurs gazeux qui augmente car il y a une augmentation du libre parcours moyen des espèces. Autrement dit, les molécules subissent moins de collisions avant d'atteindre la surface de croissance et le transport est donc facilité.

3.3. Dopage à l'euporium

Les couches produites dans cette partie ont été déposées dans le réacteur tubulaire, à 750 °C, à une pression de 10 mbar et avec un flux de précurseurs d'yttrium de 6 $\mu\text{mol}/\text{min}$. Afin d'en mesurer les propriétés optiques, les couches minces ont été dopées avec des ions terres rares d'intérêt. Nous avons choisi **l'euporium comme dopant** car c'est le seul ion inséré dans une couche mince à avoir démontré des propriétés de cohérence pour la transitions optiques $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_0$ ⁶⁸, et son insertion dans Y_2O_3 est favorable (rayon ionique et état de charge). Une grande variété de films de $\text{Y}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$ a été produite avec des valeurs de x variant de 0 (oxyde d'yttrium pur Y_2O_3) à 1 (oxyde d'euporium pur Eu_2O_3).

La production de couches minces dopées est rendue possible grâce à la présence de deux injecteurs dans le montage de DLI-CVD, comme décrit dans le Chapitre 2.3.2. Le premier injecteur permet de faire croître la matrice hôte d' Y_2O_3 grâce au précurseur de $\text{Y}(\text{thd})_3$ et le deuxième injecteur apporte le dopant, les ions Eu^{3+} grâce au précurseur de $\text{Eu}(\text{thd})_3$. La quantité d'euporium introduite dans les films, en jouant par exemple sur la concentration de la solution de précurseur,

ou bien les temps d'ouverture et fréquences des injecteurs, est régulée de façon à atteindre une large gamme de dopage nominale en europium.

3.3.1. Mesure du dopage

La mesure du dopage effectif dans les couches a été réalisée par **spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)**, dans des conditions permettant d'éviter l'effet de canalisation par le substrat, sur la plateforme SAFIR (Système d'Analyse par Faisceau d'Ions Rapides) de l'Institut des Nanosciences de Paris (INSP) en collaboration avec Emrick Briand, Jean-Jacques Ganem, et Ian Vickridge. Une description plus précise de la technique de mesure est donnée en Annexe A.2.

En RBS, les échantillons sont bombardés par un faisceau d'ions légers qui vont pénétrer dans le film puis être **rétrodiffusés après collision avec les atomes composant la couche mince** ¹⁵⁹. La mesure de l'énergie des ions légers rétrodiffusés par les atomes de l'échantillon, donne accès à des informations de composition et d'épaisseur de la couche mince. Les processus élastiques mis en jeu font intervenir l'épaisseur, la composition du film ainsi que la nature et l'énergie de l'ion incident. Des spectres RBS typiques de couches minces d' Y_2O_3 dopées à l'euporium à différentes concentrations sont présentés sur la Figure 3.10. Les échantillons sont soumis à un faisceau d'ions α (ou $^4He^{2+}$) à 1800 keV fourni par un accélérateur Van de Graaf. Le courant de surface est de 100 nA pour des doses d'exposition de 10 μC et la détection se fait avec un angle de 165° par rapport au faisceau incident. Une référence (des ions ^{209}Bi implantés dans du Si), dont la dose et la profondeur d'implantation sont exactement connues, sert de calibration pour effectuer des analyses quantitatives.

L'analyse des spectres de la Figure 3.10 se fait de la façon suivante : les ions légers accélérés rencontrent dans un premier temps la couche mince. Le pic à haute énergie, vers 1500 keV, correspond à la rétrodiffusion par interaction avec les atomes d'euporium (les plus lourds avec $Z = 63$), il est suivi d'un autre pic, à 1400 keV, qui correspond aux atomes d'yttrium ($Z = 39$). Au fur et à mesure que les ions légers pénètrent la couche, ils sont ralentis par des interactions inélastiques avec les nuages électroniques des atomes composant la couche ce qui élargit les pics des deux terres rares. Une fois la couche mince traversée, les ions α rencontrent le substrat de silicium et sont rétrodiffusés à des énergies entre 900 et 0 keV. Dans ce signal du substrat on distingue également le pic de rétrodiffusion dû aux atomes d'oxygène de l'oxyde. La position du pic d'oxygène apparaît à plus basse énergie que celle du silicium, malgré sa plus grande proximité avec la surface de l'échantillon, en raison de sa masse plus faible.

Le **calcul du dopage dans le film** se fait de la façon suivante :

$$\%_{Eu} = N_{Eu} / (N_{Eu} + N_Y) \quad Eq\ 3.6$$

avec N_i proportionnel à (A_i / Z_i^2) le nombre d'atome i , A_i l'aire sous le pic RBS de l'élément i et Z_i le numéro atomique de l'élément i .

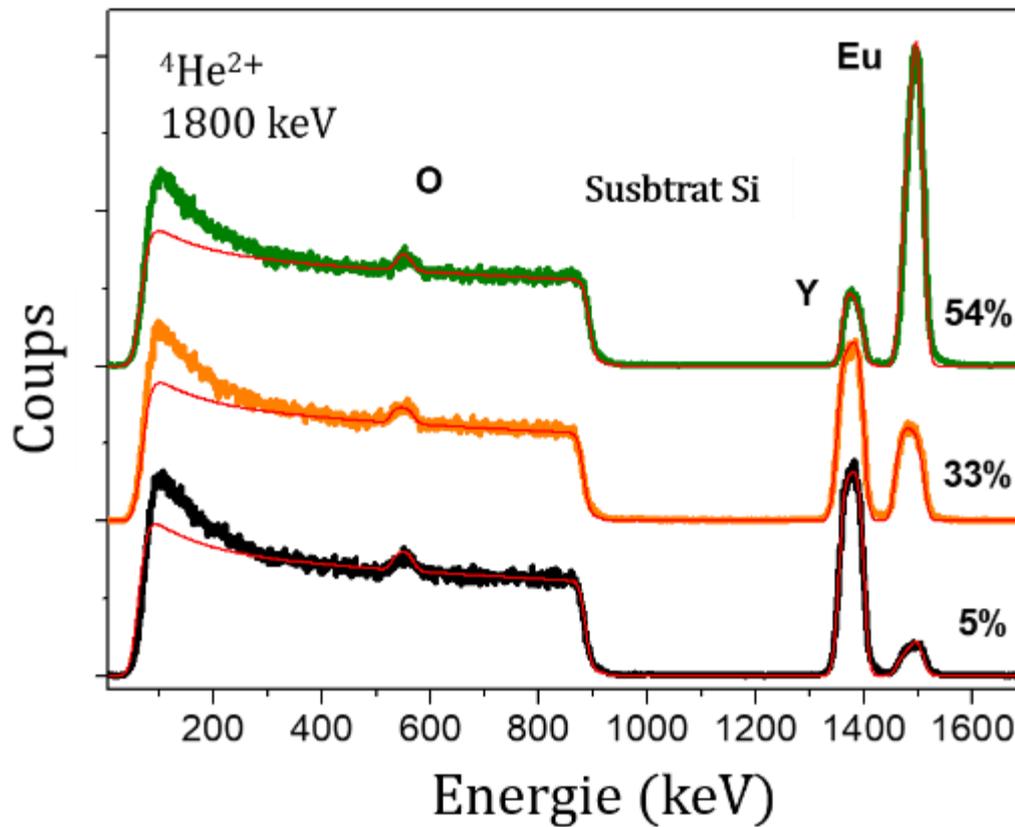


Figure 3.10 – Spectres RBS de couches fines de $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ pour différents dopages. Les ajustements (en rouge) ont été faits en utilisant le logiciel SIMNRA et dont on extrait les valeurs de dopage dans des couches d'environ 100 nm d'épaisseur.

La quantité d'un élément donné est donc proportionnelle à l'aire sous le pic dans le spectre, pondérée par son numéro atomique au carré. La RBS est une technique appropriée pour déterminer le dopage dans les films, cependant, les pics de Y et Eu ne doivent pas se chevaucher. Pour cela, l'épaisseur des films doit être inférieure à environ 100 nm. L'utilisation de modèles qui s'ajustent aux données expérimentales grâce au logiciel SIMNRA peut s'avérer nécessaire pour estimer le dopage en cas de recouvrement des pics mais l'erreur est alors assez grande. La courbe du dopage mesuré par RBS en fonction du dopage attendu nominalement à partir des flux et concentrations des précurseurs est présentée en Figure 3.11.

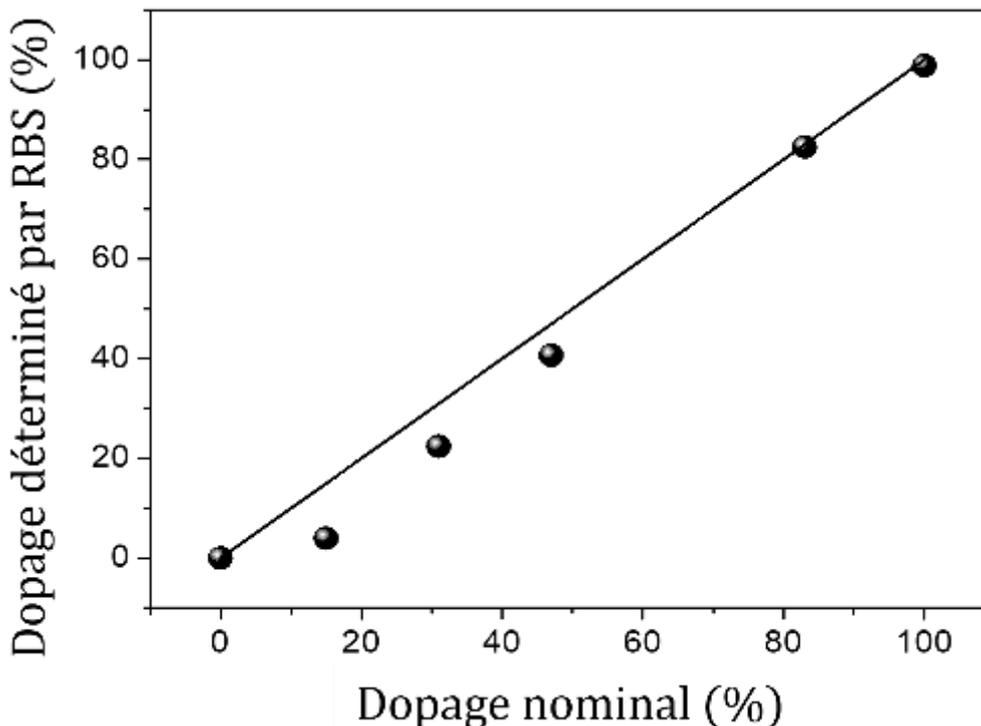


Figure 3.11 – Comparaison du dopage mesuré par RBS avec le dopage nominal attendu. La droite tracée est la droite idéale de 1 : 1.

Une assez bonne corrélation est obtenue entre les concentrations attendues et celles mesurées par RBS. En effet la tendance observée est quasi linéaire ce qui indique que l'incorporation des deux ions de terre rare dans la couche mince se fait de façon similaire. Cela peut être attendu car les précurseurs possèdent les **mêmes ligands (thd) et donc potentiellement la même réactivité chimique**. De plus, les deux terres rares sont aisément interchangeables du fait de leurs rayons ioniques proches ¹⁶⁰ et de leurs mêmes états de charge +III ¹⁶¹ permettant la formation d'une solution solide. Une large gamme de dopage entre 0 et 99 % d'euporium a été obtenue.

Des **nettoyages systématiques** de la tête de vaporisation et des lignes d'acheminement des précurseurs ont cependant été nécessaires afin d'éviter les problèmes de contamination mis en évidence sur la Figure 3.12. Ces nettoyages consistent à faire passer du solvant pur, sans précurseurs, dans les injecteurs et dans tout le circuit d'acheminement des précurseurs, voir Figure 2.9. Un débit plus élevé est appliqué pendant une heure, et les différents éléments chauffants de l'évaporateur et de la ligne d'acheminement de précurseur sont montés à plus haute température afin d'assurer un nettoyage optimal.

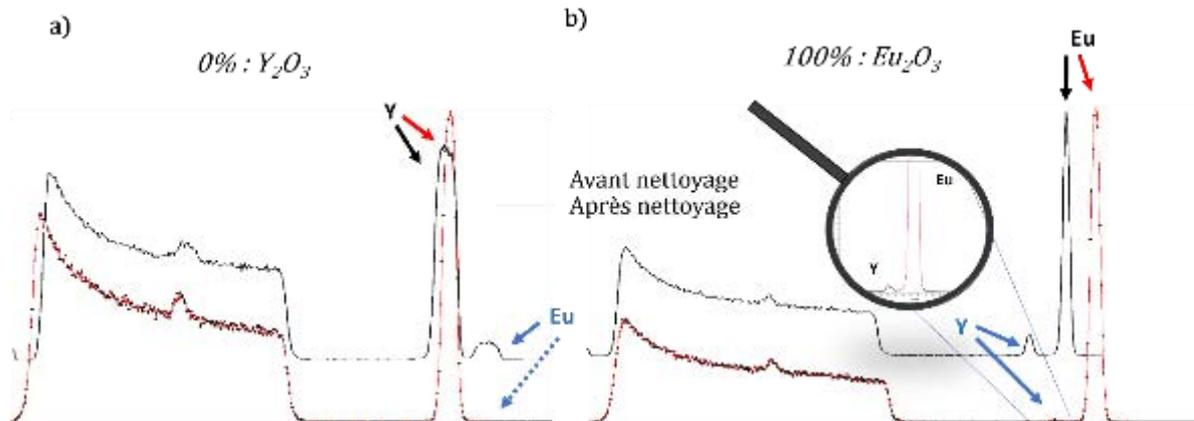


Figure 3.12 – Effet de la procédure de nettoyage du réacteur. Les spectres RBS en noir correspondent aux couches minces avant la mise en place des procédures de nettoyage, et les spectres RBS en rouge après les procédures de nettoyage a) Pour des couches minces dont le dopage nominal voulu est de 0% en europium b) Pour des couches minces dont le dopage nominal voulu était de 100% en europium. Les éléments fléchés en bleu correspondent aux contaminations.

Sans le nettoyage systématique des lignes, une **contamination en europium** est visible pour la couche qui ne doit contenir que de l'yttrium sur la Figure 3.12-a et inversement sur la Figure 3.12-b. Dans le premier cas un pic caractéristique d'europium à haute énergie ressort dont la **contamination résiduelle est de l'ordre de 4 % en europium**. Dans le second cas, c'est le pic d'yttrium qui ressort entre le pic principal d'europium et la contribution du substrat de silicium. La **contamination résiduelle est estimée de 30 % en yttrium**. Ces contaminations peuvent être liées à des condensations des précurseurs le long de leur ligne d'acheminement. La chambre de réaction peut également présenter un effet mémoire lié aux nombreux dépôts réalisés. En effet, une couche mince peut se déposer le long des parois des différents réacteurs, créant ainsi une contamination inévitable. Cependant, grâce à des **procédures de nettoyage systématiques** une disparition quasi-complète du signal d'europium a été obtenue. En revanche un fond de contamination en yttrium subsiste toujours de l'ordre de 1% malgré ces nettoyages ce qui permet tout de même d'atteindre des compositions de Eu_2O_3 à 99 %.

3.3.2. La solution solide $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$

Les couches élaborées dans une large gamme de dopage ont des compositions qui varient entre celles de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 et celle de l'oxyde d'europium Eu_2O_3 . Les sesquioxydes de lanthanides (La_2O_3) sont polymorphes et peuvent se présenter sous différentes formes comme en structure cubique (bixbyite), trigonale ou bien monoclinique ¹⁶². D'après le **diagramme de phase de Eu_2O_3 - Y_2O_3** issu des travaux de *Andrievskaya* ¹⁶³, dans les conditions classiques de pression et température lors du dépôt à 750 °C, la phase thermodynamiquement stable de la solution solide $(\text{Y}_{(1-x)}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ qui se forme est la phase cubique pour toutes les valeurs de x. C'était bien le cas pour $x=0$, où la phase d'oxyde d'yttrium obtenue était cubique (Figure 3.4). Tant que des

températures de dépôt inférieures à 1100 °C sont utilisées, la solution solide $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ cristallisera dans la structure cubique.

La structure cristalline des couches dopées a ensuite été étudiée par DRX en Figure 3.13. Les paramètres de maille des oxydes produits sont calculés à partir de la loi de Bragg, en considérant qu'on a uniquement la formation d'une solution solide cubique :

$$a_{(Eu_xY_{(1-x)})_2O_3} = \frac{n \times \lambda \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \times \sin(\theta)} \quad \text{Eq 3.7}$$

avec $a_{(Eu_xY_{(1-x)})_2O_3}$ le paramètre de maille de l'oxyde relié à la loi de Bragg par l'expression de la distance inter-réticulaire en phase cubique, n l'ordre de la réflexion, λ la longueur d'onde du faisceau ici égal à $\lambda_{K\alpha 1Cu} = 0,1541$ nm, h k et l les indices de Miller.

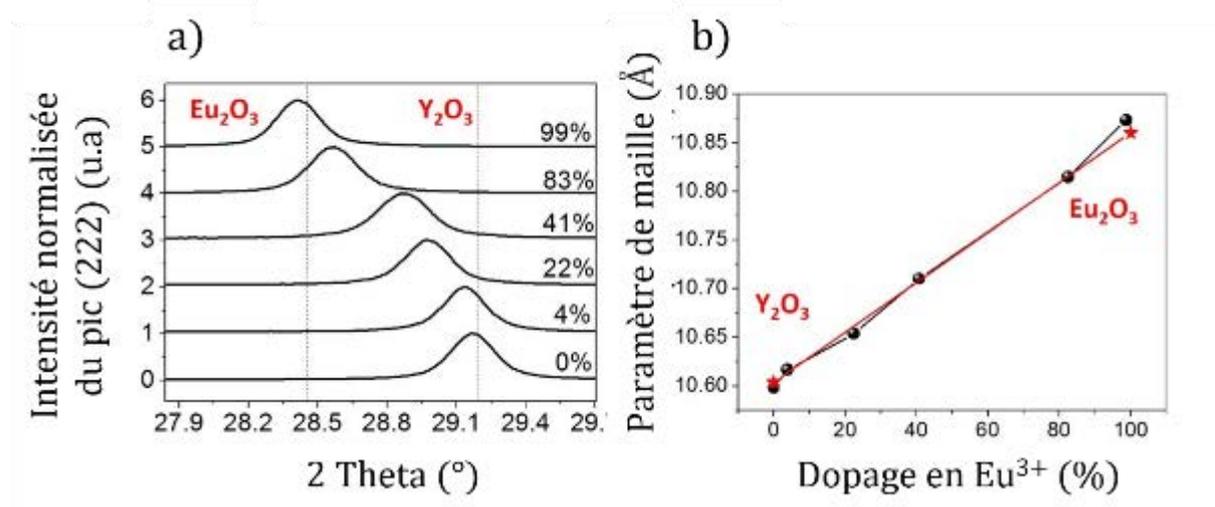


Figure 3.13 – Structure cristalline de $(Y_{(1-x)}Eu_x)_2O_3$. a) Position du pic de diffraction 222 pour différents dopages en europium. Les lignes verticales en pointillés rouges correspondent aux valeurs de la littérature pour des poudres d' Y_2O_3 et d' Eu_2O_3 . b) Paramètre de maille déduit de la position du pic à l'aide de la loi de Bragg. La tendance suit celle attendue par la formation d'une solution solide entre les deux oxydes (loi de Vegard, courbe rouge entre les deux points en étoiles Y_2O_3 et Eu_2O_3 issus de la littérature).

La position du pic 222 varie linéairement entre les positions des phases cubiques d' Y_2O_3 ($a = 10.60$ Å)¹⁶⁴ et d' Eu_2O_3 ($a = 10.87$ Å)¹⁶² rapportées dans la littérature. **Une solution solide** est donc obtenue entre les deux oxydes, ce qui est en bon accord avec une **substitution cationique prévue par la loi de Vegard**¹⁶⁵. Comme attendu par le diagramme de phase, la solution solide $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ cristallise donc bien dans la structure cubique pour toutes les valeurs de x .

3.4. Propriétés optiques et spectroscopiques des couches minces dopées $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$

Nous allons à présent nous intéresser aux propriétés spectroscopiques des ions europium insérés dans la phase cubique d' Y_2O_3 . Cette phase est en effet recherchée pour ses propriétés d'isotropie mais aussi car elle a permis l'obtention de temps de cohérence record à l'échelle nanométrique dans des nanoparticules ⁵⁶. Dans cette partie, nous mettrons à profit l'extrême sensibilité des ions europium à leur environnement local pour tenter de caractériser la qualité cristalline des dépôts.

3.4.1. Etude de la fluorescence des films

L'ion europium possède un **spectre d'émission de fluorescence** caractéristique avec une émission intense dans le rouge centrée autour de 612 nm. Les spectres d'émission de l'europium, autour de la raie principale à 612 nm, ont été enregistrés sous une excitation non résonante de 532 nm et sont présentés pour différents dopages en Figure 3.14. Les spectres ont tous été normalisés par rapport à l'épaisseur des films et une très faible intensité d'excitation a été utilisée afin de ne pas saturer la transition.

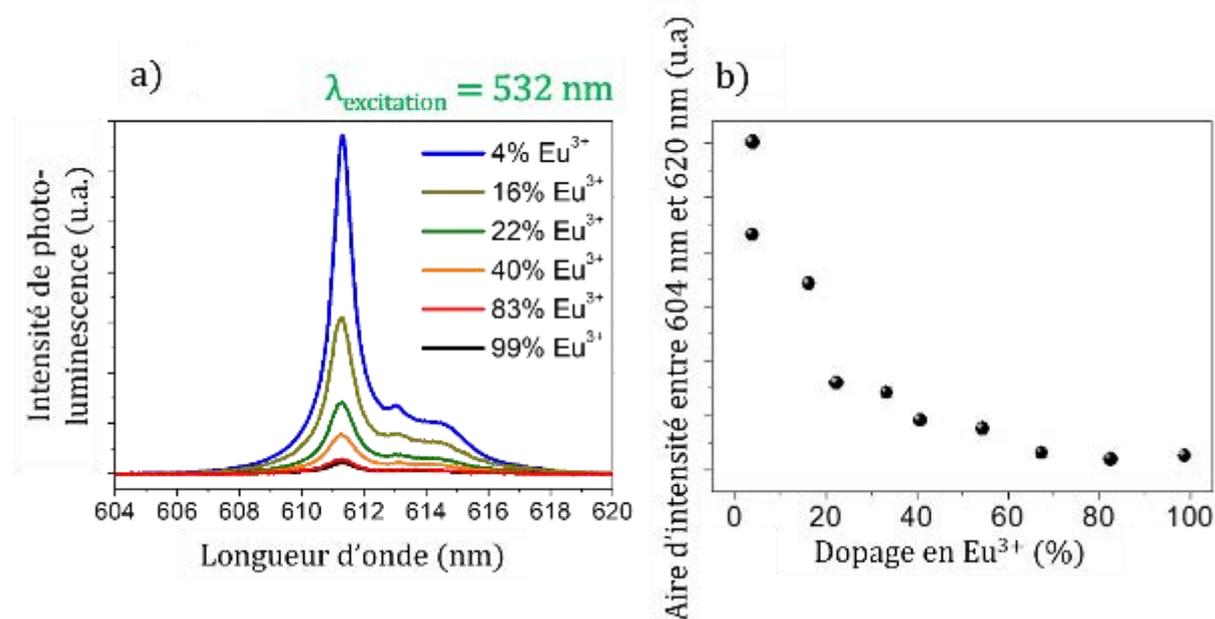


Figure 3.14 – Fluorescence des ions Eu^{3+} . a) Spectres de fluorescence pour différents dopages en europium. Les spectres ont été normalisés par l'épaisseur de chacun des échantillons. b) Aire du pic autour de la raie principale à 612 nm en fonction du dopage en europium. Les valeurs de dopage utilisés ici ont été mesurées par RBS.

Quelle que soit la composition du film en europium, une raie fine d'émission autour de 612 nm est obtenue (Figure 3.14-a). Cette raie correspond à la transition ${}^5D_0 - {}^7F_2$ de l'ion europium dans Y_2O_3 et son allure est également caractéristique d'une insertion en site C_2 de la structure bixbyite^{166,167}. L'aire des intensités d'émission de la transition ${}^5D_0-{}^7F_2$ entre 604 et 620 nm, tracée en fonction du dopage sur la Figure 3.14-b, augmente dans un premier temps avec la concentration en europium jusqu'à une valeur maximale comprise entre 4 et 6 %. Dans un second temps l'intensité de fluorescence diminue à cause du phénomène d'**extinction de fluorescence par concentration**¹⁶⁸. La diminution progressive d'intensité lumineuse avec la concentration est due à une augmentation des transferts d'énergie entre les ions europium eux-mêmes. En effet les transferts d'énergie sont d'autant plus probables que la distance entre deux ions est faible. L'augmentation de la probabilité de ces transferts facilite la migration de l'excitation au sein de l'échantillon ce qui aboutit à une plus grande probabilité d'interaction avec des « centres poisons », comme des défauts ou des impuretés. La concentration à partir de laquelle le mécanisme d'extinction de fluorescence est observé est de l'ordre de 10 % pour des matériaux massifs⁴³. Cette valeur seuil d'extinction de fluorescence observée pour des concentrations plus faibles dans les films peut s'expliquer par la présence plus élevée de défauts dans les couches minces (comme des joints de grains).

3.4.2. Mesure des temps de vie

La mesure du temps de vie de fluorescence, ou de **déclin de fluorescence**, donne des informations sur la dynamique de la fluorescence des ions europium. On rappelle les niveaux d'énergie de l'europium en site C_2 de Y_2O_3 cubique sur la Figure 3.15-a. Pour réaliser la mesure de déclin, les ions europium sont excités de façon résonante selon la transition ${}^7F_0 - {}^5D_2$ à l'aide d'une impulsion laser de 6 ns à 465 nm. Le niveau 5D_2 se désexcite rapidement de façon non-radiative vers les niveaux 5D_1 et 5D_0 (flèche grise en Figure 3.15-a). Le niveau 5D_0 se désexcitera enfin de façon radiative vers les multiplets 7F_j . Nous avons choisi de sonder la transition vers le multiplet 7F_2 car il s'agit de la transition avec le rapport de branchement le plus élevé (voir Chapitre 1.2.3.i sur l'effet Purcell). Les déclins de fluorescence pour différents dopages en europium sont tracés sur la Figure 3.15

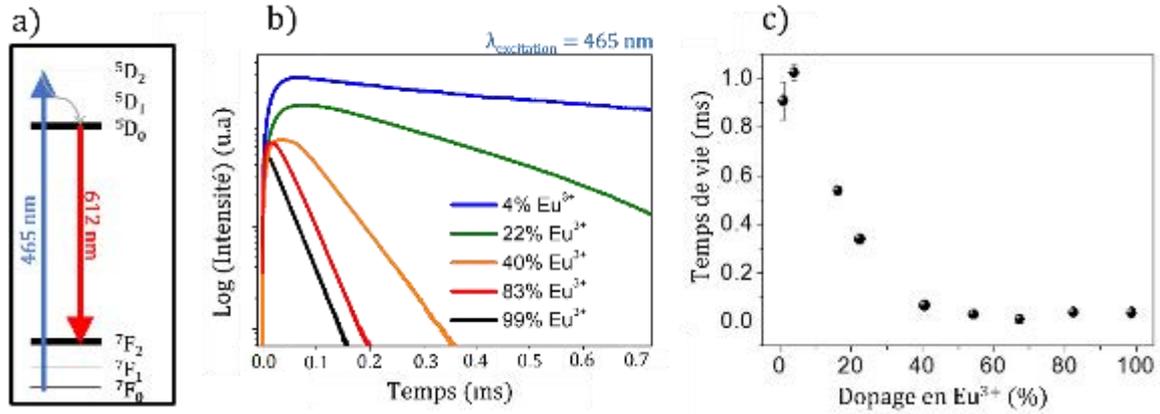


Figure 3.15 – Dynamique de fluorescence du niveau 5D_0 après excitation résonante du niveau 5D_2 . a) Niveaux d'énergie de l'ion europium dans Y_2O_3 et transitions optiques impliquées. b) Déclins de fluorescence du niveau 5D_0 pour différents dopages en europium. c) Temps de vie du niveau 5D_0 obtenu par ajustement exponentiel des déclins en fonction du dopage.

Les courbes de déclin de fluorescence (Figure 3.15-b) présentent un temps de montée qui correspond au peuplement du multiplet 5D_0 par les multiplets 5D_1 et 5D_2 , suivi par une décroissance exponentielle. Cette diminution de la fluorescence (Figure 3.15-b) peut être simulée par une **exponentielle décroissante simple**. A partir des ajustements exponentiels de ces déclins, les temps de vie T_1 du niveau excité 5D_0 sont déterminés et tracés en fonction du dopage en europium dans la Figure 3.15-c. Les temps de vie les plus longs sont obtenus pour les plus faibles dopages avec une valeur autour de **1 ms**. Les valeurs décroissent ensuite drastiquement avec l'augmentation du dopage jusqu'à obtenir un T_1 de $36 \mu s$ pour le plus fort dopage en europium (99%). Cette diminution est en bon accord avec le phénomène d'extinction de fluorescence en concentration mis en évidence précédemment par l'intégration des intensités dans les spectres de fluorescence sur la Figure 3.14. Notons que pour le plus faible dopage de 1%, une légère diminution est observée mais le signal étant faible, la barre d'erreur est élargie. Dans tous les cas cette valeur de temps de vie des niveaux optiques reste proche de la milliseconde ce qui est **comparable aux temps de vie mesurés dans les céramiques transparentes mais également dans des monocristaux massifs** du même matériau à des dopages équivalents ^{43,169}.

3.4.3. Mesure des largeurs inhomogènes

Les largeurs inhomogènes des films ont été mesurées pour différents dopages nominaux en europium à une température proche de 10 K et les résultats sont tracés sur la Figure 3.16. Ces mesures ont été réalisées en **configuration de spectre d'excitation de la fluorescence**. Pour cela la fluorescence de la transition $^5D_0 - ^7F_2$ a été collectée autour de 612 nm pendant que la longueur d'onde d'excitation était balayée de façon résonante autour de la transition $^7F_0 - ^5D_0$ donc autour de 580.88 nm à l'aide d'un laser à colorant stabilisé en fréquence (2 MHz). Cette mesure d'excitation à haute résolution est **sélective en phase et en site**. En effet cette **longueur d'onde d'excitation est spécifique aux ions europium insérés dans le site C_2 dans la matrice cubique d' Y_2O_3** . Par exemple, les longueurs d'onde d'excitation des deux sites d'europium dans Y_2SiO_5 (YSO) sont centrées à 580,039 nm et à 580,209 nm respectivement ^{170,171}, ce qui est très éloigné

de la longueur d'onde d'excitation du site C₂ de l'euporium dans Y₂O₃. Les niveaux d'énergie de l'euporium sont rappelés avec les transitions d'intérêt sur la Figure 3.16-a.

Les résultats indiquent que lorsque le dopage augmente dans la couche, la largeur inhomogène Γ_{inh} s'élargit en partant d'une **valeur minimale de 50 GHz** (pour un dopage nominal de 0.25 %) jusqu'à une valeur maximale de 325 GHz (pour un dopage nominal de 50 %). Ce comportement en **forme de cloche avec un maximum pour un dopage de 50 %** est attendu car **représentatif du désordre** présent dans le matériau. En effet un désordre maximal du sous réseau cationique est obtenu pour un taux de substitution de 50 %.

Les valeurs de largeurs inhomogènes à faible dopage en euporium semblent indiquer **un désordre plus important dans les films** par rapport aux nanoparticules du même matériau. En effet, une valeur de 50 GHz environ est obtenue pour les films de concentration de 2 % contre 11 GHz pour des NPs à 0,3 %⁵⁶.

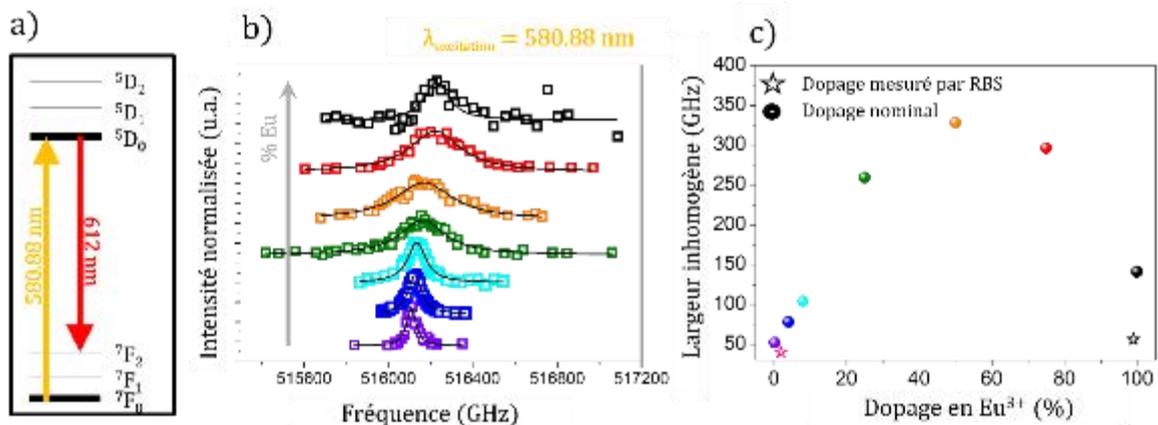


Figure 3.16 – Mesures de largeurs inhomogènes. a) Niveaux d'énergie de l'euporium. L'excitation est balayée autour de la transition $^7F_0-^5D_0$ et on mesure la fluorescence à 612 nm du niveau 5D_0 . Les traits gras traduisent l'élargissement inhomogène de la transition. b) Intensité d'émission de la longueur d'onde à 612 nm en faisant varier la longueur d'onde d'excitation de façon résonante autour de la transition $^7F_0-^5D_0$ pour différents dopages. Les traits pleins noirs sont des ajustements Lorentziens des données expérimentales. c) Variation de la largeur inhomogène avec le dopage nominal en euporium. Les deux étoiles roses et noires correspondent aux deux échantillons dont les dopages mesurés par RBS sont respectivement de 2 et 99 %.

Deux échantillons dont les dopages ont pu être mesurés par RBS sont de 2 % et 99 % en euporium ont été préparés en suivant au préalable des procédures de nettoyage du réacteur. Des largeurs inhomogènes de **40 GHz pour le dopage à 2 %** et **56 GHz pour le dopage à 99 %** ont été mesurées ce qui est une nette amélioration par rapport aux valeurs sans nettoyage présentées sur la Figure 3.16. Le bon contrôle des conditions de dépôt et de la propreté de la chambre de dépôt est nécessaire car la présence de l'une ou l'autre des terres rares en tant que dopant est souvent sous-évaluée (Figure 3.11) ce qui tend à donner des largeurs inhomogènes plus importantes.

Nous constatons également que la position de la raie inhomogène se décale vers les hautes fréquences ce qui peut être attribué à deux phénomènes : la substitution des atomes d'yttrium par ceux d'euporium dont le rayon ionique est plus gros entraînant une contrainte dans

l'environnement des ions émetteurs, ou bien à un effet du champ cristallin car le paramètre de maille des deux oxydes ne sont plus les mêmes.

Des valeurs de largeurs inhomogènes, pour d'autres systèmes existants de Y_2O_3 ayant des dopages similaires, sont présentées dans le Tableau 1 ci-dessous :

Système	Dopage (%)	Γ_{inh} (GHz)	Taille de grain	Référence
Monocristal massif	0.3	5	/	[51]
Céramique transparente	0.1	8.7	2 μm	[64,66,67]
Nanoparticules	0.3	11	100 nm	[56]
Couches minces ALD sur Si	5	200	50 nm	[86]
Couches CVD épaisses sur saphir	2	90	/	[68]
Cette thèse (couche mince DLI-CVD)	2	40	80 nm	[143]

Tableau 3.1 : Largeurs inhomogènes de la transition $^5D_0-^7F_0$ de $Eu^{3+} : Y_2O_3$ sous différentes formes.

Les films produits par DLI-CVD ont des largeurs inhomogènes Γ_{inh} plus fines que des films produits par ALD même lorsque ceux-ci ont subi un recuit à haute température. A la différence de l'approche ALD, les films CVD sont déjà très bien cristallisés ce qui semble limiter la quantité de défauts cristallins. On notera également que d'autres films produits par MO-CVD sur saphir et recuits, dont les résultats avaient été rapportés dans la littérature présentaient des largeurs plus importantes ⁶⁸.

Cependant, la **largeur inhomogène obtenue reste plus importante que pour d'autres systèmes** nanométriques comme les nanoparticules, pour lesquelles une valeur minimale de 11 GHz a été mesurée dans notre équipe ⁵⁶. De même les matériaux massifs ou céramiques ont des largeurs de raies inhomogènes plus fines d'environ un ordre de grandeur. Une des explications possibles est la **taille des domaines cristallins** qui est généralement plus grande dans ces systèmes que dans nos films. Rappelons que les grains de nos films présentent une forme colonnaire avec typiquement une largeur de l'ordre de 80 nm pour une épaisseur de film de 200 nm. Les grains sont presque dix fois plus petits que ceux des céramiques transparentes (2 μm de taille de grains), ce qui a pour conséquence de rapprocher les ions europium des **joints de grain**. La présence de défauts intrinsèques aux films comme des dislocations ou bien **des défauts ponctuels** (impuretés, lacunes) ainsi que des **contraintes** pourraient jouer un rôle sur ces largeurs inhomogènes. Les images TEM ont clairement montré l'existence de **porosité** ce qui implique l'existence d'une interface incomplète supplémentaire. De plus, la formation du film se fait notamment à partir de précurseurs organométalliques présentant des **groupements carbonés** qui peuvent être une source de contamination supplémentaire ¹⁰⁸. La forme des raies, qui se rapproche plus d'une fonction Lorentzienne que d'une fonction Gaussienne, suggère que ce sont plutôt **des défauts ponctuels qui seraient la source de l'élargissement** comme prévu par la théorie de *Stoneham* ^{49,50}.

Une possibilité pour affiner les raies inhomogènes en réduisant les défauts présents dans le film, est l'application de post-traitements thermiques, comme cela a pu être le cas dans les nanoparticules ⁵⁶ ou bien dans des couches minces ⁸⁷. Cette approche fait l'objet d'une étude approfondie dans le Chapitre 4.

3.4.4. Evaluation des largeurs homogènes par creusement de trou spectral

Nous cherchons à présent à évaluer les propriétés de cohérence des ions europium à l'intérieur de la raie inhomogène pour un film de 2 % $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ déposé par DLI-CVD sur silicium. Le **creusement de trou spectral SHB (Spectral Hole Burning)** est une technique optique très sensible qui permet de sonder les largeurs homogènes et donc les fluctuations dynamiques autour des ions terre rares. Une description détaillée de la technique de mesure basée sur des séquences d'impulsions laser est donnée en Annexe A.1. La technique de creusement de trou spectral permet idéalement d'estimer le double de la largeur homogène.

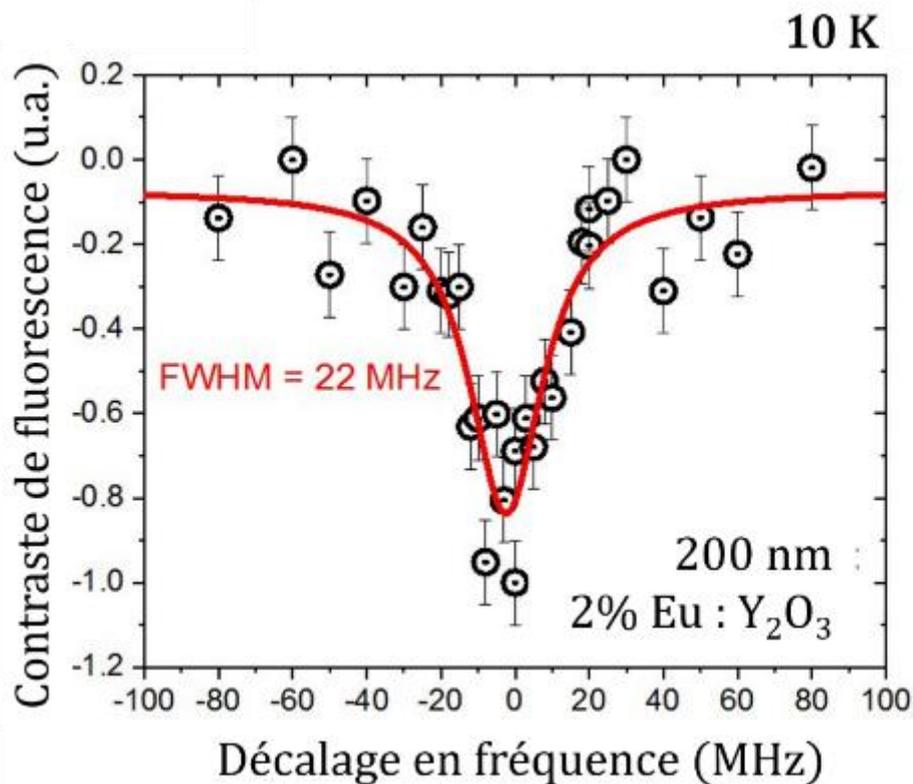


Figure 3.17 – Trou spectral d'un film de $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ de 200 nm d'épaisseur dopé à 2 % d'Eu. L'ajustement Lorentzien donne une largeur à mi-hauteur de 22 MHz.

En utilisant la séquence laser, décrite en Annexe A-1, sur un film de 200 nm de 2% $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ élaboré dans le réacteur Bender à 650 °C sur Si (100), on observe très clairement un **trou spectral de 22 MHz de largeur** (Figure 3.17). La **largeur homogène** qui peut en être déduite est donc de **11 MHz soit 0,029 μs** . Cette valeur est comparable à celle obtenue dans la littérature pour des films CVD d'une épaisseur de 2 μm et déposés sur saphir ⁶⁸ ce qui en fait la **première mesure de cohérence dans des films sub-micrométriques**. Cependant des largeurs inférieures d'un ordre de grandeur ont été obtenues pour des systèmes nanométriques, comme des nanoparticules de $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ ⁵⁶. Cela laisse à penser qu'il y a des phénomènes de relaxation qui élargissent la transition. Afin de tenter de les éliminer, il nous est donc apparu important d'essayer de

déterminer leur nature et leur origine. Ce travail d'optimisation des propriétés de cohérence des ions Eu^{3+} dans des films d' Y_2O_3 produits par DLI-CVD fait l'objet du Chapitre 4.

Conclusion

Dans ce chapitre, des **films d' $(\text{Y}_{(1-x)}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$** ont été produits **sur silicium** (100) et (111) par DLI-CVD dans une large gamme de valeur de x allant de 0 à 0,99. Deux configurations de réacteurs ont été mis en œuvre : un réacteur à parois chaudes utilisant un écoulement horizontal et un réacteur à parois froides utilisant un écoulement vertical. Les films croissent de façon colonnaire et conduisent à un **oxyde polycristallin de structure cubique avec une texture** préférentielle selon la direction [222]. L'orientation du substrat n'influence pas la structure du film. Un bon contrôle des conditions de dépôt est possible dans l'intervalle de température 650-950 °C qui correspond à un régime de transport de masse. Une solution solide cubique entre les deux oxydes est obtenue avec une variation linéaire du paramètre de maille.

Les spectres de fluorescence de l'euporium dans les films CVD révèlent des raies intenses et fines avec des formes attendues pour **l'insertion dans le site C_2 de la phase cubique d' Y_2O_3** . Le **temps de vie optique du niveau $^5\text{D}_0$ est proche de la milliseconde**, donc comparable à d'autres systèmes pour ce même niveau de dopage. Le phénomène d'**extinction de fluorescence** en concentration a lieu pour des dopages supérieurs à 6 %. Les **largeurs inhomogènes** ont été mesurées et les valeurs à faible dopage sont de l'ordre de **40 GHz** ce qui semble indiquer la présence de défauts ponctuels source d'élargissement par rapport à d'autres systèmes nanométriques. Un **trou spectral de 22 MHz** a également été mesuré ce qui est une première pour des films nanométriques, mais demeure de 1 à 4 ordres de grandeur plus élevé que d'autres systèmes $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$, voir Tableau 3.2 (nanoparticules et monocristaux). Les propriétés optiques de cette nouvelle plateforme ont également été étudiées et mises au regard d'autres systèmes existants dans le Tableau 3.2, et avec la perspective d'applications de ces couches minces dans le domaine des technologies quantiques.

Sur la base de ces premiers résultats encourageants, nous avons cherché à améliorer les propriétés optiques fines de nos films d'oxydes dopés euporium. Pour cela nous nous sommes appuyés sur l'utilisation de post-traitements et sur des architectures des couches particulières. Ces études sont détaillées dans le chapitre suivant.

	Matériau massif	Céramique transparente	NPs	Films MOCVD sur Saphir	Film ALD sur Si	Cette thèse
Référence	[51]	[64,66,67]	[56]	[68]	[86]	[143]
Dopage	0,3 %	0,1 %	0,3 %	2 %	5 %	2 %
Température de synthèse	2400 °C	1400 °C	800 °C	750 °C	350 °C	750 °C
Recuit	/	/	1200 °C	1200 °C	950 °C	/
Epaisseur	/	/	/	3 µm	168 nm	200 nm
Taille de grains	/	2 µm	100 nm	/	50 nm	80 nm
T₁ optique	0,9 ms	1 ms	1,35 ms	0,9 ms	0,8 ms	1 ms
Largeur inhomogène	5 GHz	8,7 GHz	11 GHz	90 GHz	200 GHz	40 GHz
Largeur homogène	600 Hz	4,7 kHz	56 kHz *	12 MHz	/	11 MHz
T₂ optique	510 µs	68 µs	5,67 µs *	0,027 µs	-	0,029 µs

Tableau 3.2 – *Propriétés optiques des différents systèmes de matériaux $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$. L'astérisque (*) indique qu'un traitement plasma micro-onde (MW) supplémentaire a été appliqué.*

Sur la base de ces premiers résultats encourageants, nous avons cherché à améliorer les propriétés optiques fines de nos films d'oxydes dopés europium. Pour cela nous nous sommes appuyés sur l'utilisation de post-traitements et sur des architectures des couches particulières. Ces études sont détaillées dans le chapitre suivant.

Chapitre IV

Vers une optimisation fine des propriétés optiques des films d'Eu³⁺ : Y₂O₃ sur Si pour les technologies quantiques

Sommaire

4.1. Optimisation de l'interface entre le substrat de silicium et la couche mince.....	94
4.1.1. Protocole de préparation de surface du silicium	94
4.1.2. Différents pré-traitements du silicium.....	95
4.1.3. Effet sur les propriétés morphologiques et structurales	96
4.1.4. Mesure des largeurs inhomogènes	101
4.1.5. Conclusion partielle.....	102
4.2. Le post-traitement thermique comme vecteur d'amélioration des propriétés.....	103
4.2.1. Expérience précédente sur les post-traitements thermiques	103
4.2.2. Post-traitement thermique d'une couche simple de Eu ³⁺ : Y ₂ O ₃	106
4.2.3. Post-traitement thermique d'une multicouche de Eu ³⁺ : Y ₂ O ₃	113
4.2.4. Mesures spectroscopiques à haute résolution des différentes couches dopées.....	118
Conclusion.....	122

Dans le chapitre précédent nous avons développé un procédé de synthèse de couches minces de Eu³⁺ : Y₂O₃ sur Si par DLI-CVD dans une large gamme de concentration en Eu. Les propriétés optiques des ions terre-rare incorporés dans cette matrice ont été évaluées et confrontées à d'autres systèmes connus. Nous avons ainsi réussi à « brûler » un trou spectral de 22 MHz de largeur ce qui est à l'état-de-l'art. Cette valeur nous servira de référence pour la démarche d'optimisation des couches minces qui sera abordée dans ce chapitre. Néanmoins la valeur de ce trou spectral reste un ordre de grandeur supérieur à celle observée dans des

nanoparticules de $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ synthétisées dans des conditions optimales ^{56,172}. Cela suggère que des mécanismes de déphasage supplémentaires intrinsèques aux couches minces existent et peuvent être dû à du désordre résiduel, à des contraintes induites par le substrat, ou à divers défauts comme la présence de joints de grains ⁶⁸. Il existe donc une large marge de progression afin de réduire cette largeur homogène.

Dans ce chapitre deux approches ont été étudiées afin d'améliorer l'environnement des ions et donc leurs propriétés optiques. La première approche est un travail sur le procédé de croissance lui-même en contrôlant l'interface entre le substrat et la couche déposée. La deuxième approche se fait de façon ex situ après le dépôt avec la réalisation de traitements thermiques.

4.1. Optimisation de l'interface entre le substrat de silicium et la couche mince

4.1.1. Protocole de préparation de surface du silicium

Le protocole communément utilisé pour la préparation de surface de substrats de silicium a été développé dans les années 1980 ¹⁷³ dans les laboratoires de la Radio Corporation of America et porte l'acronyme **RCA**. Il est actuellement toujours largement utilisé dans l'industrie de la micro-électronique. En voici une description :

Trois différentes solutions chauffées vers 80°C sont utilisées : une solution de HF diluée à 5 %, une solution notée SC1 pour Standard Cleaning 1 composée d'un rapport (1 : 1 : 5) de solutions de ($\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$) et une dernière solution notée SC2 composée d'un rapport (1 : 1 : 5) de solutions de ($\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$). Les substrats de silicium sont immergés dans chaque solution durant plusieurs minutes. Chaque immersion est suivie d'un rinçage systématique et abondant à l'eau distillée. L'acide fluorhydrique permet d'enlever la fine couche d'oxyde native présente sur le substrat. La solution SC1 permet d'enlever la plupart des impuretés organiques et les complexes métalliques à ions lourds. La solution SC2 permet de retirer les contaminations inorganiques ainsi que les résidus alcalins produits par l'étape SC1.

L'utilisation de ce protocole de préparation des substrats permet ainsi de **s'affranchir de l'oxyde natif présent sur le silicium ainsi que de différentes impuretés**. En changeant l'ordre des étapes de nettoyage, **la terminaison de surface peut également être contrôlée** comme décrit sur la Figure 4.1 issue de [174].

En suivant le protocole RCA avec comme ordre d'immersion les solutions SC1 puis SC2 et en terminant la procédure de nettoyage avec la solution de HF, cela va rendre le substrat complètement hydrophobe avec des terminaisons hydrogénées Si-H (Figure 4.1-b). En suivant un ordre SC1, puis HF et en terminant par la solution SC2, cela permet d'obtenir des terminaisons hydroxylées Si-OH (Figure 4.1-a).

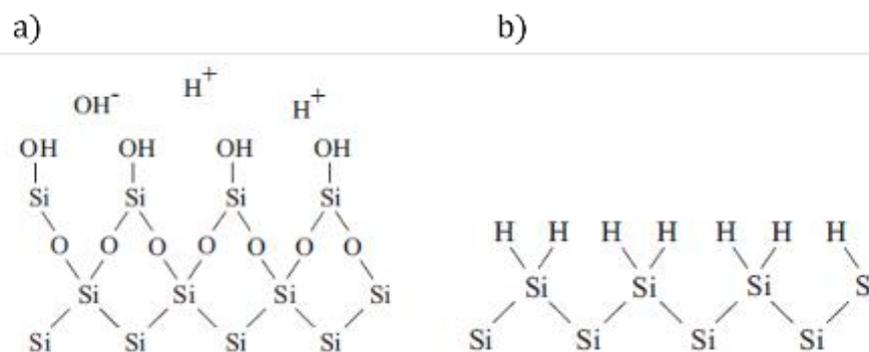


Figure 4.1 – Représentation schématique des surfaces du silicium a) hydroxylées/hydrophiles et b) hydrogénées/hydrophobes, selon l'ordre d'utilisation des solutions dans le protocole RCA.

4.1.2. Elaboration de couches minces d' Y_2O_3 sur substrats de silicium ayant subi différents pré-traitements

Nous avons cherché à évaluer l'impact du pré-traitement du substrat de silicium sur les propriétés des couches d'oxyde. Afin de s'affranchir des incertitudes expérimentales liées à des dépôts multiples, nous avons utilisé un seul substrat de silicium de 2 pouces de diamètre et orienté (111). Avant dépôt, ce substrat a été coupé en quatre morceaux qui ont été traités par **différentes combinaisons de traitements chimiques et thermiques**, chacune menant à des états de surface différents. Les épaisseurs de SiO_2 formé ont été mesurées par ellipsométrie. Le premier quart, appelé A, a subi le protocole RCA selon l'ordre des solutions SC1-SC2-HF, immédiatement suivi d'un recuit flash en four RTA (Rapid Thermal Annealing), sous atmosphère d'oxygène à 1100 °C pendant 30 s. Il est caractérisé par une épaisseur de SiO_2 de 14 nm. Le deuxième quart (B) a subi le même protocole de nettoyage chimique et le même recuit mais pendant une durée plus courte de 5 s. L'épaisseur de SiO_2 formée est de 8 nm. Le troisième quart (C) a subi un protocole de nettoyage chimique différent, en suivant l'ordre des solutions SC1-HF-SC2. Aucun recuit n'a été appliqué et l'épaisseur de SiO_2 formée est alors de 2 nm en raison de l'oxydation induite par la dernière solution. Enfin le dernier quart D a subi le même protocole de nettoyage RCA que les échantillons A et B mais sans recuit flash. L'épaisseur de SiO_2 est la plus fine mesurée et vaut moins de 1 nm en raison de l'exposition de l'échantillon à l'air libre. Les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau 4.1 ci-dessous.

Nom du traitement	A	B	C	D
Protocole RCA	SC1-SC2-HF	SC1-SC2-HF	SC1-HF-SC2	SC1-SC2-HF
RTA O ₂ 1100°C	30 s	5 s	Aucun	Aucun
Épaisseur SiO ₂ (nm)	14	8	2	< 1
Nature de l'oxyde	thermique	thermique	chimique	/

Tableau 4.1 – Description des différents traitements chimiques et thermiques utilisés sur des substrats de Si (111) et menant à des épaisseurs de SiO_2 différentes.

Les quatre morceaux de Si ainsi traités ont ensuite été introduits simultanément dans la chambre de dépôt du réacteur « Bender ». Un dépôt de 100 nm de 2 % $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ a été réalisé à 650 °C. Une photo du réacteur au cours du dépôt sur les 4 quarts de silicium traités est montrée en Figure 4.2.

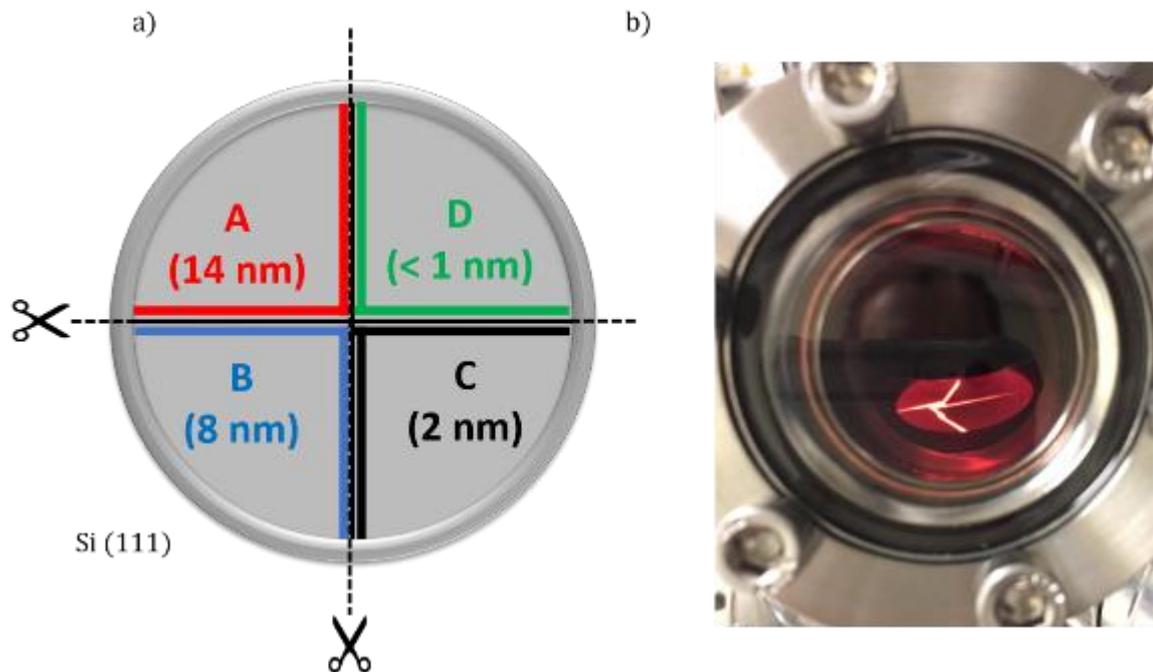


Figure 4.2 – a) Représentation schématique d'un unique substrat de Si (111) de 2 pouces de diamètre et coupé en 4 quarts, chaque quart recevant l'un des traitements chimiques et/ou thermiques décrits dans le Tableau 4.1. L'épaisseur de SiO_2 formée est indiquée entre parenthèses. b) Photo prise par l'un des hublots du réacteur Bender lors du dépôt de $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ sur les quatre quarts de silicium traités.

On distingue sur la photo en Figure 4.2-b les quatre quarts de substrats de silicium dans la chambre lors du dépôt qui rougeoient car ils sont portés à 650°C. On distingue également le porte-échantillon, plus chaud vers 850 °C, entre les morceaux de silicium. Les substrats sont donc soumis aux mêmes conditions de dépôt et les effets des différents traitements de surface sur les propriétés morphologiques, structurales et optiques des couches d' $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ déposées sont ensuite étudiées.

4.1.3. Effet de la préparation de surface sur les propriétés morphologiques et structurales des films d' Y_2O_3

Des clichés TEM sur les tranches des échantillons ayant reçu les traitements de surface A et D ont pu être réalisés au sein de l'équipe du CIMAP en collaboration avec Xavier Portier et Christophe Labbé. Le résultat est présenté en Figure 4.3.

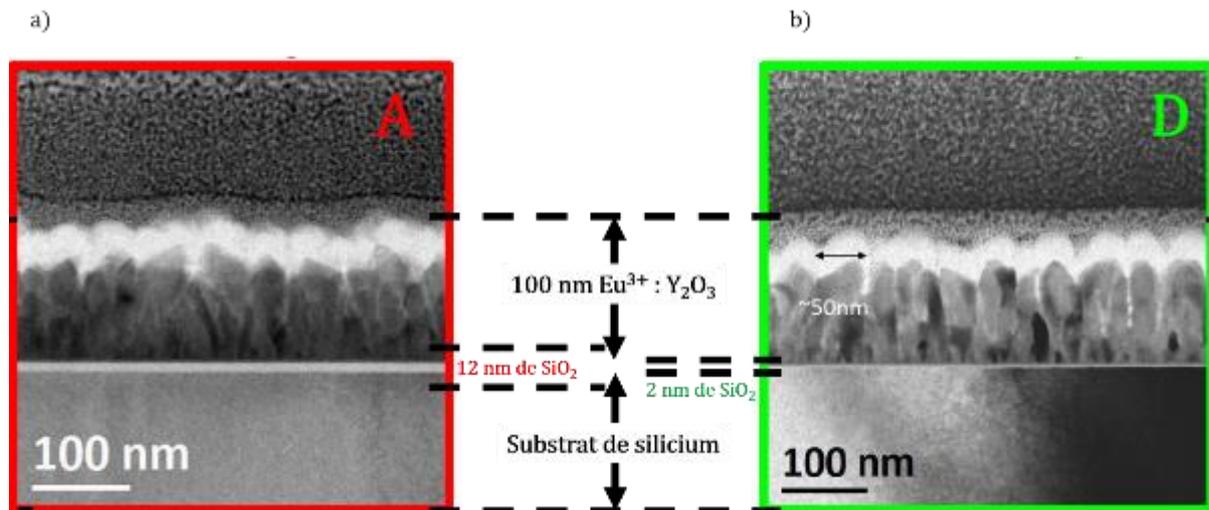


Figure 4.3 – Clichés TEM d'un dépôt CVD de $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ avec deux préparations de surface différentes du substrat de Si (111). a) Echantillon A dont la préparation de surface conduit à un oxyde thermique épais. b) Echantillon D sans oxydation thermique préalable.

Pour les deux préparations de surface une couche de 100 nm de $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ est obtenue. La croissance colonnaire du film est de nouveau confirmée (voir Chapitre 3.1.1) avec les grains croissant du substrat jusqu'à la surface pour atteindre des tailles de l'ordre de 50 nm. On confirme que les deux épaisseurs de SiO_2 amorphe à l'interface sont bien différentes. La première épaisseur, pour la préparation de surface A en rouge, est de 12 nm ce qui est en bon accord avec les 14 nm mesurés par ellipsométrie. La deuxième épaisseur, pour la préparation D, est d'environ 2 nm, ce qui est légèrement supérieur aux mesures d'ellipsométrie. Cet écart peut s'expliquer par l'oxydation à l'air libre lors du transfert de l'échantillon ou par la réaction de l'interface avec l'oxygène avant ou pendant le dépôt à 650 °C. Par ailleurs l'échantillon A, avec **l'interface de SiO_2 la plus épaisse, apparaît plus dense et présente moins de porosité** que l'échantillon D.

L'**analyse de la composition chimique** du film traité A (avec 12 nm de SiO_2) a ensuite été réalisée par spectroscopie de rayons X à dispersion en énergie (EDX) (Figure 4.4). L'yttrium et l'oxygène, respectivement en rose et en vert, sont répartis de manière homogène dans le film de Y_2O_3 . La carte EDX pour le silicium (en jaune) confirme la présence **d'une interface de SiO_2 relativement nette** mise en évidence par les pointillés orange.

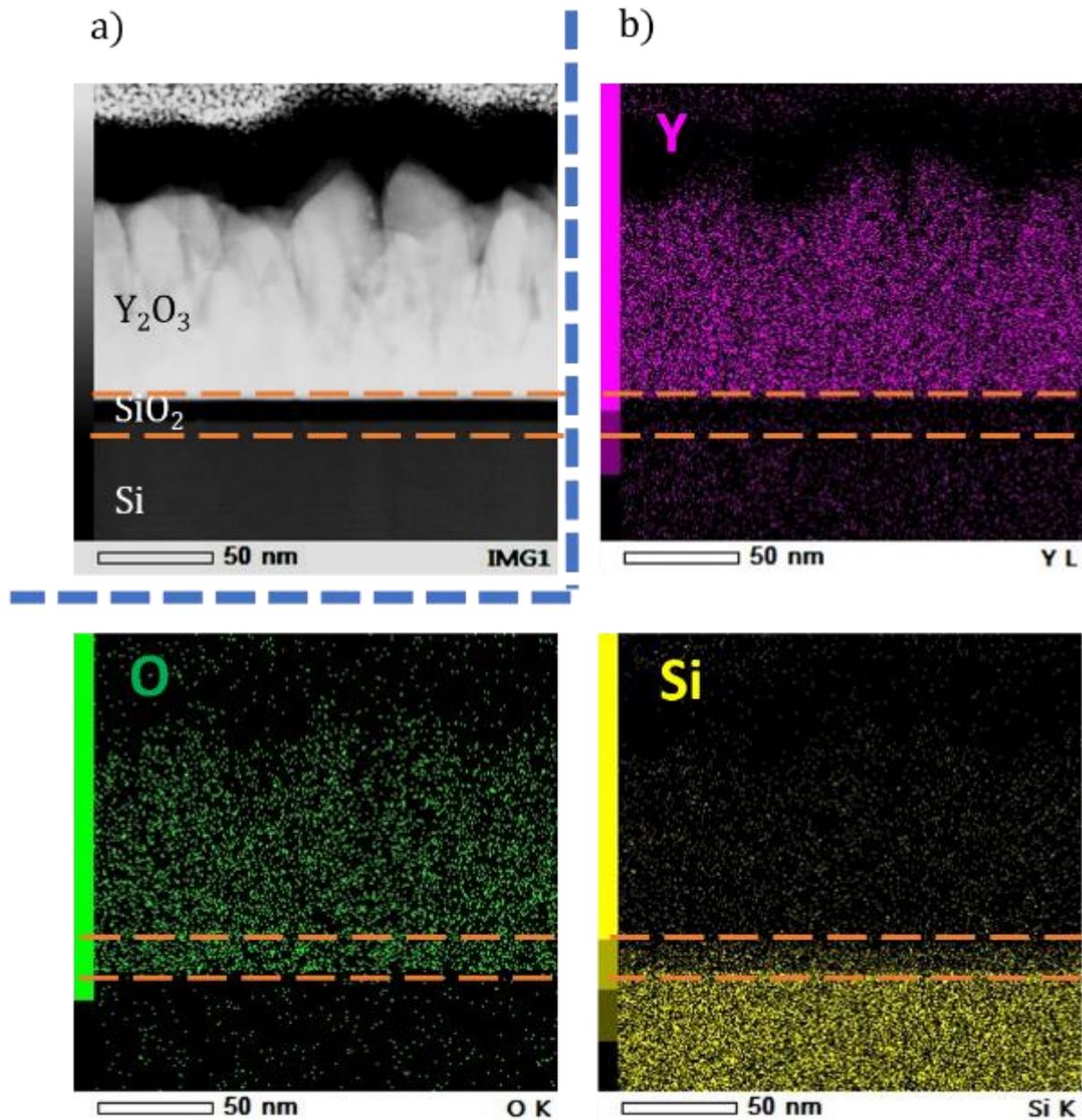


Figure 4.4 - Morphologie et analyse chimique d'une couche de $Eu^{3+} : Y_2O_3$ sur un substrat de silicium (111) après le traitement de surface A (conduisant à 12 nm de SiO_2). a) Images en coupe transverse par TEM en champ clair montrant la croissance colonnaire des grains. b) L'analyse EDX de l'échantillon indique la composition chimique du film en yttrium (rose), oxygène (vert) et silicium (jaune) qui confirme l'existence d'interfaces nettes encadrées par les pointillés orange.

Les informations structurales sur les couches d' Y_2O_3 déposées sur les substrats ayant subi les quatre différents traitements de surface sont étudiées par DRX. Des scans θ - 2θ sont présentés sur la Figure 4.5-a ainsi que des clichés de diffraction des électrons issus de l'analyse TEM sur la Figure 4.5-b.

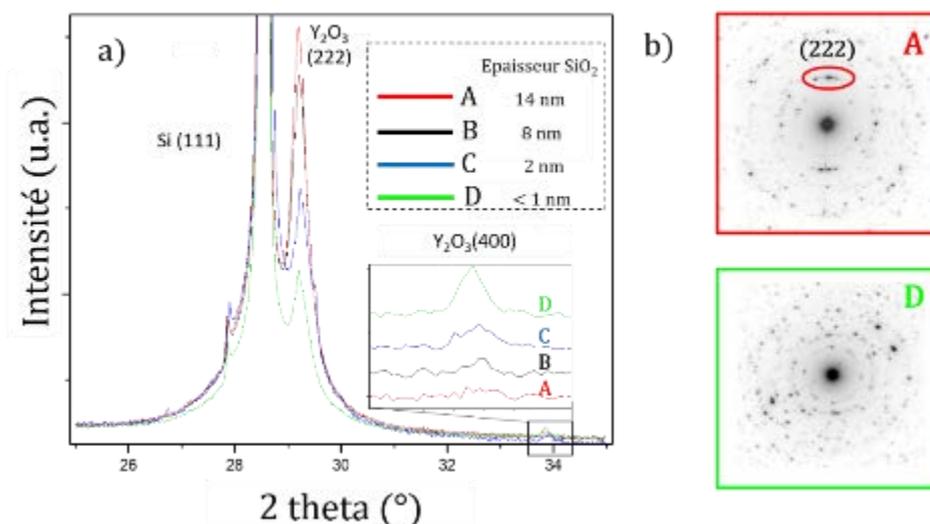


Figure 4.5 – Caractérisation structurale des couches minces d' $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ déposées sur des substrats de Si (111) ayant subi quatre différentes préparations de surface. a) Diffractogramme θ - 2θ autour de la raie 222 d' Y_2O_3 . L'encart est un agrandissement de la raie (400) d' Y_2O_3 . b) Motif de diffraction d'électron des couches minces A et D confirmant la structure cubique d' Y_2O_3 . L'échantillon A présente une texture plus prononcée selon la direction [222] (cercle rouge).

Les quatre traitements de surface, quelle que soit l'épaisseur de SiO_2 formée, mènent bien tous à la formation de la phase cubique d' Y_2O_3 avec une **texturation prononcée selon la direction [222]**. Les pourcentages de texturation, défini dans le Chapitre 3.1.2, sont reportés en fonction du traitement de surface dans le Tableau 4.2 ci-dessous.

Traitement	A	B	C	D	Aucun traitement
Epaisseur de SiO_2 (nm)	14 nm	8 nm	2 nm	< 1 nm	1-2 nm *
% texture	98 %	97,6 %	96,8 %	96,4 %	64 %

Tableau 4.2 – Textures issues des DRX Figure 4.5 en fonction des différents traitements de surface. L'astérisque (*) indique que l'oxyde de silicium est natif sur le substrat.

Quelle que soit la procédure de préparation de surface, une augmentation nette de la texture est observée par rapport à un substrat qui n'aurait subi aucun pré-traitement avec un pourcentage de 64 % (voir Chapitre 3.1.2). Une tendance semble se dégager entre les différents traitements de surface. Un traitement uniquement par la solution d'acide fluorhydrique (terminaisons Si-H, échantillon D) conduit à la texture la moins prononcée. La formation d'un oxyde chimique par la solution SC2 (terminaison Si-OH, échantillon C) ou bien celle d'un oxyde

thermique de SiO_2 (échantillons A et B) permettent une texture un peu plus prononcée. Pour le film réalisé sur une couche de 14 nm de SiO_2 thermique, le pic 400 a même presque complètement disparu et le pourcentage de texture atteint 98 %. Ce phénomène a déjà été observé par d'autres équipes en utilisant d'autres techniques de dépôt^{81,121,130,175,176}. Elle peut s'expliquer par une minimisation des énergies de surface sur SiO_2 . L'oxyde de silicium thermique plus dense et épais favorise probablement la nucléation des germes d'oxyde d'yttrium contribuant ainsi à l'établissement d'une texture prononcée¹³⁵.

Ce résultat est assez inattendu puisqu'on pourrait imaginer que l'absence d'un oxyde amorphe à l'interface soit favorable à l'établissement d'une microstructure alignée sur celle du substrat de silicium. Néanmoins, même pour l'échantillon dont l'oxyde natif a été retiré par attaque chimique (D), l'oxydation du substrat aux premiers instants du dépôt est probablement inévitable dans les conditions mises en jeu par cette approche CVD. Celle-ci nécessite en effet de relativement hautes pressions partielles d'oxygène (quelques mbar) et des précurseurs qui contiennent eux-mêmes des groupements oxyde. La situation est donc bien différente de celle rapportée pour des dépôts physiques (MBE ou PLD) pour lesquels l'utilisation de conditions légèrement réductrices au démarrage du dépôt a permis d'épitaxier les films d'oxyde sur silicium.

Des analyses DRX plus poussées ont été réalisées sur l'échantillon le plus texturé (celui ayant reçu le traitement A). Ces mesures ont été faites en collaboration avec Romain Bachelet de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon. Les résultats des figures de **Rocking Curve** (RC ou bien scans ω) selon la direction [222] sont montrés en Figure 4.6. Ils **révèlent une mosaïcité assez prononcée de 7.2 °** ce qui est indicatif d'un **désordre cristallin important**.

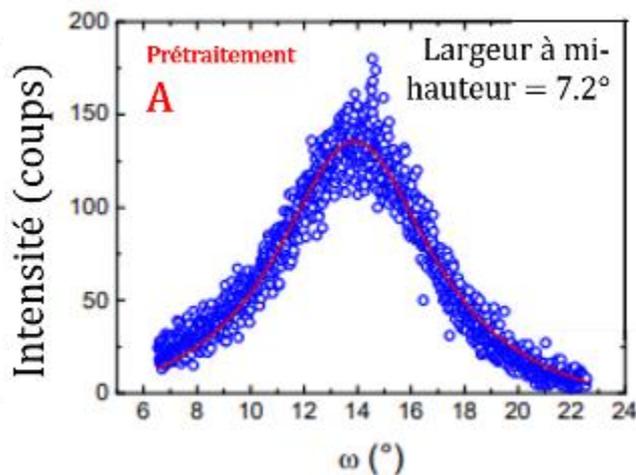


Figure 4.6 – *Rocking curve (ou scans ω) selon la direction [222] d'une couche de 100 nm de Y_2O_3 produite par DLI-CVD sur un substrat ayant subi le traitement A (avec 14 nm de SiO_2 thermique). La courbe en rouge est un ajustement aux données expérimentales par une fonction de Voigt dont on extrait une mosaïcité de 7.2 °.*

Pour analyser l'orientation du film dans le plan de la croissance, des figures de pôle ont été réalisées selon la direction asymétrique [400] d' Y_2O_3 , Figure 4.7.

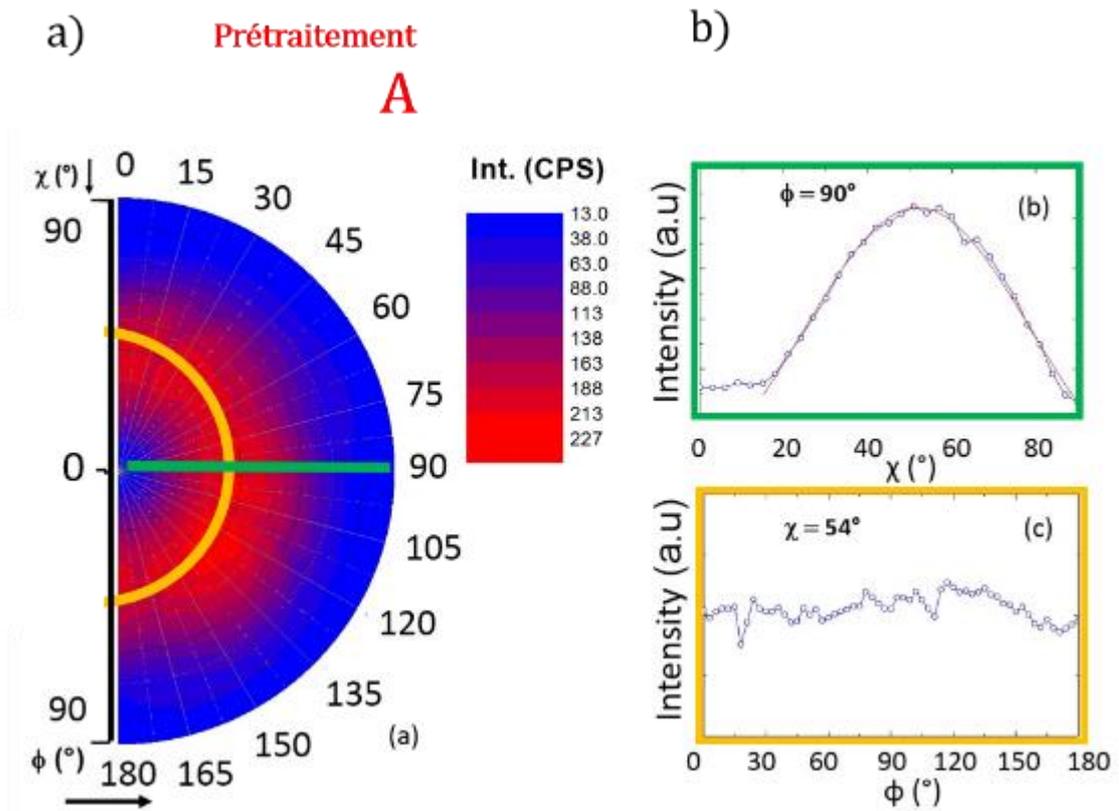


Figure 4.7 – a) Figure de pôle selon la direction $[400]$ du film d' Y_2O_3 déposé sur un substrat de Si ayant subi le traitement A, menant à 12 nm de SiO_2 . b) Les deux encarts en vert et jaune sont respectivement les données à $\phi = 90^\circ$ et $\chi = 54^\circ$ issues de la figure de pôle.

La présence d'un cercle concentrique, Figure 4.7, plutôt que des tâches de diffraction bien distinctes sur la carte, souligne le fait que **le film n'est pas préférentiellement orienté dans le plan de la croissance**.

Les films d' Y_2O_3 produits par DLI-CVD sont donc fortement texturés (111) et d'autant plus qu'une couche de SiO_2 thermique est formée à l'interface. Ils présentent cependant une mosaïcité importante et aucune orientation préférentielle dans le plan de la croissance.

4.1.4. Mesure des largeurs inhomogènes

L'effet de la préparation de surface du substrat sur les largeurs inhomogènes de la transition $^5D_0-^7F_0$ des ions Eu^{3+} a ensuite été étudié. Les mesures ont été réalisées sur les échantillons de 100 nm d'épaisseur de 2% $Eu^{3+} : Y_2O_3$ avec le pré-traitement A (menant à 14 nm de SiO_2 thermique) et D (< 1 nm SiO_2 grâce au traitement chimique HF). Les mesures des largeurs inhomogènes ont été faites à 10 K dans les mêmes conditions expérimentales que celles présentées en Chapitre 3.4.3. Les résultats sont présentés en Figure 4.8.

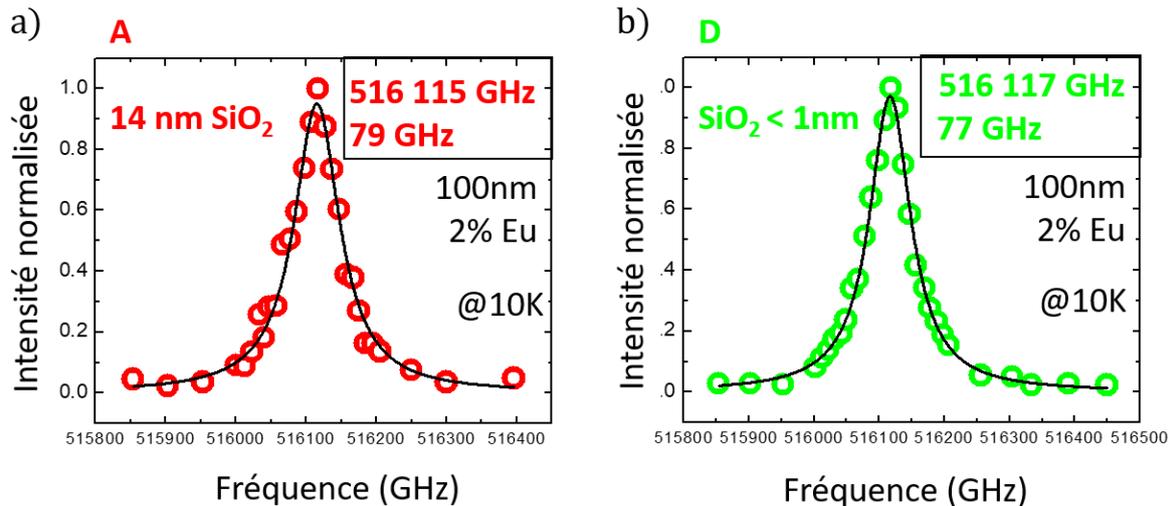


Figure 4.8 - *Impact de la préparation de surface du silicium sur la largeur inhomogène de la transition $^5D_0 - ^7F_0$ des ions Eu^{3+} dans Y_2O_3 à 10 K. a) Largeur inhomogène de l'échantillon ayant eu la préparation de surface A, conduisant à 14 nm de SiO_2 , et b) celle ayant eu la préparation D, conduisant à moins de 1 nm de SiO_2 . Les courbes noires sont des ajustements Lorentziens aux données expérimentales, dont on extrait les positions et les largeurs à mi-hauteur des raies inhomogènes.*

Les deux mesures de largeur inhomogène, conduisent à une raie centrée autour de 516 116 GHz présentant une largeur à mi-hauteur de 77 à 79 GHz. Ces valeurs sont supérieures à celle trouvée pour des films dopés à 2 % en europium dans le Chapitre 3.4.3 (40 GHz). Cela peut s'expliquer par un mauvais nettoyage de la tête de vaporisation et des lignes d'acheminement de précurseurs qui conduirait à une concentration en Eu plus élevée qu'attendu. Malgré une légère réduction de la porosité de la couche mince et une amélioration de la texture du film, la mesure de largeur inhomogène du film de $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ traité A (avec 14 nm de SiO_2) est comparable à celle du film traité D (avec moins de 1 nm de SiO_2). La différence de préparation du substrat, conduisant à des interfaces différentes entre le film et le substrat, ne démontre **pas d'effet significatif** sur l'élargissement inhomogène. Les perturbations statiques autour des ions europium dans la couche ne semblent donc pas significativement influencées par la préparation du substrat et les changements structuraux et morphologiques induits.

4.1.5. Conclusion partielle

Dans cette partie nous nous sommes servis de protocoles connus pour la préparation de la surface du substrat de silicium. Des combinaisons de différentes préparations de surface avec des recuits flash sous atmosphère oxydante nous ont permis d'obtenir des oxydes de silicium de différentes natures et épaisseurs. La croissance d'une couche mince dopée d' $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ a été réalisée sur ces différents substrats préparés. La présence d'un oxyde thermique de SiO_2 plus épais d'une dizaine de nm permet :

- une réduction de la porosité entre les grains de la couche d' Y_2O_3
- une amélioration de la texture selon la direction de croissance [222] (jusqu'à 98 %)

Pourtant, la croissance reste polycristalline avec un désordre important (comme le souligne la mosaïcité du film qui est de 7°) et aucune orientation préférentielle dans le plan de la croissance n'est observée. Les largeurs inhomogènes de la transition 5D_0 - 7F_0 des ions europium ne sont également pas impactées par les différentes préparations du substrat. Il semble difficile par la technique de croissance par CVD d'exclure complètement la formation d'une couche de SiO_2 d'interface qui influe très fortement sur la microstructure finale des films. Par la suite, nous avons conservé cette technique de préparation de surface des substrats de Si par recuit flash sous oxygène dans la mesure où, même si elle ne mène pas à la croissance de films épitaxiés sur Si (111), elle permet de disposer d'une surface propre et reproductible.

Dans la partie suivante, une autre approche d'amélioration de l'environnement des ions émetteurs a été étudiée : celle de post-traitements thermiques.

4.2. Le post-traitement thermique comme vecteur d'amélioration des propriétés optiques

Une façon de réduire les défauts natifs dans les couches minces, qui avait déjà été expérimentée sur d'autres systèmes de matériaux, est d'utiliser un **post-traitement thermique à haute température**. La température et la durée de ce post-traitement sont des paramètres clés à contrôler car la diffusion d'impuretés ou d'espèces peut être activée par l'application du recuit et des réactions avec le substrat sont également susceptibles d'avoir lieu.

4.2.1. Expérience précédente sur les post-traitements thermiques

Notre équipe à l'IRCP a une expérience reconnue dans l'élaboration de matériaux aux propriétés de cohérence de longue durée avec comme système de référence les cristaux massifs de YSO. Récemment les systèmes à dimensions nanométriques ont été étudiés tels que les nanoparticules de Y_2O_3 ^{55,56,177} ou les films minces réalisés par ALD^{86,87} qui conduisent à des temps de cohérence des transitions optiques relativement plus courtes que les matériaux massifs (voir Chapitre 3 Tableau 3.2). L'application de **traitements thermiques** s'est alors révélée comme un **facteur d'amélioration** très efficace permettant une **meilleure cristallisation des nanomatériaux**, et une **amélioration de l'environnement des ions terre rares émetteurs**. Les recuits de nanoparticules (NPs), puis de couches minces déposées par ALD sont brièvement rappelés dans cette partie car ils servent de point de départ au travail d'optimisation du traitement thermique mené dans ce chapitre.

Dans le cas de nanoparticules, l'optimisation par plusieurs étapes de recuit a permis un affinement des différentes raies optiques (largeur inhomogènes et homogènes), comme présenté schématiquement sur la Figure 4.9. Ces résultats sont le fruit, entre autres, des travaux de thèse de Karmel de Oliveira Lima²² et d'Alexandre Fossati²³.

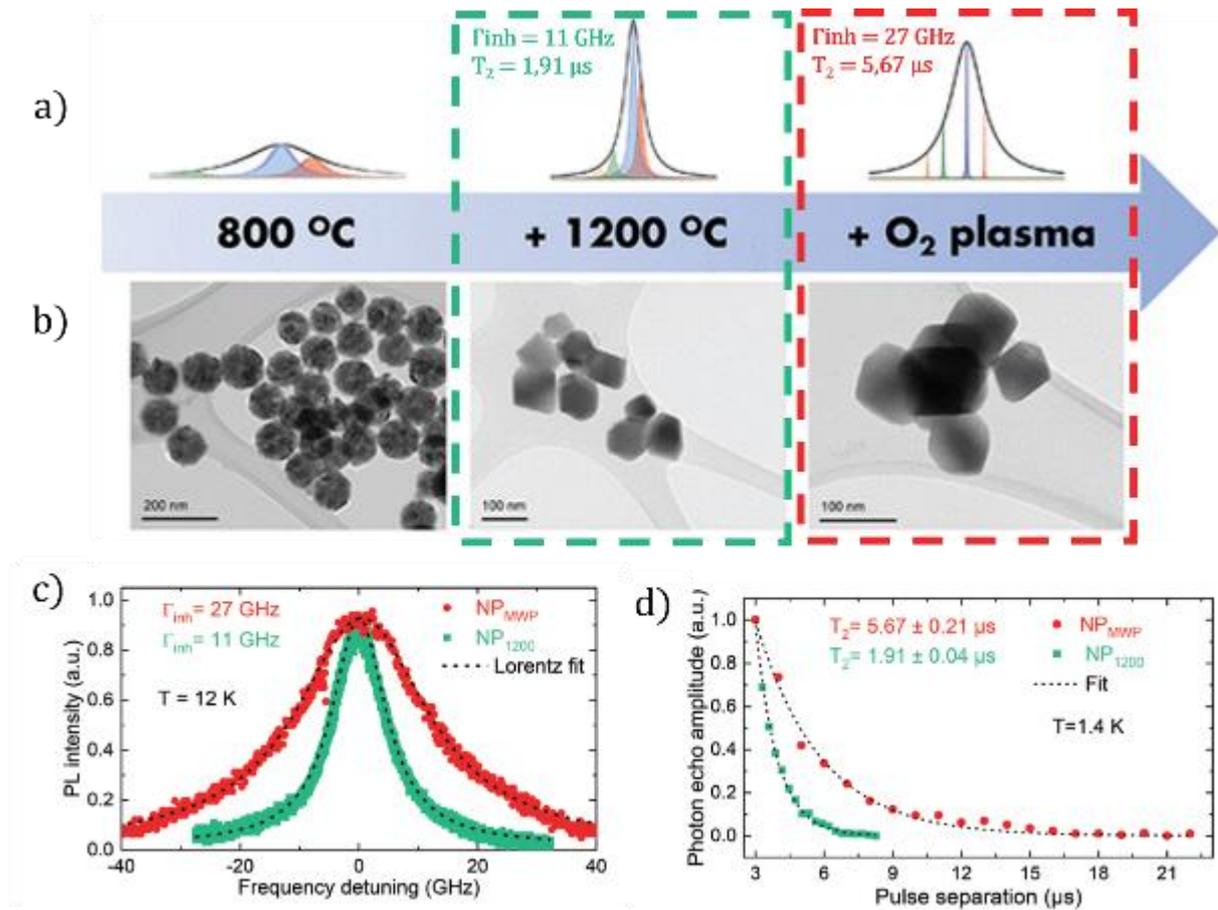


Figure 4.9 – a) Représentation schématique de l'effet du traitement thermique sur les propriétés optiques des nanoparticules de $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ ⁵⁶. b) Clichés TEM des NPs après les différents traitements thermiques. c) Largeurs inhomogènes des NPs traitées. d) Déclin de l'écho de photon dont on extrait les temps de cohérences T_2 des NPs traitées.

A l'issue de la synthèse (par précipitation homogène¹⁶⁶), les nanoparticules synthétisées sont encore sous la forme de carbonate d'yttrium amorphe, il est donc nécessaire de les traiter thermiquement afin de cristalliser l'oxyde d'yttrium. Un **premier recuit à 800 °C** permet d'obtenir des nanoparticules polycristallines de 100 nm de diamètre. Un **deuxième traitement à 1200 °C** permet de changer complètement leur morphologie et leur structure **pour obtenir des grains monocristallins** dont on voit en microscopie TEM les facettes uniques et les bords aigus bien définis. Ce premier double traitement permet pour des particules dopées à 0,3 % en europium de conduire à des largeurs inhomogènes de 11 GHz ainsi que des temps de cohérence optique (T_2) de 1,9 μs (167 kHz). Enfin, un dernier traitement sous plasma micro-onde d'oxygène a été appliqué. Ce second traitement élargit la raie inhomogène à 27 GHz mais permet également la mesure de temps de cohérence record de 5,7 μs (57 kHz) dans ces systèmes grâce à une réduction des défauts (comme des lacunes)⁵⁶.

Le post-traitement thermique de couches minces a également été étudié avec des films produits par ALD (Figure 4.10) dans le cadre de la thèse de Marion Scarafagio²⁴.

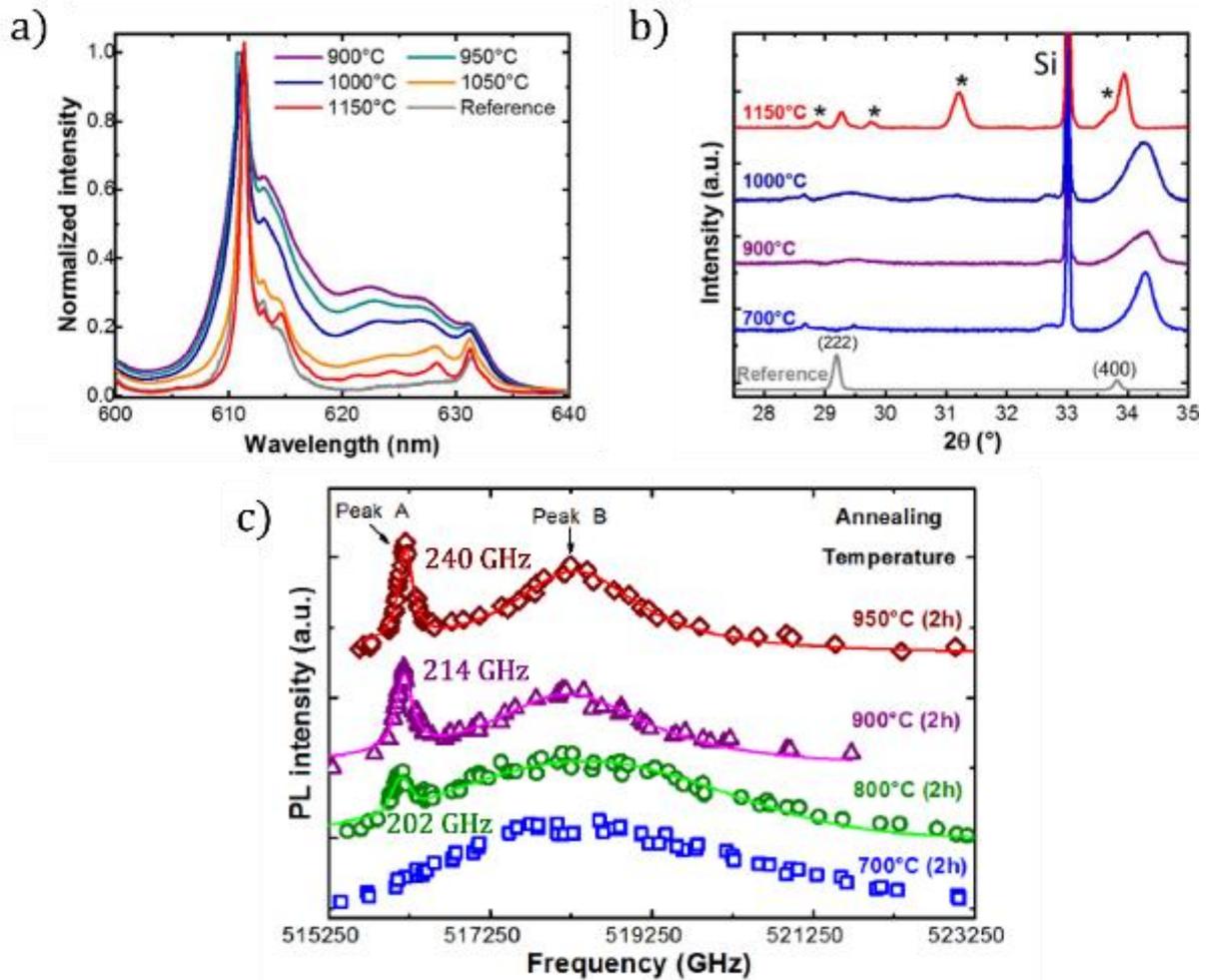


Figure 4.10 – Effet du recuit sur des films dopés $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ sur Si produits par ALD^{86,87} (Thèse M. Scarafagio). a) Spectres de PL à température ambiante de films de Y_2O_3 dopés avec 5 % d'euporium d'épaisseur 118 nm montrant les principales raies d'émission de l'ion Eu^{3+} dans un environnement cubique ou monoclinique. Une céramique transparente de même composition a été utilisée comme composé de référence. Les spectres sont normalisés par rapport au pic à 612 nm afin de pouvoir analyser leurs formes. b) DRX des mêmes échantillons produits par ALD après recuit. Le diffractogramme de référence est celui de NPs de même composition. c) Largeurs inhomogènes de la transition ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_0$ en fonction de la température du recuit.

Dans le cas des couches minces produites par ALD sur silicium (100), l'utilisation de post-traitements thermiques est nécessaire afin d'obtenir des raies d'émission de fluorescence fines⁸⁶. En effet, sans recuit, les couches sont partiellement amorphes et aucune largeur inhomogène n'a pu être mesurée dans les films produits par ALD du fait de l'environnement cristallin des ions Eu^{3+} qui est très désordonné. En appliquant des recuits entre 800 °C et 950 °C, on améliore la qualité cristalline des couches minces pour former la phase cubique de la matrice hôte et des largeurs inhomogènes de l'ordre de 200 GHz ont pu être mesurées⁸⁶. Bien que le recuit après dépôt ait permis d'obtenir des raies optiques plus étroites et mieux résolues, les températures de recuit sont limitées à moins de 950 °C avant que des réactions avec le substrat de silicium ne conduisent à la formation de phases silicatées parasites^{86,87,178}.

4.2.2. Post-traitement thermique d'une couche simple de $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$

Afin d'évaluer l'effet d'un post-traitement thermique sur les propriétés optiques des films dopés terres-rares développés par DLI-CVD, une couche active simple de 100 nm de 2% $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ a été déposée dans le réacteur « Bender » à 650 °C sur un substrat de silicium (111) de 2 pouces de diamètre ayant préalablement été traité dans un four RTA afin d'obtenir un oxyde thermique de 12 nm de SiO_2 (voir procédure dans la partie précédente 4.1.2). Cet échantillon a ensuite été clivé en plusieurs fragments, chacun recevant un recuit thermique sous air dont la température était fixée entre 1100 °C et 1300 °C. Ces recuits ont été effectués dans un four de recuit conventionnel (FRC) dont les rampes en température sont de 3 °C/min et les durées de recuit de 2 heures.

i. Caractérisation structurale avant et après recuit

Afin d'analyser les phénomènes mis en jeu lors des traitements thermiques, de la spectrométrie de masse d'ions secondaires TOF-SIMS (Time Of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) a été réalisée en collaboration avec Antoine Seyeux de l'IRCP, sur les couches simples de 100 nm avant et après recuit à 1100 °C et 1200 °C. Les mesures comparatives de TOF-SIMS sont présentées dans la Figure 4.11. Nous nous sommes concentrés sur les contributions de l'yttrium, de l'oxyde de silicium et du silicium en suivant les signaux des ions pulvérisés YO_2^- , SiO_2^- et Si_2^- .

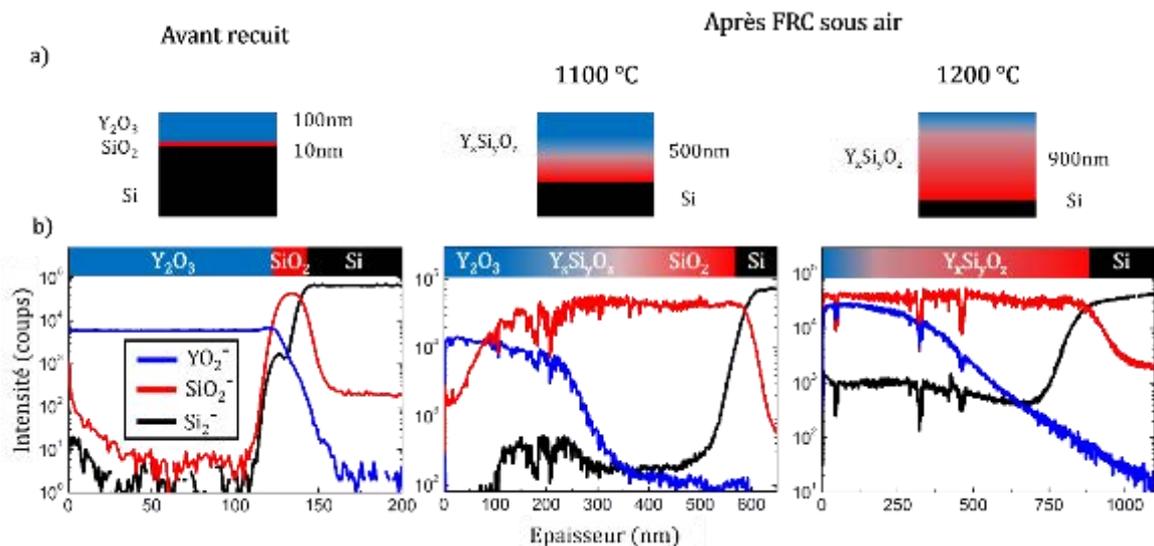


Figure 4.11 - Effet du recuit d'une couche active simple de 100 nm $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ déposée sur Si (111). a) Représentation schématique de la composition des films. b) TOF-SIMS des échantillons. L'échantillon avant recuit montre des interfaces nettes entre chaque couche alors qu'un important mélange est observé après les recuits à haute température. Ces recuits conduisent à la formation de phases mixtes $\text{Y}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ et à un épaississement de l'interface.

Trois régions distinctes peuvent être identifiées pour l'échantillon non recuit (Figure 4.11 gauche) : 100 nm de Y_2O_3 , 10 nm de SiO_2 et le substrat de Si. Ces trois régions sont bien définies

ce qui est en accord avec le cliché TEM et l'analyse chimique EDX dans la partie précédente (voir Figure 4.4). Cependant, lors du recuit à haute température, un épaississement des couches d'oxyde est observé. Pour une température de recuit de 1100 °C (respectivement 1200 °C), une épaisseur de 300 nm (respectivement 500 nm) a dû être pulvérisée avant d'atteindre l'interface avec le substrat de silicium. Cet épaississement important est dû à la diffusion de l'oxygène de l'atmosphère au travers du film de Y_2O_3 et vers l'interface de silicium. Les atomes d'oxygène ont progressivement oxydé le substrat (courbe rouge de la Figure 4.11-b). En effet, Y_2O_3 est connu pour être un **conducteur ionique à haute température** ce qui favorise la diffusion de l'oxygène par ses lacunes^{179,180}. Une modification des interfaces est aussi clairement observée après les différents traitements thermiques. Cette modification est due à la diffusion des atomes de silicium vers la surface et celle des atomes d'yttrium vers le substrat. Une **couche de mélange de phases mixtes $Y_xSi_yO_z$** se forme donc et son épaisseur augmente avec la température de recuit. La composition exacte des nouvelles phases cristallines de mélange n'a pas pu être clairement déterminée par DRX car le pic principal était superposé à celui du substrat prédominant, le Si (111). Néanmoins, des phases silicatées telles que $Y_2Si_2O_7$, $YSiO_2$ peuvent être attendues¹⁸¹⁻¹⁸⁴.

Pour confirmer l'épaississement des couches minces par le recuit, des mesures complémentaires d'ellipsométrie spectroscopique (SE) ont été réalisées sur les échantillons non recuit et recuit à 1200 °C et dont les données sont présentées en Figure 4.12.

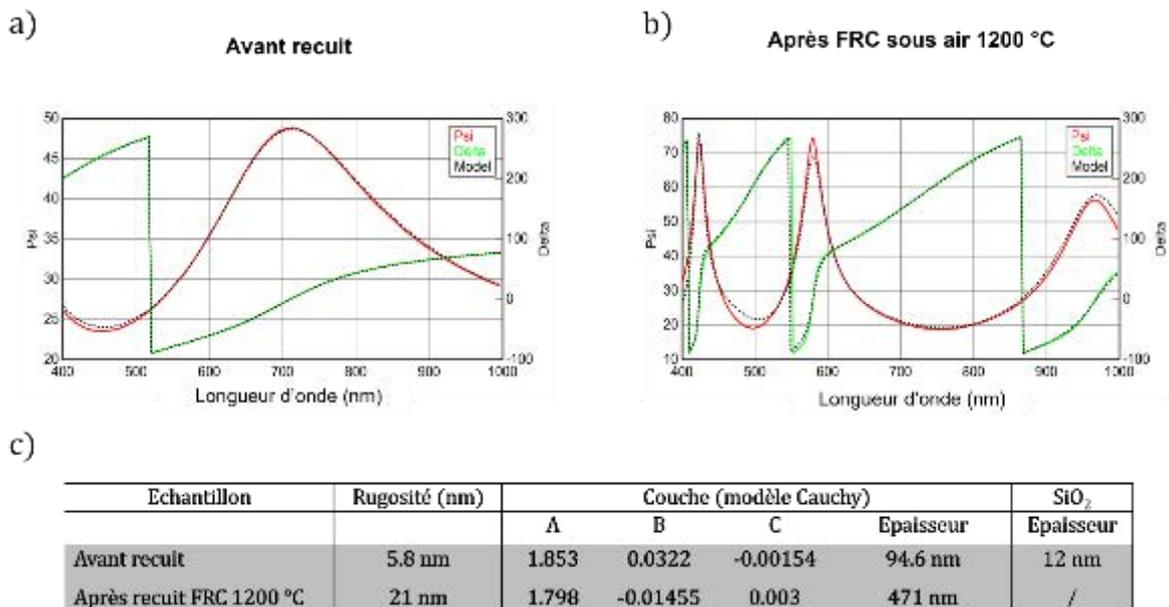


Figure 4.12 – Données d'ellipsométrie spectroscopique a) avant et b) après FRC à 1200 °C. Les courbes rouges et vertes sont les paramètres expérimentaux d'ellipsométrie Psi Ψ et Delta Δ . La courbe noire en pointillés est l'ajustement des données incluses dans le modèle de l'échantillon.

c) Les modèles des échantillons sont composés d'un paramètre de rugosité, d'une couche d'épaisseur et d'indice optique ajustés, et d'un substrat de silicium. L'indice optique $n(\lambda)$ suit une loi de Cauchy telle que $n(\lambda) = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4$ dont les paramètres A, B et C sont laissés libres. L'échantillon non recuit possède une couche de SiO₂ issue de la préparation de substrat et dont l'épaisseur est considérée fixe.

La Figure 4.12-a représente les spectres d'ellipsométrie d'une couche simple d'oxyde d'yttrium sans recuit. Le modèle ajusté reproduit bien les données expérimentales Psi et Delta. Dans le tableau Figure 4.12-c, l'épaisseur de SiO₂, mesurée avant le dépôt, est considérée comme fixe pendant le processus de dépôt à 650°C. Cette épaisseur était de 12 nm (en raison du traitement chimique et thermique du substrat). La valeur ajustée de rugosité de 5.8 nm est en bon accord avec les valeurs mesurées par AFM, où pour un film de 100 nm d'Y₂O₃ le RMS trouvé était de 5.7 nm (voir Figure 3.3 dans le Chapitre 3.11). Une épaisseur de 95 nm est déduite de ce modèle.

L'échantillon recuit sous air pendant 2h à 1200 °C montre de nouvelles franges d'interférence sur les deux spectres Ψ et Δ en Figure 4.12-b attribuées à un épaissement du film. **Environ 471 nm d'une couche mixte de Y_xSi_yO_z s'est formée.** L'épaissement estimé de la couche est donc en **bon accord avec les résultats de TOF-SIMS** montrés sur la Figure 4.11-b, où environ 500 nm d'une couche mixte devaient être pulvérisés avant d'atteindre le substrat. Une **augmentation de la rugosité** est également observée après le recuit qui pourrait être due à une augmentation de la taille des grains^{147,185}.

A l'aide des paramètres A, B et C du modèle de la loi de Cauchy, les indices optiques des deux couches non recuite et recuite à 1200 °C sont tracés en Figure 4.13.

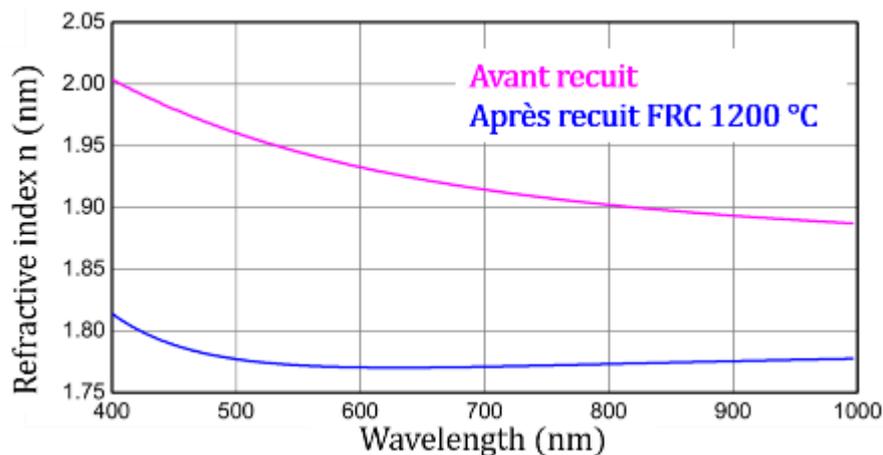


Figure 4.13 – Indice optique d'une couche mince de Y₂O₃ avant et après recuit à 1200°C sous air, déduite d'un modèle de Cauchy.

L'indice optique de la couche d'Y₂O₃ avant recuit est compris entre 1.85 et 2, ce qui est en bon accord avec les valeurs de la littérature^{186,187}. **Après un recuit à 1200 °C, l'indice optique de la couche chute** pour atteindre des valeurs entre 1.75 et 1.82. Cette diminution peut s'expliquer par différents phénomènes :

- La diffusion de silicium qui crée une **phase mixte silicatée**¹⁸⁶, l'indice optique de SiO₂ étant plus faible (autour de 1,45). A titre de comparaison, les indices de réfraction Y₂SiO₅ sont compris être 1.78 et 1.8 à 632 nm.
- Ensuite le traitement thermique peut aussi introduire des **contraintes** dans le film lors des montées et descentes en température en raison de coefficients d'expansion thermique différents¹⁸⁸. Ces contraintes sont susceptibles de générer de la fissuration comme l'illustre la Figure 4.14 pour des films de 1 µm d'épaisseur. La présence de

telles fissures peut conduire à une diminution de l'indice optique apparent de la couche par l'augmentation de la porosité ⁶⁹.

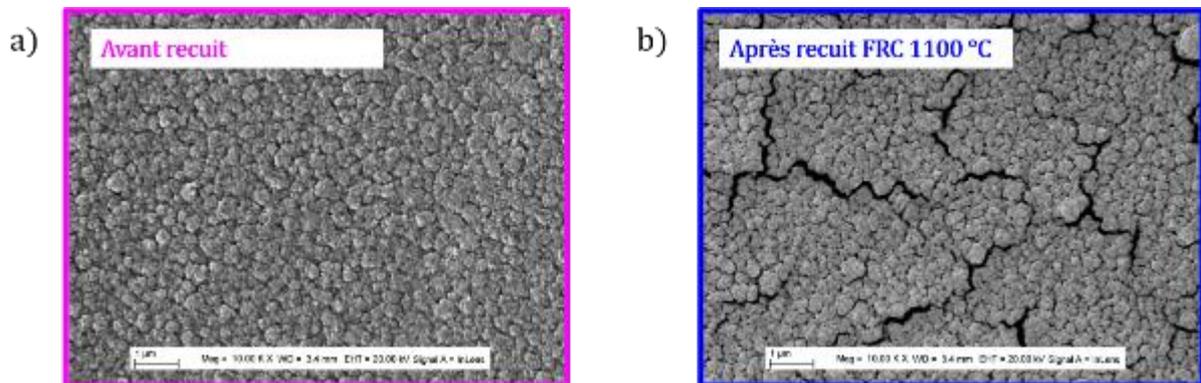


Figure 4.14 – Clichés MEB d'un échantillon de 1 µm d'épaisseur a) non recuit et b) recuit 2h à 1100 °C. L'échantillon recuit présente des craquelures en surface à cause des contraintes thermiques générées.

Les post-traitements thermiques modifient de manière significative la composition et la morphologie des couches minces d' Y_2O_3 . Des caractérisations optiques des ions europium ont donc été effectuées afin d'évaluer l'effet du changement de leur environnement sur les propriétés d'émission des ions.

ii. Evaluation des propriétés de luminescence des ions Eu^{3+} après recuit

Pour évaluer les propriétés de luminescence des ions Eu^{3+} , des expériences de **cartographie d'excitation de photoluminescence (PLE-2D)** à température ambiante ont été menées sur des **couches actives de 80 nm d' $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$** sur Si (dénotées A), avant et après différentes températures de recuit. Pour cela, les échantillons ont été excités à différentes longueurs d'onde autour de la transition ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_2$ à 465 nm de l'europium. L'émission de fluorescence est ensuite mesurée sur un intervalle de longueur d'onde autour de la transition ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ à 612 nm. Le diagramme d'énergie de l'europium et les transitions impliquées sont rappelés en Figure 4.15-e. Les cartographies de PLE-2D du film non recuit (NR) et traité à différentes températures sont présentées dans les Figure 4.15-a-c.

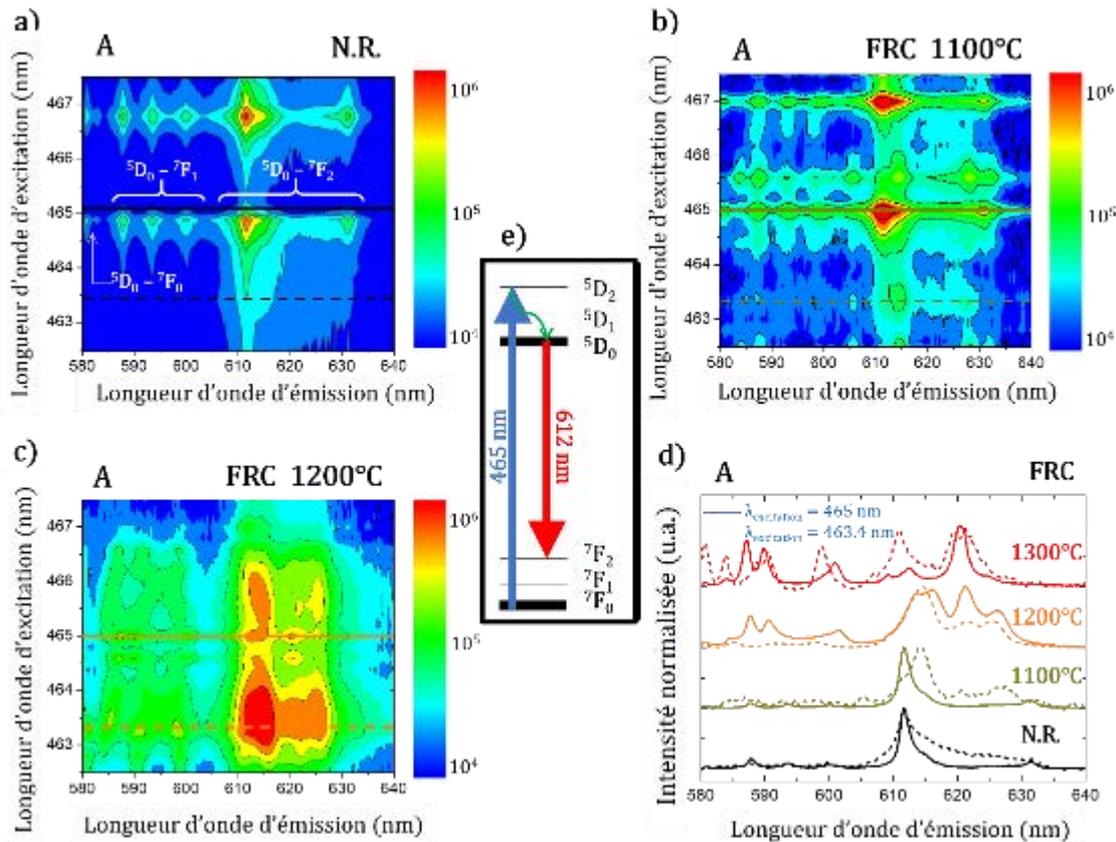


Figure 4.15 – Photoluminescence (PL) à température ambiante des ions europium dans la couche active simple $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ sur $\text{Si} (111)$ (notée A), non recuite (N.R.) et recuite à différentes températures. a-c) Cartes de PLE-2D enregistrées autour des longueurs d'onde d'excitation de la transition ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_2$ et d'émission de la transition ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ de l'europium. Une modification importante des spectres à la fois en émission et en excitation est observée après un recuit à 1200 °C. Les traits pleins et pointillés correspondent respectivement aux longueurs d'onde d'excitation à 465 nm et 463,4 nm. Les spectres correspondants, normalisés par rapport à l'intensité du pic le plus élevé, sont tracés en d). e) Niveaux d'énergie de l'europium et transitions étudiées, la flèche verte indique une désexcitation non-radiative.

Sur l'échantillon non recuit (Figure 4.15-a), l'émission fine et intense typique de l'europium centrée à 612 nm est observée pour des longueurs d'onde d'excitation de 465 et 466,8 nm, ce qui est en bon accord avec l'insertion des ions Eu^{3+} en site C_2 de la phase cubique de Y_2O_3 ^{166,167}. Une plus faible fluorescence également centrée à 612 nm est observée pour des excitations latérales comme à 463,4 nm (spectre en pointillés noirs sur les Figures 4.15-a&d), ce qui indique que certains ions Eu^{3+} subissent un environnement légèrement perturbé puisque la forme globale et la longueur d'onde maximum du pic sont conservés. En effet, la principale différence entre la PL sous excitation à 465 nm et 463.4 nm est une augmentation de la largeur à mi-hauteur de l'émission qui est caractéristique d'un environnement désordonné. Cette émission plus large a une intensité environ vingt fois plus faible par rapport à l'émission intense sous excitation à 465 nm, ce qui indique que seul un petit nombre d'ions europium est dans cet environnement perturbé.

Après un recuit à 1100 °C, la carte de PLE-2D montre de légers changements par rapport au film non recuit (Figure 4.15-b). Pour l'excitation à 465 nm, une augmentation de 10 % de la largeur à mi-hauteur de l'émission à 612 nm est observée, confirmant que la phase cubique présente un désordre supplémentaire. De nouvelles lignes d'émission moins intenses et relativement étroites apparaissent, par exemple pour une excitation à 463,4 nm (Figure 4.15-d, courbe verte pointillée), qui correspondent probablement à de **nouvelles phases cristallines**¹⁸⁹⁻¹⁹². Cependant, comme la forme globale de la carte de PLE-2D est conservée, nous pouvons conclure que c'est la **phase cubique** mais déformée de Y_2O_3 **qui reste le principal environnement cristallin** ressenti par les ions Eu.

Lorsque la température de recuit est encore augmentée à 1200°C (Figure 4.15-c), les spectres de fluorescence sont modifiés de façon importante avec de nouveaux pics d'émission, entre 613 nm et 628 nm, qui deviennent dominants quelle que soit la longueur d'onde d'excitation. On observe un **élargissement des spectres à la fois en excitation et en émission** dans la carte de PLE-2D. En effet, la fluorescence la plus intense est observée pour une excitation à 463,4 nm (Figure 4.15-c), ce qui révèle que de **nouvelles phases sont désormais prédominantes**. Une augmentation supplémentaire de la température de recuit au-dessus de 1300 °C conduit à une modification plus importante des spectres de fluorescence comme le montrent les lignes rouges pleines et pointillées dans la Figure 4.15-d. A cette température, le film d'yttrium n'est plus de l'oxyde d'yttrium de structure cubique mais est constitué d'un mélange de phases mixtes d'oxyde d'yttrium silicatées.

Ces résultats sont en bon accord avec les analyses TOF-SIMS : le silicium et l'oxygène diffusent à travers l'échantillon créant de nouvelles phases de mélange qui sont silicatées ($Y_xSi_yO_{1.5x+2y}$) dès que des températures de 1100 °C sont appliquées. Pour des températures de recuit de 1200 °C et plus, l'environnement cristallin est si radicalement changé que l'émission en est complètement modifiée.

iii. Mesure préliminaire de largeur inhomogène après recuit

Afin d'évaluer l'avantage du post-traitement thermique sur les propriétés optiques, nous avons également mesuré **les largeurs inhomogènes de** la transition ${}^7F_0-{}^5D_0$ des ions Eu dans **la couche active simple (A) avant et après recuit à 1100 °C**. Les mesures présentées dans la Figure 4.16 ont été effectuées à 10 K en utilisant les mêmes conditions expérimentales que celles présentées en Chapitre 3.4.3.

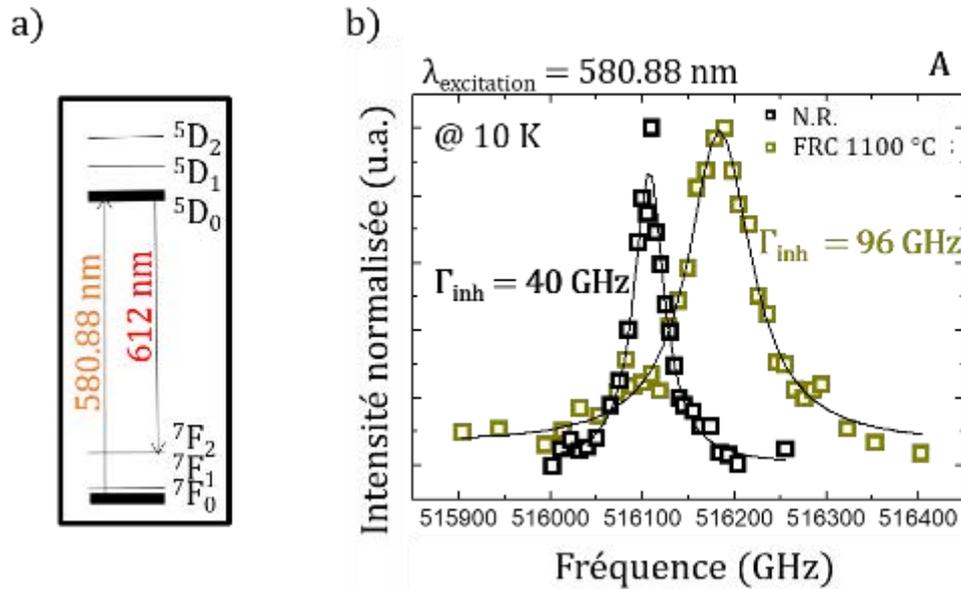


Figure 4.16 – *Largeur inhomogène de la transition 7F_0 - 5D_0 des ions Eu^{3+} dans une couche active simple $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ non recuite et recuite. a) Niveaux d'énergie des atomes d'euporium et transition excitée. b) Largeurs inhomogènes à 10 K pour une couche simple de $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ sur Si (111) non recuite (N.R.) et après recuit à 1100 °C pendant 2h sous air. Les traits pleins sont des ajustements lorentziens aux données expérimentales, dont les largeurs à mi-hauteur (FWHM) sont extraites.*

Une largeur inhomogène de 40 GHz est mesurée pour la couche non recuite dopée à 2 % d'Eu ce qui est cohérent avec les résultats du chapitre précédent où des valeurs identiques avaient été mesurées en Chapitre 3.4.3. **Le recuit** à 1100 °C pendant 2 h sous air **double la largeur inhomogène** pour atteindre une valeur de 96 GHz qui s'accompagne d'un décalage de la fréquence centrale vers les hautes fréquences (ou plus courtes longueurs d'onde vers 580.77 nm). Ce décalage aux fréquences plus élevées a déjà été signalé pour les films ALD¹⁷⁸, et peut être lié à la génération d'une **contrainte thermique** due aux différences de coefficients d'expansion thermiques entre le substrat de silicium et l'oxyde d'yttrium^{49,50}. Cela est concordant avec les clichés MEB qui montraient des fissures après recuit en Figure 4.14.

L'élargissement de la raie inhomogène avec le recuit est attribué à une **augmentation du désordre** dans le matériau. Des variations à l'échelle nanométrique dans l'environnement des ions décalent leurs fréquences de résonance. Les expériences de TOF-SIMS et de PLE précédentes ont indiqué une diffusion significative **des ions Si^{4+}** dans la matrice d' Y_2O_3 qui pourrait être à l'origine de ce désordre. En effet comme le rayon atomique des ions Si^{4+} est plus petit que celui des ions Y^{3+} , **leur substitution provoque une déformation de la maille de l'oxyde hôte et modifie le champ cristallin ressenti par les ions europium**. De plus, l'insertion d'un silicium tétravalent sur un site de l'yttrium trivalent nécessite **une compensation de charge** (par exemple des oxygènes interstitiels) qui induisent également un changement significatif des paramètres de champ cristallin^{179,193}. Ces deux effets combinés peuvent conduire à une distribution des longueurs d'onde d'excitation et donc à une augmentation de la largeur inhomogène.

Nous avons vu que le recuit est une condition nécessaire à l'obtention de propriétés de cohérence dans d'autres systèmes. Cependant, dans le cas des couches minces produites par DLI-CVD le traitement thermique introduit des défauts attribués à l'influence du substrat (contraintes

aux interfaces et diffusion conduisant à la formation de phases mixtes). Afin de bénéficier de l'amélioration du recuit tout en limitant ces problèmes, une autre stratégie a été développée qui consiste à utiliser une architecture en multicouches pour nos films dopés.

4.2.3. Post-traitement thermique d'une multicouche de $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$

Dans cette architecture les ions europium présents dans la couche active ont été protégés par deux couches non dopées d' Y_2O_3 d'épaisseurs similaires de 80 nm (Figure 4.17-a), appelées couches « tampon » et « chapeau ». La première se situe à l'interface avec le substrat de silicium, et la deuxième se situe au-dessus de la couche active. Cet échantillon multicouche sera ensuite soumis à différentes conditions de recuit dont on comparera les effets sur les propriétés de luminescence des ions europium.

Le système d'injection que nous utilisons étant équipé de deux injecteurs il nous permet à la fois de former la matrice hôte Y_2O_3 à l'aide du précurseur d'yttrium et d'en doper la couche avec le précurseur d'europium (voir Chapitre 2.3.2). La préparation de **l'échantillon multicouche, appelé TAC** (pour Tampon-Active-Chapeau) est faite dans le réacteur Bender, en trois étapes de croissance successives sur le substrat de silicium prétraité comme décrit en Chapitre 2.4.

Pour étudier l'influence de l'encapsulation de la couche active, l'échantillon multicouche TAC est comparé à la même couche active simple de $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ présentée dans la partie précédente et notée A. Les deux échantillons A et TAC, schématisés en Figure 4.17-a, ont donc la même épaisseur de couche active. Ils sont ensuite recuits pendant 2 h sous air à des températures entre 1100 et 1300 °C.

i. Propriétés de luminescence de l'échantillon multicouche après recuit conventionnel

L'effet du recuit à 1200 °C sur la carte de PLE-2D de l'échantillon multicouche TAC est présentée ci-dessous (Figure 4.17).

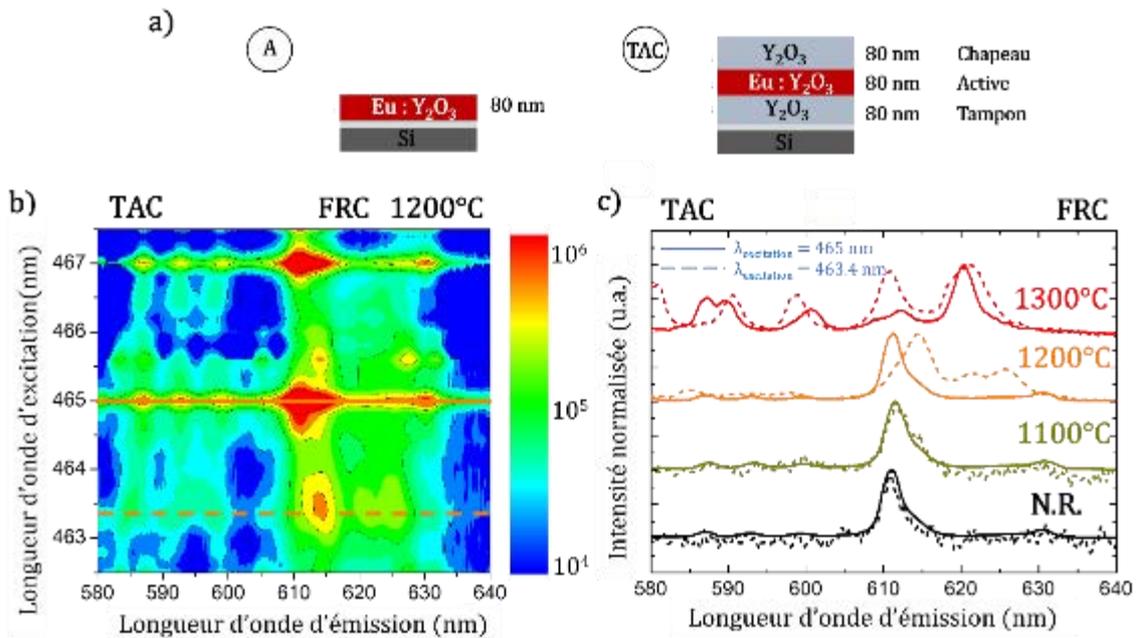


Figure 4.17 – a) Représentation schématique des deux échantillons étudiés A, composé d'une couche active de 80 nm de 2 % $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$; et TAC composé de la même couche active mais encapsulée entre deux couches non dopées d' Y_2O_3 de 80 nm appelées couches tampon et chapeau. b) Carte de PLE-2D excitation/émission ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_2 / {}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ de l'échantillon TAC après recuit à 1200 °C. Les traits pleins et en pointillés correspondent respectivement aux longueurs d'onde d'excitation à 465 nm et 463,4 nm. Les spectres correspondants sont tracés en c) après normalisation par rapport à l'intensité du pic le plus élevé. c) Spectres d'émission de l'euporium dans l'échantillon TAC après différentes températures de recuit.

La carte de PLE-2D du multicouche TAC (Figure 4.17-a) n'est pas aussi radicalement modifiée que ne l'était celle de la couche simple A après un recuit à une température de 1200 °C précédemment montrée en Figure 4.15-c. De plus, **pour des températures inférieures à 1200 °C, aucun changement n'a été observé dans les spectres d'émission** (courbe verte pointillée Figure 4.17-c), même lors de l'excitation à 463,4 nm où de nouvelles phases avaient été détectées sur la couche active unique A. **L'encapsulation de la couche dopée semble avoir au moins partiellement préservé la région active** de la diffusion du silicium et retardé la formation d'une phase de mélange qui détériore l'environnement des ions. Une cartographie de PLE-2D a également été réalisée pour l'échantillon TAC recuit 2h sous air à 1300 °C et est présentée en Figure 4.18 avec les spectres correspondants aux deux excitations à 465 et 463,4 nm reportés en rouge sur la Figure 4.17-b. **Lors du recuit à 1300 °C, une modification significative de l'allure des spectres et une diminution générale de l'intensité d'émission est observée. Le bénéfice de la structure multicouche ne s'applique donc plus.** Une augmentation au-dessus de 1300 °C conduit en effet à une modification totale de la carte de PLE-2D, ce qui indique un changement complet de la structure du film. On constate donc finalement que le recuit conventionnel de structures multicouches permet d'avantageusement retarder la température maximale accessible avant d'observer une dégradation de la composition des films dans la couche active liée à une interdiffusion des espèces. Pour tenter d'explorer des gammes de températures plus élevées, des essais de recuit rapides dans un four RTA ont été réalisés.

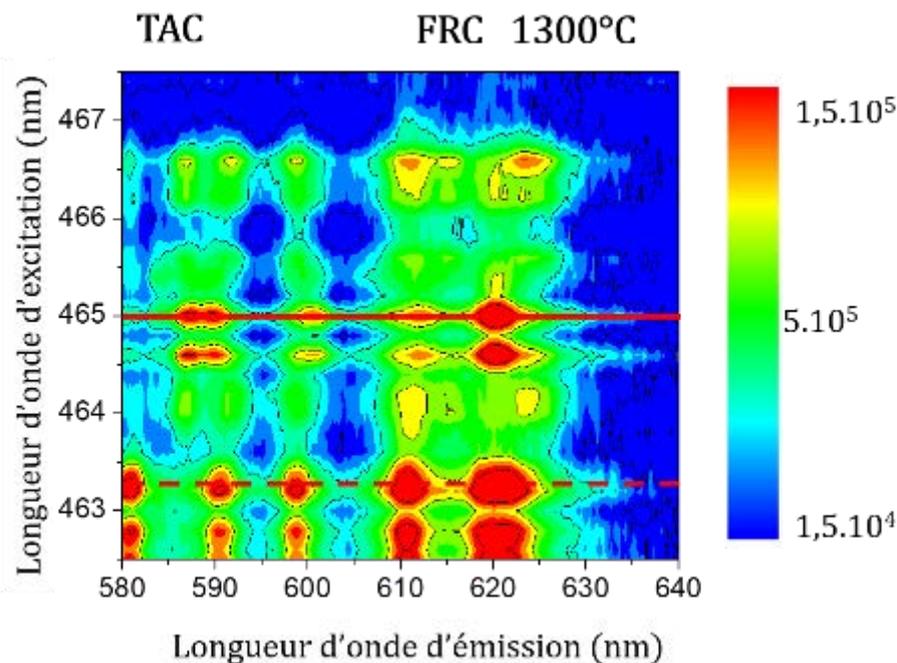


Figure 4.18- Carte de PLE-2D pour un recuit à 1300 °C enregistré autour de la longueur d'onde d'excitation de la transition ${}^7F_0-{}^5D_2$ de Eu. Les traits pleins et pointillés correspondent respectivement aux excitations de 465 nm et 463,4 nm dont les spectres sont présentés en rouge sur la Figure 4.17-b.

ii. Recuit RTA des multicouches

Lors d'un post-traitement thermique, la diffusion des espèces est régie par la valeur de la température du recuit ainsi que par sa durée. Si l'on souhaite atteindre de hautes températures de traitement, une possibilité est donc de raccourcir la durée du recuit. Il serait ainsi potentiellement possible de bénéficier de l'amélioration du recuit sur les propriétés optiques de couches, tout en limitant la formation de phases mixtes. Une approche utilisant des **post-traitements thermiques rapides en four de recuit flash (RTA pour « Rapid Thermal Annealing »)** a été étudiée.

Les échantillons couche active simple A et multicouches TAC ont donc été soumis à un recuit RTA sous oxygène entre 1100 °C et 1300 °C dans un four *AS-One* de *Annealsys*, avec des **rampes de montée en température de 900 °C/min** (ou 15 °C/s) et **des durées de recuit de 5 min**. Le refroidissement est ensuite réalisé de manière naturelle jusqu'à température ambiante.

Afin d'analyser les phénomènes mis en jeu pendant les recuits flashes, des analyses TOF-SIMS ont été réalisées sur un échantillon constitué d'une simple couche de 100 nm de Y_2O_3 sur Si, et recuit à 1100 °C en four RTA, Figure 4.19.

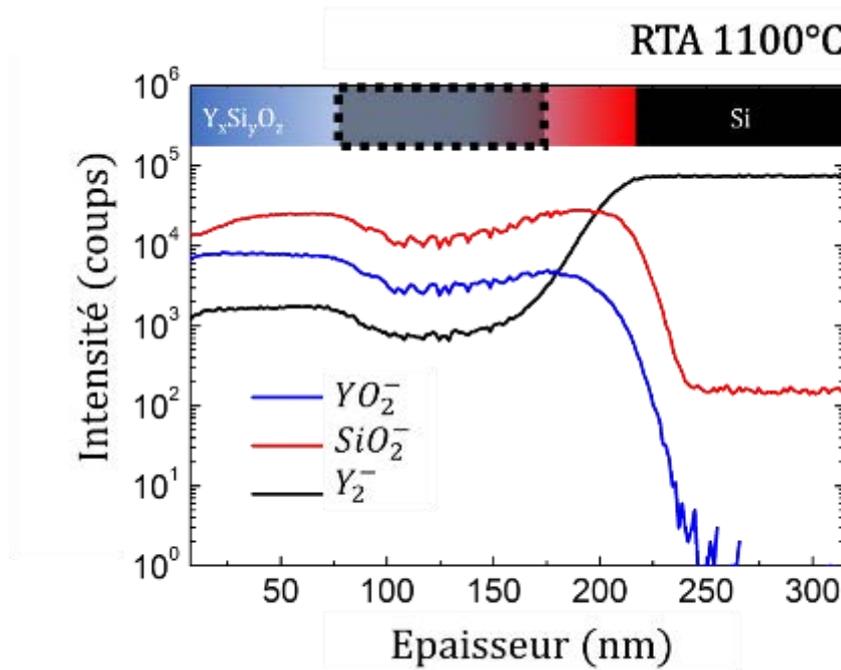


Figure 4.19 – TOF-SIMS d'un échantillon de 100 nm d' Y_2O_3 recuit au RTA à 1100 °C. La diffusion des espèces est toujours observée. Un décollement de la couche est également mis en évidence par la zone en pointillés.

Pour une température de recuit de 1100 °C, le traitement RTA épaissit le film initialement de 100 nm pour former une couche de 200 nm d'un mélange $Y_xSi_yO_z$. Cependant cet **épaississement est plus faible** qu'en utilisant le précédent système de recuit conventionnel pour lequel des épaisseurs de 500 nm avaient été mesurées (voir précédemment Figure 4.11). Par ailleurs, une diminution significative du signal de toutes les espèces chargées est observée entre 100 et 200 nm (zone en pointillés dans le schéma de la Figure 4.19). Nous interprétons cette variation du signal comme un décollement du film du substrat. En effet la variation rapide de la température semble conduire à l'accumulation de contraintes et au **délaminage de la couche à l'interface**. Notons que ce phénomène a déjà été observé par d'autres équipes en utilisant également des recuits RTA sur des films épitaxiés de Y_2O_3 sur Si⁸⁴.

Des caractérisations optiques des ions europium ont été effectuées afin d'évaluer l'effet du changement d'environnement induit par le recuit RTA sur les propriétés d'émission des ions Eu^{3+} . Les résultats pour les échantillons A et TAC sont présentés sur la Figure 4.20.

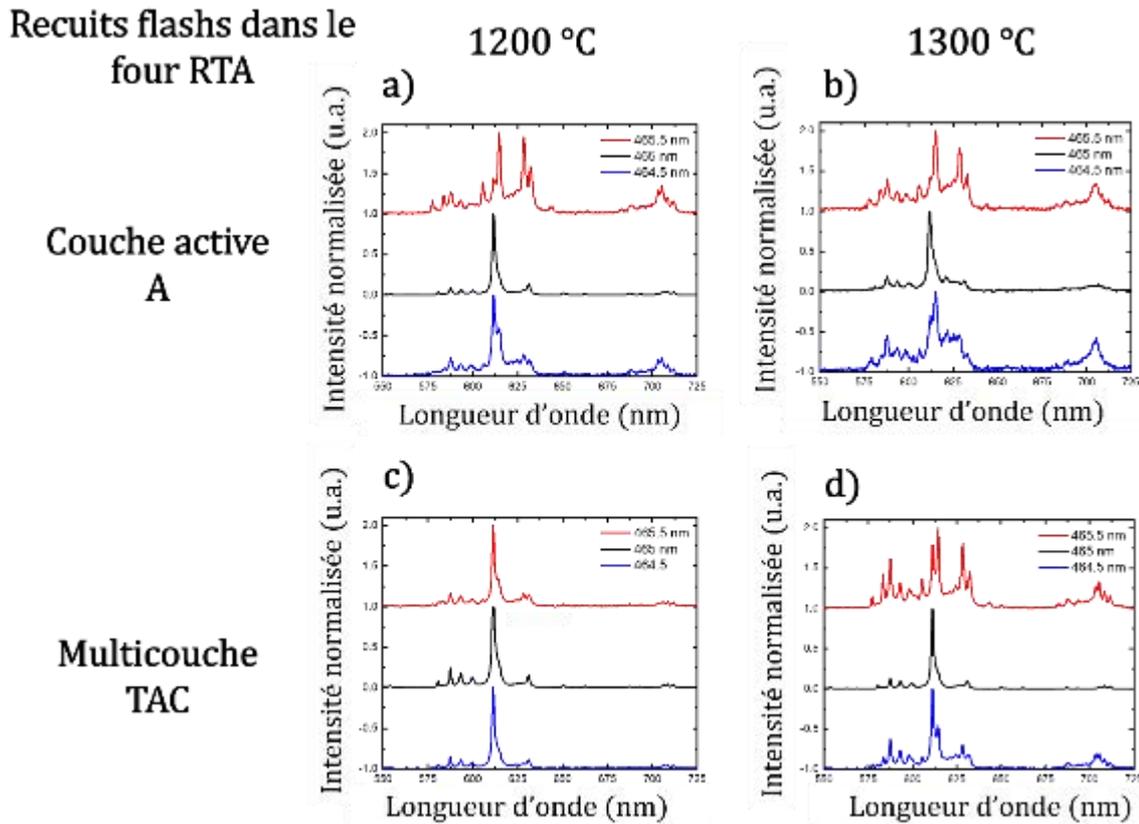


Figure 4.20 - Spectres PL de la couche active simple (A) et du multicouche (TAC) recuits à 1200 et 1300 °C dans le four de recuit flash RTA et enregistrés autour de la transition $^5D_0-^7F_2$ de l'euprimum après excitation à trois longueurs d'onde différentes 465.5 nm, 465 nm et 464.5 nm.

Pour un recuit flash à 1200 °C (Figure 4.20-a), un spectre d'émission typique de l'euprimum est observé lors de l'excitation avec une longueur d'onde de 465 nm mais un changement de l'émission est déjà observé à 464.5 nm. Cela indique un début de formation de phases mixtes qui sont plus favorablement excitées à ces longueurs d'onde. Enfin pour un recuit à 1300°C, Figure 4.20-b, on observe que les spectres sont significativement modifiés. **Les recuits RTA permettent donc d'étendre la température d'apparition critique de phases parasites d'au moins 100 °C pour la couche active simple A par rapport au recuit conventionnel** mais ne suppriment vraisemblablement pas complètement l'apparition de phases mixtes.

L'effet des recuits RTA sur l'échantillon multicouche TAC est ensuite présenté sur la Figure 4.20-c&d. Dans ce cas, même après un recuit RTA à 1200 °C, (Figure 4.20-c) aucun changement important de la forme des spectres n'est visible aux 3 longueurs d'onde d'excitation. A 1300°C, sur la Figure 4.20-d, on commence à voir apparaître les premières modifications des spectres d'émission. On constate donc que **la combinaison du multicouche et du recuit RTA permettent d'étendre encore plus la température maximale admissible avant dégradation de la composition de la partie active contenant les ions euprimum.**

4.2.4. Mesures spectroscopiques à haute résolution des différentes couches dopées

i. Largeurs inhomogènes avant et après recuit

Afin de pousser plus loin l'effet protecteur de l'encapsulation, nous avons préparé un échantillon multicouche plus abouti avec une couche tampon non dopée de 2 μm , une couche active $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ de 200 nm d'épaisseur et une couche chapeau de 20 nm d'épaisseur. Cet échantillon est appelé E pour épais. L'effet du recuit sur les positions des pics et les largeurs inhomogènes de la transition ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_0$ des ions Eu ont été étudiés pour les trois échantillons A, TAC, et E. Les résultats sont présentés en Figure 4.21. Les mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions qu'en Figure 4.16.

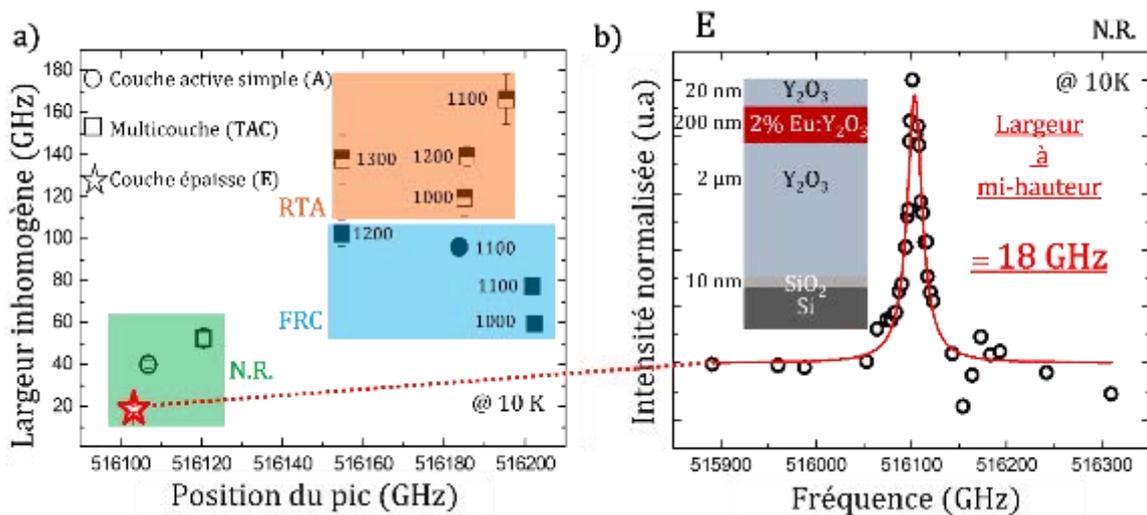


Figure 4.21 - a) Largeurs inhomogènes et position de la raie de la transition ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_0$ pour différents post-traitements. N.R. signifie non recuit (en vert/symbole vide) ; FRC four de recuit classique (en bleu/symbole plein) ; RTA four de recuit rapide (en orange, symboles à moitié remplis). Les cercles correspondent à la couche active simple (A), les carrés aux multicouches fines (couches tampon, active et chapeau TAC) et l'étoile à la multicouche épaisse (E). b) Largeur inhomogène de la raie ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ du film épais non recuit (échantillon E, indiqué par une étoile rouge) révélant la plus fine largeur à mi-hauteur obtenue de 18 GHz jamais observée. La ligne rouge est un ajustement lorentzien des données expérimentales.

En l'absence de recuit, l'architecture multicouche TAC présente une largeur de raie inhomogène entre 40-50 GHz (région verte) comparable à celle de la couche active simple (déjà présentée en Figure 4.16-b).

Après les **post-traitements thermiques conventionnels**, les largeurs inhomogènes des échantillons A et TAC sont **élargies d'un facteur 2** pour atteindre des valeurs autour de 100 GHz. L'**élargissement s'accompagne d'un déplacement systématique de la position du pic vers des fréquences plus élevées**. Néanmoins, l'utilisation d'un multicouche a limité l'élargissement d'environ 50 % par rapport à une couche active simple. Par exemple, avec un traitement

conventionnel à 1100 °C, la largeur inhomogène de l'échantillon est de 96 GHz alors que le multicouche TAC ne s'élargit qu'à 75 GHz.

Pour le traitement RTA, les raies inhomogènes sont élargies d'un facteur 4 atteignant des valeurs proches de 170 GHz. Dans la mesure où la diffusion est plus limitée en raison des temps de recuit courts, il est probable que la présence de contraintes thermiques contribue principalement à l'élargissement dans ce cas. Pour ces raisons, l'utilisation du four RTA, en l'absence d'une optimisation plus poussée, n'a pas été retenue pour la suite des études que nous avons menées.

Enfin l'échantillon épais non recuit (E) a conduit à une largeur inhomogène de 18 GHz, ce qui est la plus fine rapportée à ce jour pour une couche mince d'Eu³⁺ : Y₂O₃ à notre connaissance. Cela indique que la localisation de la couche active contenant les ions plus loin de l'interface avec le substrat joue un rôle bénéfique sur les propriétés des ions, même avant le recuit. La largeur inhomogène de cet échantillon recuit en FRC ou RTA n'a cependant pas encore pu être mesurée.

Le post-traitement thermique des films en four conventionnel ou RTA élargit mais déplace également la position du pic central ce qui indiquent un environnement plus perturbé pour les ions europium (Figure 4.21-a). Deux contributions majeures ont été retenues. **D'une part, une diffusion des atomes de Si, O et Y** qui conduit à la **formation d'une couche de mélange** dans le film en particulier lorsque la température de recuit est plus élevée et lorsque les ions sont plus proches de l'interface avec le substrat (couche simple). D'autre part, la **création de contraintes thermiques** liées à la différence de coefficients d'expansion de la couche et du substrat. Cet effet est d'autant plus important que le recuit est effectué de manière rapide.

On notera néanmoins que les largeurs inhomogènes des raies indiquent seulement la présence de perturbations statiques. L'élargissement n'exclut donc pas que les ions terre rares présentent individuellement des raies homogènes fines^{56,194} puisque ces dernières sont sensibles aux fluctuations dynamiques. Ainsi il a été montré sur d'autres systèmes que le recuit thermique améliore localement l'environnement de classes spécifiques d'ions et allongent significativement les durées de cohérence mesurées.

ii. Analyse par creusement de trou spectral

Afin d'évaluer l'effet des post-traitements thermiques sur les propriétés de cohérence, des expériences de **creusement de trou spectral** (Spectral Hole Burning SHB) ont été réalisées à 3 K sur les échantillons A et TAC, tous les deux recuits de manière conventionnelle à différentes températures. Une description de la technique et du dispositif expérimental est donnée en Annexe A.1. Les résultats des mesures de SHB sont présentés en Figure 4.22.

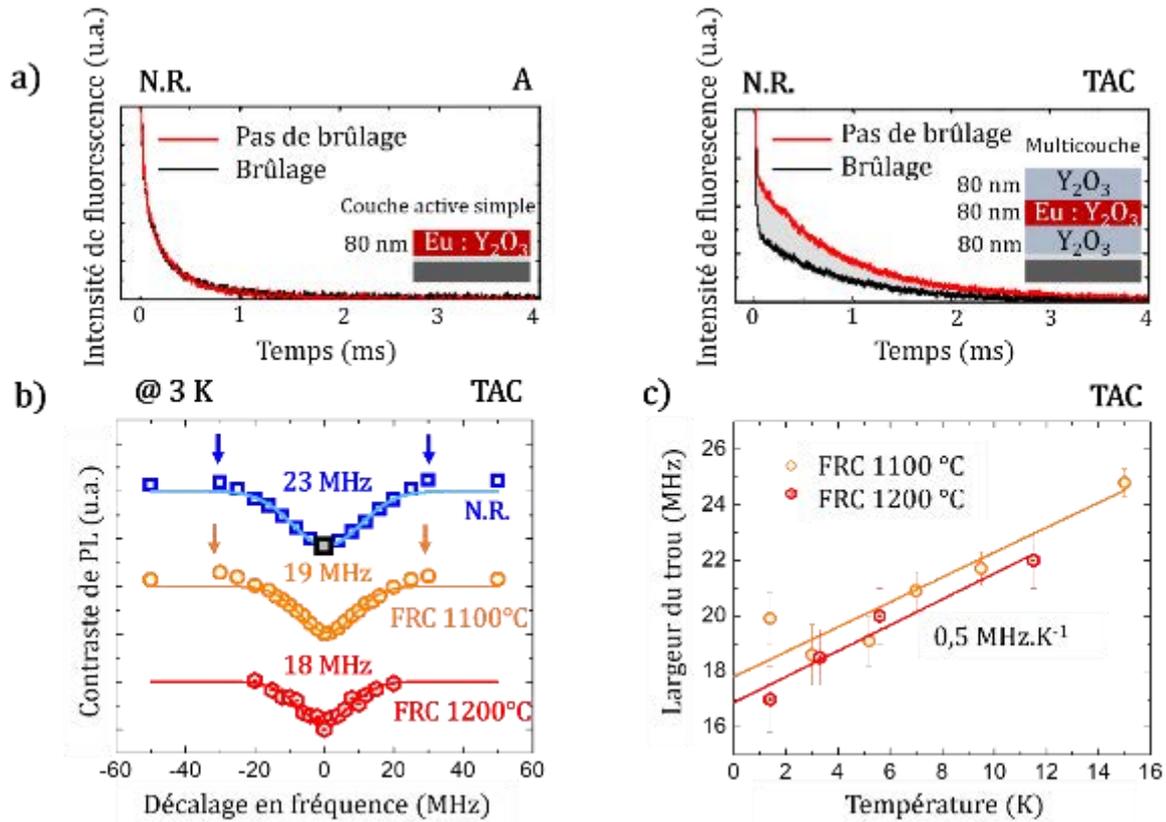


Figure 4.22 - Expérience de creusement de trous spectraux (SHB voir Annexe A-1) à 3 K pour les échantillons A et TAC après recuit à différentes températures sous air pendant 2 h. a) Signal du pulse de lecture utilisée pour les deux multicouches non recuits (N.R.). Un fort brûlage n'est visible que pour l'échantillon TAC dont le contraste est grisé et reporté comme un carré gris en b). b) Trou spectral de l'échantillon TAC mesuré à 3 K après différents recuits. Des « anti-trous » sont légèrement visibles à côté de la position centrale du trou (flèches bleues et oranges). Les lignes pleines sont des ajustements lorentziens des données expérimentales. c) Largeur du trou en fonction de la température qui suit une tendance linéaire avec une pente de 0,5 MHz.K⁻¹.

La première étape de mesure SHB est de déterminer si un contraste de fluorescence existe en présence d'une impulsion de brûlage. La Figure 4.22-a illustre **l'effet du pulse de brûlage sur la dynamique d'émission de fluorescence** 10 ms après l'impulsion de lecture pour les échantillons A et TAC n'ayant subi aucun recuit. Pour l'échantillon A (couche simple) en utilisant ou non un pulse de brûlage, on observe des déclin exponentiels de fluorescence identiques. Ce résultat indique que **l'impulsion de brûlage ne permet pas de polariser** c'est à dire de changer l'équipartition de population entre les différents niveaux hyperfins (voir Annexe A-1). Comme la population reste répartie de façon homogène aucun trou ne peut être brûlé dans la bande d'absorption. Les deux hypothèses suivantes pourraient expliquer ce comportement :

- une **largeur homogène trop large**, dont la valeur serait supérieure à l'éclatement des différents niveaux hyperfins de l'ion Eu³⁺ (typiquement 30 MHz). Il n'est alors plus possible d'avoir une excitation sélective impliquant un seul niveau hyperfin.
- un temps de vie **T₁ des niveaux hyperfins très court**, inférieur à 10 ms. Dans ce cas, le contraste créé aurait disparu au moment de la lecture. Cette hypothèse semble néanmoins moins probable que la précédente car les temps de vie T₁ des niveaux

hyperfins de l'Eu³⁺ sont au minimum de l'ordre de quelques millisecondes et qui correspondent aux valeurs dans des structures désordonnées comme des verres.

Au contraire, un **contraste de fluorescence significatif est détecté sur l'échantillon TAC** confirmant ainsi la validité de l'architecture en multicouche même en l'absence de recuit. La largeur spectrale du trou a ensuite été mesurée pour l'échantillon multicouche en fonction du traitement thermique (Figure 4.22-b). Avant tout post-traitement la largeur est d'environ 23 MHz (courbe bleue). Celle-ci se **réduit de manière significative pour des recuits** à 1100°C (19 MHz) ou 1200 °C (18 MHz). Ces valeurs restent à nouveau nettement plus élevées que celles enregistrées pour des nanoparticules dopées à l'euporium (de l'ordre de quelques MHz)⁵⁶ et suggèrent que **des processus de déphasage** sont toujours présents. L'origine de cet élargissement additionnel peut être multiple. Il existe plusieurs mécanismes de déphasages, qui ont pu être définis dans le Chapitre 1.1.5.i. Certains sont identifiables par leur réponse sur les élargissements spectraux en jouant sur certains paramètres. Par exemple les élargissements par TLS, ou phonons sont identifiables par leurs comportements en température. Ceux par diffusion spectrale instantanée dépendront de la concentration en ions dans le matériau ou bien de la puissance du laser de pompage et les élargissements par diffusion spectrale évolueront dans le temps.

Des mesures de SHB à différentes températures ont été réalisées. Comme elles sont faites à suffisamment basse température, < 15 K, les élargissements par phonons peuvent être négligés. La Figure 4.22-c représente les variations de largeur du trou creusé en fonction de la température pour les deux échantillons recuits. Une dépendance quasi linéaire est observée dans les deux échantillons ce qui est caractéristique de la dominance d'un mécanisme TLS à la contribution au déphasage. La pente de l'élargissement est d'environ 0,5 MHz K⁻¹.

Cette valeur est proche de celles rapportées pour les cristaux désordonnés dopés à l'euporium comme Ca_{1-x}M_xF_{2+x} (1-10 MHz K⁻¹)⁴⁶ et dans (Y_{1-x}Zr_x)₂O₃ ou Y_{2-x}Sc_xO₃ (1 MHz K⁻¹)⁴⁷ et d'un ordre de grandeur inférieur par rapport au verre de silicate (10-50 MHz K⁻¹)^{48,170}. Ce résultat pourrait être dû au **désordre induit par la diffusion du Si⁴⁺** et plus généralement à la formation de phases silicatées mixtes, responsables de l'élargissement inhomogène. De manière surprenante, la pente est similaire pour les recuits à 1100 °C et 1200 °C respectivement. En supposant que le couplage des ions Eu³⁺ avec les TLS soit le même, cela suggère que **la concentration des TLS est indépendante de la température de recuit**. Une explication possible pourrait être la **saturation de la concentration des TLS** à partir d'un seuil de Si⁴⁺. Ce type de saturation a déjà été décrit dans le cristal désordonné Ca_{1-x}M_xF_{2+x} pour une faible valeur de x⁴⁷. Enfin, la valeur extrapolée à 0 K du trou (environ 17 MHz) reste importante par rapport au bulk, ce qui sous-tend **l'existence d'un autre processus de déphasage que les TLS (ou bien d'autres mécanismes de TLS indépendants de la diffusion de Si⁴⁺)**.

L'effet de différents post-traitements thermiques sur un échantillon multicouche plus épais (échantillon E) a également été évalué. Pour **un recuit à 1100°C sous air**, la largeur du trou spectral est légèrement affinée pour atteindre **15 MHz** (voir Tableau Annexe A.3) confirmant que l'encapsulation de la couche active plus loin de l'interface avec silicium réduit les processus de déphasage. **Un post-traitement en deux étapes** a finalement été expérimenté pour cet échantillon E. Un premier recuit à **1100 °C sous atmosphère d'argon pendant 2 h** a été appliqué afin de pouvoir améliorer la cristallinité tout en limitant l'oxydation du silicium. Un second traitement thermique **2 h à 600 °C sous oxygène** a été appliqué afin d'améliorer la stœchiométrie en oxygène de la couche d'yttrium tout en limitant l'inter-diffusion. La mesure de SHB de cet échantillon est présentée sur la Figure 4.23.

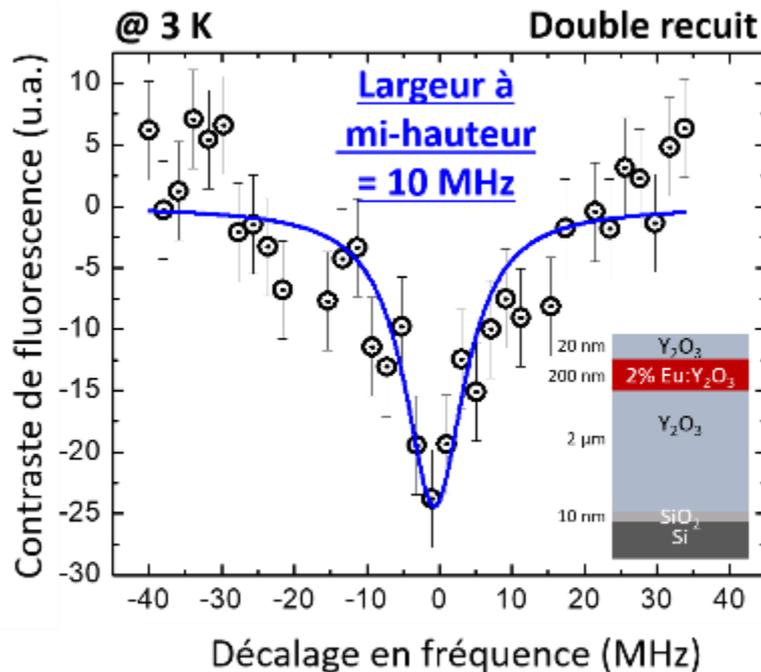


Figure 4.23 - Mesure SHB à 3K sur l'échantillon multicouche épais (E) dont le schéma est présenté dans l'encart. L'échantillon a subi un recuit en deux étapes (1100 °C sous Ar et 600 °C sous O_2).

La mesure montre un trou spectral de 10 MHz, le plus étroit jamais rapporté pour une couche mince dopée à l'euporium sur silicium. La largeur homogène effective Γ_{hom} déduite vaut la moitié soit environ 5 MHz. Nous attribuons cette amélioration à la diminution significative de la teneur en silicium dans la couche active. Pour confirmer ces résultats il serait intéressant de mesurer la largeur inhomogène des différents échantillons recuits ainsi que le profil de répartition des ions Si^{4+} d'un échantillon recuit sous air et d'un échantillon recuit avec la procédure optimisée. Ces mesures valident donc la combinaison d'une stratégie multicouche avec une couche tampon épaisse et d'un post-traitement de recuit adapté pour limiter les réactions interfaciales et la diffusion du Si^{4+} .

Conclusion

Les premières mesures réalisées sur des couches minces non-optimisées d' $Eu^{3+} : Y_2O_3$ ont révélé des propriétés encourageantes pour des films sub-micrométriques élaborés par DLI-CVD. Un T_1 optique de 1 ms, comparable aux matériaux de référence que sont les monocristaux, a été obtenu. Cependant, les largeurs inhomogènes (40 GHz) et de trou spectral (22 MHz) demeurent respectivement 1 et 4 ordres de grandeurs plus grandes que les valeurs de référence. Différentes approches ont alors été proposées afin d'améliorer les propriétés des couches minces dopées.

La première repose sur l'amélioration de l'interface grâce à une préparation préalable du substrat. Différentes combinaisons de prétraitements chimiques, en utilisant le protocole RCA, et thermique, avec l'utilisation de recuits rapides, ont été appliquées conduisant à des interfaces de

SiO₂ de différentes épaisseurs. Dans tous les cas, une **réduction de la porosité** sur les images MET et une **amélioration drastique de la texture** des couches selon la direction [222] jusqu'à 98 % ont été observées. La mesure des figures de pôle en DRX n'a en revanche indiqué aucune orientation préférentielle pour les directions dans le plan. Les mesures optiques de largeurs inhomogènes n'ont également pas montré d'amélioration selon les différentes préparations de surface. Néanmoins, la construction d'un oxyde thermique de SiO₂ d'environ 10 nm permet d'améliorer la reproductibilité de la croissance, ce qui nous a amené à garder cette étape de préparation du substrat.

La deuxième approche est inspirée de **post traitements thermiques** qui se sont avérés efficaces pour les NPs et les films ALD. Tout d'abord, le recuit d'une couche simple de Eu³⁺ : Y₂O₃ a permis de mettre en évidence la **diffusion des espèces** dans toute la couche, en particulier le silicium du substrat et l'oxygène de l'air. Ces phénomènes d'inter-diffusion se traduisent par un épaissement global du film avec la formation d'une couche épaisse de SiO₂ et de phases silicatées à l'interface. Des contraintes thermiques et de la porosité sont également susceptibles d'apparaître pendant le recuit. Une conséquence directe sur les propriétés de luminescence de la couche est un **élargissement des raies optiques** en émission, en excitation mais également des raies inhomogènes (80 GHz). Afin de protéger la couche active de la diffusion des espèces, un recuit de très courte durée a été appliqué. Celui-ci s'est avéré d'un succès mitigé car bien que les raies homogènes optiques s'en soient trouvées moins affectées, les raies inhomogènes ont triplé leurs valeurs (120 – 200 GHz). Le recuit rapide a probablement créé trop de contraintes ce qui a entraîné une délamination locale du film comme nous l'avons constaté sur les analyses TOF-SIMS.

Une autre stratégie a été explorée, celle de **l'encapsulation de la couche active** dopées aux ions europium par des couches non dopées. L'encapsulation permet d'éloigner spatialement les ions europium de l'interface avec le substrat, lieu de la formation des phases mixtes pendant le recuit. La présence de ces couches s'est avérée fructueuse, car combinée avec le recuit, elle permet le creusement systématique de trous spectraux. Malgré un affinement de 20 % du trou spectral (18 MHz), la valeur reste tout de même élevée. Une étude en température de la largeur du trou spectral a permis de mettre en évidence des mécanismes **d'élargissement dû à des TLS**. Le désordre induit par la diffusion des cations Si⁴⁺ semble alors la source majoritaire de décohérence. Pour s'en affranchir, nous avons épaissi la couche tampon (2 μm), et avons appliqué un recuit en deux étapes à 900°C sous atmosphère neutre, et à 600°C sous atmosphère oxydante pour limiter au maximum la diffusion tout en bénéficiant de l'amélioration conséquente au recuit. Dans ce cas, nous avons obtenu une valeur record pour le trou spectral qui a été affiné de 55 % pour atteindre 10 MHz. Même si cette valeur reste toujours plus élevée que pour des NPs optimisées, différentes solutions peuvent être envisagées pour affiner les raies optiques.

Une possibilité serait d'améliorer les propriétés intrinsèques du film, en produisant des couches avec le moins de défauts possibles, comme dans des couches épitaxiées. Une telle croissance pourrait être faite sur un substrat modèle ayant déjà une couche épitaxiée de Y₂O₃ produite par MBE par exemple. Une autre possibilité pour éviter la diffusion du silicium lors des recuits serait de changer la nature du substrat. Cette possibilité est notamment discutée en perspective P-3 de cette thèse.

Conclusion générale et perspectives

Sommaire

Conclusion générale.....	125
Perspectives – Intégration des couches minces	127
Perspective 1 – Enfouissement de nanoparticules dopées.....	128
Perspective 2 – Gravure chimique du substrat de silicium.....	129
Perspective 3 – Dépôt sur des substrats transparents	131

Conclusion générale

Ce travail de thèse traite du **développement de matériaux dopés par des ions de terres rares** en vue d'applications dans le domaine des technologies optiques quantiques. Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet européen SQUARE soutenu dans le « quantum flagship ». Les matériaux massifs dopés, comme les monocristaux de YSO, ont déjà démontré un fort potentiel pour la réalisation de dispositifs de stockage de l'information quantique, notamment grâce aux longues propriétés de cohérence des ions de terres rares. Le développement de ces mêmes systèmes de matériaux à l'échelle nanométrique permettrait de faciliter leur intégration dans des dispositifs complexes ou hybrides. C'est pourquoi une nouvelle voie de synthèse de films minces par CVD a été proposée et étudiée. L'objectif de cette thèse a donc été de contrôler la croissance des films d'Eu³⁺ : Y₂O₃ dans une large gamme de dopage et d'évaluer leurs propriétés optiques et de cohérence, et finalement leur pertinence pour le domaine des technologies quantiques.

La technique de dépôt de couches minces qui a été mise en œuvre est le **dépôt chimique en phase vapeur par injection liquide de précurseurs organo- métalliques (DLI-CVD)**. Les précurseurs de terres rares, des complexes de β-dicétonates, sont dissous dans un solvant puis pulvérisés au passage d'un injecteur ce qui permet leur évaporation. Les vapeurs de précurseurs sont ensuite acheminées jusqu'au substrat où la réaction hétérogène de dépôt va se faire sur un substrat chauffé à haute température. Deux chambres de dépôt ont été développées au cours de

ma thèse (à paroi chaude ou froide) permettant le dépôt efficace d'oxydes de terres rares dopés, comme $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ sur silicium.

Une étude des paramètres de dépôt du film a été réalisée afin de comprendre les mécanismes régissant la croissance de la couche mince pour chaque réacteur. Nous avons ainsi pu **caractériser les différents régimes de croissance CVD** de notre procédé en fonction de la température et de la pression. Le régime de transport de masse, qui permet d'effectuer des dépôts de façon contrôlée a été mis en évidence pour des températures entre 650 °C et 1000 °C. A ces températures, les films sont polycristallins de **structure cubique et avec une texture** prononcée selon la direction [222]. La croissance du film se fait de manière colonnaire avec des grains atteignant 80 nm de large pour des épaisseurs de films de 200 nm.

La présence de 2 injecteurs dans le dispositif de dépôt permet de doper efficacement les couches selon **une large gamme de dopage en europium**. Des couches de compositions variées de $(\text{Eu}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3$, avec x allant de 0 à 0.99, ont ainsi été produites dont la structure reste cubique pour toutes les valeurs de x. L'analyse RBS a permis de mesurer le dopage dans les couches mais également de mettre en évidence des phénomènes de **contaminations croisées** lors du procédé de dépôt. Ce problème a été résolu grâce à la mise au point d'une procédure de nettoyage systématique. Les analyses de **photoluminescence** des couches $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ révèlent un phénomène **d'extinction de fluorescence en concentration** pour des dopages supérieurs à 6 % en europium. Le temps de vie optique du niveau excité des ions europium atteint environ 0,9 ms aux faibles dopages. Cette valeur est comparable à celle trouvée dans des matériaux massifs et atteste en premier abord de la qualité cristalline des couches minces, et nous a encouragé à poursuivre notre optimisation.

Des mesures de **largeurs inhomogènes** ont été effectuées révélant, pour la transition ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$, des raies de l'ordre de 40 GHz pour un film de 200 nm de 2 % $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$. Cette largeur, bien que raisonnablement faible, reste néanmoins deux fois plus importante que celle mesurée pour des nanoparticules de composition voisine, révélant ainsi la présence de défauts supplémentaires, d'impuretés ou de contraintes dans notre matériau. La mesure des largeurs homogènes par creusement de trou spectral a ensuite été entreprise. Une largeur de 11 MHz a été obtenue ce qui est la plus faible mesurée à ce jour pour des films sub-micrométriques d' $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$. Cependant elle reste une nouvelle fois supérieure d'un ordre de grandeur à celle mesurée dans les mêmes conditions sur les nanoparticules. Ces résultats suggèrent que des mécanismes d'élargissement persistent dans les couches minces.

Différentes approches d'optimisation de la qualité cristalline de nos films ont donc été envisagées. La première se base sur **l'ingénierie de l'interface** entre la couche mince dopée et le substrat de silicium. L'application de différents protocoles de préparation de surface, à l'aide de traitements chimiques (protocole RCA) et thermiques, a permis d'améliorer significativement la texture des films jusqu'à 98 % selon la direction [222] grâce à la formation d'un oxyde de silicium dense et stable. Cette préparation s'accompagne également d'une réduction de la porosité dans la couche. Cependant, aucune épitaxie n'a pu être observée puisqu' aucune orientation préférentielle n'est observée dans le plan de la croissance. Cette approche de préparation de l'interface n'a pas permis d'affiner les largeurs inhomogènes des ions europium.

La deuxième approche se base sur **l'application de post-traitements thermiques** qui par le passé avaient permis de démontrer une amélioration significative des propriétés optiques pour des systèmes nanométriques. Le recuit de couches minces présentant différentes architectures d' $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ sur Si a été étudié. Si une oxydation de l'interface de silicium apparaît dès 800 °C les phases mixtes de silicate d'yttrium semblent quant à elles se former à partir de 1100 °C. Une température de 1300 °C conduit à une transformation totale de la couche mince avec disparition

de la phase initiale cubique. Pour **protéger la couche active** contenant les ions émetteurs d'euporium, nous avons proposé de l'encapsuler entre des couches non dopées d' Y_2O_3 . L'utilisation de ces couches tampons permet de retarder efficacement l'apparition de phases parasites. L'application des recuits élargit systématiquement les raies inhomogènes d'un facteur de 2 à 4 selon le système de recuit utilisé pour atteindre des valeurs comprises entre 80 GHz et 200 GHz. Le recuit à haute température permet cependant d'affiner le trou spectral de 20 % avec une largeur de 18 MHz. Cet effet illustre une nouvelle fois la complexité des processus mis en jeu. En effet bien que le désordre statique augmente, on observe une diminution des processus dynamiques qui induisent un élargissement homogène.

En combinant l'utilisation d'un échantillon avec **une couche tampon épaisse** de 2 μm et un **recuit en deux étapes**, optimisé pour limiter les processus d'oxydation de l'interface et d'interdiffusion, des valeurs de largeurs inhomogènes et homogènes records de 18 GHz et 10 MHz ont pu être mesurées. Le désordre induit par la diffusion du silicium dans la couche active lors du recuit reste possiblement un des facteurs limitants et mériterait d'être investigué. Néanmoins, nos résultats valident la pertinence de ce système de matériau et ouvrent la voie de l'utilisation des couches minces dopées par des ions de terres rares comme une plateforme potentielle pour les technologies quantiques.

Différentes voies d'amélioration sont envisageables pour affiner les raies homogènes dans les couches minces. Une possibilité est **d'améliorer la qualité structurale** des films lors de la croissance pour tendre vers une croissance épitaxiée, où les défauts, comme les joints de grains, seraient moindres. Pour cela, une possibilité consisterait à déposer des couches dopées $Eu^{3+} : Y_2O_3$ sur des substrats « template » épitaxiés de Y_2O_3 sur Si produits par MBE par exemple. Nous avons également identifié que lors du recuit, la diffusion du Si était une source importante d'élargissement des raies optiques. Une amélioration de l'architecture du film avec une barrière de diffusion plus efficace pourrait être envisagée ainsi que l'utilisation de combinaisons de différents recuits (standard ou RTA) sous différentes atmosphères et températures. Enfin une possibilité serait de changer la nature du substrat ce qui fait l'objet de la perspective P-3.

Mon travail de thèse a donc essentiellement concerné l'optimisation des films d'oxyde d'yttrium dopés terres-rares déposés sur silicium et est donc très en amont du développement du dispositif final. Néanmoins, des perspectives **d'intégration de nos couches minces** dans des dispositifs photoniques ont pu être en partie testés en nous appuyant sur le consortium du projet SQUARE. Ces études bien que n'ayant pu être menées de manière approfondie ont néanmoins permis de dégager certaines perspectives comme suggéré ci-après.

Perspectives – Intégration des couches minces dans des dispositifs pour les technologies optiques quantiques

Dans le cadre du projet SQUARE, et afin d'améliorer les propriétés d'émission des ions terres rares, l'intégration des matériaux dans des cavités est envisagée. Différents systèmes de cavités permettent d'amplifier les rendements d'émission des terres rares. Parmi celles-ci on peut envisager la nano-structuration de la couche mince dopée comme cela a pu être fait dans l'équipe d'Hideki Gotoh ⁶⁰. Actuellement, des essais sont en cours pour tester les propriétés optiques de nos couches minces amplifiées par effet Purcell à l'aide de **microcavités fibrées** développées au KIT ^{36,58} comme décrit en Chapitre 1.2.3.

Perspective 1 – Enfouissement de nanoparticules dopées

Une première possibilité repose sur une **utilisation passive des couches minces** produites par DLI-CVD. Les couches minces **Y₂O₃ purs** sont alors utilisées pour **encapsuler des nanoparticules dopées d'Y₂O₃**. L'utilisation directe des NPs dans la cavité fibrée est possible mais présente l'inconvénient de générer beaucoup de diffusion. La couche non dopée d'oxyde d'yttrium permet d'encapsuler les NPs déposées sur le miroir et donne un milieu d'indice de réfraction homogène dans la cavité. Les pertes par diffusion sont en grande partie réduites et le film joue le rôle « d'adaptateur d'indice de réfraction ». De plus, l'enfouissement des NPs dans un film empêche qu'elles ne se déplacent et notamment ne se collent au miroir fibré. Le film doit cependant répondre à certaines contraintes car :

- Les propriétés du miroir se dégradent pour des températures supérieures à 500 °C.
- Le couplage est optimal pour une épaisseur de 170 nm.

Ce travail est le fruit d'une collaboration directe avec le laboratoire du Karlsruhe Institute für Technologie en Allemagne. Des NPs d'Eu³⁺ : Y₂O₃ ont été pulvérisées par spray coating par nos collaborateurs du KIT. Cette technique permet une dispersion efficace des NPs sur le miroir ainsi qu'une sélection en taille limitant le dépôt d'agrégats trop gros. Nous avons ensuite réalisé des **dépôts d'Y₂O₃ purs directement sur le miroir à 500 °C dans le four tubulaire** à paroi chaude (Chapitre 2.3.4.i), voir photo en Figure P.1-b. La cinétique du dépôt est particulièrement lente à cette température de dépôt, voir Chapitre 3.2.1, et 2h30 ont été nécessaires pour obtenir les **170 nm** d'Y₂O₃ requis. Pour observer les NPs après leur enfouissement, une cartographie de fluorescence sous excitation à 532 nm a été réalisée en Figure P.1-c, où chaque pixel de la carte correspond à un signal de fluorescence intégré entre 608 nm et 618 nm (zone de l'émission de fluorescence rouge de l'euporium). Cette cartographie est superposée avec une image du miroir prise au microscope au même emplacement.

La cartographie de fluorescence présente des pics de fluorescence, des pixels rouges, qui se superposent exactement avec les particules visibles sur l'image au microscope. En observant le spectre associé à un pixel rouge (encart rouge), on observe un signal typique d'émission d'euporium, confirmant que ce sont des NPs d'Eu³⁺ : Y₂O₃. Ces objets font environ 1 μm et correspondent en réalité à des **agrégats de NPs** et non à des NPs isolées. Dans l'objectif de travailler avec une NP isolée, une optimisation des conditions de dispersion est envisagée. Cependant en observant une zone de dépôt du miroir sans particule (encart vert), le spectre associé montre un fort **fond de fluorescence**. Ce fond est problématique car il va introduire un bruit supplémentaire qui va rendre la détection d'ions uniques très difficile. Son origine est attribuée à la présence de défauts comme des lacunes d'oxygène. La teneur en défauts est d'autant plus importante que le film d'Y₂O₃ est déposé à basse température ce qui le rend amorphe. Une solution qui s'est récemment avérée efficace a été le recuit à basse température sous oxygène du film, ce qui a drastiquement réduit le fond de luminescence. En combinant une optimisation des conditions de dispersion des NPs, avec une amélioration de la qualité du film les recouvrant, l'amplification du taux d'émission de NPs isolées pourrait être amélioré.

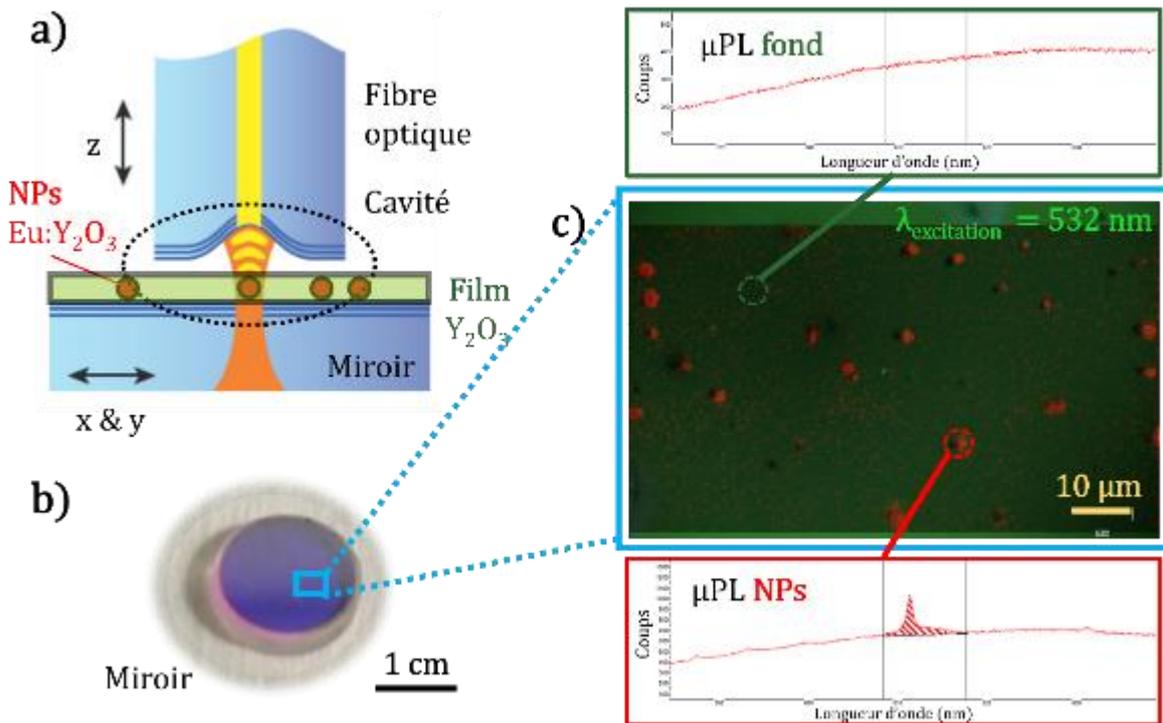


Figure P.1 – a) Schéma de la cavité fibrée couplée à un miroir (collaboration KIT) sur lequel des NPs d' $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ sont enterrées dans une couche mince d' Y_2O_3 . Les doubles flèches indiquent les mouvements de translation possibles. Le faisceau jaune et orange traduit l'amplification de l'émission d'euprimum d'une NP par effet Purcell dans la cavité miroir. b) Photo du miroir après le dépôt d' Y_2O_3 sur les NPs à 500 °C dans le réacteur tubulaire. Le miroir est un multicouche de SiO_2 et Ta_2O_5 c) Cartographie de micro-fluorescence du miroir avec des NPs de 100 nm dispersées dessus et enterrées dans un film de 170 nm d' Y_2O_3 . Chaque pixel de la cartographie correspond à un signal de fluorescence intégré entre 608 nm et 618 nm après une excitation à 532 m. Le premier encart vert est un spectre du fond, et l'encart rouge un spectre d'une NP enterrée.

Perspective 2 – Gravure chimique du substrat de silicium

Une deuxième possibilité d'intégration dans la cavité fibrée repose sur une **utilisation active des couches minces d' $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ sur Si** comme celles développées dans les chapitres précédents. La difficulté majeure réside dans le fait que **le silicium n'est pas transparent à 580 nm**. Afin de s'affranchir du substrat **le report uniquement de la couche mince** sans son support (membrane), directement sur le miroir de la cavité est envisageable. Différentes solutions existent comme l'utilisation de substrat Silicon On Insulator (SOI), combinée avec la technologie *Smart Cut*TM 195,196 ou bien l'utilisation d'une couche hydrosoluble entre le substrat et le film d'intérêt 197. Ces technologies sont cependant coûteuses et difficiles à mettre en place car elles requièrent dans le premier cas un implantateur et la seconde une croissance par PLD. L'approche qui a été étudiée, et qui a fait l'objet du travail de stage d'Evelyn Clay (M1 de l'Université PSL), est **la gravure chimique humide (wet chemical etching) du substrat** pour libérer la membrane.

La gravure chimique humide consiste à exposer le substrat de silicium à une solution qui par réaction chimique va le graver en retirant progressivement la matière. Différentes solutions chimiques peuvent être utilisées qui doivent répondre aux critères suivants :

- Graver **sélectivement** le silicium (et non la couche d' $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$)
- Atteindre des vitesses de gravure suffisamment élevées

Pour ces raisons, la solution d'attaque choisie est l'hydroxyde de potassium **KOH** car elle permet la gravure efficace et sélective du silicium dans des conditions sécurisées (contrairement à l'acide fluorhydrique HF)¹⁹⁸. Le taux de gravure est fonction de la concentration en KOH et de la température de la solution et un équilibre doit être trouvé pour graver efficacement le substrat sans attaquer la couche mince. Un schéma décrivant le principe de la gravure chimique humide est donné en Figure P.2-a. Un échantillon de $2 \mu\text{m}$ d' $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ déposé par DLI-CVD sur $300 \mu\text{m}$ de Si (100) a été utilisé dans cette étude. Un protocole et un dispositif expérimental ont été élaborés afin de produire des membranes dont des exemples sont donnés dans la Figure P.2.

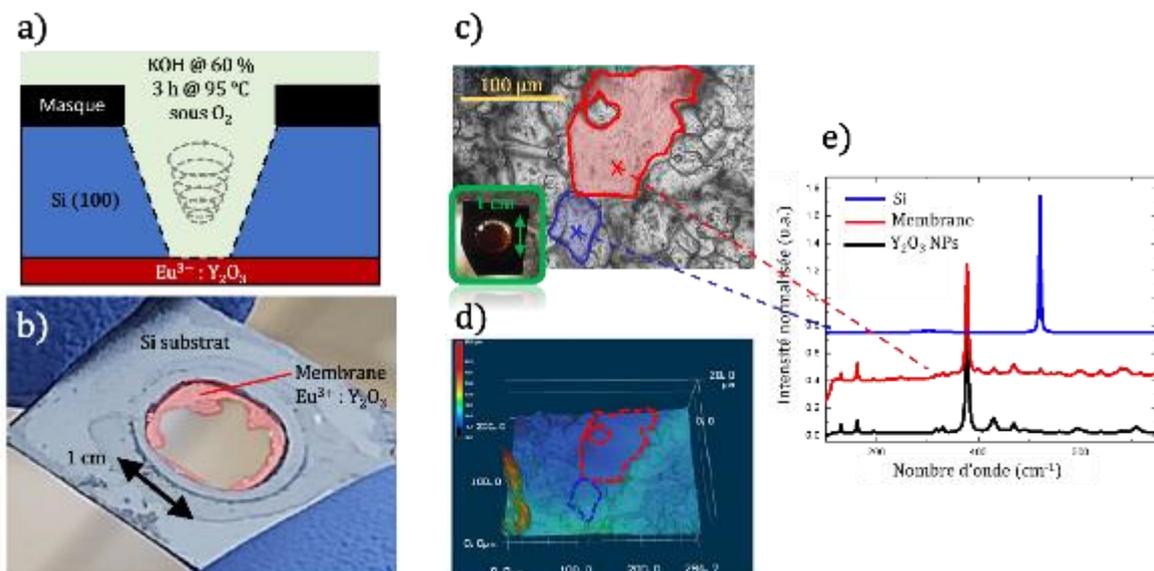


Figure P.2 – a) Schéma de la gravure chimique du substrat de silicium. L'échantillon de $2 \mu\text{m}$ d' $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ sur $300 \mu\text{m}$ de Si (100) est plongé dans une solution de KOH à 60% pendant 3h à $95 \text{ }^\circ\text{C}$ sous bullage d' O_2 avec la face du substrat exposée à la solution. Le substrat est progressivement attaqué par gravure chimique jusqu'à l'obtention d'une membrane d' $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$. b) Photo de l'échantillon gravé sous les conditions décrites en a). La zone détournée en rouge est la membrane dopée, restée attachée au substrat. c) Image au microscope optique du même échantillon partiellement gravé pendant 11 h à $70 \text{ }^\circ\text{C}$, dont la photo est donnée dans l'encart vert. La surface est fragmentée en différents îlots (zone rouge) sur un fond lisse (zone bleu). d) Profilage 3D en épaisseur de l'image du microscope. e) Spectres Raman d'un îlot et du fond lisse. Le fond présente un spectre Raman typique de la matrice de Y_2O_3 , comparable à celui de nanoparticules dopées (spectre NPs en noir). L'îlot ne possède pas ce spectre typique mais seulement un pic caractéristique du silicium.

L'utilisation d'un **bullage d' O_2** s'est avérée nécessaire pour obtenir une gravure moins rugueuse. L'obtention d'une **membrane supportée par son substrat** a été réussie après une gravure à $95 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3h dans une solution de KOH à 60 %, comme le montre la photo

Figure P.2-b). Le film d' $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$, surligné en rouge, a été efficacement dépourvu de son substrat localement. La forme circulaire de la zone gravée est due à la géométrie de notre dispositif expérimental qui n'expose qu'une zone circulaire à la solution de KOH. En observant le centre de la zone gravée au microscope, Figure P.2-b-c, on remarque la **présence d'îlots sur un fond plat**. En effectuant une analyse de spectroscopie Raman **d'un îlot**, zone détournée en bleu, on observe un signal caractéristique du **substrat de silicium** avec un pic intense à 521 cm^{-1} , Figure P.2-e. Le spectre du fond, détourné en rouge, révèle un signal complètement différent sans le pic caractéristique du Si. En comparant avec un spectre de NPs d' Y_2O_3 , on constate que tous les pics se superposent, confirmant que **le fond correspond bien au film d' Y_2O_3 dépourvu de son substrat**.

Le film d' $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ aux propriétés de optiques optimisées (échantillon D ayant reçu le double recuit comme présenté en Figure 4.23) pourrait être gravé par voie chimique humide. La membrane de la couche mince, détachée de son substrat, pourrait ensuite être transférée directement sur un miroir et insérée dans la cavité fibrée. Un travail de nos collaborateurs du KIT devrait être fait pour stabiliser la cavité et permettre l'amplification du taux d'émission de cette membrane. Cependant ce serait une première pour une structure sous la forme de couche mince.

Perspective 3 – Dépôt sur des substrats transparents

Une dernière possibilité d'intégration des couches minces de façon active dans la cavité fibrée repose sur le dépôt des couches minces d' $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ sur **un substrat transparent**. Une fois la couche dopée déposée sur une des faces de ce substrat, on peut effectuer le dépôt du miroir, sur l'autre face. Il suffirait ensuite d'introduire le substrat, composé du miroir et de la couche dopée par des ions terres rares, dans la cavité fibrée. Le substrat devra cependant permettre la croissance DLI-CVD à haute température d' Y_2O_3 . Des essais de dépôt d' $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ ont pu être réalisés au cours de cette thèse sur des substrats de **saphir (0001)**. De la même façon que démontré dans le Chapitre 4, **différents recuits** ont été appliqués afin d'améliorer les propriétés optiques des ions europium. Afin de s'affranchir de **l'apparition de phases mixtes**, comme du YAM ($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$) ou du YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) à l'interface avec le substrat¹⁹⁹, la **structure multicouche avec une couche tampon épaisse** a été utilisée comme présenté en Figure P.3-a. Un échantillon épais (tampon de $1 \mu\text{m}$ Y_2O_3 ; couche active de 200 nm de 2% $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$; chapeau de 100 nm de Y_2O_3) a été produit dans les mêmes conditions sur silicium et saphir. Les mesures de largeurs inhomogènes et de creusement de trou spectral de cet échantillon ont été investiguées en Figure P.3.

Pour l'échantillon déposé sur saphir, non recuit, la **largeur inhomogène** trouvée vaut **21 GHz**. Cette valeur est **comparable à celle mesurée dans les couches déposées sur silicium** pour la même architecture avec une couche tampon épaisse. Après recuit sous air à **1100 °C** les mesures de trous spectraux ont été effectuées. On retrouve, comme dans le Chapitre 4.2.4 ou en Tableau A-3, une valeur de **16 MHz pour l'échantillon déposé sur Si**. En revanche, le trou s'affine pour atteindre **5,5 MHz pour l'échantillon déposé sur saphir**. C'est une amélioration d'un facteur 2 par rapport au trou spectral le plus fin obtenu sur silicium (après le recuit en deux étapes Chapitre 4.2.4). Ce résultat semble confirmer l'hypothèse d'un élargissement spectral par la diffusion du silicium lors des recuits sur les précédents échantillons. La mesure faite par creusement de trou spectral ouvre alors des perspectives très encourageantes car la largeur homogène déduite vaut $\Gamma_{\text{hom}} = 2,2 \text{ MHz}$ et devient comparable à ce qui a été mesuré pour des NPs optimisées par la même méthode. Des phénomènes d'élargissement subsistent toujours dont l'origine est actuellement à l'étude (ISD) sur ces échantillons avec des résultats prometteurs.

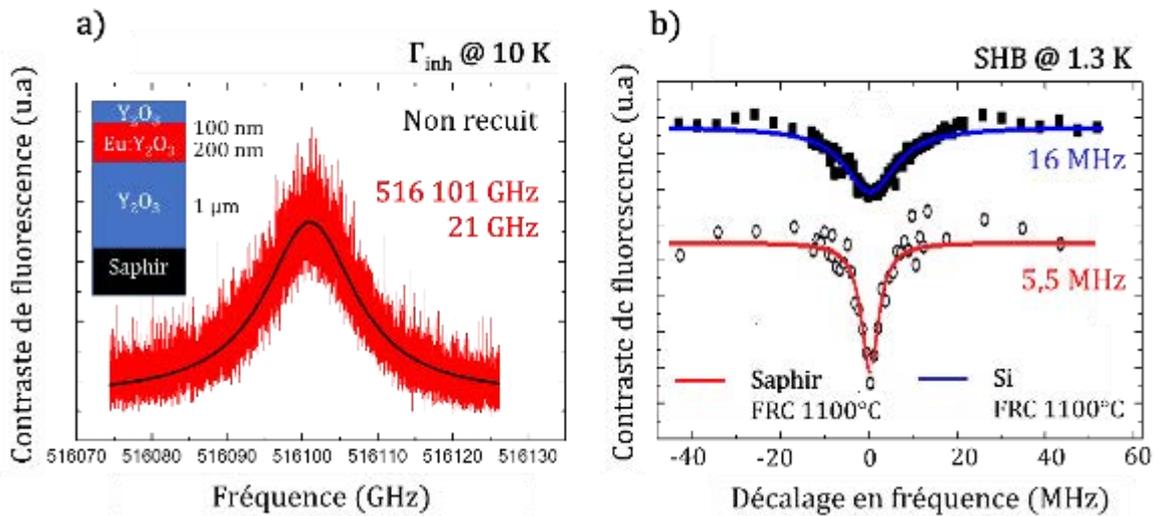


Figure P.3 – a) *Largeur inhomogène d'un film épais multicouche sur saphir non recuit dont la structure est présentée dans l'encart. La courbe noire est un ajustement lorentzien des données dont on extrait la position à 516 101 GHz et la largeur à mi-hauteur de 21 GHz.* b) *SHB du même film sur silicium ou saphir et ayant subi un même post-traitement à 1100 °C en sous air. Les courbes bleues et rouges sont des ajustements lorentziens aux données expérimentales révélant des trous spectraux de 16 MHz pour le dépôt sur Si et 5,5 MHz pour le dépôt sur Saphir.*

Annexes

Sommaire

A.1. Creusement de trou spectral SHB.....	136
A.2. Rétrodiffusion de Rutherford.....	140
A.3. Mesures complémentaires SHB des structures multicouches.....	142

A.1. Creusement de trou spectral SHB

Le creusement de trou spectral, ou **SHB** (Spectral Hole Burning), est une méthode qui est utilisée pour **sonder la largeur homogène d'une transition optique**. La mesure se fait à basse température, dans un cryostat à hélium et permet donc d'évaluer l'effet des **fluctuations dynamiques** du matériau sur les transitions optiques des ions de terres rares. Dans nos expériences, le trou spectral est induit par une **modification de la population dans le niveau hyperfin de l'état fondamental 7F_0 de l'euprécium**, voir Figure A.1-b.

Alors qu'à l'équilibre thermique, tous les niveaux hyperfins sont également peuplés, une excitation par un laser très fin spectralement (300 kHz), appelée **impulsion de brûlage**, peut changer cette répartition de la population en appauvrissant le niveau hyperfin par pompage optique, Figure A.1-b. Ce changement de population peut alors être sondé grâce à la fluorescence rouge 5D_0 - 7F_2 et le creusement spectral est directement observé par une **diminution de l'émission de fluorescence rouge**. Dans le même temps, la population des autres niveaux hyperfins de l'état fondamental augmente, ce qui entraîne une fluorescence plus intense, peut apparaître de chaque côté du trou central et sont appelés **anti-trous**. La largeur du trou spectral principal vaut deux fois la largeur de la raie homogène $\Gamma_{\text{trou}} = 2 * \Gamma_h$, à condition qu'elle ne soit pas augmentée par d'autres effets tels qu'une puissance d'excitation trop élevée ou bien au décalage de la fréquence du laser.

La séquence impulsionnelle utilisée pour la mesure de SHB est présentée Figure A.1-a. Elle commence avec une première impulsion longue de **brûlage**, à une fréquence $\nu_0 = 516\,100\text{ GHz}$ (correspondant à la transition ${}^7F_0 - {}^5D_0$ à 580,88 nm des ions euprécium) et d'une durée de **50 ms**. Cette première impulsion est suivie d'un temps d'attente de 10 ms qui permet aux ions dans l'état excité 5D_0 de retourner à l'état fondamental. La puissance de cette première impulsion est un optimal qui doit être trouvé afin d'avoir un brûlage efficace tout en limitant les processus d'élargissement dû à la diffusion spectrale instantanée à trop forte puissance, voir Chapitre 1.1.5.i. Une puissance de pompage de l'ordre 200 μW est ici utilisée. L'état de la population entre les différents niveaux hyperfins est ensuite sondé par une **impulsion dite de lecture** plus courte de **100 μs** . Au cours de la mesure, la fréquence de cette impulsion sera balayée autour de la fréquence de brûlage ($\nu_0 \pm \delta\nu$). Cette impulsion est immédiatement suivie d'un déclin de fluorescence rouge de la transition 5D_0 - 7F_2 à 612 nm qui est enregistré sur une durée de 10 ms. Il sera donc ainsi possible de venir **sonder le profil spectral autour de la position de brûlage**. La séquence se termine par un **rempage** intense composé d'une série d'impulsions courtes qui sont balayées en fréquence sur une plage de 200 MHz et vont permettre de repeupler de façon équiprobable les différents niveaux hyperfins. Cette dernière étape est indispensable car la durée de vie des niveaux hyperfins est longue et que chaque point de mesure nécessite un moyennage important.

Expérimentalement lors de l'impulsion de lecture, pour tous décalages en fréquence autour de la position principale de pompage, **on effectue deux mesures : l'une avec et l'autre sans l'impulsion de brûlage**. Cela nous permet de retirer le signal de fond, quand le trou n'est pas creusé et de corriger la réponse en puissance des modulateurs acousto-optique (AOM) en fonction de la fréquence. La Figure A.1-c représente un spectre typique SHB d'une couche mince d' $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$. Chaque point correspond au **contraste de fluorescence** entre la mesure avec et sans l'impulsion de brûlage. On distingue le trou à la fréquence centrale ν_0 ainsi que deux anti-trous de part et d'autre de celui-ci. Un **ajustement Lorentzien** est fait dont on extrait la largeur du trou Γ_{trou} .

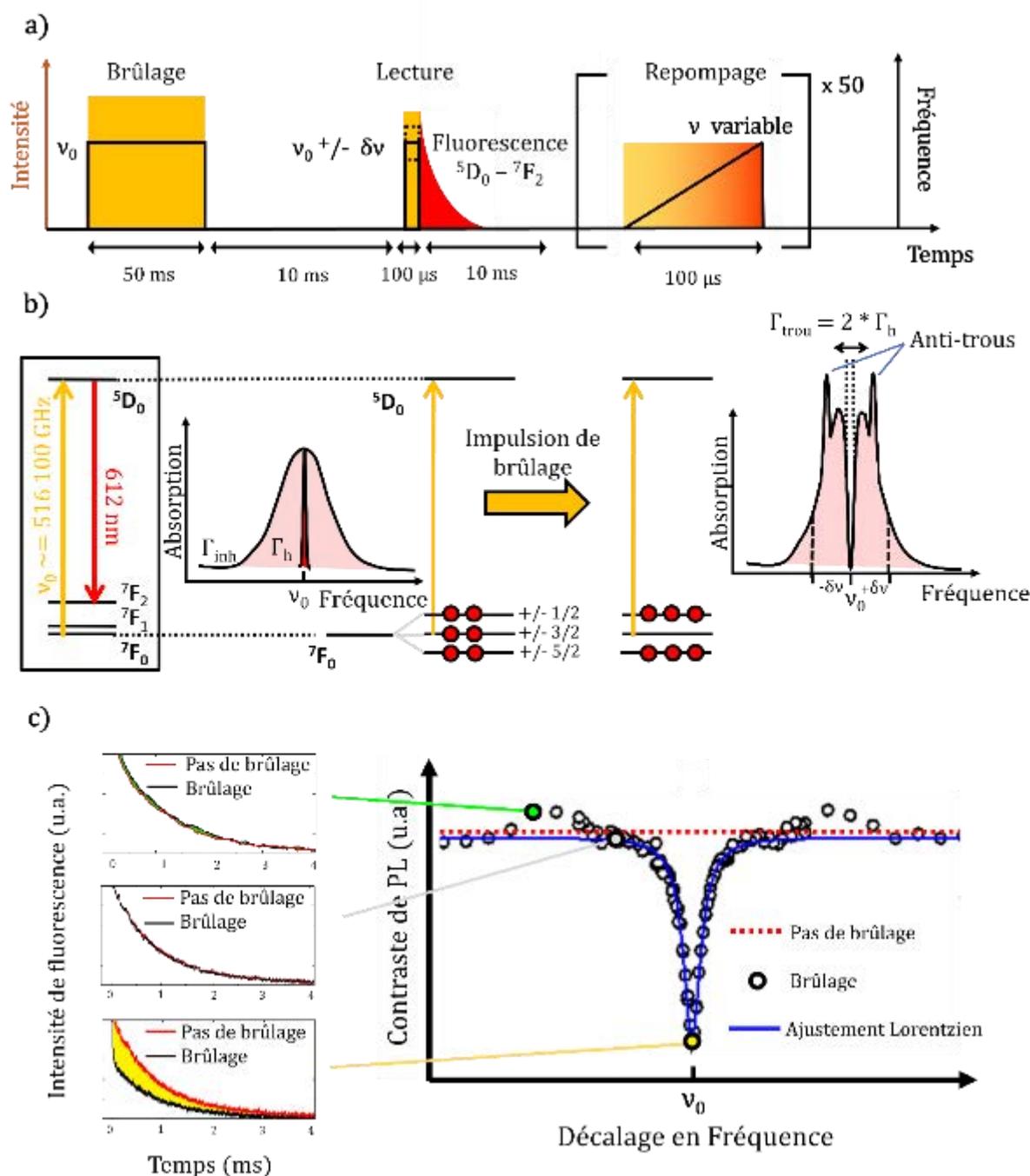


Figure A.1 – a) Séquence d'impulsion à $\nu_0 = 516\,100$ GHz (580,88 nm) pour la mesure de SHB. La séquence se décompose en trois parties : une impulsion de brûlage à ν_0 pour creuser le trou spectral, une impulsion de lecture $\nu_0 \pm \delta\nu$ pour sonder le trou creusé autour de sa position centrale, des impulsions de repompage pour repeupler les niveaux hyperfins. b) Schéma de principe du SHB avec les niveaux d'énergies des ions Eu^{3+} . L'impulsion de brûlage dépeuple un des niveaux hyperfins du fondamental 7F_0 créant un trou spectral de largeur au moins deux fois celle de la largeur homogène. L'augmentation des autres niveaux hyperfins entraîne l'apparition d'anti-trous de part et d'autre du trou principal. c) Spectre SHB, et son ajustement Lorentzien, obtenu en faisant varier la fréquence de l'impulsion de lecture par rapport à celle du brûlage. Chaque point correspond à une séquence d'impulsion dont on extrait le contraste de fluorescence avec et sans impulsion de brûlage. On distingue les deux anti-trous.

Le schéma du dispositif expérimental est donné en Figure A.2. L'excitation est fournie par un laser à colorant CW (Sirah Matisse DS) avec une largeur de raie de ~ 300 kHz. La séquence d'impulsions requise pour le brûlage des trous spectraux a été créée en modulant la sortie du laser CW avec un modulateur acousto-optique (AOM) dans une configuration à double passage. Les AOM (AA Optoelectronic MT110-B50A1-VIS) ont été pilotés par un générateur de formes d'onde arbitraires (AWG) (Agilent N8242A). Le faisceau est ensuite couplé à une fibre monomode et est envoyé vers le cryostat. Les échantillons sont collés sur un porte échantillon en forme de roue, lui-même fixé à un nano-positionneur rotatif commercial. Le faisceau est ensuite focalisé sur l'un des échantillons grâce à une lentille à focale courte placée sur un nano-positionneur commercial (Lentille *Attocube*) et directement insérée dans le cryostat à bain d'hélium. La position du faisceau peut être ajustée avec un miroir mobile à l'extérieur du cryostat. La température de l'échantillon est contrôlée à l'aide d'un capteur de température (Lakeshore DT-670) fixé au porte-échantillon. Le cryostat permet d'atteindre des températures constantes entre 1,3 K et 15 K. La fluorescence rouge de l'euporium est recueillie en réflexion et isolée au moyen de différents filtres. Le signal est ensuite focalisé sur un tube photomultiplicateur (PM).

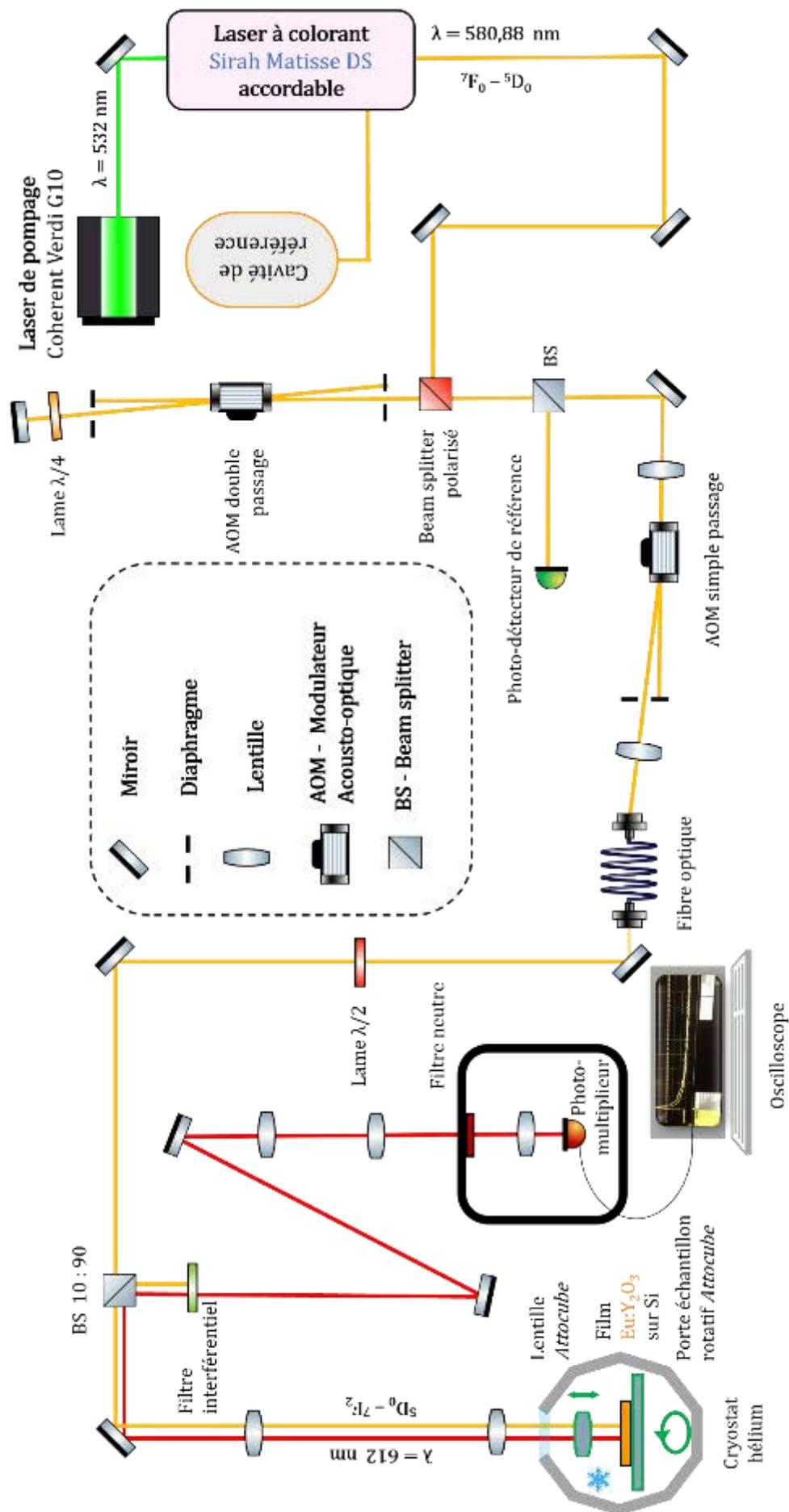


Figure A.2 – Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la mesure par creusement de trou spectral

A.2. Rétrodiffusion de Rutherford

Le principe de la rétrodiffusion Rutherford consiste à envoyer sur un échantillon un **faisceau d'ions légers** (typiquement des ions He⁺), d'énergie cinétique de quelques MeV, et à mesurer le nombre et l'énergie des **ions rétrodiffusés** dans une direction donnée. L'énergie à laquelle un ion rétrodiffusé est détecté est caractéristique de l'atome sur lequel il a diffusé, car elle **dépend de la masse de cet atome ainsi que de sa profondeur** au sein de l'échantillon. La position des atomes peut être connue grâce à la perte d'énergie par unité de longueur des ions dans la matière (appelée pouvoir d'arrêt), qui est tabulée. Une analyse RBS permet donc d'identifier les différents éléments présents dans un échantillon ainsi que leurs profils de concentration en fonction de la profondeur. Des épaisseurs de quelques nanomètres jusqu'à plusieurs micromètres peuvent ainsi être sondés.

Les ions bombardant un échantillon subissent des interactions élastiques, avec les atomes de la cible, comme la rétrodiffusion, mais induisent également des processus inélastiques, comme des ionisations, lors d'interactions avec les électrons de la cible. Ce sont ces nombreux processus inélastiques qui entraînent le **ralentissement progressif des ions incidents**. La rétrodiffusion élastique d'un ion incident avec un atome cible est un événement rare dont le processus de collision peut être décrit par une interaction coulombienne.

Le phénomène de rétrodiffusion met en jeu uniquement des **processus élastiques**. Par conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique de l'ion incident et de l'atome cible, l'énergie incidente de l'ion E_{ii} peut être reliée à son énergie rétrodiffusée E_{ir} telle que :

$$E_{ir} = K(M_i, M_c, \theta) * E_{ii}$$

$$\text{avec } K(M_i, M_c, \theta) = \left[\frac{\sqrt{M_c^2 - M_i^2 * \sin^2 \theta} + M_i * \cos \theta}{M_i + M_c} \right]^2$$

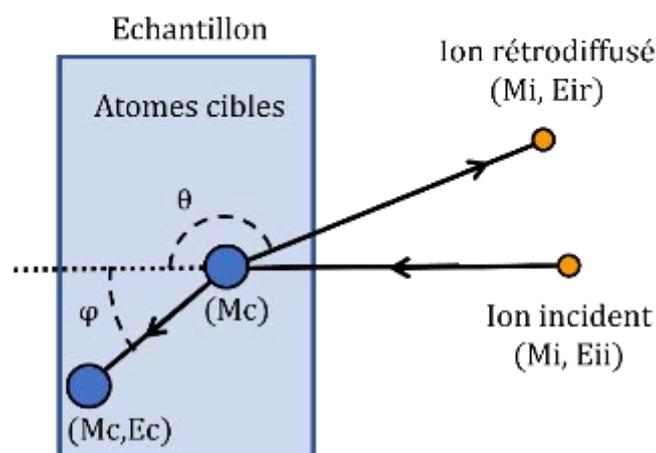


Figure A.3 – Schéma d'une mesure RBS. L'ion incident de masse M_i arrive avec une énergie E_{ii} sur l'atome cible de masse M_c . L'atome recule à une énergie E_c avec un angle φ et l'ion est rétrodiffusé avec une énergie E_{ir} et un angle θ .

Il ne peut y avoir rétrodiffusion que si $M_c > M_i$. K est une fonction croissante de M_c . Pour une détection à un angle donné, d'un ion rétrodiffusé d'énergie incidente et de masse connues, la mesure de l'énergie de l'ion rétrodiffusé E_{ir} permet d'identifier l'élément M_c .

Dans l'approximation d'un potentiel coulombien, la **section efficace différentielle de collision** est donnée par la formule de Rutherford :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{Z_i * Z_c * e^2}{4 * E_{ii} * \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)} \right]^2$$

avec Z_i and Z_c sont les numéros atomiques de la particule incidente et de l'atome cible, e est la charge électrique élémentaire, θ est l'angle d'incidence et E_{ii} l'énergie incidente de la particule.

Un spectre RBS caractéristique d'un **substrat** épais homogène monoatomique consiste en un **plateau** s'arrêtant à une limite supérieure d'énergie donnée par les formules précédentes. Pour une **couche mince monoatomique** déposée sur un substrat, la partie caractéristique de cette couche sur le spectre RBS sera un **pic** de largeur dépendant de l'épaisseur de celle-ci, comme présenté en Figure A.4 avec une couche de Bi sur substrat de Si.

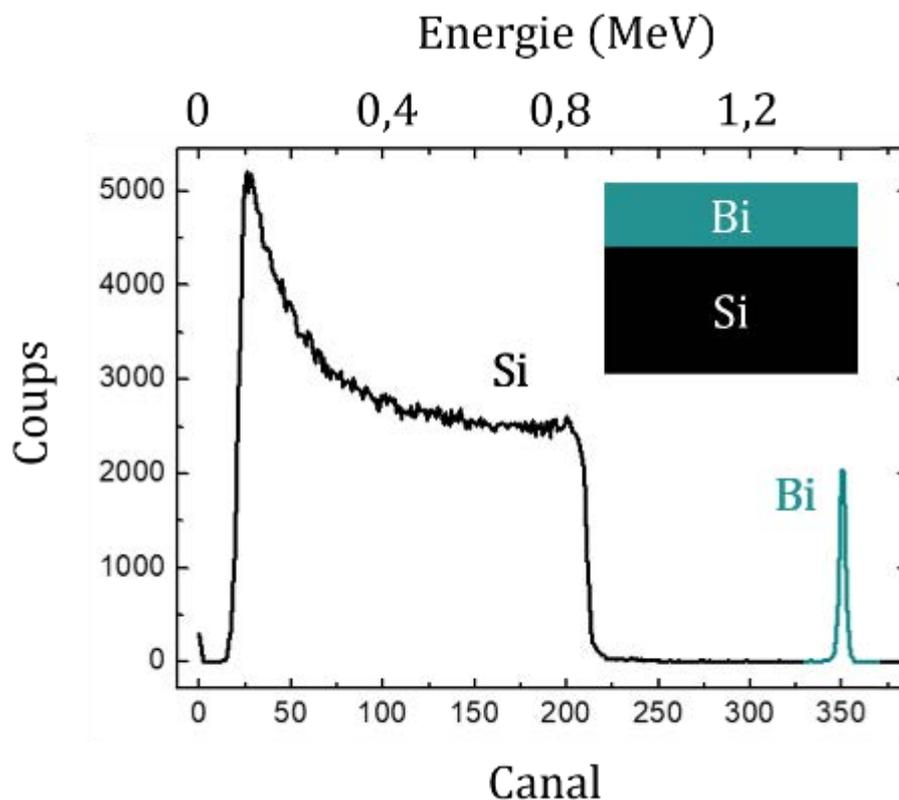


Figure A.4 – Spectre RBS (${}^4\text{He}^+$; 1,8 MeV ; $\theta = 165^\circ$) d'une couche de Bi sur un substrat de Si.

Le spectre est RBS est composé d'un pic situé à une énergie caractéristique des atomes du dépôt, ici les atomes de bismuth vers 1,4 MeV. Comme les atomes du dépôt sont plus lourds que ceux du substrat, le pic est bien situé à plus haute énergie que la partie caractéristique du substrat. Les ions légers, ici des ions α (${}^4\text{He}^+$), rencontrent ensuite les atomes de silicium du substrat entre

des énergies de 0,9 et 0 MeV. Du fait de sa forte épaisseur, le substrat fini donc par arrêter complètement l'intégralité du faisceau incident d'ion par interactions inélastiques avec le nuage électronique de la couche.

La **quantité absolue de matière** dans la couche (plus précisément de sa densité surfacique exprimée en atomes/cm²), est **directement proportionnelle à l'intégrale du pic**, qui représente en fait le nombre d'ions détectés après avoir été rétrodiffusés après un choc avec un atome de la couche mince, via la section efficace de rétrodiffusion :

$$(Nt)_i = \frac{A_i * \cos \theta * \left(4E_{ii} * \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \right)^2}{Q * \Omega * (Z_i * Z_c * e^2)^2}$$

avec (Nt)_i la densité surfacique, A_i l'aire du pic en atome par unité de surface, Q est la fluence du faisceau d'ion, Ω est l'angle solide du détecteur, Z_i and Z_c sont les numéros atomiques de la particule incidente et de l'atome cible, e est la charge électrique élémentaire, θ est l'angle d'incidence et E_{ii} l'énergie incidente de la particule.

En pratique, on utilise un **échantillon de référence** comme une couche de Bi implantée dans un cristal de Si comprenant 5, 63.10¹⁵ atomes de Bi/cm² afin de s'affranchir d'imprécisions expérimentales. Pour une couche mince uniforme de densité connue, le dosage permet d'obtenir l'épaisseur de cette couche. Dans le cas de dépôt avec plusieurs types d'atomes, on peut de façon similaire **accéder à la quantité totale de matière déposée** et surtout, à la **composition chimique** du dépôt. De plus, la section efficace est d'autant plus grande que le numéro atomique de l'atome est élevé, c'est pourquoi la méthode RBS est particulièrement utile pour le dosage de dépôts lourds sur des substrats légers.

A.3. Mesures complémentaires SHB des structures multicouches

L'ensemble des résultats de mesures de SHB du Chapitre 4.2 sont présentés dans le Tableau A-3 ci-dessous. Les échantillons considérés sont toujours parmi les trois décrits préalablement A, TAC et E. D'autres températures de recuit, durées de recuits, natures de l'atmosphère de recuit ou encore des combinaisons de traitements FRC et RTA ont été investiguées.

Les contrastes de trous spectraux sont également reportés dans ce tableau et sont définis par l'équation suivante :

$$\frac{\int I_{fluo} \text{ sans pulse de brûlage} - \int I_{fluo} \text{ avec pulse de brûlage}}{\int I_{fluo} \text{ sans pulse brûlage}} \times 100$$

où *I_{fluo}* est l'intensité de fluorescence des ions europium (transition ⁵D₀ - ⁷F₂), en position centrale de fréquence, enregistrée avec le pulse de lecture avec ou sans pulse de brûlage au préalable. Cette valeur donne une idée de l'efficacité de brûlage de tous les ions europium excités à la position centrale de fréquence (décalage de 0 MHz) dans la raie inhomogène.

Echantillon	Recuit			Contraste de brûlage du trou spectral (%)	Largeur du trou spectral Γ_{trou} à 3 K (MHz)
	Température °C	Durée min	Atmosphère		
A	X	X	X	X	No SHB
TAC	X	X	X	49	23
TAC	FRC 1100	120	Air	66	18
TAC	FRC 1200	120	Air	57	17
TAC	FRC 1200	720	Air	X	No SHB
TAC	RTA 1200	5	O ₂	42	20
TAC	RTA 1300	5	O ₂	10	35
TAC	FRC 1200 + RTA 1200	120 + 5	Air + O ₂	55	20
TAC	FRC 1200 + RTA 1300	120 + 5	Air + O ₂	38	23
TAC	RTA 1300 + FRC 1200	5 + 120	O ₂ + Air	X	No SHB
E	FRC 1100	120	Air	52	15
E	FRC 1100	120	Argon	21	25
E	FRC 1100 + FRC 600	120 + 120	Argon + O ₂	56	10

Tableau A-3 : *Contraste de brûlage et largeur (Γ_{trou}) du trou spectral pour différents échantillons et conditions de post-recuit. Un post-traitement thermique en deux étapes a pu être appliqué, la première valeur étant le premier post-traitement. Les lignes bleues correspondent aux échantillons et aux valeurs présentées auparavant en Figure 4.22. La couche active unique est nommée A, la multicouche mince est ABC et la multicouche épaisse est E. La ligne orangée correspond au résultat de la Figure 4.23.*

Comme présenté dans la Figure 4.22-a, **sans couche tampon, aucun trou spectral n'est observé**. Avec la présence d'une couche tampon de 80 nm, un trou de 23 MHz avec un contraste de 49 % est mesuré. Le **post-traitement thermique en FRC affine Γ_{trou} de 20 % pour atteindre 17 MHz** et le contraste est également amélioré. Cependant, **lors d'un recuit plus long (6 heures), aucun trou n'a été détecté**, confirmant la forte diffusion des Si⁴⁺ introduisant du désordre dans l'environnement des ions europium. Comme la diffusion est régie par la température de recuit et sa durée, plus l'échantillon est recuit longtemps, plus il y a de Si⁴⁺ dans la couche active. Malgré le fort élargissement de la raie inhomogène, le recuit flash en RTA (rectangle orange dans la Figure 4.21) permet de brûler des trous spectraux mais avec un contraste plus faible qu'en utilisant le FRC. A 1300 °C, le recuit en RTA montre le plus faible contraste ce qui est en bon accord avec la formation de nouvelles phases à cette température élevée. Des recuits en deux étapes utilisant les systèmes rapides et conventionnels ont également été étudiés sur l'échantillon TAC sans améliorations notables et parfois sans même brûler de trous spectraux. Différentes conditions de recuit ont été essayées sur l'échantillon épais E (sous air, sous argon), dont le meilleur résultat a été obtenu pour le recuit FRC en deux étapes, d'abord sous argon à 1100 °C puis sous O₂ à 600 °C (Figure 4.23).

Bibliographie

1. Quantum Technology | The future is Quantum. *Quantum Technology* <https://qt.eu/>.
2. Bennett, C. H. & Brassard, G. Quantum cryptography: Public key distribution and coin tossing. *Theoretical Computer Science* **560**, 7–11 (2014).
3. Quantum theory, the Church–Turing principle and the universal quantum computer. *Proc. R. Soc. Lond. A* **400**, 97–117 (1985).
4. Gisin, N. & Thew, R. Quantum communication. *Nature Photon* **1**, 165–171 (2007).
5. Feynman, R. P. Simulating physics with computers. **22**.
6. Kimble, H. J. The quantum internet. *Nature* **453**, 1023–1030 (2008).
7. Arute, F. *et al.* Quantum supremacy using a programmable superconducting processor. *Nature* **574**, 505–510 (2019).
8. Zhong, H.-S. *et al.* Quantum computational advantage using photons. **5** (2020).
9. Wu, Y. *et al.* Strong quantum computational advantage using a superconducting quantum processor. *arXiv:2106.14734 [quant-ph]* (2021).
10. Grover, L. K. A fast quantum mechanical algorithm for database search. *arXiv:quant-ph/9605043* (1996).
11. La recherche française au cœur du Plan Quantique | CNRS.
<https://www.cnrs.fr/fr/cnrsinfo/la-recherche-francaise-au-coeur-du-plan-quantique>.
12. Kinos, A. *et al.* Roadmap for Rare-earth Quantum Computing. **47**.
13. Crawford, S. E. *et al.* Quantum Sensing for Energy Applications: Review and Perspective. *Advanced Quantum Technologies* **n/a**, 2100049.
14. Awschalom, D. D., Hanson, R., Wrachtrup, J. & Zhou, B. B. Quantum technologies with optically interfaced solid-state spins. *Nature Photon* **12**, 516–527 (2018).
15. Blatt, R. & Roos, C. F. Quantum simulations with trapped ions. *Nature Phys* **8**, 277–284 (2012).
16. Lanyon, B. P. *et al.* Universal digital quantum simulation with trapped ions. *Science* **334**, 57–61 (2011).
17. Kraus, B. *et al.* Quantum memory for nonstationary light fields based on controlled reversible inhomogeneous broadening. *Phys. Rev. A* **73**, 020302 (2006).
18. Ohlsson, N., Krishna Mohan, R. & Kröll, S. Quantum computer hardware based on rare-earth-ion-doped inorganic crystals. *Optics Communications* **201**, 71–77 (2002).

19. Goldner, P., Ferrier, A. & Guillot-Noël, O. Rare Earth-Doped Crystals for Quantum Information Processing. in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* vol. 46 1–78 (Elsevier, 2015).
20. Zhong, T. & Goldner, P. Emerging rare-earth doped material platforms for quantum nanophotonics. *Nanophotonics* **8**, 2003–2015 (2019).
21. Author. KIT - Main. <https://square.phy.kit.edu/> (2021).
22. Lima, K. D. O. Nanocristaux dopés par des ions terres rares pour des applications en information quantique. 185.
23. Fossati, A. Synthèse et spectroscopie cohérente de nanoparticules dopées terres rares pour les technologies optiques quantiques. 249.
24. Scarafagio, M. Élaboration et caractérisation de couches nanométriques d'oxyde d'yttrium dopées terres rares pour les technologies quantiques. 251.
25. Becker, P. M., Olsson, A. A. & Simpson, J. R. *Erbium-Doped Fiber Amplifiers: Fundamentals and Technology*. (Elsevier, 1999).
26. Weber, M. J. Chapter 35 Rare earth lasers. in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* vol. 4 275–315 (Elsevier, 1979).
27. Ballato, J., Lewis, J. S. & Holloway, P. Display Applications of Rare-Earth-Doped Materials. *MRS Bulletin* **24**, 51–56 (1999).
28. Ronda, C. R., Jüstel, T. & Nikol, H. Rare earth phosphors: fundamentals and applications. *Journal of Alloys and Compounds* **275–277**, 669–676 (1998).
29. Zoller, P. *et al.* Quantum information processing and communication: Strategic report on current status, visions and goals for research in Europe. *Eur. Phys. J. D* **36**, 203–228 (2005).
30. Nilsson, M. & Kröll, S. Solid state quantum memory using complete absorption and re-emission of photons by tailored and externally controlled inhomogeneous absorption profiles. *Optics Communications* **247**, 393–403 (2005).
31. Lago-Rivera, D., Grandi, S., Rakonjac, J. V., Seri, A. & de Riedmatten, H. Telecom-heralded entanglement between multimode solid-state quantum memories. *Nature* **594**, 37–40 (2021).
32. Bussi eres, F. *et al.* Quantum teleportation from a telecom-wavelength photon to a solid-state quantum memory. *Nature Photonics* **8**, 775–778 (2014).
33. Lauk, N. *et al.* Perspectives on quantum transduction. *arXiv:1910.04821 [quant-ph]* (2019).
34. Zhong, M. *et al.* Optically addressable nuclear spins in a solid with a six-hour coherence time. *Nature* **517**, 177–180 (2015).
35. Kindem, J. M. *et al.* Coherent control and single-shot readout of a rare-earth ion embedded in a nanophotonic cavity. *arXiv:1907.12161 [quant-ph]* (2019).

-
36. Raha, M. *et al.* Optical quantum nondemolition measurement of a single rare earth ion qubit. *Nat Commun* **11**, 1605 (2020).
 37. Marzban, S. Rare-earth ion doped planar waveguides for integrated quantum photonics. 167.
 38. Kolesov, R. *et al.* Optical detection of a single rare-earth ion in a crystal. *Nat Commun* **3**, 1029 (2012).
 39. Utikal, T. *et al.* Detection, spectroscopy and state preparation of a single praseodymium ion in a crystal. *Nat Commun* **5**, 3627 (2014).
 40. Marie, S. Terres rares, énergies renouvelables et stockage d'énergie. 12.
 41. Freeman, A. J. & Watson, R. E. Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions. *Phys. Rev.* **127**, 2058–2075 (1962).
 42. Dieke, G. H. & Crosswhite, H. M. The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. *Appl. Opt.* **2**, 675 (1963).
 43. Buijs, M., Meyerink, A. & Blasse, G. Energy transfer between Eu³⁺ ions in a lattice with two different crystallographic sites: Y₂O₃:Eu³⁺, Gd₂O₃:Eu³⁺ and Eu₂O₃. *Journal of Luminescence* **37**, 9–20 (1987).
 44. Meltzer, R. S. Line Broadening Mechanisms and Their Measurement. in *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials* (eds. Hull, R. et al.) vol. 83 191–265 (Springer Berlin Heidelberg, 2005).
 45. Phillips, W. A. Tunneling states in amorphous solids. *J Low Temp Phys* **7**, 351–360 (1972).
 46. Meltzer, R. S., Jang, K. W., Hong, K. S., Sun, Y. & Feofilov, S. P. Optical dephasing of rare earth ions in mixed crystalline and size-restricted systems. *Journal of Alloys and Compounds* **250**, 279–286 (1997).
 47. Jang, K. W. & Meltzer, R. S. Homogeneous and inhomogeneous linewidths of Eu³⁺ in disordered crystalline systems. *Phys. Rev. B* **52**, 6431–6439 (1995).
 48. Schmidt, Th., Macfarlane, R. M. & Völker, S. Persistent and transient spectral hole burning in Pr³⁺ and Eu³⁺-doped silicate glasses. *Phys. Rev. B* **50**, 15707–15718 (1994).
 49. Stoneham, A. M. Shapes of Inhomogeneously Broadened Resonance Lines in Solids. *Rev. Mod. Phys.* **41**, 82–108 (1969).
 50. Stoneham, A. M. The theory of the strain broadened line shapes of spin resonance and optical zero phonon lines. *Proc. Phys. Soc.* **89**, 909–921 (1966).
 51. Flinn, G. P. *et al.* Sample-dependent optical dephasing in bulk crystalline samples of Y₂O₃:Eu³⁺. *Phys. Rev. B* **49**, 5821–5827 (1994).
 52. Scarafagio, M. *et al.* Ultrathin Eu- and Er-Doped Y₂O₃ Films with Optimized Optical Properties for Quantum Technologies. *J. Phys. Chem. C* **123**, 13354–13364 (2019).

53. Dorenbos, P., Marsman, M., Van Eijk, C. W. E., Korzhik, M. V. & Mlnkov, B. I. Scintillation properties of $Y_2SiO_5:Pr$ crystals ¹. *Radiation Effects and Defects in Solids* **135**, 325–328 (1995).
54. Bartholomew, J. G., de Oliveira Lima, K., Ferrier, A. & Goldner, P. Optical Line Width Broadening Mechanisms at the 10 kHz Level in $Eu^{3+}:Y_2O_3$ Nanoparticles. *Nano Lett.* **17**, 778–787 (2017).
55. Perrot, A. *et al.* Narrow Optical Homogeneous Linewidths in Rare Earth Doped Nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 203601 (2013).
56. Liu, S. *et al.* Defect Engineering for Quantum Grade Rare-Earth Nanocrystals. *ACS Nano* **14**, 9953–9962 (2020).
57. Casabone, B. *et al.* Cavity-enhanced spectroscopy of a few-ion ensemble in $Eu^{3+}:Y_2O_3$. *New J. Phys.* **20**, 095006 (2018).
58. Casabone, B. *et al.* Dynamic control of Purcell enhanced emission of erbium ions in nanoparticles. *Nat Commun* **12**, 3570 (2021).
59. Cano, D. *et al.* Fast electrical modulation of strong near-field interactions between erbium emitters and graphene. *Nat Commun* **11**, 4094 (2020).
60. Xu, X. *et al.* Epitaxial single-crystal rare-earth oxide in horizontal slot waveguide for silicon-based integrated active photonic devices. *Opt. Express* **28**, 14448 (2020).
61. Judd, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Phys. Rev.* **127**, 750–761 (1962).
62. Ofelt, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *The Journal of Chemical Physics* **37**, 511–520 (1962).
63. Macfarlane, R. M. & Shelby, R. M. Sub-kilohertz optical linewidths of the $7F_0 \leftrightarrow 5D_0$ transition in $Y_2O_3:Eu^{3+}$. *Optics Communications* **39**, 169–171 (1981).
64. Ferrier, A. *et al.* Narrow inhomogeneous and homogeneous optical linewidths in a rare earth doped transparent ceramic. *Phys. Rev. B* **87**, 041102 (2013).
65. Hong, K. S., Meltzer, R. S., Bihari, B., Williams, D. K. & Tissue, B. M. Spectral hole burning in crystalline Eu_2O_3 and $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanoparticles. *Journal of Luminescence* **76–77**, 234–237 (1998).
66. Kunkel, N., Bartholomew, J., Binet, L., Ikesue, A. & Goldner, P. High-Resolution Optical Line Width Measurements as a Material Characterization Tool. *J. Phys. Chem. C* **120**, 13725–13731 (2016).
67. Kunkel, N. *et al.* Rare-earth doped transparent ceramics for spectral filtering and quantum information processing. *APL Materials* **3**, 096103 (2015).
68. Flinn, G. P. *et al.* Anomalous optical dephasing in crystalline $Y_2O_3:Eu^{3+}$. *Journal of Luminescence* **58**, 374–379 (1994).

-
69. West, G. A. & Beeson, K. W. Low-pressure metalorganic chemical vapor deposition of photoluminescent Eu-doped Y_2O_3 films. *J. Mater. Res.* **5**, 1573–1580 (1990).
 70. Kim, K. Y. *Plasmonics: Principles and Applications*. (BoD – Books on Demand, 2012).
 71. Derom, S. *et al.* Metal enhanced fluorescence in rare earth doped plasmonic core-shell nanoparticles. *Nanotechnology* **24**, 495704 (2013).
 72. Geng, D., Cabello-Olmo, E., Lozano, G. & Míguez, H. Tamm Plasmons Directionally Enhance Rare-Earth Nanophosphor Emission. *ACS Photonics* **6**, 634–641 (2019).
 73. Purcell, E. M., Torrey, H. C. & Pound, R. V. Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. *Phys. Rev.* **69**, 37–38 (1946).
 74. Hunger, D. *et al.* Fiber Fabry-Perot cavity with high finesse. *New J. Phys.* **12**, 065038 (2010).
 75. Merkel, B., Ulanowski, A. & Reiserer, A. Coherent and Purcell-Enhanced Emission from Erbium Dopants in a Cryogenic High- Q Resonator. *Phys. Rev. X* **10**, 041025 (2020).
 76. Gajović, A., Tomašić, N., Djerdj, I., Su, D. S. & Furić, K. Influence of mechanochemical processing to luminescence properties in Y2O3 powder. *Journal of Alloys and Compounds* **456**, 313–319 (2008).
 77. Gaboriaud, R. & Boisson, M. DISLOCATION STUDIES. Dissociation of the dislocation and plasticity of the yttrium sesquioxide : Y2O3. *Journal de Physique Colloques* **41**, C6-171-C6-174 (1980).
 78. Fukumoto, H., Imura, T. & Osaka, Y. Heteroepitaxial growth of Y_2O_3 films on silicon. *Appl. Phys. Lett.* **55**, 360–361 (1989).
 79. Gao, H.-J. *et al.* Epitaxial growth of Y2O3:Eu thin films on LaAlO3. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2223–2225 (1999).
 80. Gaboriaud, R. J. *et al.* Microstructural investigations of Y2O3 thin films deposited by laser ablation on MgO. *Appl Phys A* **71**, 675–680 (2000).
 81. Choi, S. C. *et al.* Epitaxial growth of Y2O3 films on Si(100) without an interfacial oxide layer. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 903–905 (1997).
 82. Cho, M.-H. *et al.* Growth stage of crystalline Y2O3 film on Si(100) grown by an ionized cluster beam deposition. *Journal of Applied Physics* **85**, 2909–2914 (1999).
 83. Lei, P., Zhu, J., Zhu, Y., Jiang, C. & Yin, X. Yttrium oxide thin films prepared under different oxygen-content atmospheres: microstructure and optical properties. *Appl. Phys. A* **108**, 621–628 (2012).
 84. Ioannou-Sougleridis, V. *et al.* Effects on surface morphology of epitaxial Y2O3 layers on Si (001) after postgrowth annealing. *Thin Solid Films* **468**, 303–309 (2004).
 85. Singh, M. K. *et al.* Epitaxial Er-doped Y_2O_3 on silicon for quantum coherent devices. *APL Materials* **8**, 031111 (2020).

86. Scarafagio, M. *et al.* Ultrathin Eu- and Er-Doped Y_2O_3 Films with Optimized Optical Properties for Quantum Technologies. *J. Phys. Chem. C* **123**, 13354–13364 (2019).
87. Scarafagio, M. *et al.* Improving the Luminescent Properties of Atomic Layer Deposition Eu:Y₂O₃ Thin Films through Optimized Thermal Annealing. *Phys. Status Solidi A* 1900909 (2020) doi:10.1002/pssa.201900909.
88. de Rouffignac, P., Park, J.-S. & Gordon, R. G. Atomic Layer Deposition of Y2O3 Thin Films from Yttrium Tris(N,N'-diisopropylacetamidinate) and Water. *Thin Films* 7.
89. Niinistö, J., Putkonen, M. & Niinistö, L. Processing of Y2O3 Thin Films by Atomic Layer Deposition from Cyclopentadienyl-Type Compounds and Water as Precursors. *Chem. Mater.* **16**, 2953–2958 (2004).
90. Cho, G. Y., Noh, S., Lee, Y. H., Ji, S. & Cha, S. W. Study of Y2O3 Thin Film Prepared by Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition. *ECS Trans.* **64**, 15 (2014).
91. Pulver, M., Nemetz, W. & Wahl, G. CVD of ZrO₂, Al₂O₃ and Y₂O₃ from metalorganic compounds. *Surface and Coatings Technology* 7 (2000).
92. Karle, S. *et al.* Metal-organic CVD of Y2O3 Thin Films using Yttrium tris-amidates. *Chemical Vapor Deposition* **21**, 335–342 (2015). □ □ □
93. Sipp, E., Langlais, F. & Naslain, R. CVD of Y2O3 from YCl₃ / CO₂ / H₂ / Ar gas mixtures: an experimental study. *Journal of Alloys and Compounds* **186**, 77–87 (1992).
94. Goto, T., Banal, R. & Kimura, T. Morphology and preferred orientation of Y2O3 film prepared by high-speed laser CVD. *Surface and Coatings Technology* **201**, 5776–5781 (2007).
95. Crystals and Quantum State Dynamics. *cqsd* <https://www.cqsd.fr>.
96. Putkonen, M., Sajavaara, T., Johansson, L.-S. & Niinistö, L. Low-Temperature ALE Deposition of Y2O3 Thin Films from β-Diketonate Precursors. *Chemical Vapor Deposition* **7**, 44–50 (2001).
97. Pierson, H. O. & Pierson, H. O. *Handbook of chemical vapor deposition*. (Noyes Publications, 1999).
98. O. Pierson, H. Fundamentals of Chemical Vapor Deposition. in *HANDBOOK OF CHEMICAL VAPOR DEPOSITION(CVD)*.
99. Girardot, C. Structure et propriétés physiques de films minces RENiO₃ (RE=Sm, Nd) élaborés par MOCVD. 211.
100. Bruno, L. Élaboration et caractérisation de couches minces de dioxyde d'étain obtenues par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Relations entre propriétés structurales et électriques. Application à la détection des gaz. 195 (1994).
101. *Springer Handbook of Crystal Growth*. (Springer Berlin Heidelberg, 2010). doi:10.1007/978-3-540-74761-1.

-
102. Markov, I. V. *Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy*. (WORLD SCIENTIFIC, 2003). doi:10.1142/5172.
 103. Krumdieck, S. & Raj, R. Growth rate and morphology for ceramic films by pulsed-MOCVD. *Surface and Coatings Technology* **141**, 7–14 (2001).
 104. Nelson, N. *et al.* The effect of substrate geometry and surface orientation on the film structure of DLC deposited using PECVD. *Surface and Coatings Technology* **254**, 73–78 (2014).
 105. Hirata, G. A., McKittrick, J., Avalos-Borja, M., Siqueiros, J. M. & Devlin, D. Physical properties of Y2O3:Eu luminescent films grown by MOCVD and laser ablation. *Applied Surface Science* **113–114**, 509–514 (1997).
 106. Bosze, E. J., Hirata, G. A. & McKittrick, J. An analysis of Y2O3:Eu3+ thin films for thermographic phosphor applications. *Journal of Luminescence* **131**, 41–48 (2011).
 107. Weiss, F. *et al.* Injection MOCVD: ferroelectric thin films and functional oxide superlattices. *Surface and Coatings Technology* **133–134**, 191–197 (2000).
 108. Van, T. T. & Chang, J. P. Radical-enhanced atomic layer deposition of Y2O3 via a β -diketonate precursor and O radicals. *Surface Science* **596**, 1–11 (2005).
 109. Astié, V., Millon, C., Decams, J.-M. & Bartaszyte, A. Direct Liquid Injection Chemical Vapor Deposition. in *Chemical Vapor Deposition for Nanotechnology* (ed. Mandracci, P.) (IntechOpen, 2019). doi:10.5772/intechopen.80244.
 110. Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD). <https://www.horiba.com/fra/metal-organic-chemical-vapor-deposition-mocvd/>.
 111. Fahlman, B. D. & Barron, A. R. Substituent effects on the volatility of metal β -diketonates. *Advanced Materials for Optics and Electronics* **10**, 223–232 (2000).
 112. Mölsä, H., Niinistö, L. & Utriainen, M. Growth of yttrium oxide thin films from β -diketonate precursor. *Adv. Mater. Opt. Electron.* **4**, 389–400 (1994).
 113. Putkonen, M., Sajavaara, T., Johansson, L.-S. & Niinistö, L. Low-Temperature ALE Deposition of Y2O3 Thin Films from β -Diketonate Precursors*. **7**.
 114. Leskelä, M., Niinistö, L., Nykänen, E., Soininen, P. & Tiitta, M. Thermoanalytical and mass spectrometric studies on volatile β -diketone chelates. *Thermochimica Acta* **175**, 91–98 (1991).
 115. Durand, C. *et al.* Microstructure and electrical characterizations of yttrium oxide and yttrium silicate thin films deposited by pulsed liquid-injection plasma-enhanced metal-organic chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics* **96**, 1719–1729 (2004).
 116. Hanaoka, K., Ohnishi, H., Harima, H. & Tachibana, K. In situ infrared absorption spectroscopy on the thermal decomposition process of MOCVD source gases for YBCO thin films. *Physica C: Superconductivity* **190**, 145–147 (1991).

117. Eisentraut, K. J. & Sievers, R. E. Volatile Rare Earth Chelates. 3.
118. Dubourdieu, C. *et al.* Pulsed liquid-injection MOCVD of high-K oxides for advanced semiconductor technologies. *Materials Science and Engineering: B* **118**, 105–111 (2005).
119. Durand, C. *et al.* Metal–insulator–metal capacitors using Y₂O₃ dielectric grown by pulsed-injection plasma enhanced metalorganic chemical vapor deposition. *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 655 (2004).
120. *Rare earth oxide thin films: growth, characterization, and applications.* (Springer, 2007).
121. Hunter, M. E., Reed, M. J., El-Masry, N. A., Roberts, J. C. & Bedair, S. M. Epitaxial Y2O3 films grown on Si(111) by pulsed-laser ablation. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1935–1937 (2000).
122. Watanabe, H., Yamada, N. & Okaji, M. Linear Thermal Expansion Coefficient of Silicon from 293 to 1000 K. *International Journal of Thermophysics* **25**, 221–236 (2004).
123. Curtis, C. E. Properties of Yttrium Oxide Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **40**, 274–278 (1957).
124. Moalla, R. *et al.* Dramatic effect of thermal expansion mismatch on the structural, dielectric, ferroelectric and pyroelectric properties of low-cost epitaxial PZT films on SrTiO₃ and Si. *CrystEngComm* **18**, 1887–1891 (2016).
125. Osten, H. J. *et al.* Molecular Beam Epitaxy of Rare-Earth Oxides. in *Top. Appl. Phys.* vol. 106 101–114 (2007).
126. Apostolopoulos, G. *et al.* High epitaxial quality Y2O3 high-κ dielectric on vicinal Si(001) surfaces. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3549–3551 (2002).
127. Spiga, S. *et al.* Structural characterization of epitaxial Y2O3 on Si (0 0 1) and of the Y2O3/Si interface. *Materials Science and Engineering: B* **109**, 47–51 (2004).
128. Lee, Y. J. *et al.* High-quality nanothick single-crystal Y₂O₃ films epitaxially grown on Si (111): Growth and structural characteristics. *J. Vac. Sci. Technol. B* **26**, 1124 (2008).
129. Guha, S., Bojarczuk, N. A. & Narayanan, V. Lattice-matched, epitaxial, silicon-insulating lanthanum yttrium oxide heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 766–768 (2002).
130. Nieh, C. W. *et al.* Nanometer thick single crystal Y2O3 films epitaxially grown on Si (111) with structures approaching perfection. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 061914 (2008).
131. Pradhan, A. K. *et al.* Luminescence and spectroscopic behavior of Eu³⁺-doped Y2O3 and Lu2O3 epitaxial films grown by pulsed-laser deposition. *Journal of Applied Physics* **97**, 023513 (2005).
132. Bandarenka, H. *et al.* Comparative study of initial stages of copper immersion deposition on bulk and porous silicon. *Nanoscale Res Lett* **8**, 85 (2013).
133. Khiangte, K. R. *et al.* Molecular beam epitaxy and defect structure of Ge (111)/epi-Gd₂O₃ (111)/Si (111) heterostructures. *Journal of Applied Physics* **124**, 065704 (2018).

-
134. Dubbink, D. Epitaxial oxides on silicon by pulsed laser deposition. (University of Twente, 2017). doi:10.3990/1.9789036544214.
135. Cho, M.-H. *et al.* Epitaxial Y2O3 film growth on an oxidized Si surface. *Thin Solid Films* **402**, 38–42 (2002).
136. Abrutis, A., Plaus̄inaitieneÇ, V. & Weiss, F. YBa2Cu3O7-x Thin Films and YBa2Cu3O7-x/CeO2 Heteroepitaxial Structures Grown on YSZ Substrates by Pulsed Injection CVD. 7.
137. Egyenes-Pörsök, F. *et al.* Growth of α - and β -Ga₂O₃ epitaxial layers on sapphire substrates using liquid-injection MOCVD. *Semicond. Sci. Technol.* **35**, 115002 (2020).
138. Guillon, H., Bonnafous, S., Decams, J. M. & Poignant, F. Device for Introducing, Injecting or Spraying a Mixture of a Carrier Gas and Liquid Compounds and Method for Implementing Said Device. (2007).
139. Akiyama, Y., Imaishi, N., Shin, Y.-S. & Jung, S.-C. Macro- and micro-scale simulation of growth rate and composition in MOCVD of yttria-stabilized zirconia. *Journal of Crystal Growth* **241**, 352–362 (2002).
140. Gases - Dynamic Viscosity. https://www.engineeringtoolbox.com/gases-absolute-dynamic-viscosity-d_1888.html.
141. Nitrogen - Density and Specific Weight. https://www.engineeringtoolbox.com/nitrogen-N2-density-specific-weight-temperature-pressure-d_2039.html.
142. Visser, E. P., Kleijn, C. R., Govers, C. A. M., Hoogendoorn, C. J. & Giling, L. J. Return flows in horizontal MOCVD reactors studied with the use of TiO₂ particle injection and numerical calculations. *Journal of Crystal Growth* **94**, 929–946 (1989).
143. Harada, N. *et al.* Chemically vapor deposited Eu³⁺:Y₂O₃ thin films as a material platform for quantum technologies. *Journal of Applied Physics* **128**, 055304 (2020).
144. Dirks, A. G. & Leamy, H. J. Columnar microstructure in vapor-deposited thin films. *Thin Solid Films* **47**, 219–233 (1977).
145. Silva, F., Gicquel, A., Tardieu, A., Cledat, P. & Chauveau, Th. Control of an MPACVD reactor for polycrystalline textured diamond films synthesis: role of microwave power density. *Diamond and Related Materials* **5**, 338–344 (1996).
146. Senateur, J.-P., Lindner, J., Jimenez, C. & Abrutis, A. APPLICATION OF PULSED INJECTION MOCVD TO THE DEPOSITION OF DIELECTRIC AND FERROELECTRIC OXIDE LAYERS AND SUPERLATTICES. 11.
147. Lim, D.-G., Kwak, D.-J. & Yi, J. Improved interface properties of yttrium oxide buffer layer on silicon substrate for ferroelectric random access memory applications. *Thin Solid Films* **422**, 150–154 (2002).

148. Wang, T.-J., Chen, B.-W., Chen, P.-K. & Chen, C.-H. Er/Si interdiffusion effect on photoluminescent properties of erbium oxide/silicon oxide films deposited on silicon. *Journal of Luminescence* **192**, 1065–1071 (2017).
149. Elson, J. M. Propagation in planar waveguides and the effects of wall roughness. *Opt. Express* **9**, 461 (2001).
150. Wu, Y.-M. & Lo, J.-T. Growth of PbTiO₃ thin film on Si(100) with Y₂O₃ and CeO₂ buffer layer. *Japanese Journal of Applied Physics* 4943–4948 (1998).
151. Xia, J., Liang, W., Miao, Q. & Depla, D. The effect of energy and momentum transfer during magnetron sputter deposition of yttrium oxide thin films. *Applied Surface Science* **439**, 545–551 (2018).
152. Liss, K.-D., Bartels, A., Schreyer, A. & Clemens, H. High-Energy X-Rays: A tool for Advanced Bulk Investigations in Materials Science and Physics. *Textures and Microstructures* **35**, 219–252 (2003).
153. Birkholz, M., Selle, B., Fenske, F. & Fuhs, W. Structure-function relationship between preferred orientation of crystallites and electrical resistivity in thin polycrystalline ZnO:Al films. *Phys. Rev. B* **68**, 205414 (2003).
154. Patterson, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* **56**, 978–982 (1939).
155. Aspinall, H. C. Requirements of Precursors for MOCVD and ALD of Rare Earth Oxides. in *Rare Earth Oxide Thin Films* (eds. Fanciulli, M. & Scarel, G.) vol. 106 53–72 (Springer Berlin Heidelberg, 2006).
156. Nami, Z., Erbil, A. & May, G. S. Reactor design considerations for MOCVD growth of thin films. *IEEE Trans. Semicond. Manufact.* **10**, 295–306 (1997).
157. Hlavacek, V., Thiart, J. & Orlicki, D. Morphology and Film Growth in CVD Reactions. *Journal de Physique IV Proceedings* **05**, C5-3-C5-44 (1995).
158. Mitrovic, B., Gurary, A. & Quinn, W. Process conditions optimization for the maximum deposition rate and uniformity in vertical rotating disc MOCVD reactors based on CFD modeling. *Journal of Crystal Growth* **303**, 323–329 (2007).
159. Fundamentals of Ion-solid Interactions with a Focus on the Nanoscale. in *Swift Ion Beam Analysis in Nanosciences* 1–44 (John Wiley & Sons, Ltd, 2017).
doi:10.1002/9781119005063.ch1.
160. Shannon, R. D. & Prewitt, C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica Section B* **25**, 925–946 (1969).
161. Welinski, S. Effects of disorder on optical and electron spin linewidths in Er³⁺, Sc³⁺:Y₂SiO₅. *Optical Materials* **7** (2017).
162. Adachi, G. & Imanaka, N. The Binary Rare Earth Oxides. *Chem. Rev.* **98**, 1479–1514 (1998).

-
163. Andrievskaya, E. R., Kovlyayev, V. V., Lopato, L. M., Shevchenko, A. V. & Frolov, A. A. Liquidus Surface of the ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ Phase Diagram. *Powder Metall Met Ceram* **53**, 312-322 (2014).
164. Fert, A. Structure de quelques oxydes de terres rares. *bulmi* **85**, 267-270 (1962).
165. Wu, X. *et al.* The effects of Gd³⁺ substitution on the crystal structure, site symmetry, and photoluminescence of Y/Eu layered rare-earth hydroxide (LRH) nanoplates. *Dalton Trans.* **41**, 1854-1861 (2012).
166. de Oliveira Lima, K., Rocha Gonçalves, R., Giaume, D., Ferrier, A. & Goldner, P. Influence of defects on sub-Å optical linewidths in Eu³⁺: Y₂O₃ particles. *Journal of Luminescence* **168**, 276-282 (2015).
167. Bihari, B., Eilers', H. & Tissue, B. M. Spectra and dynamics of monoclinic Eu₂O₃ and Eu³⁺ : Y₂O₃ nanocrystals. 10.
168. Inokuti, M. & Hirayama, F. Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence. *The Journal of Chemical Physics* **43**, 1978-1989 (1965).
169. Kunkel, N. *et al.* Rare-earth doped transparent ceramics for spectral filtering and quantum information processing. *APL Materials* **3**, 096103 (2015).
170. Yano, R., Mitsunaga, M., Uesugi, N. & Shimizu, M. Temperature dependence of the homogeneous width of Eu³⁺ spectral lines in silicate glass measured by accumulated photon echoes. *Phys. Rev. B* **50**, 9031-9034 (1994).
171. Equall, R. W., Sun, Y., Cone, R. L. & Macfarlane, R. M. Ultraslow optical dephasing in Eu³⁺ : Y₂SiO₅. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2179-2182 (1994).
172. Liu, S. *et al.* Controlled size reduction of rare earth doped nanoparticles for optical quantum technologies. *RSC Adv.* **8**, 37098-37104 (2018).
173. Kern W & Puotinen D A. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. *RCA Rev.* 31:187-206, 1970. 1.
174. Reinhardt, K. *Handbook of silicon wafer cleaning technology.* (Elsevier, 2018).
175. Tarnawska, L. *et al.* Structural and optical quality of GaN grown on Sc₂O₃/Y₂O₃/Si(111). *Journal of Applied Physics* **111**, 073509 (2012).
176. Bachelet, R. *et al.* Functional spinel oxide heterostructures on silicon. *CrystEngComm* **16**, 10741-10745 (2014).
177. Bartholomew, J. G., de Oliveira Lima, K., Ferrier, A. & Goldner, P. Optical Line Width Broadening Mechanisms at the 10 kHz Level in Eu³⁺:Y₂O₃ Nanoparticles. *Nano Lett.* **17**, 778-787 (2017).
178. Ferrier, A. *et al.* Harnessing Atomic Layer Deposition and Diffusion to Spatially Localize Rare-Earth Ion Emitters. *J. Phys. Chem. C* **124**, 19725-19735 (2020).

179. Ando, K. & Oishi, Y. Oxygen Self-Diffusion in Y₂O₃ and Y₂O₃-ZrO₂ Solid Solution. in *Transport in Nonstoichiometric Compounds* (eds. Simkovich, G. & Stubican, V. S.) vol. 129 203–215 (Springer US, 1985).
180. Kang, S.-K., Ko, D.-H., Kim, E.-H., Ho Cho, M. & Whang, C. N. Interfacial reactions in the thin film Y₂O₃ on chemically oxidized Si(100) substrate systems. *Thin Solid Films* **353**, 8–11 (1999).
181. Rastogi, A. C. & Sharma, R. N. Structural and electrical characteristics of metal-insulator-semiconductor diodes based on Y₂O₃ dielectric thin films on silicon. *Journal of Applied Physics* **71**, 5041–5052 (1992).
182. Yousif, A. *et al.* The effect of different annealing temperatures on the structure and luminescence properties of Y₂O₃:Bi³⁺ thin films fabricated by spin coating. *Applied Surface Science* **365**, 93–98 (2016).
183. Paumier, F. & Gaboriaud, R. J. Interfacial reactions in Y₂O₃ thin films deposited on Si(100). *Thin Solid Films* **441**, 307–310 (2003).
184. Durand, C. *et al.* Structural and Electrical Characterizations of Yttrium Oxide Films after Postannealing Treatments. *J. Electrochem. Soc.* **152**, F217 (2005).
185. Wang, T.-J., Chen, B.-W., Chen, P.-K. & Chen, C.-H. Er/Si interdiffusion effect on photoluminescent properties of erbium oxide/silicon oxide films deposited on silicon. *Journal of Luminescence* **192**, 1065–1071 (2017).
186. Rubio, E. J. *et al.* Electronic Structure and Optical Quality of Nanocrystalline Y₂O₃ Film Surfaces and Interfaces on Silicon. *J. Phys. Chem. C* **118**, 13644–13651 (2014).
187. Xu, S., Yao, Z., Zhou, J. & Du, M. Effects of post-deposition annealing on the chemical composition, microstructure, optical and mechanical properties of Y₂O₃ film. *Surface and Coatings Technology* **344**, 636–643 (2018).
188. Mishra, M. *et al.* Thermal stability and thermal expansion behaviour of ZrO₂/Y₂O₃ multilayers deposited by pulsed laser deposition technique. *Materials Chemistry and Physics* **162**, 592–607 (2015).
189. Zhang, J. *et al.* Photoluminescence studies of Y₂O₃:Eu³⁺ under high pressure. *Journal of Applied Physics* **115**, 023502 (2014).
190. Yang, H.-S. *et al.* Electron–phonon interaction in rare earth doped nanocrystals. *Journal of Luminescence* **83–84**, 139–145 (1999).
191. den Engelsens, D. *et al.* Photoluminescence, cathodoluminescence and micro-Raman investigations of monoclinic nanometre-sized Y₂O₃ and Y₂O₃:Eu³⁺. *J. Mater. Chem. C* **4**, 8930–8938 (2016).
192. Lu, S., Zhang, J. & Zhang, J. The Luminescence of Nanoscale Y₂Si₂O₇:Eu³⁺ Materials. *J. nanosci nanotechnol* **10**, 2152–2155 (2010).

-
193. Gruber, J. B., Sardar, D. K., Yow, R. M., Zandi, B. & Kokanyan, E. P. Modeling the crystal-field splitting of the energy levels of Er 3 + in charge-compensated sites in lithium niobate. *Phys. Rev. B* **69**, 195103 (2004).
 194. Thiel, C. W., Böttger, T. & Cone, R. L. Rare-earth-doped materials for applications in quantum information storage and signal processing. *Journal of Luminescence* **131**, 353–361 (2011).
 195. Bruel, M. Process for the production of thin semiconductor material films. (1994).
 196. Mäkinen, J. & Suni, T. Thick-film silicon-on-insulator wafers preparation and properties. in *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies* 215–246 (Elsevier, 2020). doi:10.1016/B978-0-12-817786-0.00007-4.
 197. Lu, D. *et al.* Synthesis of freestanding single-crystal perovskite films and heterostructures by etching of sacrificial water-soluble layers. *Nature Mater* **15**, 1255–1260 (2016).
 198. Pal, P. *et al.* High speed silicon wet anisotropic etching for applications in bulk micromachining: a review. *Micro and Nano Syst Lett* **9**, 4 (2021).
 199. Arakawa, S. *et al.* Formation of preferentially oriented Y 3 Al 5 O 12 film on a reactive sapphire substrate: Phase and texture transitions from Y 2 O 3. *Journal of the European Ceramic Society* **36**, 663–670 (2016).

RÉSUMÉ

Cette thèse a été menée dans le cadre d'un projet européen en vue de démontrer des fonctionnalités au moyen de matériaux oxyde dopés terre-rare dans le domaine des technologies quantiques. L'objectif de cette thèse est d'établir les premières briques élémentaires permettant d'envisager le développement futur d'ordinateurs et de mémoires quantiques ainsi que la mise à l'échelle de ces composants. Notre équipe à l'IRCP a une expérience reconnue dans le développement de cristaux dopés terre rare pour les technologies quantiques. Dans le projet européen SQUARE, nous avons en charge la synthèse de matériaux de « qualité quantique » sous forme de couches minces de Y_2O_3 dopées europium. Des temps de cohérence, c'est-à-dire des durées pendant lesquelles l'information quantique est maintenue, les plus longs que possibles devront être atteints et les valeurs obtenues seront mises au regard des temps de cohérence d'autres systèmes performants existants comme des monocristaux ou encore des nanoparticules dopées par des ions de terres rares dont la composition est équivalente. La technique de production des couches minces utilisée est le dépôt chimique en phase vapeur avec injection liquide directe (DLI-CVD) qui autorise une grande souplesse dans la composition des couches minces et a permis de produire des solutions solides d' $(Y_{(1-x)}Eu_x)_2$ dans une large gamme de dopage. Les conditions de dépôts ont été étudiées et optimisées afin de permettre la production de couches minces polycristallines sur des substrats adaptés comme le silicium. Les couches minces synthétisées ont systématiquement été caractérisées structurellement, morphologiquement et optiquement. Les propriétés optiques des ions de terre rare dans ces matrices ont été étudiées par spectroscopie classique, à haute résolution et cohérente. Des propriétés de cohérence ont ainsi pu être mesurées pour la première fois dans une plateforme couche mince sub-micrométrique ce qui permet d'ouvrir des perspectives d'utilisation par exemple dans des structures hybrides pour des applications dans le domaine du traitement de l'information ou des communications quantiques.

MOTS CLÉS

Terres rares, Couches minces, Matériaux, DLI-CVD, Y_2O_3 , Spectroscopie optique cohérente, Technologies quantiques

ABSTRACT

This thesis was carried out in the framework of a European project to demonstrate functionalities using doped earth-rare oxide materials in the field of quantum technologies. The thesis' objective is to establish the first building blocks for the future development of quantum computers and memories and the scalability of these components. Our team at IRCP has a proven experience in the field of rare earth doped crystals' development for quantum technologies. In the SQUARE European project, we are in charge of the synthesis of "quantum quality" materials in the form of europium doped Y_2O_3 thin films. The longest possible coherence times, i.e. the time during which the quantum information is maintained, are aimed and the values obtained will be compared with the coherence times of other existing high-performance systems such as rare earth ion doped single crystals or nanoparticles of similar composition. The film production technique used is direct liquid injection chemical vapour deposition (DLI-CVD) which allows a great flexibility in film composition and has enabled the production of solid solution $(Y_{(1-x)}Eu_x)_2$ in a wide range of doping. The deposition conditions were studied and optimised to allow the production of polycrystalline thin films on suitable substrates like silicon. The synthesised films were systematically characterised structurally, morphologically and optically. The optical properties of the rare earth ions in these matrices were studied by conventional, high resolution and coherent spectroscopy. Coherence properties have been measured for the first time in a sub-micrometer thin film platform, which opens prospects for use in for instance hybrid structures for applications in information processing or quantum communications

KEYWORDS

Rare Earth Ions, Thin films, Materials, DLI-CVD, Y_2O_3 , Coherent Optical Spectroscopy, Quantum technologies