AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Université Paul Verlaine-Metz

U.F.R. Sciences Fondamentales et Appliquées

THESE

Présentée par

Filsan AHMED

En vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PAUL VERLAINE-METZ

Spécialité : Physique de la matière condensée

Étude des réponses optiques de nanocristaux à base de semi-conducteurs II-VI : ZnTe, ZnS et ZnS:Mn.

Soutenue le 18 mai 2011 devant la commission d'examen

A. BOUDRIOUA	Professeur, Université Paris 13	**Rapporteur**
P.R. DAHOO	Professeur, LATMOS - Université de Versailles St-Quentin-en-Yvelines	**Rapporteur**
G. LERONDEL	Professeur, Université de Technologie de Troyes	**Examinateur**
B. VINCENT	Maître de conférences, Nancy-Université	**Examinateur**
A. EN NACIRI	Maître de conférences-HDR, Université Paul Verlaine-Metz	**Directeur de thèse**
L. JOHANN	Professeur, Université Paul Verlaine-Metz	**Co-directeur de thèse**

Laboratoire de Physique des Milieux Denses, Université Paul Verlaine-Metz

à ma famille chérie

Remerciements

Qui a dit que la thèse est une aventure personnelle ? La plupart des gestes accomplies chaque jour au cours de ces années d'études, comme lire un article, tourner une simulation, etc . . . sont des gestes individuels, mais leur fruit ne peut pas être cueilli mûr sans l'intervention collective d'un certain nombre de personnes spécialisées.

Bon nombre de personnes m'ont accompagnée et soutenue, tant moralement que techniquement, lors des périodes de doutes et de stress aux travaux de recherches. Certaines de ces personnes ont eu une influence décisive sur le déroulement de ma thèse et sur ma vie loin de Djibouti.

Cette thèse, financée par le Ministère des Affaires étrangères Français et de l'Université de Djibouti, a été réalisée au laboratoire de physique des milieux denses au sein de l'équipe d'ellipsométrie.

Je tiens à remercier mon directeur et co-directeur de thèse, Aotmane En Naciri et Luc Johann de m'avoir accueilli dans leur laboratoire, d'avoir suivis et dirigés mon travail et de m'avoir permis d'étudier un domaine qui m'était totalement inconnu : l'ellipsométrie spectroscopique, particulièrement enthousiasmant. Je suis reconnaissante en particulier à Aotmane pour la confiance qu'il m'a accordée. Cette thèse est le fruit d'un travail en commun avec lui : c'est à son contact permanent, que j'ai pu, par le biais de très nombreuses discussions, apprécier son expérience, sa rigueur scientifique.

Je voudrais également remercier Monsieur Gilles Lerondel, Professeur à l'Université de Troyes pour avoir examiner mon travail et en tant que président de la commission d'examen.

Je tiens à remercier également Monsieur Azzedine Boudrioua, Professeur à l'université de Paris 13 et Monsieur Pierre Richard Dahoo, Professeur à l'Université de Versailles St Quentin-en-Yvelines pour avoir accepté d'être rapporteur de ce mémoire, je leurs suis particulièrement reconnaissante de l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur Brice Vincent, Maître de conférences à Nancy-Université - UPV-Metz pour avoir bien voulu examiner ce travail.

Je remercie également Olivier Pagès, directeur du Laboratoire de Physique des Milieux Denses pour m'avoir permis d'évoluer au sein de son laboratoire pendant ces années et surtout m'avoir mise sur le chemin de l'ellipsométrie.
Mes remerciements vont à Laurent Broch pour la lecture attentive de mon manuscrit et à Christian Louis pour son super programme de calcul.
Je souhaiterais remercier Michel Stchakovsky de la société Horiba Scientific pour nous avoir donné la possibilité de réaliser des mesures à hautes énergies.

Un grand merci à ma grande copine, Clarice Perrin. Nos discussions, ont fait du temps passé au laboratoire plus agréable, merci aussi pour ses encouragements qui m'ont largement motivée.

Merci à tous les permanents du laboratoire.
Je remercie aussi May, Al-Saleh, Karim et Mouass, qui ont contribué à la bonne ambiance du labo.
Merci à tous les thésards que je n'ai pas cités et que j'ai connus durant ces années de thèse, la liste est longue, et ne peut se résumer à quelques noms.
Je remercie ma famille à Djibouti et en France de m'avoir soutenue et encouragée tout le long de ces années. Pour leur Amour et pour tout le reste, je remercie ma mère, mon père, mes frères et soeurs.
Je souhaiterai dédier ce travail à mon cher mari, l'amour de ma vie, de m'avoir soutenue pendant ces années de thèse et pour avoir accepté de sacrifier autant de choses pour venir me suivre en France (je sais que cela a été difficile pour toi). Je compte sur toi pour les 10, 20, 30, 40, 50… années à venir. Je dédie également ce travail à mes deux filles chéries Adna et Emna, qui m'ont appris le bonheur d'être une mère et surtout ont supporté que je les trimballe d'un continent à un autre.

Résumé

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de l'étude des réponses optiques des nanocristaux à base de semiconducteurs II-VI. Ici nous avons déterminé les propriétés optiques de ZnTe, ZnS et 'ZnS : Mn' nanostructurés par ellipsométrie spectroscopique. Ces nanocristaux (NC) ont été élaborés par implantation ionique après des recuits à hautes températures (800°C, 900°C et 1000°C). Nous avons déterminé la fonction diélectrique et les transitions optiques des NC-ZnTe par ellipsométrie spectroscopique dans la gamme spectrale 0,6 à 6,5 eV. L'influence de la taille des NC sur les propriétés optiques et en particulier sur les transitions optiques E_0, $E_0 + \Delta_0$, E_1, $E_1 + \Delta_1$ et E_2 a été aussi montrée. Les réponses optiques ont été déterminées en utilisant deux modèles : le modèle des points critiques d'Adachi et la loi de dispersion de Tauc-Lorentz généralisée. Les réponses optiques des échantillons à faible et moyenne doses ont un comportement identique : une réduction de l'amplitude et un décalage vers les hautes énergies pour les pics caractéristiques des transitions. L'énergie de gap des NC-ZnTe de taille entre 4 et 17 nm varie de 2,39 à 2,5 eV, montrant une expansion de 110 à 220 meV. Pour les NC-ZnS non dopés et dopés au manganèse 'NC-ZnS : Mn', cette étude a contribué à l'optimisation des conditions de l'implantation ionique et du traitement thermique conduisant à la formation de 'NC-ZnS : Mn' dans la silice thermique. La procédure suivie pour la caractérisation des échantillons de 'NC-ZnS : Mn' est la même que celle de NC-ZnS. Les comportements optiques observées pour les NC-ZnS et 'NC-ZnS : Mn' sont proches. On note d'une part, la réduction de leurs amplitudes par rapport au ZnS massif. D'autre part, le déplacement systématique des maximums d'absorption vers les hautes énergies. La réduction des amplitudes de la partie imaginaire des fonctions diélectriques s'interprète par la diminution de la polarisabilité totale des NC de ZnTe, ZnS et 'ZnS : Mn' avec la réduction de la taille. Quant au décalage des transitions optiques vers les hautes énergies, il pourrait résulter des effets de confinement quantique. En outre, la comparaison entre l'énergie de gap de NC-ZnS et celle de 'NC-ZnS : Mn' révèle l'existence d'un confinement plus important pour le matériau dopé. Ceci a été expliqué d'une part par la concentration des NC de petites tailles plus importante dans les échantillons de 'ZnS : Mn', et d'une autre part à la substitution des ions Zn^{2+} par les Mn^{2+} dans le réseau cristallin.

Tout au long de ce travail, nous avons tenté de contribuer à la compréhension du processus d'absorption dans les NC semi-conducteurs avec une technique non destructive capable de rendre compte des phénomènes liés à la réduction de la taille. Malgré le caractère indirect de l'ellipsométrie nécessitant une bonne connaissance de l'échantillon, nous avons démontré qu'elle est capable de déterminer plusieurs propriétés des NC (indice de réfraction complexe, coefficient d'absorption, énergie de gap, signatures des transitions optiques, excès de NC, taille moyenne, épaisseurs des couches de silice) et même de tenir compte des défauts liés à l'implantation.

Mots-clés : ZnTe ; ZnS ; ZnS : Mn ; Nanocristaux ; Implantation ionique ; Ellipsométrie ; Fonction diélectrique ; Propriétés optiques.

Abstract

In this work, we report on the study of the optical response of nanocrystals semiconductor based II-VI. Here we determined the optical properties of nanostructured ZnTe, ZnS and 'ZnS:Mn' by spectroscopic ellipsometry. These nanocrystals (NC) were prepared by ion implantation after annealing at high temperatures (800° C, 900° C and 1000° C). We determined the dielectric function and optical transitions of NC-ZnTe by spectroscopic ellipsometry in the spectral range 0.6 to 6.5 eV. The influence of the NC size on the optical properties and in particular on the optical transitions E_0, $E_0 + \Delta_0$, E_1, E_2 and $E_1 + \Delta_1$ was also shown. The optical responses were determined using two models: the model of Adachi (critical points) and the Tauc-Lorentz dispersion formula. The optical responses of the samples with low and medium doses have a similar behavior: a reduction of the amplitude and a shift to high energies for the characteristic peaks of the transitions. The band gap of the NC-ZnTe with a size between 4 and 17 nm varies from 2.39 to 2.5 eV, showing an expansion from 110 to 220 meV. For undoped NC-ZnS and manganese doped 'NC-ZnS: Mn', this study contributed to optimizing the conditions of ion implantation and thermal treatment leading to the formation of 'NC-ZnS:Mn' in the thermal silica. The procedure for the characterization of 'NC-ZnS: Mn' samples is the same as that of the NC-ZnS ones. The optical behavior observed for NC-ZnS and 'NC-ZnS:Mn' are close. On the one hand, we note a reduction of their amplitudes comparing to bulk ZnS. On the other hand, the systematic shift of absorption maxima to higher energies. The reduction of the amplitudes of the imaginary dielectric functions is interpreted by the decrease of the total polarizability NC ZnTe, ZnS and 'ZnS: Mn, with the size reduction. As for the shift of the optical transitions towards higher energies, it could result from quantum confinement effects. In addition, the comparison between the gap energy of NC-ZnS and that of 'NC-ZnS:Mn' reveals the existence of a larger confinement in the doped material. This was explained partly by the concentration of NC in small sizes larger samples, 'ZnS: Mn', and another part in the substitution of Zn^{2+} by Mn^{2+} in the crystal lattice.

Throughout this work we have tried to contribute to the understanding of absorption phenomenon in NC semiconductor with a nondestructive technique capable to study the systems with quantum confinement. Despite the indirect nature of ellipsometry requiring a good knowledge of the sample, we demonstrated that it is able to determine several properties of NC (complex refractive index, absorption coefficient, energy gap, signatures of optical transitions, excess of NC, thick layers of silica) and even to take into account defects due to implantation.

Key words: ZnTe ; ZnS ; ZnS : Mn ; Nanocrystals ; Ion implantation ; Ellipsometry ; Dielectrique fonction ; Optical properties.

Table de la matière

Introduction générale 11

Bibliographie de l'introduction générale 15

Chapitre 1 : Base de l'ellipsométrie 19

1. Introduction 19

2. État de polarisation de la lumière 19

2.1. Polarisation elliptique 20

2.2. Cas particuliers 22

3. Représentation matricielle de l'état de polarisation 23

3.1. Vecteurs de Jones 23

3.2. Vecteurs de Stokes 24

4. Représentations matricielles du changement d'état de polarisation 25

4.1. Matrices de Jones 25

4.2. Matrices de Mueller 25

5. Ellipsométrie 28

6. Techniques de mesures 30

6.1. L'ellipsomètre à annulation 30

6.2. Les ellipsomètres photométriques à élément tournant. 31

6.3. L'ellipsomètre à polariseur tournant : Polarizer Rotating Polarizer Spectroscopic Ellipsometer PRPSE. 33

6.4 Expression du flux lumineux 34

6.5. Calcul des angles ellipsométriques 37

6.6. Erreurs de mesure 38

6.7. L'ellipsomètre à modulation de phase 39

7. Bibliographie du premier chapitre : 46

Chapitre 2 : Méthode d'exploitation des données ellipsométriques 49

1. Théorie des milieux effectifs 49

1.1. Cas du modèle de Bruggeman 49

1.2 Cas du modèle de Maxwell Garnett 52

2. Exploitation des données en ellipsométrie 55

2.1. Cas d'un substrat 55

2.2. Cas d'une couche sur substrat 56

2.3. Systèmes multicouches 57

3. Algorithme de minimalisation 60

3.1. Principe 60

3.2. Méthodes de minimalisation de χ^2 61

4. Lois de dispersions 62

4.1. Les oscillateurs de Lorentz 62
4.1.1. Champ local de Lorentz 62
4.1.2. Théorie de Lorentz 64

4.2. Modèle Tauc-Lorentz de Jellison et Modine 66

4.3. Modèle d'Adachi 69
4.3.1. Description du modèle théorique 70
4.3.2. Les différentes transitions et la contribution de chaque fonction diélectrique partielle 71

7. Bibliographie du deuxième chapitre : 78

Chapitre 3 : Propriétés structurales et optiques de nanocristaux de ZnTe. 80

1. Introduction 80

2. Technique de l'implantation ionique 81

2.1. Les avantages et les inconvénients de l'implantation ionique 81

2.2. Profil d'implantation 82

3. Conditions d'élaborations des échantillons 82

3.1. Différentes séries préparées 82
3.1.1. Implantation de Zn et Te à forte dose. 83
3.1.2. Implantation du ZnTe au même endroit et aux faible et moyenne doses. 90

4. Etude des propriétés optiques de nc-ZnTe 95

4.1. Mesures ellipsométriques des échantillons 95

4.2. Modélisation des spectres ellipsométriques de faible doses 97
4.2.1. Procédure de modélisation 97
4.2.2. Modélisation des spectres ellipsométriques dans le domaine du visible par la loi d'Adachi (CPs) 101
4.2.3. Modélisation des spectres ellipsométriques de 0.6 à 6.5 eV 109

4.3. Conclusion 128

5. Modélisations ellipsométriques : échantillon à dose élevée 128

5.1. Analyse par microscopie électronique à transmission 129

5.2. Modélisation de l'échantillon 130

5.3. Modélisation de l'échantillon S_4 133
5.3.1. Les effets des défauts de la silice 135

5.2. Résultats et discussions : 142

6. Bilan 147

7. Bibliographie du troisième chapitre 149

Chapitre 4 : Propriétés structurales et optiques de nanocristaux de ZnS et ZnS : Mn 152

1. Introduction 152

2. Etude structurale de ZnS : Mn 152

2.1. Préparation des échantillons 152

2.2. Etude RBS ____ *156*

2.3. Etude TEM ____ *157*

3. Caractérisation optique des nanocristaux ZnS : Mn par la technique de Photoluminescence ____ 159

3.1. Principe ____ *159*

3.2. Etude par la PL ____ *159*

3.3. Résumé ____ *162*

4. Caractérisation par ellipsométrie spectroscopique de nanocristaux de ZnS ____ 163

4.1. Mesures ellipsométriques des échantillons ZnS ____ *163*

4.2. Exploitation des spectres ellipsométriques ____ *167*

4.3. Modélisations des échantillons avec les nanocristaux de ZnS ____ *172*

4.3.1. Etude des spectres ellipsométriques dans le visible ____ 172

4.3.2. Etude des spectres ellipsométriques dans toute la gamme spectrale ____ 176

4.4. Etude des propriétés optiques de nc-ZnS par la loi de dispersion Tauc- Lorentz ____ *182*

5. Caractérisation par ellipsométrie spectroscopique de nanocristaux de ZnS : Mn ____ 184

5.1. Technique de modélisation des échantillons ZnS : Mn ____ *185*

5.2. Exploitation des spectres ellipsométriques ____ *188*

5.3. Détermination de la fonction diélectrique ____ *191*

5.4. Discussion sur le gap optique de ZnS et de ZnS : Mn ____ *193*

6. Conclusion ____ 197

7. Bibliographie du quatrième chapitre ____ 199

Conclusion générale ____ 203

Introduction générale

L’intérêt grandissant porté à l’étude de matériaux de taille nanométrique ne cesse de soulever des interrogations d’ordres fondamental et expérimental. Vers la fin des années soixante-dix, avec l'introduction de nouvelles techniques de croissance cristalline contrôlée (MOCVD, MBE, Colloïdes, Sol-Gel...), il est devenu possible de faire croître des solides de plus basse dimensionnalité. Ce type de solide est très intéressant tant du point de vue des applications que théorique (il permet à la fois la vérification d'anciennes théories et la naissance de nouvelles).

La physique de ces systèmes de basse dimensionnalité n’est pas à ses débuts, il reste beaucoup à faire pour mieux comprendre et maîtriser cette nouvelle technologie. Les nanostructures représentent une nouvelle classe de matériaux, l'intérêt que l’on porte est chaque année plus important. Ceci étant relatif à plusieurs facteurs :

- en électronique, on cherche à miniaturiser afin de rendre les appareils légers, performants et transportables.
- les propriétés physiques de ces matériaux sont intéressantes : cela s'explique par le fait que des changements significatifs peuvent se produire dans leurs propriétés électroniques, optiques, magnétiques ou thermodynamiques en comparaison avec celles des mêmes matériaux à l'état massif. Différents phénomènes peuvent expliquer ces changements, en particulier, les effets de confinement des excitons dans un espace de dimension plus petite que leur rayon moyen [1, 2].

Les propriétés optiques des solides comme les structures en diamant, zincblende ou wurtzite dans la région d'absorption électronique ont fait l'objet d'intérêt considérable [3]. Parmi ces solides, le tellurure du zinc (ZnTe) et le sulfure de zinc (ZnS) sont des candidats favorables pour des technologies optiques telles que les dispositifs luminescents dans le visible et le proche UV, les mémoires optiques de haute densité, les conducteurs transparents, les photo-détecteurs et les cellules solaires [4, 5]. Ces deux semi-conducteurs sont de la famille II-VI, avec un gap de transition direct de 2.28 eV pour ZnTe et 3.66 eV pour ZnS à température ambiante. Dans la littérature, les études des réponses optiques de ZnTe et ZnS massif sous forme de couches minces ou substrats ont été déjà reportées [6-22].

Pour les matériaux ZnTe et ZnS sous formes nanostructurés, la plupart des travaux se sont focalisés sur les conditions d’élaboration des nanocristaux, le contrôle de la taille, la morphologie et la distribution de ces nanocristaux [23-27]. En général, les études structurales

sont réalisées en utilisant les techniques telles que la Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford (RBS), la Microscopie Electronique à Transmission (TEM) et la Diffraction des Rayons X (DRX). Les études optiques ont été menées principalement par la technique de photoluminescence (PL) dans le but de contrôler leurs luminescences. Il a été montré que les nanocristaux de ZnTe et ZnS non dopés montrent une faible luminescence [28-30]. Pour améliorer l'intensité de luminescence, des travaux ont porté sur des nanocristaux dopés avec des métaux rares tels que le manganèse. Dans notre cas nous nous sommes intéressés au matériau ZnS : Mn nanostructuré. Une photoluminescence intense a été observée pour le composé ZnS dopé, synthétisé par voies chimiques [31-41]. Le même comportement de luminescence a été observé pour ZnS : Mn élaboré par d'autres techniques, comme, l'implantation ionique [27]. La structure de bande de semi-conducteurs change avec la diminution de la taille des particules.

Parmi ces différents moyens de caractérisation, l'optique offre les avantages d'être non destructif, de donner accès aux propriétés électroniques du matériau et d'être relativement peu coûteuse à mettre en œuvre. Nous trouvons dans la littérature un nombre important d'études de caractérisation optique de nanocristaux par mesure de photoluminescence et un certain nombre concerne les mesures d'absorption/réflectivité. Il existe néanmoins très peu d'études d'une part sur les nanostructures formés dans une matrice comme c'est le cas dans nos échantillons et d'autre part l'utilisation de l'ellipsométrie comme technique d'analyse de leurs propriétés optiques par réflexion. Effectuer des mesures par réflexion est en effet le domaine par excellence de l'ellipsométrie. C'est une technique optique de caractérisation de couches minces et d'interfaces entre deux ou plusieurs milieux, à l'état solide (cristallin ou amorphe) comme en phase liquide. Elle permet de mesurer l'indice optique complexe d'un matériau après ou en cours d'élaboration, de contrôler les épaisseurs des films déposés, ou de suivre en temps réel, l'évolution d'un système en cours de croissance. À signaler aussi, le caractère non destructif et non perturbateur de l'ellipsométrie, elle est aisément transposable à une chaîne de production de composants microélectroniques. Un autre facteur important, est la remarquable sensibilité de l'ellipsométrie aux effets de distribution atomique ou moléculaire dans le cas des couches composites par exemple. Cette panoplie de possibilités offerte par l'ellipsométrie la rend plus attractive pour d'autres domaines scientifiques, notamment en chimie, en biologie et de plus en plus, en ingénierie électronique et biomédicale et finalement dans le domaine des nanostructures.

Au sein de l'équipe « Ellipsométrie » du laboratoire LPMD, plusieurs ellipsomètres à éléments tournants ont été développés [42-43]. Ces dispositifs ont permis de réaliser plusieurs travaux sur des systèmes complexes, en particulier, la détermination de l'anisotropie optique des nanocristaux de cobalt [44-46]. Les particules de cobalts implantés sont de forme ovoïde et orientés par irradiation d'ions lourds, dans des couches de SiO_2. Il s'agit en fait initialement de particules sphériques de cobalts implantés dans une couche de silice qui a ensuite été irradiée d'ions. Il s'en suit une élongation des particules qui prennent une forme ellipsoïdale. Cette anisotropie de forme est associée à une anisotropie optique. Parallèlement, les études ont été vite étendues vers des nanocristaux semi-conducteurs, tels que, le silicium et le germanium formés par implantation ionique dans une matrice de SiO_2 [47-49]. Les recherches se sont tout d'abord focalisées sur les nanocristaux de Si avec un profil gaussien à l'intérieur de la couche, ensuite les études se sont poursuivies sur l'étude des propriétés optiques de nanocristaux de Si de profil plat dans SiO_2.

Ici le travail de thèse est consacré à l'étude des propriétés optiques de nanocristaux de ZnTe, ZnS et de ZnS : Mn par ellipsométrie spectroscopique. Les échantillons caractérisés ont été obtenus par le procédé d'implantation ionique à l'Institut d'Electronique du Solide et des Systèmes (InESS) de Strasbourg. Les mesures ellipsométriques ont été effectuées en utilisant un ellipsomètre à modulation de phase pour les mesures prélevées dans la gamme spectrale (0.6 à 6.5 eV) et un ellipsomètre à polariseur tournant pour la gamme (1.5 à 5 eV).

Le premier chapitre est consacré aux principes fondamentaux de l'ellipsométrie. Nous avons ensuite décrit les deux ellipsomètres : à polariseur tournant et à modulation de phase. Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté la théorie des milieux effectifs de Bruggeman et de Maxwell-Garnett. Cette partie a l'objectif d'expliquer les procédures d'exploitation numérique des données ellipsométriques. Les formalismes d'Adachi [12-15] et celui de Jellison et Modine [50] utilisés pour la détermination de la fonction diélectrique, font aussi l'objet de ce chapitre.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les résultats de l'étude des nanocristaux de ZnTe implantés à différentes doses dans une couche de SiO_2 de 250 nm d'épaisseur. La procédure de détermination des fonctions diélectriques des nc-ZnTe a été donnée. Nous avons discuté au travers de différentes modélisations de l'influence de la taille des particules et de défauts induits dans la silice lors de l'implantation à forte dose. Enfin, le dernier chapitre est consacré à l'étude des propriétés optiques des nanocristaux ZnS non dopés (nc-ZnS) et dopés au manganèse (nc-ZnS : Mn). Un accent particulier est consacré à l'influence du dopage au

manganèse (Mn) sur les propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, l'évolution de l'énergie de gap et les transitions optiques observées dans un large domaine spectral.

Bibliographie de l'introduction générale

[1] M. Voos, Ph. Uzan, C. Delalande, G. Bastard et A. Halimaoui, Appl. Phys. Lett. **61**, 1213 (1992).

[2] C. Yeh, S.B Zhang et A. Zunger, Phys. Rev. B **50**, 14405 (1994).

[3] M. Cardona, J. Appl. Phys. **36**, 2181 (1965).

[4] D. Lee, J. Zucker, M. D. Divino, R. F. Austin, R. D. Feldman, K. L. Jones et A.M. Johnson, Appl. Phys. Lett. **59**, 1867 (1991).

[5] S. Valette, G. Labrunie, J.C. Deutsch et J. Lizet, Appl. Opt. **16**, 1289 (1977).

[6] M. Cardona, K.L. Shaklee et F.H. Pollak, Phys. Rev. **154**, 3 (1967).

[7] J.L. Freeouf, Phys. Rev. B **7**, 3810 (1973).

[8] Y. Furumura, A. Ebina et T. Takahashi, Phys. Rev. B **19**, 1031 (1979).

[9] J.P. Walter, M.L. Cohen, Y. Petroff et M. Balkanski, Phys. Rev. B **1**, 6 (1970).

[10] J. P. Walter, M. L. Cohen, Phys. Rev. **183**, 3 (1969).

[11] L. Ward, Handbook of Optical Constants of Solids ed E D Palik (New York: Academic) 1991.

[12] K. Sato et S. Adachi, J. Appl. Phys. **73**, 926 (1993).

[13] K. Sato, S. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys. **32,** 5008-5013 (1993).

[14] S. Adachi, Phys. Rev. B. **35**, 7454 (1987); S. Adachi, Phys. Rev. B. **38**, 12345 (1988); S.Adachi, Phys. Rev. B. **38**, 12966 (1988); S. Adachi, Phys. Rev. B. **39**, 12612(1989); S. Adachi, Phys. Rev. B. **41**, 1003 (1990); S. Adachi, Phys. Rev. B. **41**, 3504 (1990).

[15] S. Adachi S, J. Appl. Phys. **61**, 4869 (1987); S. Adachi, J. Appl. Phys. **66**, 813 (1989); S. Adachi, J. Appl. Phys. **66**, 3224 (1989); S. Adachi, J. Appl. Phys. **66**, 6030 (1989); S. Adachi, J. Appl. Phys. **67**, 6427 (1990); S. Adachi, J. Appl. Phys. **68**, 1192 (1990); S. Adachi, J. Appl. Phys. **69**, 7768 (1991).

[16] S. Wu, Appl. Surf. Sci. **279**, 216 (2005).

[17] J. H. Bahng, M.S. Jang, M. Lee, J.C. Choi, H. L. Park, K. J. Kim et C. Lee, Solid State Commun. **120**, 343 (2001).

[18] J. Camacho, A. Cantarero, I. Hernandez-Calderon et L.Gonzalez, J. Appl. Phys. **92** 15 (2002).

[19] M. S. Jang, S.H. Oh, K. H. Lee, J. H. Bahng, J. C. Choi, K. H. Jeong, H. L. Park, D. C. Choo, D. U. Lee et T. W. Kim, J. Phys. Chem. Solids **64**, 357 (2003).

[20] D. Franta, I. Ohlidal, P. Klapetek, A. Montaigne-Ramil, A. Bonanni, D. Stifter et H. Sitter, Thin Solid Films **468**, 193 (2004).

[21] C-Yu. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen et A. Zunger, Phys. Rev. B **46**, 10086 (1992).

[22] E. Erbarut, Solid State Commun. **127**, 515 (2003).

[23] H. Karl, I. Grobhans, W. Attenberger, M. Schimd et B. Stritzker, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **178**, 126 (2001).

[24] I. Grobhans, H. Karl et B. Stritzke, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **190**, 865(2002).

[25] R. Chemam, A. Bouabellou, J.J. Grob, D. Muller et G. Schmerber, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **216**, 116 (2004).

[26] R. Chemam, J.J. Grob, A Bouabellou A et Muller D 2006 Catal.Today **113** 215

[27] R. Chemam, Etude de la formation de nanocristaux semiconducteurs composés ZnTe et ZnS :Mn par implantation ionique dans SiO_2, Thèse de doctorat, Universités de Strasbourg (France) et de Badji Mokhtar d'Annaba (Algérie), 2006.

[28] H. Ogawa et M. Nishio, J. Appl. Phys. **66**, 8 (1989).

[29] Y-M. Yu, S. Nam, K-S. Lee, Y. D. Choi, B. O, J. Appl. Phys. **90**, 2 (2001).

[30] W. Chen, Z. Wang, Z. Lin, L. Lin, J. Appl. Phys. **82**, 6 (1997).

[31] R.N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko, Phys. Rev.Lett., **72**, 416 (1994).

[32] T. Igarashi, T. Isobe, M. Senna, Phys. Rev. B **56**, 6444 (1997).

[33] D. Denzler, M. Olschewski, K. Sattler, J. Appl. Phys. **84**, 2841 (1998).

[34] H. Yang, P.H. Holloway, B.B. Ratna, J. Appl. Phys. **93**, 586 V(2003)

[35] R.N. Bhargava, D. Gallagher, T. Welker, J. Lumin., **60&61**, 275 (1994).

[36] A.A. Bol, A. Meijerink, J. Phys. Chem. B **105,** 10197 (2001).

[37] S. Sapra, A. Prakash, A. Ghangrekar, N. Periasamy, D.D. Sarma, J. Phys. Chem. B **109**, (2005)1663.

[38] F.H. Su, Z.L. Fang, B.S. Ma, K. Ding, G.H. Li, S.J. Xu, J. Appl. Phys. **95**, 3344 (2005).

[39] A.S. Ethiraj, N. Hebalkar, S.K. Kulkarni, R. Pasricha, J. Urban, C. Dem, M. Schmitt, W. Kiefer, L. Weinhardt, S. Joshi, R. Fink, C. Heske, C. Kumpf, E. Umbach, J. Chem. Phys. **118**, 8945 (2003).

[40] K. Manzoor, V. Aditya, S.R. Vadera, N. Kumar, T.R.N. Kutty, Solid State Communications **135**, 16 (2005).

[41] J.F. Suyver, J.J. Kelly, A. Meijerink, J. Lumin. **104**, 187 (2003).

[42] L. Broch, A. En Naciri, L. Johann, Optics Express, **16**, 8814 (2008).

[43] L. Broch, A. En Naciri, L. Johann, Th. Sol. Fil. **455-456**, 61 (2004).

[44] M. Gilliot, A. En Naciri, L. Johann, J.P. Stoquert, J.J. Grob, D. Muller, M. Stchakovsky, Phys. Rev. B **74**, 045423 (2006).
[45] M. Gilliot, A. En Naciri, L. Johann, J.P. Stoquert, J.J. Grob, D. Muller, J. Appl. Phys. **101**, 014319 (2007).
[46] M. Gilliot, A. En Naciri, L. Johann, J.P. Stoquert, J.J. Grob, D. Muller, Phys. Rev. B **76**, 045424 (2007).
[47] A. En Naciri, M. Mansour, L. Johann, J.J. Grob, C.Eckert, Nucl. Instr. and Meth. In Physics Research B **216**, 167 (2004).
[48] M. Mansour, A. En Naciri, L. Johann, S. Duguay, J.J. Grob, M. Stchakovsky, C. Eypert, J. Phys. Chem. Solids **67**, 1291 (2006).
[49] A. En Naciri, M. Mansour, L. Johann, J.J. Grob, H. Rinnert, J. Chem. Phys. **129**, 184701 (2008).
[50] G. E. Jellison. et F. A. Modine, Appl. Phys. Lett. **69**, 371 (1996).

Chapitre 1 : Base de l'ellipsométrie

1. Introduction

Le principe de l'ellipsométrie est basé sur la mesure de la variation de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur la surface d'un échantillon. Lorsqu'un faisceau de lumière polarisé atteint une surface, il est réfléchi et voit sa polarisation modifiée. Cette modification dépend des propriétés structurales et optiques du milieu. L'analyse du changement de polarisation permet de remonter aux propriétés optiques du milieu.

Ce chapitre est consacré au formalisme théorique de l'ellipsométrie. Nous développons par la suite le principe et les représentations de la polarisation de la lumière ainsi que certains dispositifs polarisants. Nous traiterons des relations entre les grandeurs ellipsométriques (angles ellipsométriques) caractérisant le changement d'état de polarisation de la lumière et les constantes optiques à travers des exemples de substrat et de système monocouche.

La deuxième partie portera sur la description des différents ellipsomètres utilisés au cours de ce travail. Nous indiquerons aussi la méthodologie de la mesure ellipsométrique. Pour des systèmes multicouches ou composites, la réponse optique est globale. Ce constat nécessite une étape de modélisation des échantillons. Alors, nous décrirons les principes des différentes techniques de modélisation dans le cas d'un système simple (substrat), puis nous aborderons des modèles plus complexes dans le cadre de l'approximation des milieux effectifs.

2. État de polarisation de la lumière

L'ellipsométrie est une technique optique basée sur l'exploitation du caractère vectoriel du champ électromagnétique. Au contact d'un milieu, le champ induit une polarisation des porteurs de charges qui à leur tour, provoquent la dispersion de la lumière incidente. Cette dispersion dépend de la discontinuité des propriétés optiques, du caractère biréfringent du matériau mais également, de la nature de la source lumineuse [1]. La théorie ondulatoire de la lumière stipule que le champ électromagnétique est une composition d'un vecteur champ électrique $\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{A}\cos(\vec{q}.\vec{r} - \omega t)$ et d'un vecteur champ magnétique $\vec{H}(\vec{r},t)$. Ces deux vecteurs perpendiculaires, vibrent à la même fréquence et perpendiculairement à la direction de propagation (figure 1.1) donnée par le vecteur d'onde $\vec{q}$. L'interaction de la lumière visible et la matière étant due principalement à l'action du champ électrique sur les

électrons, l'état de polarisation de la lumière est défini par le vecteur champ électrique $\vec{E}$.

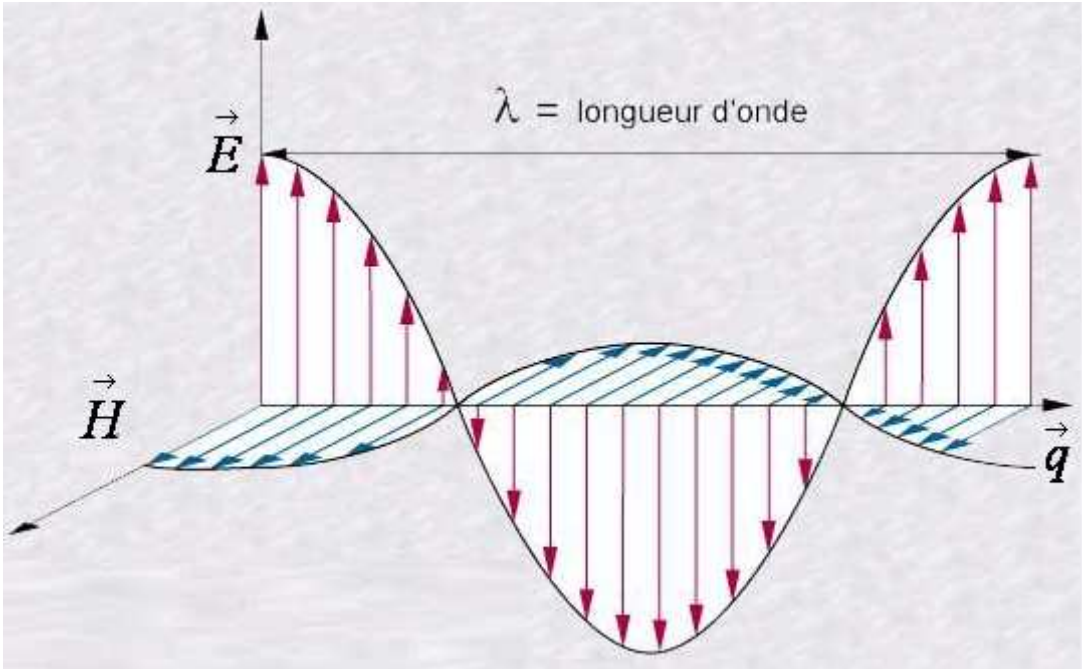

FIG. 1.1 – Propagation d'une onde électromagnétique dans milieu isotrope.

2.1. Polarisation elliptique

L'état de polarisation le plus général de la lumière est un état de polarisation elliptique. En effet, le champ électrique en un point $\vec{r}(x, y, z)$ de l'espace, décrit une ellipse dans le temps. Pour une onde plane progressive et monochromatique de pulsation ω se propageant dans un milieu isotrope suivant la direction $\vec{z}$, le champ électrique $\vec{E}$ s'écrit :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E_x \vec{x} + E_y \vec{y}, \tag{1.1}$$

où :

$$E_x = A_x \exp i(\omega t - qz + \delta_x), \tag{1.2}$$

$$E_y = A_y \exp i(\omega t - qz + \delta_y), \tag{1.3}$$

$$E_z = 0, \tag{1.4}$$

avec : A_x et A_y comme amplitudes des vibrations selon les directions $\vec{x}$ et $\vec{y}$ respectivement ;

$\omega = 2\pi\upsilon$ comme fréquence de vibration ;

$q = \frac{2\pi}{\lambda}$ comme module du vecteur d'onde ;

δ_x et δ_y comme phases des vibrations.

L'état de polarisation elliptique dépend des amplitudes A_x et A_y et du déphasage $\delta = \delta_x - \delta_y$. En ne considérant que la partie réelle du champ électrique, on obtient :

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{A}\cos(\vec{q}.\vec{r} - \omega t) \tag{1.5}$$

$$E_y = A_y \cos(\omega t)\cos(\delta) - A_y \sin(\omega t)\sin(\delta). \tag{1.6}$$

On peut alors aisément aboutir à une seule équation décrivant le mouvement du vecteur champ électrique dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation :

$$\left(\frac{E_x}{A_x}\right)^2 + \left(\frac{E_y}{A_y}\right)^2 - 2\frac{E_x}{A_x}\frac{E_y}{A_y}\cos\delta = \sin^2(\delta). \tag{1.7}$$

Cette équation décrit de façon générale une ellipse. La figure (1.2) illustre l'évolution du champ électrique dans le temps en fonction de diverses valeurs du déphasage. Les angles ψ et χ caractérisant l'orientation et l'ellipticité, ils dépendent directement du rapport $\frac{A_x}{A_y}$ et de δ selon les équations suivantes :

$$\tan 2\psi = -\tan 2\phi \cos\delta, \tag{1.8}$$

$$\sin 2\chi = -\sin 2\phi \sin\delta, \tag{1.9}$$

$$\tan\phi = \frac{A_x}{A_y}. \tag{1.10}$$

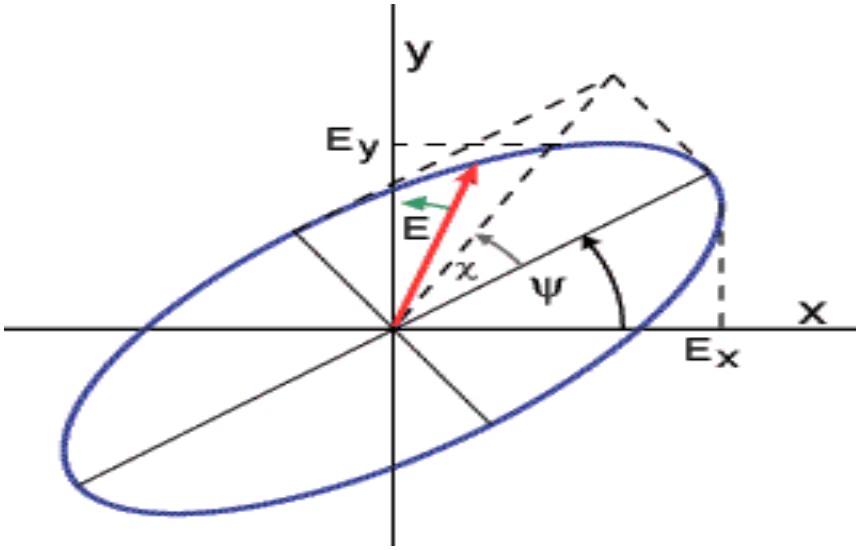

FIG. 1.2 – Polarisation elliptique : Évolution de $\vec{E}$ en fonction des angles ψ et χ.

Il faut noter que la polarisation est dite droite, lorsque la différence de déphasage δ est comprise entre π et 2 π, le champ électrique parcourt l'ellipse dans le sens horaire. Elle est dite gauche, lorsqu'elle est parcourue dans le sens trigonométrique (0< δ< π).

2.2. Cas particuliers

Il existe d'autres cas où le vecteur champ électrique décrit des lieux géométriques différents (voir figure 1.3) ; ce sont des cas particuliers de la polarisation elliptique. En effet, lorsque les amplitudes A_x et A_y sont égales et que le déphasage $\delta = \pm \frac{\pi}{2}$ alors :

$$E_x^2 + E_y^2 = A_x^2, \tag{1.11}$$

le champ électrique évolue sur un cercle. Les deux valeurs possibles de δ sont à l'origine de la polarisation circulaire droite ou gauche.

Un autre cas particulier est la polarisation rectiligne, les deux composantes du champ vibrent en phase (δ = 0 ou π), son orientation est déterminée par le rapport des amplitudes $\frac{A_x}{A_y}$.

Dans ce cas l'équation (1.7) devient :

$$\left(\frac{E_x}{A_x} \pm \frac{E_y}{A_y}\right)^2 = 0, \tag{1.12}$$

correspondant à une droite.

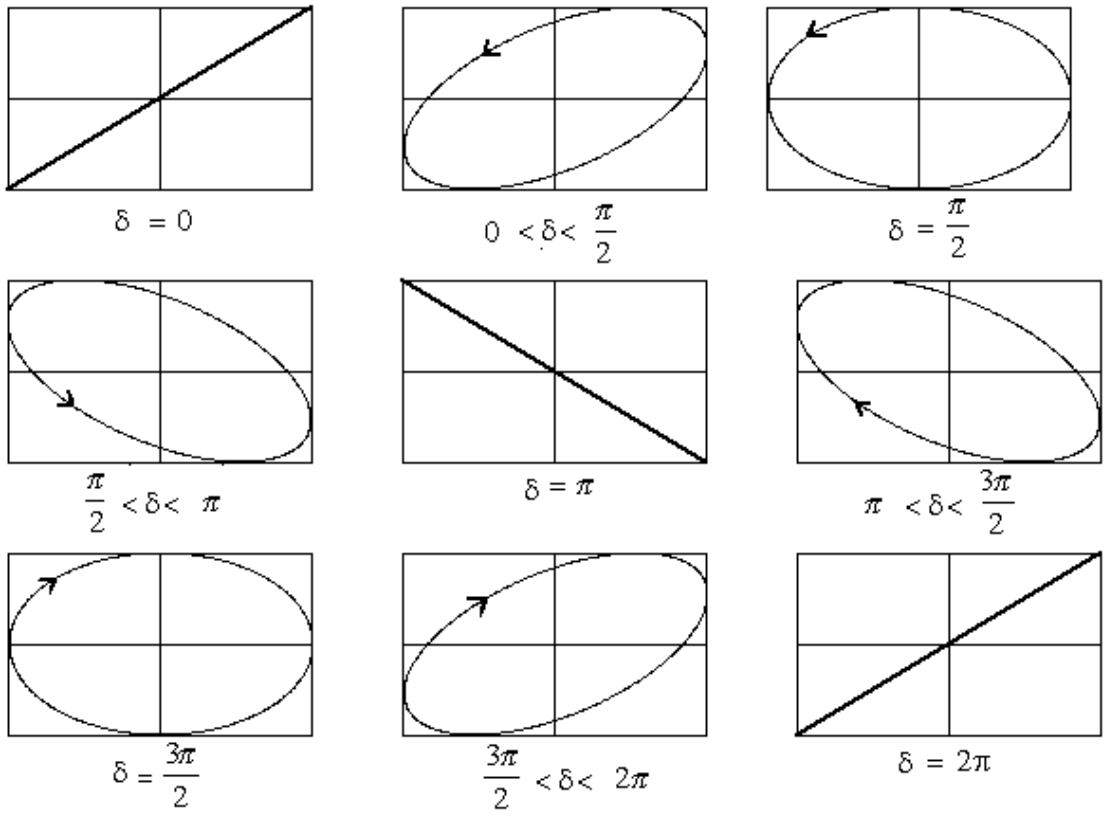

FIG. 1.3 – Polarisation de la lumière en fonction du déphasage δ.

3. Représentation matricielle de l'état de polarisation

3.1. Vecteurs de Jones

La représentation de la polarisation d'une onde transversale se propageant dans la direction $\vec{z}$, est la représentation de Jones. Dans un système d'axes (*OXYZ*), le champ électrique complexe peut s'écrire :

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} |A_x| e^{i\delta x} \\ |A_y| e^{i\delta y} \end{pmatrix} e^{i(\omega t - qz)}, \tag{1.13}$$

où $\begin{pmatrix} |A_x|e^{i\delta x} \\ |A_y|e^{i\delta y} \end{pmatrix}$ est appelé, vecteur de Jones.

3.2. Vecteurs de Stokes

Un autre mode de représentation est celui proposé par Stokes. L'état de polarisation dans ce cas, peut être décrit par quatre paramètres dits de Stokes, S_0, S_1, S_2 et S_3. Ces paramètres ont les dimensions d'une puissance lumineuse.

Le vecteur de Stokes $\vec{S}$ d'une onde quasi-monochromatique s'écrit :

$$\vec{S} = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix}, \tag{1.14}$$

où :

$$\begin{aligned} S_0 &= \langle E_x^2(t) \rangle + \langle E_y^2(t) \rangle \\ S_1 &= \langle E_x^2(t) \rangle - \langle E_y^2(t) \rangle \\ S_2 &= 2\langle E_x(t)E_y(t)\cos(\delta_x(t) - \delta_y(t)) \rangle \\ S_3 &= 2\langle E_x(t)E_y(t)\sin(\delta_x(t) - \delta_y(t)) \rangle, \end{aligned} \tag{1.15}$$

$\langle X \rangle$ est la moyenne temporelle de la grandeur X et S_0 représente la puissance totale mesurée expérimentalement.

L'intérêt de cette représentation est d'une part que les paramètres de Stokes sont réels. D'autre part, il est relativement simple de mesurer l'intensité de l'onde, c'est-à-dire le premier paramètre S_0. Les autres composantes sont déterminées à partir de l'analyse de la lumière transmise par un polariseur ou autre système optique. En revanche, la mesure des paramètres de Stokes ne permet pas de caractériser la phase moyenne de l'onde.

- Cas particulier :

Dans le cas d'une onde non polarisée, seul S_0 est non nul. Le vecteur de Stokes s'écrit alors :

$$\vec{S} = \begin{bmatrix} S_0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \tag{1.16}$$

4. Représentations matricielles du changement d'état de polarisation

4.1. Matrices de Jones

Lorsqu'une onde électromagnétique polarisée traverse un système optique, elle subit un changement de l'état de sa polarisation. Ce changement est matérialisé par la matrice *J* dite de Jones tel que :

$$\begin{pmatrix} E_x^e \\ E_y^e \end{pmatrix} = (J) \begin{pmatrix} E_x^i \\ E_y^i \end{pmatrix}, \tag{1.17}$$

où E^i et E^e représentent respectivement, les composantes du champ électrique incident et émergent. Dans un système d'axe Oxy, la matrice de Jones d'un polariseur dont la direction de passage fait un angle θ avec l'axe est :

$$J = \begin{pmatrix} \cos^2\theta & \sin\theta\cos\theta \\ \sin\theta\cos\theta & \sin^2\theta \end{pmatrix}. \tag{1.18}$$

Les matrices de Jones facilitent énormément le calcul dans le cadre de systèmes parfaitement polarisants. Cependant, dû au fait qu'elles ne mettent en jeu que le champ électrique de la lumière, il est difficile de prendre en considération la lumière partiellement polarisée ou une éventuelle dépolarisation de la lumière par le système optique.

Pour éviter ce problème, il convient d'introduire un nouveau type de matrice qui met en relation les vecteurs de Stokes $\vec{S}_i$ et $\vec{S}_e$ de la lumière incidente et émergente : Matrice de Mueller.

4.2. Matrices de Mueller

Comme on l'a indiqué dans le paragraphe ci-dessus, les matrices de Mueller permettent de tenir compte de certains aspects de propriétés des ondes lumineuses. Ce sont des matrices d'ordre 4 qui, comme celles de Jones, ne décrivent que le changement de l'état

de polarisation, indépendamment de la direction de propagation. Ces changements de polarisation et de dépolarisation (partielle ou totale) sont traités correctement par les matrices de Mueller. Elles permettent de calculer le vecteur de Stokes émergent à partir du vecteur de Stokes incident :

$$\vec{S}_s = M\vec{S}_i. \tag{1.19}$$

Pour un système parfaitement polarisant, il est possible de déduire la matrice de Mueller de celle de Jones par la relation :

$$M = A(J^* \otimes J)A^{-1}, \tag{1.20}$$

où :

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & i & -i & 1 \end{pmatrix}, \tag{1.21}$$

et J étant la matrice de Jones.

- Matrices de Mueller pour quelques éléments optiques parfaits.

1. Dans le vide :

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{1.22}$$

2. Pour un polariseur (ou un analyseur) dont la direction est horizontale

$$M = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{1.23}$$

3. Pour un polariseur avec un angle de transmission θ :

$$M = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & \cos 2\theta & \sin 2\theta & 0 \\ \cos 2\theta & \cos^2 2\theta & \cos 2\theta \sin 2\theta & 0 \\ \sin 2\theta & \cos 2\theta \sin 2\theta & \sin^2 2\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{1.24}$$

4. Lame quart d'onde avec azimut θ :

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2 2\theta & \cos 2\theta \sin 2\theta & -\sin 2\theta \\ 0 & \cos 2\theta \sin 2\theta & \sin^2 2\theta & \cos 2\theta \\ 0 & \sin 2\theta & -\cos 2\theta & 0 \end{pmatrix}. \tag{1.25}$$

5. Pour un échantillon quelconque :

$$M = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{pmatrix}. \tag{1.26}$$

Où les éléments M_{ij} (i,j = 1, 2, 3, 4) sont des nombres réels calculés à partir des coefficients de réflexion de l'échantillon.

6. Pour un échantillon isotrope ou anisotrope ayant la matrice de Jones diagonale :

$$M = k\begin{pmatrix} 1 & -\cos 2\psi & 0 & 0 \\ -\cos 2\psi & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sin 2\psi \cos\Delta & \sin 2\psi \sin\Delta \\ 0 & \sin 2\theta & -\sin 2\psi \sin\Delta & \sin 2\psi \cos\Delta \end{pmatrix}, \qquad (1.27)$$

avec k = $\frac{(R_p^2 + R_s^2)^2}{2}$ et $\tan\psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s}\cdot$ R_p et R_s sont respectivement les coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence de l'échantillon. Les paramètres ψ et Δ sont les angles ellipsométriques définis en détail dans la section suivante. La constante k n'apparaîtra plus dans les calculs ultérieurs et sera implicitement comprise dans le flux I_0.

5. Ellipsométrie

La modification du champ électrique après réflexion sur un milieu isotrope est décrite par la matrice de Jones *Js* :

$$\begin{bmatrix} E_p^r \\ E_s^r \end{bmatrix} = J_s \begin{bmatrix} E_p^i \\ E_s^i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_p & 0 \\ 0 & R_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_p^i \\ E_s^i \end{bmatrix}, \qquad (1.28)$$

où E_p^i, E_s^i sont les composantes parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence de l'onde incidente. E_p^r et E_s^r sont quant à eux les composantes parallèle et perpendiculaire de l'onde réfléchie (figure 1.4).

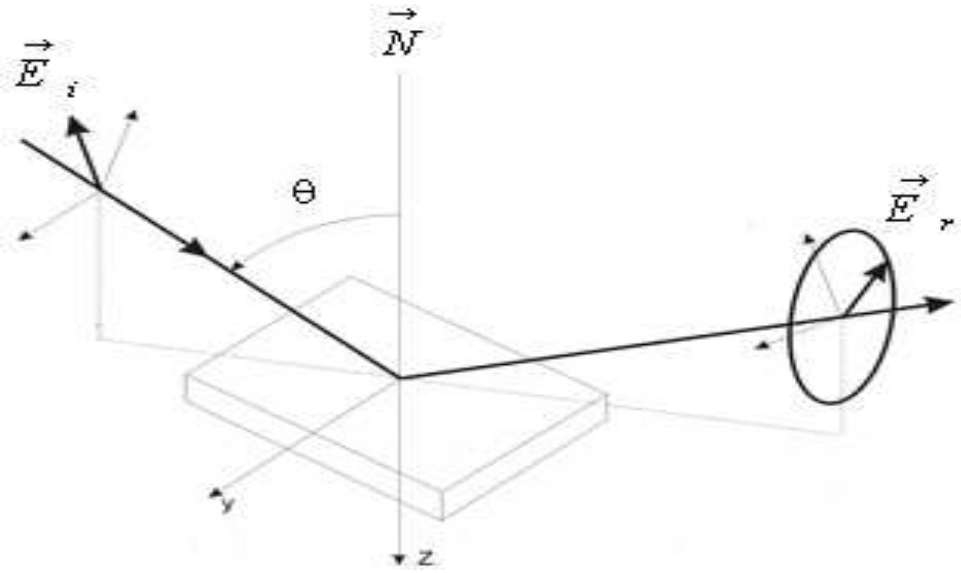

FIG. 1.4 – Réflexion d'une onde plane monochromatique sur une surface plane séparant deux milieux. Le plan d'incidence est défini par la normale de l'échantillon $\vec{N}$ et la direction du faisceau lumineux. θ est l'angle d'incidence.

Les cœfficients de réflexion complexe R_p et R_s sont définis par :

$$R_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} = \frac{\left|E_p^r\right|}{\left|E_p^i\right|} e^{i(\delta_p^r - \delta_p^i)} = \left|R_p\right| e^{i\delta_p} \tag{1.29}$$

$$R_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} = \frac{\left|E_s^r\right|}{\left|E_s^i\right|} e^{i(\delta_s^r - \delta_s^i)} = \left|R_s\right| e^{i\delta_s}. \tag{1.30}$$

Les modules $\left|R_p\right|$ et $\left|R_s\right|$ représentent la variation d'amplitude. Les arguments δ_p et δ_s sont les changements de phase liés à la réflexion. Le changement de l'état de polarisation peut alors être défini par le rapport ρ tel que :

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan\psi e^{i\Delta}, \tag{1.31}$$

avec $\tan\psi = \left|\frac{R_p}{R_s}\right|$ et $\Delta = \delta_p - \delta_s$.

Les angles ψ et Δ caractéristiques de l'échantillon, sont appelés **angles ellipsométriques**. L'angle ψ ($0 \leq \psi \leq \frac{\pi}{2}$) caractérise le module du rapport des coefficients de réflexion, tandis que Δ ($0 \leq \Delta \leq 2\pi$), caractérise la différence de phase. De façon équivalente en transmission, les angles ellipsométriques sont obtenus à partir du rapport des coefficients de transmission.

A la différence avec les autres techniques de mesure optique telle que la photométrie, la mesure ellipsométrique est indépendante des fluctuations de la source (variation de l'intensité et/ou la phase moyenne) ou d'éventuelles atténuations causées par les éléments optiques. Donc dans un milieu isotrope, les angles ellipsométriques ne dépendent que de l'énergie de la source excitatrice, de l'angle d'incidence et des propriétés optiques du milieu.

6. Techniques de mesures

Il existe de nombreux montages pour mesurer la polarisation par réflexion, tels que des ellipsomètres à analyseur tournant de haute précision [2, 3, 4]. Ils comportent tous une source lumineuse, un polariseur, un analyseur et un détecteur d'intensité. On distingue principalement trois types d'ellipsomètres : l'ellipsomètre à annulation, l'ellipsomètre à élément tournant et l'ellipsomètre à modulation de phase. L'ensemble de ces montages ainsi que leurs propriétés sont décrits dans l'ouvrage de Azzam et Bashara [5].

6.1. L'ellipsomètre à annulation

Cette technique est basée sur la caractérisation de la lumière réfléchie par la recherche d'un minimum du flux réfléchi. Ce montage proposé par Drude [6], comprend une source monochromatique, un polariseur, un compensateur (généralement une lame quart d'onde) et un analyseur (figure 1.5). Le flux est nul lorsque la lame quart d'onde est orientée de manière à transformer la vibration elliptique réfléchie par l'échantillon, en une vibration rectiligne, qui peut ensuite être éteinte par l'analyseur. Cette méthode simple et précise permet le calcul direct des angles ψ etΔ. Cependant, elle est relativement lente, même si elle est automatisée (la recherche du minimum d'intensité limite la rapidité des mesures à plusieurs longueurs d'onde).

A la fin des années 60, grâce aux progrès réalisés en électronique et informatique, les ellipsomètres manuels à extinction ont été progressivement remplacés par des ellipsomètres automatiques à modulateur de phase ou à élément tournant.

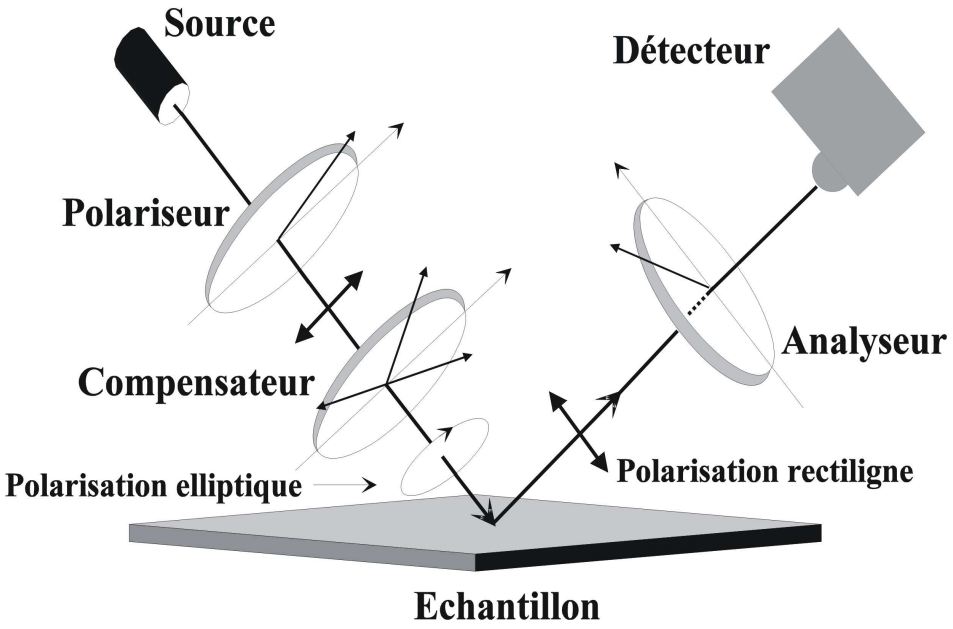

FIG. 1.5 – Schéma d'un ellipsomètre à extinction.

6.2. Les ellipsomètres photométriques à élément tournant.

Dans un ellipsomètre, on appelle élément tournant un élément agissant sur la polarisation et tournant avec une vitesse de rotation uniforme autour de l'axe optique du système. Le polariseur, l'analyseur ou le compensateur peuvent jouer ce rôle, ce qui conduit à trois types d'ellipsomètres à élément tournant :

1) compensateur tournant (E.C.T) [7, 8, 9, 10],
2) analyseur tournant (E.A.T) [11, 12, 13],
3) polariseur tournant (E.P.T) [14, 15, 16].

- L'ellipsomètre à analyseur ou à polariseur tournant

Le montage à élément tournant est décrit sur la figure 1.6. Le signal est d'abord échantillonné avant d'être analysé par la méthode de la transformée de Fourier discrète (ex : méthode d'Hadamard). Le flux recueilli par le détecteur est une fonction des azimuts du polariseur et de l'analyseur, des angles ellipsométriques et des caractéristiques de la source.

La suppression de la lame quart d'onde rend ces appareils achromatiques dans une large bande spectrale et une source de lumière blanche permet de réaliser des mesures spectroscopiques. Ils présentent néanmoins des inconvénients pour l'indétermination sur le signeΔ. Le montage à polariseur tournant est sensible à la polarisation résiduelle de la source, tandis que pour le montage à analyseur tournant, il faut utiliser un détecteur insensible à l'état de polarisation.

La durée d'acquisition d'une mesure ellipsométrique sur tout un domaine spectral dépend principalement du type de détecteur utilisé. En employant des monochromateurs disposant d'un prisme et d'un réseau, il faut plusieurs minutes pour établir des spectres de ψ et Δ dans le domaine du visible par exemple. Par contre la nouvelle génération d'ellipsomètres spectroscopiques utilisant des détecteurs multiples ou des détecteurs à barrettes CCD associés à un élément disperseur peuvent être utilisés pour des suivis en temps réel avec des temps d'acquisition de l'ordre de 20 millisecondes [14, 17].

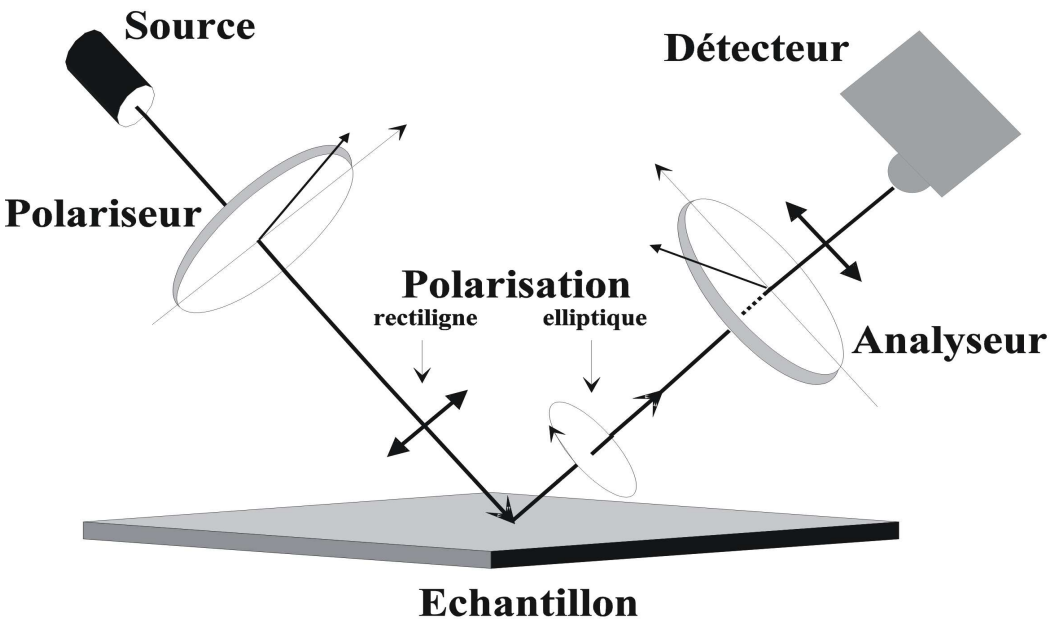

FIG. 1.6 – Schéma d'un ellipsomètre photométrique à élément tournant.

- L’ellipsomètre à compensateur tournant

L’ellipsomètre à compensateur tournant permet de s’affranchir de toutes ces contraintes. Il permet de calculer les angles ellipsométriques sans indétermination sur le signe de Δ. De plus, il permet d’effectuer des mesures avec des temps d’acquisition inférieurs à la seconde.

6.3. L’ellipsomètre à polariseur tournant : Polarizer Rotating Polarizer Spectroscopic Ellipsometer PRPSE.

L’ellipsomètre à polariseur tournant PRPSE représenté sur la figure 1.7, est l’ellipsomètre utilisé dans notre laboratoire. Il a été développé au laboratoire, permettant ainsi une grande flexibilité et une liberté de disposition des éléments optiques. Sa source lumineuse est une lampe à arc xénon haute pression de 75 W (de faible puissance mais de forte luminance) à polarisation résiduelle très faible. Elle couvre tout le spectre visible, du proche ultraviolet au proche infrarouge. Le faisceau incident traverse le premier polariseur dit fixe, qui impose une polarisation linéaire et élimine toute polarisation résiduelle de la source. Ensuite, le faisceau est modulé par un polariseur tournant.

Après réflexion sur l’échantillon, le faisceau traverse un analyseur, puis est focalisé par une lentille sur une fibre optique. Enfin, il arrive sur un système de détection, comprenant un double monochromateur lié à un photomultiplicateur. La méthode de calibrage ainsi que le formalisme de calcul des angles ellipsométriques accessibles par l’ellipsomètre PRPSE, tan ψ et cosΔ, sont détaillés dans l’article de En Naciri et *al*. [18]. L’ellipsomètre PRPSE est spectroscopique couvrant le domaine spectral 1.5 à 3.5 *eV*. Nous allons voir dans la partie traitant la modélisation de nos échantillons, l’intérêt des mesures spectroscopiques pour inverser les équations ellipsométriques des systèmes multicouches. Cependant, le PRPSE présente des inconvénients, telle que l’incertitude sur le signe de Δ car il permet d’accéder uniquement à cosΔ. Souvent, lorsque cos Δ est au voisinage de $\pm$ 1 dans le cas d’un substrat de verre par exemple, on a recours à une lame quart d’onde pour accéder au signe deΔ.

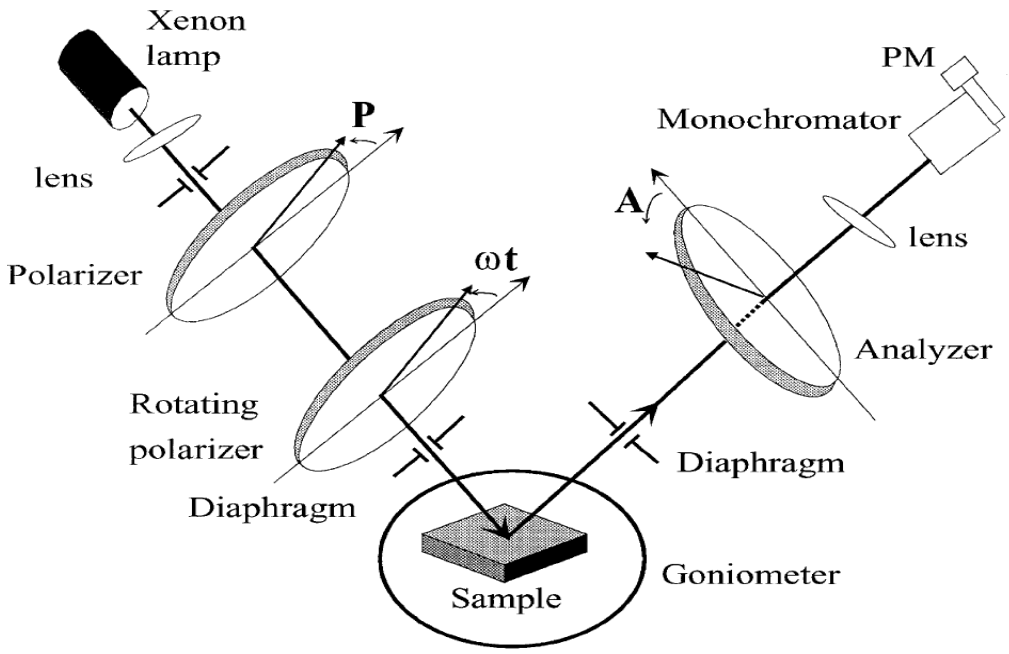

FIG. 1.7 – Schéma du montage de l'ellipsomètre PRPSE.

L'ellipsomètre à polariseur tournant décrit ci-dessus, nous a permis de faire des mesures sur des échantillons de nanocristaux de ZnTe, ZnS et de ZnS : Mn, dans une gamme spectrale allant de 1.5 à 3.5 eV. Nous constatons que cette gamme spectrale est assez limitée pour caractériser et interpréter le comportement optique des nanocristaux. Afin d'effectuer une étude complète des propriétés optiques, il est indispensable de réaliser des mesures pour des énergies plus haute c'est-à-dire au delà de 3.5 eV. Avec la collaboration de la société de Jobin-Yvon, nous avons réalisé les mesures par un ellipsomètre à modulation de phase couvrant une large gamme spectrale, allant de 0.6 eV à 6.5 eV.

6.4 Expression du flux lumineux

L'ellipsométrie photométrique à élément tournant détermine les angles ellipsométriques à partir du flux lumineux détecté. Ce flux est calculé à partir des matrices de Mueller. Dans le cas d'un milieu isotrope ou anisotrope possédant une matrice de réflexion diagonale, nous avons calculé le flux lumineux reçu par le détecteur par la méthode de Stokes-Mueller.

– Cas d'un échantillon isotrope ou anisotrope avec la matrice de réflexion diagonale :

Le vecteur de Stokes $\vec{S}_f$ de la lumière reçue par le détecteur s'obtient en multipliant le vecteur de Stokes incident $\vec{S}_i$ par l'ensemble des matrices de Mueller des éléments constituants l'ellipsomètre (les éléments optiques sont supposés parfaits) :

$$\vec{S}_f = \{M_A R(A)\} M_S \{R^{-1}(P_t) M_{Pt} R(P_t)\} \{R^{-1}(P) M_P\} \vec{S}_i, \tag{1.32}$$

avec :

$$\vec{S}_i = (I_0, 0, 0, 0), \tag{1.33}$$

représente le vecteur de Stokes de la lumière incidente. $R(\beta)$ est la matrice de rotation d'angle β. M_A, M_s, M_{Pt} et M_P sont respectivement les matrices de Mueller de l'analyseur, de l'échantillon, du polariseur tournant et du polariseur fixe. A, P_t et P sont les angles que font les axes de transmission respectifs avec l'axe (Ox) du repère de référence, et sont comptés positivement dans le sens trigonométrique par rapport au plan d'incidence en regardant dans le faisceau (les conventions utilisées dans l'ensemble de ce mémoire sont celles proposées par Mueller, au congrès de NEBRASKA en 1969, complétées par celle de Hauge, Mueller et Smith [19, 20]).

Le deuxième polariseur tourne à la vitesse angulaire $\Omega = 2\pi f$ et le flux transmis devient une fonction périodique de période $\frac{2\pi}{\Omega}$. On peut le décomposer en série de Fourier :

$$I(t) = I_0 \left[a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (a_{nc} \cos n\Omega t + a_{ns} \sin n\Omega t) \right]. \tag{1.34}$$

Dans notre cas, n = 2, 4 (harmonique 2 et harmonique 4) si aucune non-linéarité n'est introduite par le détecteur.

Le flux arrivant sur le détecteur est le premier élément du vecteur de Stockes donné par l'expression (1.32) :

$$I(t) = I_0 \left(a_0 + a_{2c} \cos 2P_t + a_{2s} \sin 2P_t + a_{4c} \cos 4P_t + a_{4s} \sin 4P_t \right), \tag{1.35}$$

où $I_0 a_0$ est le flux moyen de la lumière incidente et $P_t = \Omega t$ est l'azimut de l'axe de transmission du polariseur tournant au temps t par rapport au plan d'incidence. Les coefficients de Fourier a_0, a_{2c}, a_{2s}, a_{4c} et a_{4s} peuvent être considérés comme les éléments d'un vecteur $\vec{a}$ donné par :

$$\vec{a} = \begin{bmatrix} a_0 \\ a_{2c} \\ a_{2s} \\ a_{4c} \\ a_{4s} \end{bmatrix}. \tag{1.36}$$

Par identification avec l'expression (1.32) du vecteur de Stokes $\vec{S}_f$ on obtient les coefficients de Fourier suivants :

$$\begin{aligned}
a_0 &= \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 2+\cos 2P\cos 2A+\cos 2P\cos 2\Psi-2\cos 2A\cos 2\Psi \\ +\cos\Delta\sin 2P\sin 2A\sin 2\Psi \end{pmatrix}, \\
a_{2c} &= \cos 2P+\cos 2A-\cos 2\Psi-\cos 2P\cos 2A\cos 2\Psi \\
a_{2s} &= \sin 2P-\cos 2A\cos 2\Psi\sin 2P+\cos\Delta\sin 2A\sin 2\Psi \\
a_{4c} &= \frac{1}{2}\begin{pmatrix} \cos 2P\cos 2A-\cos 2P\cos 2\Psi \\ -\cos\Delta\sin 2P\sin 2A\sin 2\Psi \end{pmatrix} \\
a_{4s} &= \frac{1}{2}\begin{pmatrix} \cos 2A\sin 2P-\cos 2\Psi\sin 2P \\ +\cos 2P\cos\Delta\sin 2A\sin 2\Psi \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{1.37}$$

Les coefficients de Fourier qui tiennent compte du gain total G de la chaîne de mesure, comprennent non seulement la source (par le terme I_0) mais aussi le détecteur et les circuits électroniques associés. La quantité réellement mesurée à la sortie du détecteur suivi de son électronique de traitement s'exprime par :

$$I_{mes} = \alpha_0 + \alpha_{2c}\cos 2P_t + \alpha_{2s}\sin 2P_t + \alpha_{4c}\cos 4P_t + \alpha_{4s}\sin 4P, \tag{1.38}$$

avec $\alpha_k = Ga_k$ et $k = 0, 2c, 2s, 4c, 4s$.

Dans la formule (1.38), on considère implicitement que l'origine des temps (t = 0) est l'instant où l'axe de transmission du polariseur tournant passe par le plan d'incidence. En pratique, on mesure les composantes h_i par rapport à un instant origine différent (t' = 0), imposé par le montage mécanique de l'élément tournant, et qui correspond au début de l'opération de comptage. Le début du cycle de comptage est effectivement synchrone avec le « top zéro » du codeur angulaire du polariseur tournant. On aura ainsi :

$$I(t) = h_0 + h_{2c}\cos 2\Omega t' + h_{2s}\sin 2\Omega t' + h_{4c}\cos 4\Omega t' + h_{4s}\sin \Omega t'. \tag{1.39}$$

A l'instant *t'* = 0, l'axe de transmission occupe une position caractérisée par l'angle P_0 de cet axe par rapport au plan d'incidence, déterminé lors du calibrage de l'appareillage.
Si on pose :

$$\begin{aligned} P &= \Omega t, \\ P' &= \Omega t', \\ P_0 &= \Omega t_0, \end{aligned} \tag{1.40}$$

alors $P' = P - P_0$ en grandeur et en signe et, l'expression (1.39) devient :

$$I(t) = h_0 + h_{2c}\cos 2(P - P_0) + h_{2s}\sin 2(P - P_0) + h_{4c}\cos 4(P - P_0) + h_{4s}\sin(P - P_0). \tag{1.41}$$

En développant cette expression et en identifiant avec l'expression (1.38), on obtient :

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= h_0 \\ \alpha_{2c} &= h_{2c}\cos 2P_0 - h_{2s}\sin 2P_0 \\ \alpha_{2s} &= h_{2c}\sin 2P_0 - h_{2s}\cos 2P_0 \\ \alpha_{4c} &= h_{4c}\cos 4P_0 - h_{4s}\sin 4P_0 \\ \alpha_{4s} &= h_{4c}\sin 4P_0 - h_{4s}\cos 4P_0, \end{aligned} \tag{1.42}$$

et en résolvant le système :

$$\begin{aligned} h_0 &= \alpha_0 \\ h_{2c} &= \alpha_{2c}\cos 2P_0 + \alpha_{2s}\sin 2P_0 \\ h_{2s} &= -\alpha_{2c}\sin 2P_0 + \alpha_{2s}\cos 2P_0 \\ h_{4c} &= \alpha_{4c}\cos 4P_0 + \alpha_{4s}\sin 4P_0 \\ h_{4s} &= -\alpha_{4c}\sin 4P_0 + \alpha_{4s}\cos 4P_0. \end{aligned} \tag{1.43}$$

Les coefficients h_i sont calculés par la méthode de Hadamard [21].

6.5. Calcul des angles ellipsométriques

La mesure des paramètres α_{2c}, α_{2s}, α_{4c} et α_{4s} permet donc de remonter à cosΔ et tanΨ sans connaître la valeur absolue du flux. L'inversion analytique des équations (1.37) conduit aux grandeurs cosΔ et tanΨ.

$$\tan\Psi = \frac{\mathrm{sgn}(A)\tan A\left[B_1 + 2(1-\cos 2P)B_2\right]^{1/2}}{\left[B_1 - 2(1+\cos 2P)B_2\right]^{1/2}},$$
$$\cos\Delta = \frac{2\,\mathrm{sgn}(A)\left(\alpha_{4s}\cos 2P - \alpha_{4s}\sin 2P\right)}{\left[B_1^2 - 4(1-4\cos^2 2P)B_2^2 - 8B_1B_2\cos 2P\right]^{1/2}}, \quad (1.44)$$

avec : $B_1 = 2\alpha_{4c} + \alpha_{2c}\cos 2P + \alpha_{2s}\sin 2P$, et $B_2 = \alpha_{4c}\cos 2P + \alpha_{4s}\sin 2P$, $\mathrm{sgn}(A) = 1$ pour A>0 et $\mathrm{sgn}(A) = -1$ pour A<0.

Le fait de mesurer cosΔ et non Δ présente deux inconvénients :

- Δ n'est connu qu'au signe près,
- La mesure précise de Δ pour certains échantillons pour lesquels cosΔ est très proche de ±1 est délicate puisque l'expression de la différentielle prédit une erreur importante.

$$d\Delta = \frac{-d(\cos\Delta)}{\sin\Delta}. \quad (1.45)$$

6.6. Erreurs de mesure

La mesure ellipsométrique nécessite un positionnement précis des axes des éléments optiques par rapport à un plan de référence. En général, c'est le plan d'incidence. Donc, une localisation incorrecte de ce plan engendre des erreurs sur l'azimut des éléments optiques. Ces erreurs dites erreurs systématiques, se répercutent directement sur les angles ellipsométriques (Ψ, Δ). Elles peuvent être explicitées analytiquement par un calcul des matrices de perturbation de chaque élément optique. Ces expressions sont détaillées dans les références [18, 22]. Concernant l'ellipsomètre PRPSE, une mesure double-zone permet de corriger au premier ordre les erreurs systématiques. Elle consiste à effectuer des mesures en deux positions symétriques de l'analyseur, par rapport au plan d'incidence : A = ±45° avec une position du polariseur à P = 0°. Ces erreurs sont antisymétriques par rapport à *A* et s'annulent en faisant des mesures double-zone (tableau 1.1).

	δ tan Ψ	δ cos Δ
δA	2sgn A tan Ψ	0
δP	2sgn A cos Δ(cos2Ψ-1)/(1+cos 2 Ψ)	2sgn A csc 2Ψ (-cos^{2}Δ -cos2Ψsin^{2}Δ)
δP_t	2sgn A cos Δ(2-cos2Ψ)/(1+cos 2 Ψ)	2sgn A csc 2Ψ (cos^{2}Δ +2cos2Ψsin^{2}Δ)
γA	0	-2sgn A sin Δ
γP	0	0
γP_t	2sgn A sin Δcos2Ψ/(1+cos 2 Ψ)	-sgn A sin2Δcsc2Ψ

Tab. 1.1- Erreurs systématiques sur tanΨ et cosΔ. Cas particulier : $A = \pm 45°$ et $P = 0°$.

Il existe aussi des erreurs aléatoires dont l'origine est principalement due aux bruits de la source lumineuse et du détecteur. Bien que moins gênantes que les erreurs systématiques, elles ont pour conséquence la limitation de la sensibilité de l'ellipsomètre. Afin de limiter les effets de ces erreurs aléatoires, l'augmentation du temps d'acquisition de la mesure est souvent recommandée. Il est également possible d'utiliser des méthodes dites de « tracking », en positionnant l'analyseur à $A = \pm \Psi$. Cette technique et d'autres plus sophistiquées sont décrites dans la référence [18, 23].

6.7. L'ellipsomètre à modulation de phase

Son principe est dû à Japerson Schnatterly [23]. Comparé au montage d'un ellipsomètre basé sur un montage optique qui est :

Source de lumière – Polariseur – Echantillon – Analyseur – Compensateur - Détecteur, le compensateur est remplacé ici par un modulateur photoélastique. L'idée était d'introduire un modulateur photoélastique permettant de moduler la polarisation de la lumière sans aucun mouvement mécanique. Dans ce type d'ellipsomètre spectroscopique tous les éléments sont fixes ; la modulation de polarisation est effectuée grâce au modulateur qui est un élément biréfringent (voir figure 1.8). Il ne requiert donc aucune caractéristique particulière au niveau de la polarisation pour la source et le détecteur. Les mesures sont possibles sur une large gamme spectrale avec une grande rapidité d'acquisition. Par contre, un système de régulation est nécessaire pour stabiliser la température du modulateur, ainsi qu'un étalonnage de celui-ci lors d'une utilisation en mode spectroscopique [24, 25]. L'acquisition et le traitement du signal à une fréquence compatible avec celle de la modulation, nécessitent également une

électronique performante capable d'assurer cette tâche. En outre, le modulateur est un élément chromatique qui nécessite d'être calibré en fonction de la longueur d'onde. Cet ellipsomètre permet la mesure de tanΔ et sin2Ψ. En utilisant deux configurations de mesure (rotation du modulateur), les angles ellipsométriques sont définis sans ambiguïté puisque la combinaison des deux mesures donne tanΔ et tan Ψ.

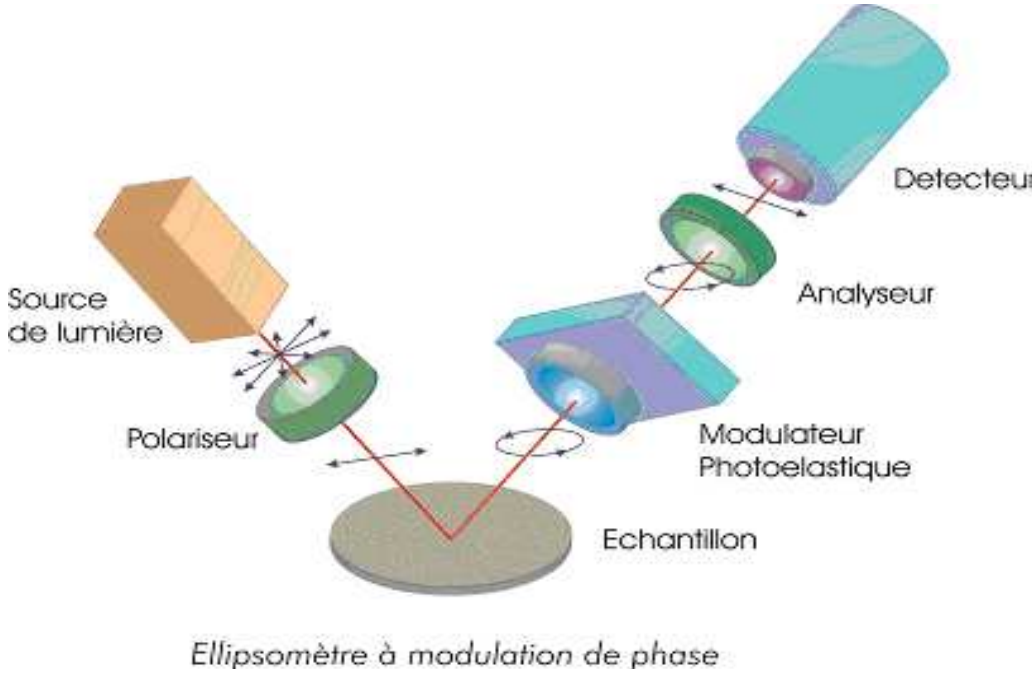

FIG. 1.8 – Schéma du montage de l'ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase (Horiba Jobin Yvon).

- Instrumentation de l'ellipsomètre à modulation de phase

L'ellipsomètre à modulation de phase est constitué des éléments suivants (voir figure 1.8) :

1. la source de lumière utilisée est une lampe à arc Xénon dont le spectre s'étend du proche infrarouge à l'ultraviolet (190 – 2100 nm soit 0.6 – 6.5 eV) ;
2. le polariseur est un dispositif qui, lorsqu'il est éclairé par une lumière incidente quelconque, délivre une lumière dont l'état de polarisation est bien défini. Il s'agit d'un polariseur linéaire qui délivre une polarisation rectiligne, caractérisé par un taux d'extinction de l'ordre de 10^{-5}. Le type Glan est utilisé pour couvrir une gamme spectrale

visible (240 – 830 nm) et le type Rochon est utilisé pour atteindre l'ultraviolet (190 nm et même moins) ;

3. le modulateur photoélastique (PEM) est un barreau de silice parallélépipédique, fonctionnant par effet photoélastique. Ses propriétés optiques sont modifiées lorsqu'on lui applique une contrainte. Si dans son état d'équilibre, le barreau est optiquement isotrope d'indice n_0, il devient biréfringent sous contrainte uniaxiale. L'axe de la contrainte définit un axe propre d'indice n_1. Dans un modulateur photoélastique, on fait varier la contrainte sinusoïdalement, la biréfringence s'en trouve alors modulée à la pulsation ω. La modulation du barreau est obtenue par sa mise en résonance, entretenue par une ou plusieurs céramiques piézoélectriques reliées à l'électronique de commande, produisant cette contrainte de cisaillement. La fréquence de résonnance du barreau est $f = \omega/2\pi = 50kHz$, permettant des acquisitions très rapides jusqu'à 1 ms/point. Le déphasage introduit entre les deux composantes du champ électrique $\vec{E}$ s'exprime par :

$$\delta(t) = A\sin\omega t \quad \text{avec} \quad A = \frac{2\pi d(n_1 - n_0)}{\lambda_1}; \tag{1.46}$$

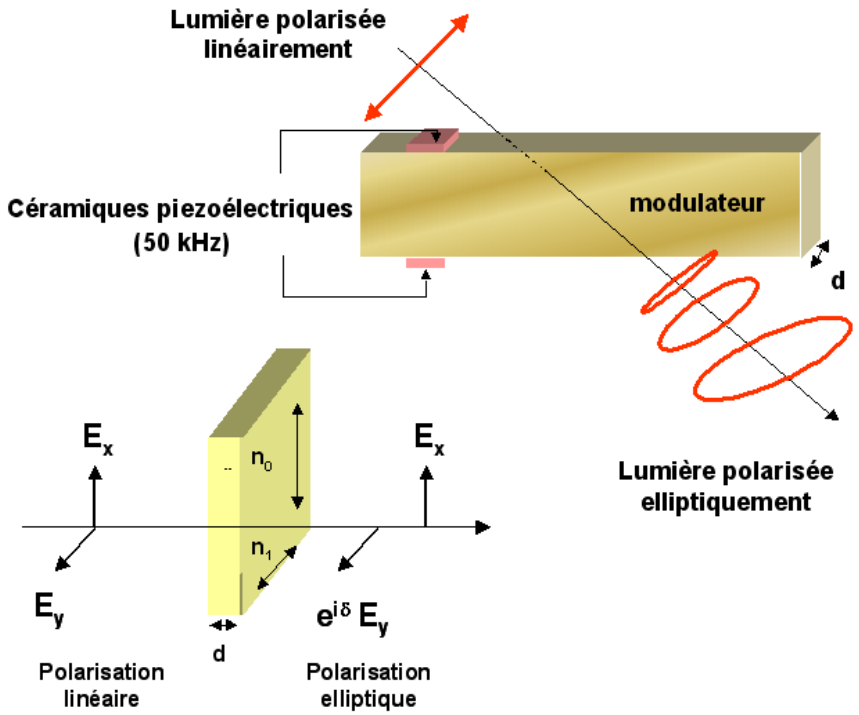

FIG. 1.9 – Le modulateur photoélastique (Horiba Jobin Yvon).

4. l’analyseur qui est identique au polariseur d’entrée, et est situé dans le bras de sortie après le modulateur photoélastique. Il va analyser l’état de polarisation du faisceau réfléchi ;
5. le monochromateur est placé à la suite de l’analyseur, il permet de sélectionner les longueurs d’onde issues de la source Xénon. Un réseau motorisé est utilisé pour séparer les différentes longueurs d’onde du faisceau et diriger le faisceau de longueur d’onde choisie vers la fente de sortie. Le temps de mesure couvrant la gamme spectrale 190-2100 nm est de l’ordre de cinq minutes. Le monochromateur a l’avantage de pouvoir contrôler le pas d’acquisition et la résolution spectrale donnant une mesure très précise.
6. le système de détection combine l'utilisation d'un monochromateur double sortie à haute résolution et deux détecteurs. Le monochromateur est équipé d'une tourelle motorisée à deux réseaux de diffraction afin de balayer le domaine de l'UV visible au proche infrarouge. Le premier réseau, de période 0,83 μm, couvre un domaine spectral qui s'étend de 260 à 830 nm, avec une dispersion linéaire de 2 nm/mm. Le second, de période 1,66 μm, assure le domaine allant de 800 à 2100 nm, avec une dispersion linéaire de 4 nm/mm. Le premier détecteur est un photomultiplicateur, le second est une photodiode de type InGaAs (Indium-Galium-Arsenide) utilisée pour couvrir le proche infrarouge (850-2100 nm). Son gain est ajustable et permet d’obtenir un très bon rapport signal / bruit (très bonne linéarité et très grande dynamique).

- Principe de la mesure et configurations de l’ellipsomètre

Les différentes étapes qui conduisent à la mesure des angles ellipsomètriques Ψ et Δ sont les suivantes :

1. l’analyse harmonique du signal (transformation de Fourier) permet d’extraire la composante continue S_0, le fondamental S_1 (50 kHz) et l’harmonique S_2 (100kHz) du signal reçu par le photomultiplicateur ;
2. les différents coefficients correctifs sont calculés ;
3. les valeurs des amplitudes I_0, I_s et I_c du signal recueilli par le détecteur sont déterminées ;
4. les angles ellipsomètriques Ψ et Δ sont déduits des grandeurs précédentes.

Signal détecté par le photomultiplicateur :

$$S(t) = S_0 + S_1 \sin \omega t + S_2 \sin 2\omega t + ... \qquad (1.47)$$

Intensité lumineuse au niveau du détecteur : La mesure s'effectue en utilisant le formalisme de Jones dans lequel chaque élément de la chaîne optique est associé à une matrice (2x2) à coefficients complexes dans le système d'axes propres de l'échantillon. Le champ électrique $\vec{E}_d$ au niveau du détecteur est le produit des matrices de Jones. L'intensité lumineuse $I_d(\omega,t)$ reçue par le détecteur est égale au carré du champ :

$$I_d(\omega,t) \propto \left|E_d\right|^2 = I_0 + I_s \sin\delta(t) + I_c \cos\delta(t), \tag{1.48}$$

où $\delta(t) = K \sin\omega t$ est le déphasage introduit par le modulateur. sinδ et cosδ peuvent être décomposés en fonction de Bessel :

$$\begin{cases} \sin\delta(t) = 2J_1(A)\sin\omega t + 2J_3(A)\sin 3\omega t + \ldots \\ \cos\delta(t) = J_0 + 2J_2(A)\cos 2\omega t + \ldots \end{cases}, \tag{1.49}$$

Où J_n est la fonction de Bessel d'ordre n. Le principe de la mesure réside dans l'identification des équations (1.47), (1.48) et (1.49). Ainsi les amplitudes I_0, I_s et I_c de l'intensité lumineuse $I_d(\omega,t)$ au niveau du détecteur s'expriment en fonction des angles ellipsomètriques Ψ et Δ ainsi que la position du polariseur, du modulateur et de l'analyseur donnée respectivement par les angles P, M et A à travers l'équation :

$$\begin{cases} I_0 = 1 - \cos 2\psi \cdot \cos 2A + \cos 2(P-M)\cos 2M(\cos 2A - \cos 2\psi) + \\ \cos 2(P-M)\sin 2A \sin 2M \sin 2\psi \cos\Delta \\ I_s = \sin 2(P-M)\sin 2A \sin 2\psi \sin\Delta \\ I_c = \sin 2(P-M)[\sin 2M(\cos 2\psi - \cos 2A) + \sin 2A \cos 2M \sin 2\psi \cos\Delta] \end{cases}, \tag{1.50}$$

Déduction des angles ellipsométriques Ψ et Δ : Les polariseurs P sont fixes et disposés de façon à ce que l'angle par rapport au modulateur M soit tel que P-M ± 45° ; l'angle de l'analyseur étant donné par A ± 45°. Deux configurations sont particulièrement employées : elles sont rappelées dans le tableau 1.2 ci-dessous.

Configuration	Position Modulateur M	Position Analyseur A
I	0° ± 90°	± 45°
II	± 45°	± 45°

Tab. 1.2- Les configurations I et II de l'ellipsomètre.

Ces deux configurations permettent de déduire plus facilement des expressions simplifiées pour les valeurs de I_s et I_c. Ainsi pour la

$$\text{Configuration I} : \begin{cases} I_0 = 1 \\ I_s = \sin 2\psi \sin \Delta \\ I_c = \sin 2\psi \cos \Delta \end{cases} \tag{1.51}$$

et pour la

$$\text{Configuration II} : \begin{cases} I_0 = 1 \\ I_s = \sin 2\psi \sin \Delta \\ I_c = \cos \psi \end{cases} \tag{1.52}$$

L'angle Ψ est correctement déterminé en configuration II ce qui n'est pas le cas en configuration I pour laquelle subsiste une indétermination entre Ψ et 90°- Ψ. L'angle Δ est correctement déterminé en configuration I mais une incertitude demeure en configuration II entre 90° et 270°. La configuration I est la plus souvent utilisée car la probabilité d'avoir une indétermination sur Ψ sur le spectre est plus faible.

La gamme spectrale de mesure ainsi que le pas d'acquisition (incrément) dépendent du matériau analysé et de l'endroit où se situe la zone de transparence de celui-ci, afin d'obtenir un nombre optimal de franges d'interférences et dont les sommets sont arrondis tant que possible.

Choix de la gamme spectrale de mesure : Le tableau 1.3 montre, comme ce qui vient d'être dit, que la nature du matériau détermine l'étendue du domaine spectrale de mesure. En

pratique, dans le cas d'un échantillon (inconnu) donné, une première acquisition est faite sur tout le spectre allant de 0.6 à 6.5 eV, puis à partir de cette mesure il est possible de localiser la région de transparence du matériau sur laquelle une deuxième acquisition est ensuite faite.

Matériau	**Gamme Spectrale de mesure**
Diélectrique	De l'IR à L'UV
Semiconducteur	En dessous du band gap
Métal	Du visible à l'UV
Oxyde conducteur	De l'IR au Visible

Tab. 1.3- Matériaux et gammes spectrales de mesure correspondante.

Choix de l'incrément : Le tableau 1.4 démontre le lien qui existe entre l'épaisseur du film et de l'incrément d'acquisition : plus le film est épais plus il faut réduire le pas d'acquisition afin de bien observer les oscillations des franges d'interférence.

Epaisseur du Film (Å)	**Pas (eV)**	**Pas (nm)**
0-2000	0.1	20
2000-5000	0.05	10
5000-8000	0.025	5

Tab. 1.4- Epaisseur du film mesuré et incrément associé

7. Bibliographie du premier chapitre :

[1] S. Huard, Polarisation de la lumière, Masson edition, 1994.

[2] P. S. Hauge et F. H. Dill, IBM J. Res. Develop. **17**, 472 (1973).

[3] D. E. Aspnes et A. A. Studna, Applied. Optics **14**, 220 (1975).

[4] J. B. Theeten, F. Simondet, M. Erman et J. Pernas, Proc. of the 4th. Int. Conf. on Solid surface **17**, 472 (1980).

[5] R. M. A. Azzam et Bashara, Ellipsometry and polarizd light, North-holland edition, (1986).

[6] P.Drude, Annalen der Physik und Chemie **32**, 594 (1987).

[7] P. S. Hauge et F. H. Dill, Opt. Comm. **14**, 761 (1975).

[8] R. Kleim, L. Kuntzler et A. Elghemmaz, J. Opt. Soc. Am. **A11**, 2550 (1994).

[9] P. S. Hauge, Surf.Sci. **56**, 148 (1976).

[10] D. E. Aspnes, J. Opt. Soc. Am. **66**, 949 (1976).

[11] P. S. Hauge et F. H. Dill, IBM J. Res. Develop. **17**, 472 (1973).

[12] D. E. Aspnes, Opt. Comm. **8**, 222 (1973).

[13] R. W. Collins, Rev. Sci. Instrum. **61**, 2029 (1990).

[14] I. An et R. W. Collins, Rev. Sci. Instrum. **62**, 1904 (1991).

[15] M. Erman, Ellipsométrie spectroscopique du proche IR au proche UV, appareillage et méthodologie. Application à l'étude de l'implantation ionique dans les semiconducteurs, PhD thesis, Université d'Orsay, 1982.

[16] A. Straaijer, M. H. W. Verbruggen, J. J. M. de Nijs et H. H. Brongersam, Rev. Sci. Instrum. **64**, 1468 (1993).

[17] I. An, Y. M. Li, V. Nguyen et R. W. Collins, Rev. Sci. Instrum. **63**, 8 (1962).

[18] A. En. Naciri, L. Broch, L. Johann et R. Kleim, Thin Solid Film **406**, 103 (2002).

[19] R. H. Mueller, Surf. Sci. **16**, 14 (1969).

[20] P. S. Hauge, R. H. Mueller et C. G. Smith, Surf. Sci. **16**, 14 (1980).

[21] S. Wolfram, A System for Doing Mathematics by computer, Second edition, 1991.

[22] S. Bertucci, A. Pawlowski, N. Nicolas, L. Johann, A. E. Ghemmaz, N. Stein et R. Kleim, Th. Sol. Fil. **73**, 313 (1998).

[23] S. N. Jasperson et S. E. Schnatterly, Rev. Sci. Instrum. **40**, 761 (1969).

[24] M. W. Wang, F. H. Tsai, and Y. F. Chao, Th. Sol. Fil. **455**, 78 (2004).

[25] R. J. Gehr et R. W. Boyd, Chem. Mater. **8**, 1807 (1996).

Chapitre 2 : Méthode d'exploitation des données ellipsométriques

1. Théorie des milieux effectifs

La théorie des milieux effectifs est applicable lorsque la dimension des inclusions (cristallites) dans une phase hôte (matrice amorphe) est plus petite que la longueur d'onde d'analyse. En effet, dès que la taille des inclusions est plus grande, les traitements optiques simples ne sont plus applicables car il faut tenir compte des phénomènes de diffusion et de diffraction de l'onde incidente. L'approche des milieux effectifs est basée sur l'additivité des polarisabilités α_i des différents constituants selon l'équation de Clausius-Mossoti :

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \alpha_i \qquad (2.1)$$

Où N_i est le nombre de dipôles par unité de volume.
La fonction diélectrique d'un matériau ε_{eff} est donnée à partir des fonctions diélectriques de ses constituants (ε_i), et de leurs fractions volumiques respectives (f_i) :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_h}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_h} = \sum_i f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h}, \qquad (2.2)$$

où ε_h est la fonction diélectrique du milieu hôte sans les inclusions, ε_i est la fonction diélectrique du matériau *i* considéré comme une inclusion. f_i est la fraction volumique du matériau *i* ($\sum_i f_i = 1$)

1.1. Cas du modèle de Bruggeman

Le modèle de Bruggeman est destiné à un cas de figure où il n'y a plus de milieu hôte mais plusieurs constituants participant de façon symétrique au milieu effectif. Nous nous limitons ici à deux constituants (figure 2.1).

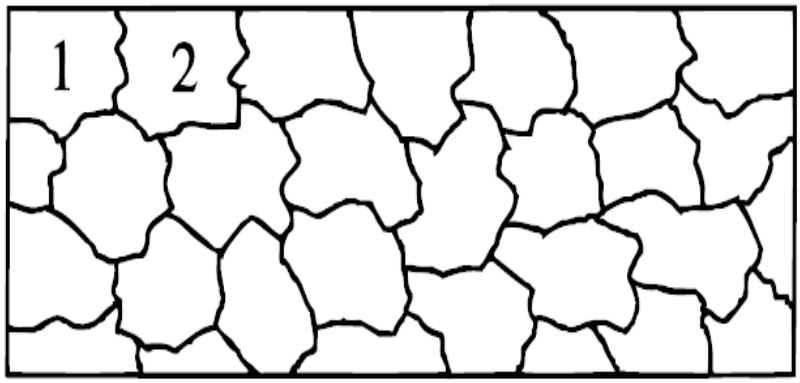

FIG. 2.1 – Milieu composite à deux constituants pour l'approximation de Bruggeman [1].

Supposons des inclusions de deux types de matériau 1 et 2 caractérisées par leur fonction diélectrique ε_1 et ε_2. Une inclusion *i* en particulier est entourée d'autres inclusions des deux types. Le modèle de Bruggeman consiste à remplacer l'action des différents grains entourant l'inclusion *i* par l'action d'un milieu effectif. Autrement dit le milieu effectif joue le rôle de milieu hôte pour l'inclusion *i* (figure 2.2).

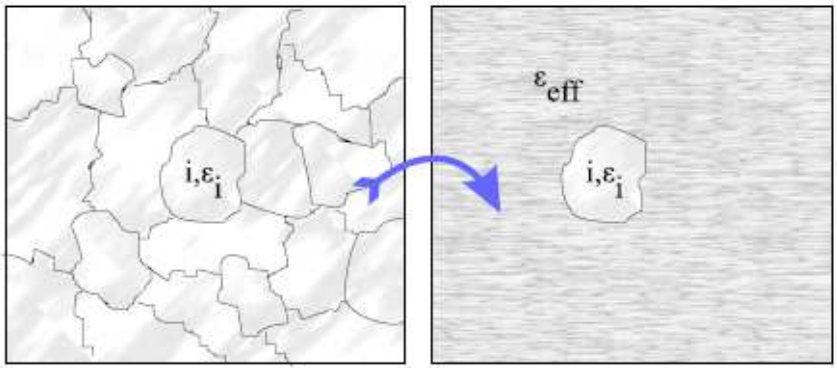

FIG. 2.2 – Situation réelle (gauche) et situation utilisée dans le calcul de Bruggeman (droite).

En représentant cette inclusion *i* de type 1 (respectivement 2) par une inclusion sphérique, son moment dipolaire $\vec{p}_i$ est donné par [2] :

$$\overrightarrow{p_i} = 3\varepsilon_{eff} V_i \frac{\varepsilon_{1,2} - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{1,2} + 2\varepsilon_{eff}} \vec{E}. \qquad (2.3)$$

Notons que cette fois, le champ excitateur sur l'inclusion est le champ macroscopique, incident depuis le milieu effectif. Il n'y a pas de champ local dû aux interactions mutuelles entre inclusions puisque celles-ci sont déjà comptabilisées dans la représentation du milieu environnant par le milieu effectif. La polarisation de l'inclusion *i* est due uniquement à l'effet d'interface entre l'inclusion et le milieu effectif.
La polarisation relative volumique moyenne de ce milieu est alors donnée par :

$$\begin{aligned}\overrightarrow{p_i} &= \frac{1}{V}\sum_i 3\varepsilon_{eff} V_{i1}\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_1+2\varepsilon_{eff}}\vec{E}+3\varepsilon_{eff}V_{i2}\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_2+2\varepsilon_{eff}}\vec{E}\\ \overrightarrow{p_i} &= 3\varepsilon_{eff} f_1\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_1+2\varepsilon_{eff}}\vec{E}+3\varepsilon_{eff} f_2\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_2+2\varepsilon_{eff}}\vec{E},\end{aligned} \tag{2.4}$$

où f_1 et f_2 sont les fractions volumiques associées aux inclusions de type 1 et 2 et V_{i1} et V_{i2} est le volume de la particule *i* si elle est de type 1 ou 2. Puisque le milieu hôte est le milieu effectif, cette polarisation relative au milieu effectif représente l'apport des inclusions sur la polarisation du milieu effectif. Elle est donc en moyenne nulle. Mathématiquement ceci se comprend en écrivant la susceptibilité diélectrique du milieu effectif χ_{eff} . Par définition :

$$\chi_{eff} = \varepsilon_{eff} - \varepsilon_h, \tag{2.5}$$

où ε_h est la permittivité diélectrique du milieu hôte. Ce modèle traite de manière symétrique le milieu hôte et les inclusions. Le milieu hôte étant lui-même le milieu effectif, la susceptibilité diélectrique est nulle. C'est la formule des milieux effectifs de Bruggeman :

$$f_1\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_1+2\varepsilon_{eff}}+f_2\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_2+2\varepsilon_{eff}}=0. \tag{2.6}$$

Remarque :
Les approximations effectuées dans ce calcul sont d'une part la représentation de l'inclusion par une inclusion sphérique et d'autre part la substitution des effets des inclusions par l'action d'un milieu effectif. Fu et *al.* [3] ont montré que la théorie de Bruggeman n'était pas du tout adaptée à une topologie d'inclusions sphériques dans un milieu hôte. Gittleman et *al.* [4] ont également, montré que même pour des fractions volumiques élevées (39%), que la théorie de Maxwell-Garnett donne des résultats théoriques en bien meilleur accord avec les résultats

expérimentaux d'inclusions sphériques d'argent dans la silice. Spanoudaki et *al.* [5] ont montré en simulant un réseau de particules réparties de manière aléatoires que le modèle de Bruggeman convenait mieux aux systèmes avec dispersion en taille des inclusions, ceci étant cependant effectué pour une fraction volumique élevée (30%) et pour un matériau dont les caractéristiques ne sont pas données.

Puisque les deux constituants jouent un rôle symétrique, cette représentation ne convient pas pour un milieu constitué de sphères dans un milieu hôte. Il est en effet géométriquement impossible de représenter un composite où les deux composants jouent un rôle symétrique à partir de sphères, même si on considère une forme moyenne pour les inclusions. La théorie de Bruggeman est donc valable pour des fractions volumiques élevées. Mais on peut observer des cas où la fraction volumique est bien inférieure à 30% mais que le nanocristaux percolent, dans ce cas là la théorie de Bruggeman serait bien adaptée.

1.2 Cas du modèle de Maxwell Garnett

La théorie de Maxwell-Garnett est une solution au problème du milieu effectif établissant le lien entre les deux constituants d'un milieu nanostructuré binaire lorsque celui-ci est composé d'inclusions sphériques de permittivité diélectrique ε_i dans un milieu hôte de permittivité diélectrique ε_h (figure 2.3).

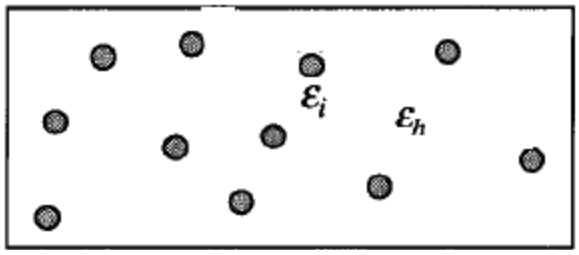

FIG. 2.3 – Milieu composite pour l'approximation de Maxwell-Garnett [1]

Elle fait le lien entre la polarisabilité, grandeur intrinsèque du matériau à l'échelle microscopique ou nanoscopique, et des grandeurs macroscopiques tel que la constante diélectrique ou le champ électrique macroscopique, dans le milieu composite. La démonstration de l'équation de Maxwell-Garnett peut se faire en trois étapes : tout d'abord il est nécessaire d'introduire la polarisabilité d'une sphère, ensuite nous calculons le champ local résultant de l'action des autres sphères. Enfin la constante diélectrique effective peut être calculée.

Dans le cas de l'approximation de Maxwell-Garnett [6], l'un des matériaux est considéré comme matrice hôte. L'autre constituant de forme sphérique et de fraction volumique assez faible est considéré comme une inclusion. Alors, dans le cadre de l'approximation des milieux effectifs de Maxwell-Garnett, la polarisabilité d'une inclusion sphérique de constante diélectrique ε_i dans un milieu hôte de constante diélectrique ε_h est donnée, dans le cadre de l'approximation dipolaire, en tenant compte des conditions de continuité à l'interface entre la sphère et le milieu hôte, par [2] :

$$\alpha = 3\varepsilon_h \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h}. \tag{2.7}$$

On lui associe le moment dipolaire qui s'écrit sous la forme :

$$\vec{p} = \alpha V \vec{E}_{loc}, \tag{2.8}$$

où $\vec{E}_{loc}$ est le champ local incident sur cette sphère et V le volume de cette sphère. Dans les milieux denses, ce champ local est différent du champ macroscopique. Le champ macroscopique en un point du milieu matériel est la somme du champ appliqué depuis l'extérieur et du champ moyen créé par l'ensemble des dipôles du matériau. Le champ local sur un dipôle en particulier est la somme du champ appliqué depuis l'extérieur et du champ rayonné par l'ensemble des dipôles du matériau sauf le dipôle considéré en particulier. Le champ reçu par ce dipôle est le champ local résultant de l'influence mutuelle entre lui et le reste du milieu matériel considéré.

La polarisation totale volumique du milieu, en supposant que les inclusions repérées par l'indice *i* sont toutes faites du même matériau, est donc :

$$\vec{P} = \frac{1}{V}\sum_i \vec{p_i} = \frac{1}{V}\sum_i \alpha V \vec{E}_{loc} = f\alpha \vec{E}_{loc}, \tag{2.9}$$

où f est la fraction volumique des inclusions. Par définition, la polarisation volumique et la constante diélectrique sont liées par :

$$\vec{P} = (\varepsilon_{eff} - \varepsilon_h)\vec{E}. \tag{2.10}$$

Par combinaison de ces trois dernières relations, la relation de Maxwell Garnett est donc :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_h}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_h} = f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h} \tag{2.11}$$

C'est la relation de Maxwell-Garnett qui lie la constante diélectrique effective d'un milieu composite à celles de ses constituants. Pour établir cette formule, nous avons cherché la condition d'équilibre électrostatique au niveau local de la sphère S lorsque celle-ci rayonne sous l'effet d'un champ local, le champ extérieur à la cavité étant le champ macroscopique. Notons que l'on obtiendrait le même résultat en considérant une cavité plus large incluant la sphère S ainsi que d'autres autour de la sphère S, les contributions de ces autres sphères s'annulant mutuellement [7].

Remarque :

L'approximation de Maxwell-Garnett nécessite une topologie de sphères correctement séparées sans formation d'agrégats. Un reproche souvent formulé à l'encontre de la théorie de Maxwell-Garnett est qu'elle ne tient pas compte explicitement de la taille et de la dispersion de taille des particules. La constante diélectrique étant une grandeur macroscopique, elle rend compte d'un effet moyen. Cette constante ne tient pas compte de la topologie locale du matériau considéré, notamment de la disparité en taille ou de la distribution spatiale des sphères. Les effets des disparités topologiques autour des différents sites des sphères sont ainsi annulés par moyennage. On peut néanmoins rencontrer ces disparités dans des situations très variées. Il est cependant possible, en s'intéressant à des moments moyens, de simplifier le problème dont l'expression peut être estimée à l'aide d'une distribution à deux ou trois particules. En particulier dans cette approximation, l'effet d'une dispersion en taille montrant un élargissement des pics d'absorption sur des métaux de Drude [8, 9, 10, 11] a été étudié d'un point de vue théorique. Cependant, ces effets ne deviennent significatifs que lorsque la dispersion de taille est importante (de l'ordre de plusieurs fois la taille moyenne des particules). De plus, la forme de la distribution à deux particules a une grande influence sur le résultat de l'estimation théorique de la constante diélectrique effective. Il a été montré, en particulier, que les effets des multipôles sont nuls lorsque cette distribution est à symétrie sphérique et l'approximation de Maxwell-Garnett est alors valide quelque soit la valeur de la fraction volumique [3, 12]. Cependant, pour des fractions volumiques élevées, l'hypothèse de la géométrie d'un ensemble de sphères séparées dans un milieu hôte n'est plus respectée.

L'ensemble de ces travaux de nature théorique montre néanmoins une forte dépendance à la forme de la distribution à deux particules utilisée comme approximation essentielle dans ces calculs, ce qui constitue le point faible de cette approche. De plus, les résultats théoriques ainsi obtenus sont rarement comparés à l'expérience. Une des rares expériences est celle de Gittleman et *al.* [13] qui montre que, même pour des fractions volumiques élevées (39%), la théorie de Maxwell-Garnett permet, comparativement à l'approximation de Bruggeman, de prédire correctement la position du plasmon de surface pour un système d'inclusions sphériques d'argent dans la silice.

2. Exploitation des données en ellipsométrie

La mesure ellipsométrique traduit la réponse optique (r_p, r_s) de l'échantillon que nous modélisons par un empilement de couches minces isotropes sur un substrat infini. Cette modélisation permet de calculer la propagation du champ électromagnétique dans la structure par la méthode des matrices d'Abélès [14]. On calcule ainsi les coefficients r_p et r_s en fonction des caractéristiques de chaque couche de l'empilement pour obtenir $\tan\Psi$ et $\cos\Delta$.

Par ailleurs, la caractérisation optique de couches minces par ellipsométrie est confrontée à des problèmes d'inversion mathématique des équations ellipsométriques. Ainsi, nous donnerons les calculs théoriques de la réponse ellipsométrique dans différents cas : le cas d'un substrat isotrope, le cas d'une couche mince isotrope et enfin le cas le plus général d'un empilement de couches isotropes.

2.1. Cas d'un substrat

Pour un substrat isotrope, son indice de réfraction complexe $N = n - ik$ est lié aux angles ellipsométriques par [15] :

$$N = N_0 \sin^2\theta \sqrt{1 + \left(\frac{1-\rho}{1-\rho}\right)^2 \tan^2\theta}, \tag{2.12}$$

soit encore :

$$n^2 - k^2 = N_0^2 \sin^2\theta \left(1 + \tan^2\theta \frac{\cos^2 2\Psi - \sin^2 2\Psi \sin^2\Delta}{(1+\sin 2\Psi \sin\Delta)^2}\right), \tag{2.13}$$

$$2nk = N_0^2 \sin^2\theta \tan^2\theta \frac{\sin 4\Psi \sin\Delta}{(1+\sin 2\Psi\cos\Delta)^2}, \qquad (2.14)$$

où $\rho = \tan\Psi e^{i\Delta}$, θ est l'angle d'incidence et N_0 l'indice de réfraction du milieu ambiant. La mesure des angles ellipsométriques Ψ etΔ, à une longueur d'onde et à un angle d'incidence θ, est suffisante pour déterminer les deux parties de l'indice de réfraction.

2.2. Cas d'une couche sur substrat

Soit un film mince (1) d'épaisseur e et d'indice de réfraction complexe N_1 contenu entre un milieu ambiant semi-infini (0) d'indice de réfraction N_0 et un substrat également semi-infini (2) d'indice de réfraction N_2. Un rayon incident est partiellement réfléchi et transmis à chaque interface entre ces différents milieux et donne naissance à une infinité de rayons émergents (figure 2.4). On note ϕ_0 l'angle d'incidence ϕ_1 et ϕ_2 les angles de réfraction dans le film et le substrat.

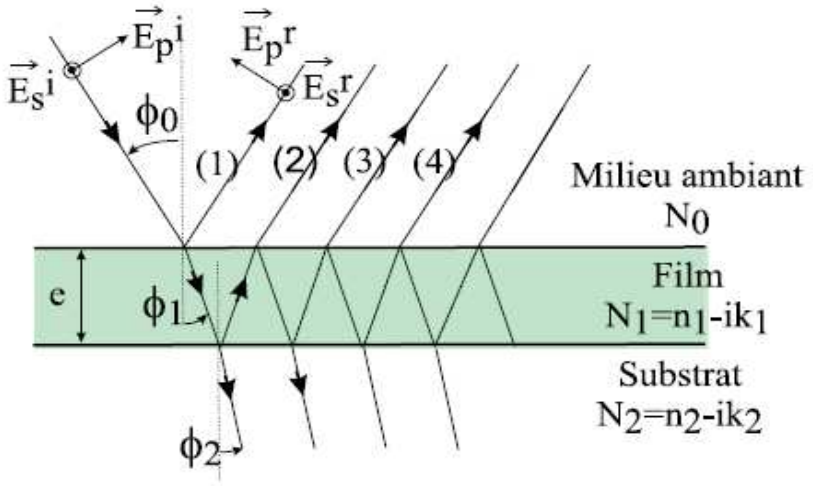

FIG. 2.4 – Réflexion de la lumière polarisée sur un film mince sur substrat.

$$\tan\Psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} = \frac{r_{01p} + r_{12p}e^{-i2\beta}}{1+r_{01p}r_{12p}e^{-i2\beta}} \frac{1+r_{01s}r_{12s}e^{-i2\beta}}{r_{01s}+r_{12s}e^{-i2\beta}}. \qquad (2.15)$$

$$r_{01p} = \frac{N_1\cos\phi_0 - N_0\cos\phi_1}{N_1\cos\phi_0 + N_0\cos\phi_1} \text{ et } r_{01s} = \frac{N_0\cos\phi_0 - N_1\cos\phi_1}{N_0\cos\phi_0 + N_1\cos\phi_1} \qquad (2.16)$$

$$r_{12p} = \frac{N_2 \cos\phi_1 - N_1 \cos\phi_2}{N_2 \cos\phi_1 + N_1 \cos\phi_2} \text{ et } r_{12s} = \frac{N_1 \cos\phi_1 - N_2 \cos\phi_2}{N_1 \cos\phi_1 + N_2 \cos\phi_2}, \quad (2.17)$$

Où $\beta = 2\pi \frac{e}{\lambda} \sqrt{N_1^2 - N_0^1 \sin^2 \phi_0}$.

Le seul cas où cette équation est inversible analytiquement [15] est celui où les indices de réfraction des trois milieux sont connus. Il est alors possible de déterminer analytiquement l'épaisseur de la couche. Il est néanmoins possible de déterminer l'épaisseur et l'indice de réfraction d'une couche transparente par la méthode itérative [16].

2.3. Systèmes multicouches

La méthode d'addition des ondes multiples devient impraticable pour des systèmes stratifiés plus complexes. Dans le cas d'un empilement de couches, on fait appel à une méthode matricielle, initialement proposée par Abelès [14, 17], permettant de calculer la réponse de ces systèmes optiques complexes. Considérons un empilement de m couches parallèles contenues entre le milieu ambiant semi-infini (0) et le substrat semi-infini (m+1) (figure 2.5). On suppose tous les milieux traversés linéaires, isotropes, homogènes. La couche *j* est caractérisée par son épaisseur e_j et son indice de réfraction complexe *Nj*.

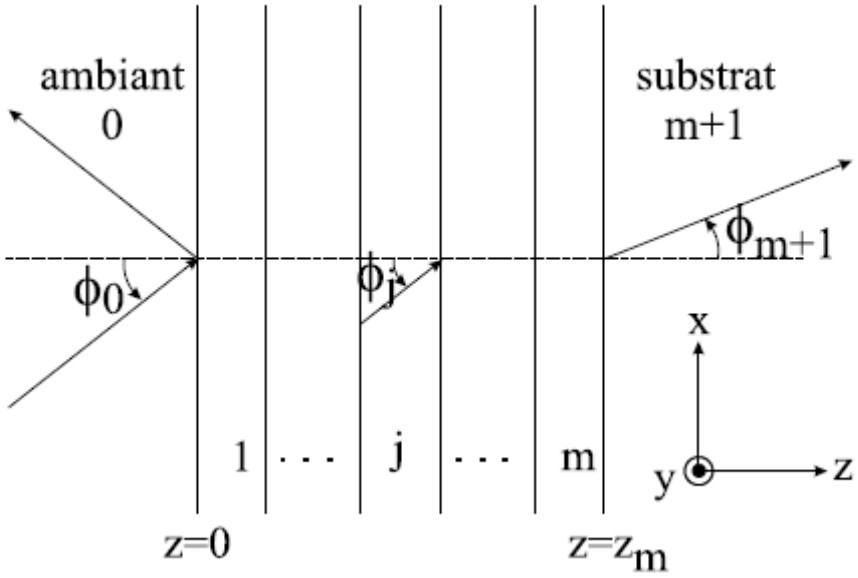

FIG. 2.5 – Réflexion et transmission d'une onde plane par une structure stratifiée planaire.

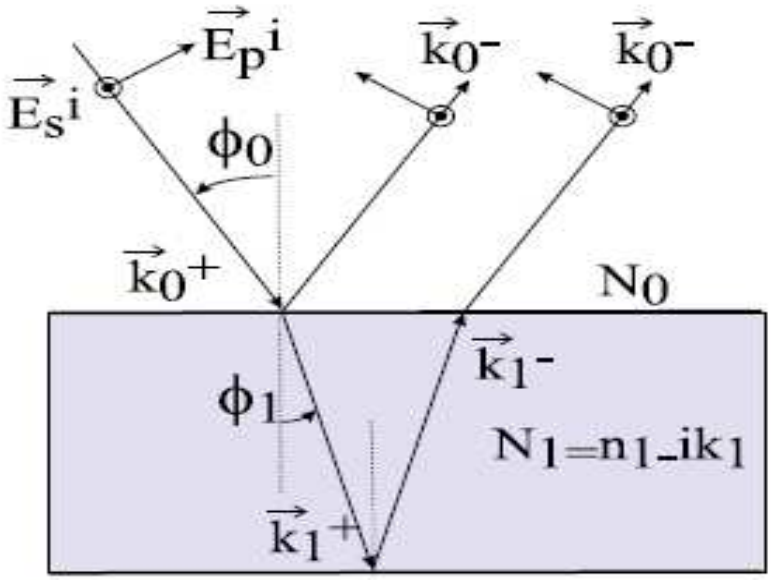

FIG. 2.6 – Onde réfléchie et transmise à l'interface ambiant/première couche.

On note ainsi l'amplitude du champ sur un plan z parallèle aux interfaces sous forme d'un vecteur composé des deux champs correspondant aux deux directions de propagation :

$$E(z) = \begin{bmatrix} E^+(z) \\ E^-(z) \end{bmatrix}. \tag{2.18}$$

L'approche matricielle consiste à relier, en vertu des propriétés de linéarité des équations de Maxwell, les champs sur deux plans z' et z'' par la relation matricielle :

$$\begin{bmatrix} E^+(z') \\ E^-(z') \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E^+(z'') \\ E^-(z'') \end{bmatrix}. \tag{2.19}$$

$S = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix}$ est la matrice caractéristique de la portion du milieu stratifié confiné entre les deux plans z' et z''.

Si z' et z'' sont les abscisses de plans opposés de part et d'autre directe de l'interface entre le milieu $j-1$ et le milieu j, notés z_j^- et z_j^+, cette relation matricielle devient :

$$E(z_j^-) = I_{(j-1)j} E(z_j^+). \tag{2.20}$$

$I_{(j-1)j}$ est la matrice caractéristique de l'interface $(j-1)/j$. Si z' et z''correspondent aux deux extrémités de la même couche j, $z' = z_j$ et $z'' = z_j + e_j$, on a alors

$$E(z_j^+) = L_j E(z_j^+ d_j^+). \tag{2.21}$$

L_j est cette fois la matrice caractéristique de la couche j.

Seules les ondes réfléchies dans le milieu ambiant et transmise dans le substrat sont accessibles à la mesure. Il est donc nécessaire pour pouvoir appliquer en pratique ce formalisme de relier ces deux champs au champ incident. Si on prend z' et z'' aux deux extrémités extérieures du système c'est à dire z' dans le milieu incident sur l'interface ambiant/couche1 et z'' dans le substrat sur l'interface couche m/substrat, on définit la matrice totale du système par :

$$E(z_1^-) = SE(z_{m+1}^+). \tag{2.22}$$

Cette matrice peut être exprimée en fonction des matrices des différents milieux rencontrés :

$$S = I_{01}L_1L_{12}L_2.....I_{(j-1)j}L_j.....L_mI_{m(m+1)}. \tag{2.23}$$

Si l'on suppose une polarisation de type p ou s pour l'onde incidente, la matrice $I_{(j-1)j}$ caractéristique de l'interface entre le milieu $(j-1)$ et le milieu j est alors donnée par [15] :

$$I_{(j-1)j} = \frac{1}{t_{(j-1)j}}\begin{bmatrix} 1 & r_{(j-1)j} \\ r_{(j-1)j} & 1 \end{bmatrix}, \tag{2.24}$$

où $r_{(j-1)j}$ et $t_{(j-1)j}$ sont les coefficients de réflexion et de transmission de Fresnel résultant des conditions de continuité sur cette interface. La matrice L_j caractéristique de la propagation dans le milieu j est donnée par [15] :

$$L_j = \begin{bmatrix} e^{i\beta} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta} \end{bmatrix}, \tag{2.25}$$

où $\beta = \frac{2\pi e_j N_j}{\lambda} \cos\phi_j$, λ étant la longueur d'onde de l'onde monochromatique incidente.

Le coefficient de réflexion du système est donné par :

$$R = \frac{E_0^-}{E_0^+} = \frac{S_{21}}{S_{11}}. \tag{2.26}$$

La réponse ellipsométrique est obtenue en appliquant ce raisonnement à chaque polarisation *p* et *s* du champ incident. On obtient alors :

$$\tan\Psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} = \frac{S_{21p}}{S_{11p}} \frac{S_{11s}}{S_{21s}}. \tag{2.27}$$

Cette méthode matricielle permet donc de calculer la réponse optique d'un empilement quelconque de couches isotropes homogènes. Elle inclut les deux cas particuliers du substrat et de la couche mince sur substrat vus dans les paragraphes précédents. Cette méthode peut également être utilisée comme approximation pour un milieu non homogène en le divisant en un empilement de couches homogènes suffisamment fines [18].

3. Algorithme de minimalisation

3.1. Principe

L'exploitation des mesures ellipsométriques consiste alors à remonter aux caractéristiques d'un échantillon en ajustant les paramètres d'un modèle théorique jusqu'à minimiser, voir annuler, l'écart entre les points de mesure et les points simulés. Pour calculer cet écart, plusieurs fonctions ont été utilisées. Les fonctions suivantes on été largement employées pour les calculs des erreurs :

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{M-P-1}} \left\{ \sum_{j=1}^{M} \left[\rho_{ex}(h\upsilon_j) - \rho_{cal}(h\upsilon_j) \right]^2 \right\}^{1/2}$$
$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{M-P-1}} \left\{ \sum_{j=1}^{M} \left(\left[\tan\psi_{ex}(h\upsilon_j) - \tan\psi_{cal}(h\upsilon_j) \right]^2 + \left[\cos\Delta_{ex}(h\upsilon_j) - \cos\Delta_{cal}(h\upsilon_j) \right]^2 \right) \right\}^{1/2} \tag{2.28}$$

Les indices *ex* et *cal* indiquent respectivement les valeurs expérimentales et calculées. Dans les équations ci-dessus, *M* et *P* sont respectivement les nombres de point des mesures et des paramètres analytiques. σ est en général appelé critère de qualité.

Récemment, la fonction de minimalisation suivante a été proposée :

$$\chi = \frac{1}{\sqrt{M-P-1}} \left\{ \sum_{j=1}^{M} \left[\frac{\rho_{ex}(h\upsilon_j) - \rho_{cal}(h\upsilon_j)}{\delta\rho(h\upsilon_j)} \right]^2 \right\}^{1/2} \tag{2.29}$$

Où δρ représente l'incertitude expérimentale pour l'ellipsométrie spectroscopique. χ est en général appelé aussi critère de qualité. D'ailleurs une fonction similaire est également utilisée :

$$\chi = \frac{1}{\sqrt{M-P-1}} \left\{ \sum_{j=1}^{M} \left(\left[\frac{\psi_{ex}(h\upsilon_j) - \psi_{cal}(h\upsilon_j)}{\delta\psi(h\upsilon_j)} \right]^2 + \left[\frac{\Delta_{ex}(h\upsilon_j) - \Delta_{cal}(h\upsilon_j)}{\delta\Delta(h\upsilon_j)} \right]^2 \right) \right\}^{1/2} \tag{2.30}$$

Où δψ et δΔ représentent l'incertitude expérimentale sur ψ et Δ.

3.2. Méthodes de minimalisation de χ^2

Les techniques généralement utilisées pour la minimalisation sont la méthode du simplex et l'algorithme de Levenberg-Marquardt. La méthode Simplex [19] offre la possibilité de paramétrer l'algorithme (bornes minimum ou maximum des inconnues) et ne nécessite pas le calcul des dérivées partielles de la fonction à minimiser. La méthode de Levenberg-Marquardt [20] converge plus rapidement vers la solution avec un nombre plus faible d'itérations et fournit les coefficients de corrélation. Pour ces deux méthodes, il faut imposer des valeurs initiales aux grandeurs inconnues. Le choix des valeurs initiales est primordial, l'algorithme pouvant converger vers un minimum local lorsque le point de départ est trop éloigné du minimum recherché. Pour montrer l'importance du choix des valeurs initiales nécessaires pour le démarrage du calcul, nous donnons un exemple simulé de calcul de χ. Sur la figure 2.7, la somme χ donne l'´ecart calculé en fonction de l'épaisseur par rapport aux paramètres ellipsométriques ψ et Δ d'une couche de silice sur silicium de 0,5 μm d'épaisseur. La courbe montre qu'une valeur initiale comprise entre 0,4 et 0,6 μm aboutit à la bonne solution ; dans les autres cas, le calcul s'arrête sur un minimum local et donne une solution erronée. Dans ce type de configuration, il est nécessaire d'avoir de bonnes estimations des quantités caractéristiques de l'échantillon étudié. En résumé, les valeurs de départ nécessaires pour initialiser les paramètres recherchés sont critiques pour assurer une bonne convergence de l'algorithme itératif de minimalisation. Il est donc utile d'avoir une

connaissance qualitative des caractéristiques de l'échantillon. D'une manière générale, plus l'information expérimentale est riche, plus le risque de converger vers un minimum local est réduit. On a donc intérêt à travailler par exemple à plusieurs angles d'incidence simultanément.

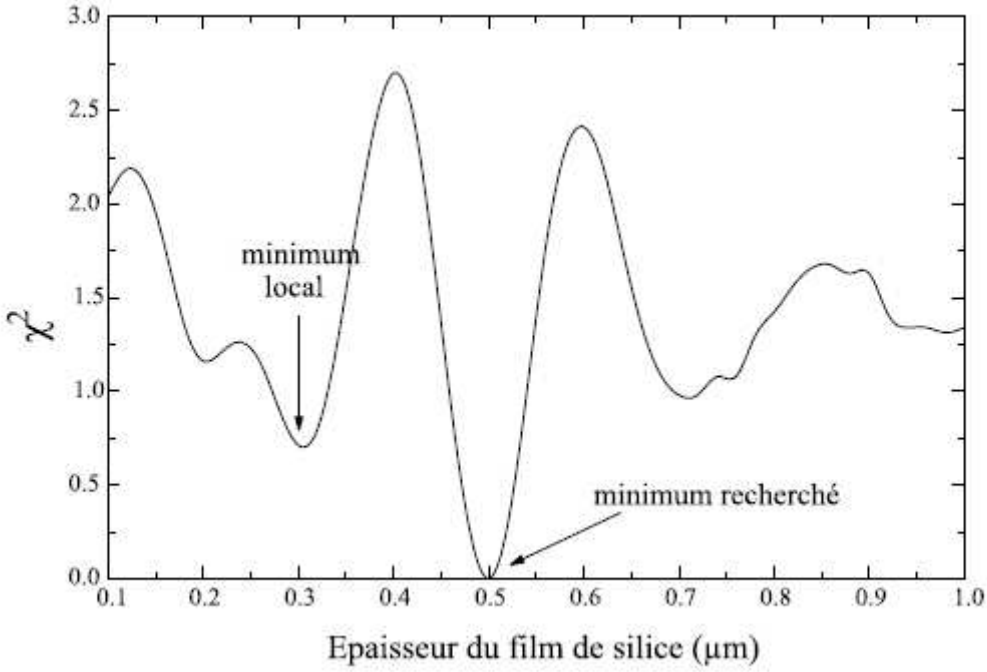

FIG. 2.7 – Variation du χ^2 en fonction de l'épaisseur du film de silice sur silicium.

4. Lois de dispersions

4.1. Les oscillateurs de Lorentz

4.1.1. Champ local de Lorentz

Soit une sphère S pour laquelle on cherche le champ local qui s'applique sur elle. Pour résoudre ce problème, le milieu composite entourant cette sphère est remplacé par un milieu effectif de polarisation volumique P autour d'une cavité sphérique centrée sur la sphère S (figure 2.8). Le problème à résoudre est en fait celui de l'influence électrostatique mutuelle entre, d'une part, la sphère S qui rayonne un champ influant sur la polarisation à l'extérieur de la cavité et, d'autre part, la polarisation extérieure à la cavité qui participe au champ reçu par la sphère. Le champ local sur la sphère S est donc obtenu en calculant le champ dans la cavité lorsqu'on en soustrait la sphère S sans changer le champ macroscopique extérieur à la cavité.

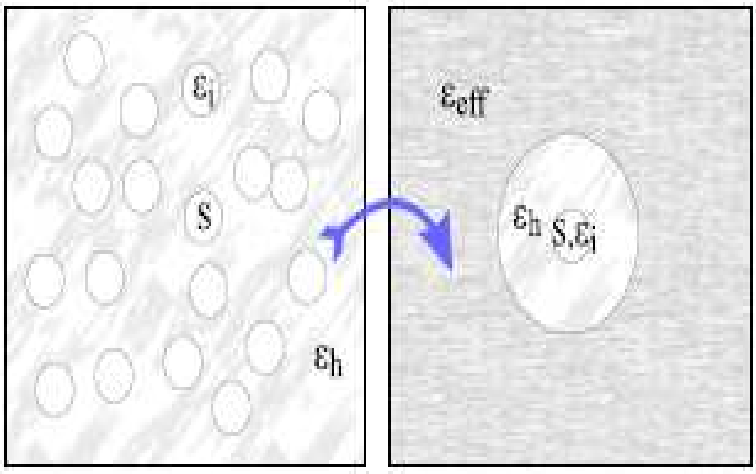

FIG. 2.8 – Calcul du champ local sur la sphère S : situation réelle (gauche) et situation utilisée dans le calcul du champ local de Lorentz (droite).

Le champ local reçu par la sphère S dans une telle configuration est le champ de Lorentz. Il est la somme du champ macroscopique $\vec{E}$ et du champ $\vec{E}_{cav}$ créé localement par la charge surfacique de polarisation à l'interface de la cavité et du milieu effectif. En prenant l'axe *z* orienté selon la direction de polarisation du milieu effectif, la densité de charge surfacique est *P cos* θ (figure 2.9). Le champ $\vec{E}_{cav}$ associé à cette densité de charge créé au centre de la cavité est, par raison de symétrie, orienté selon la direction de polarisation extérieure à la cavité et donné par [28] :

$$\vec{E}_{cav} = \int_0^{\pi} \frac{1}{4\pi\varepsilon_h a^2} (\vec{P}\cos\theta)(\cos\theta)(2\pi a \sin\theta) a d\theta = \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_h}, \tag{2.31}$$

où *a* est le rayon de la cavité. Le champ local à l'intérieur de la cavité est donc :

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_h}. \tag{2.32}$$

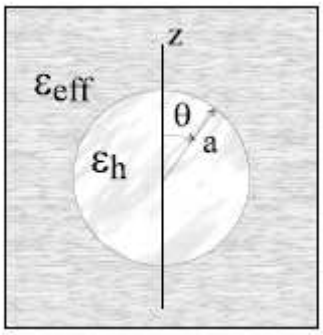

FIG. 2.9 – Cavité utilisée pour le calcul du champ local de Lorentz.

4.1.2. Théorie de Lorentz

La théorie classique de Lorentz est basée sur l'interaction lumière-matière. Elle permet d'exprimer la dépendance fréquentielle de la polarisation (et donc de la fonction diélectrique qui lui est liée) due aux électrons liés. Le modèle de Lorentz est un modèle physique dans lequel l'électron oscille dans un fluide visqueux. Dans ce cas, la position du noyau atomique est fixée, comme la masse du noyau atomique est vraiment plus grande que celle de l'électron. L'équation du mouvement des électrons liés prend la forme suivante :

$$\begin{aligned} &\frac{d^2u}{dt^2}+\gamma\frac{du}{dt}+\omega_0^2u=-\frac{e}{m}E_0e^{-i\omega t}, \\ &soit: u(\omega)=\frac{-eE_0/m}{(\omega_0^2-\omega^2)-i\gamma\omega}. \end{aligned} \tag{2.33}$$

On en déduit la contribution de la polarisation électronique à la fonction diélectrique :

$$\varepsilon(\omega)=\varepsilon_0+\frac{Ne^2}{m}\frac{1}{(\omega_0^2-\omega^2)-i\gamma\omega},\ \text{ou}\quad \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_0}=1+\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m}\frac{1}{(\omega_0^2-\omega^2)-i\gamma\omega}, \tag{2.34}$$

où N est le nombre d'oscillateurs par unité de volume, e est la charge de l'électron, ε_0 est la permittivité diélectrique du vide, et m : la masse de l'électron. Cette expression est identique à celle de la polarisation ionique. La fréquence de plasma étant :

$$\omega_p^2=\frac{Ne^2}{m\varepsilon_0}. \tag{2.35}$$

La décomposition en partie réelle et imaginaire donne les formules suivantes :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 = \varepsilon_0 + \frac{Ne^2}{m}\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2},$$
$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk = \frac{Ne^2}{m}\frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}. \quad (2.36)$$

n et *k* sont l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction, respectivement.

En l'absence de frottement, c'est-à-dire dans un domaine spectral où l'absorption est négligeable (γ=0 et k=0), la formule de la partie réelle devient :

$$n^2 = \varepsilon_0 + \frac{Ne^2}{m}\frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2}, \quad (2.37)$$

Le modèle à un oscillateur que nous venons de traiter peut s'avérer insuffisant dans bien des cas. On est alors amené à considérer des modèles plus complexes à deux oscillateurs [21-24]. Il y a alors plusieurs fréquences de résonnances ω_j et la fonction diélectrique se met alors sous la forme :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 + \sum_j \frac{\omega_{pj}^2}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\gamma_j\omega}. \quad (2.38)$$

Remarque :

En introduisant $\lambda_0 = \frac{2\pi c}{\omega_0}$, nous obtenons la formule de **Sellmeier** :

$$n^2 = \varepsilon_0 + \frac{A\lambda^2}{(\lambda^2 - B^2)} \text{ et } k = 0, \quad (2.39)$$

d'où $A = \frac{Ne^2\lambda_0^2}{4\pi^2c^2m\varepsilon_0}$ et $B = \lambda_0$ où *c* est la vitesse de la lumière.

Lorsque la longueur d'onde d'étude est très grande devant la longueur d'onde de résonnance des oscillateurs, c'est-à-dire $\lambda >> \lambda_0$, nous obtenons la loi de **Cauchy** par un développement limité de la formule de **Sellmeier** :

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}. \quad (2.40)$$

Si le milieu est très faiblement absorbant, le coefficient d'extinction peut se mettre sous la forme :

$$k = \frac{D}{\lambda} + \frac{E}{\lambda^3} + \frac{F}{\lambda^5}. \tag{2.41}$$

4.2. Modèle Tauc-Lorentz de Jellison et Modine

Ce modèle semi-empirique est une nouvelle paramétrisation de la fonction diélectrique qui permet de déterminer principalement les propriétés optiques de matériaux semi-conducteurs amorphes et de polymères. La fonction diélectrique est calculée à partir du modèle établi par Tauc *et al.* [25] et le modèle standard de Lorentz [15]. Il est appelé modèle de Tauc-Lorentz car il combine dans l'expression la partie imaginaire de la fonction diélectrique totale $\varepsilon_{i,TL}$ le produit de la partie imaginaire de la fonction diélectrique de Tauc $\varepsilon_{i,T}$ par celle de Lorentz $\varepsilon_{i,L}$.

$$\varepsilon_{TL}(E) = \varepsilon_{r,TL} + \varepsilon_{i,TL} = \varepsilon_{r,TL} + i(\varepsilon_{i,T} \times \varepsilon_{i,L}) \tag{2.42}$$

La fonction diélectrique de Tauc a été établie empiriquement, mais son expression peut se retrouver par le traitement quantique de la fonction diélectrique. Son expression équivaut à

$$\varepsilon_{i,T}(E > E_g) = A_T . \left(\frac{E - E_g}{E} \right)^2 \tag{2.43}$$

où :

- A_T est le coefficient de Tauc, lié ici à l'amplitude (la force) de la fonction diélectrique ;
- E est l'énergie du photon ;
- E_g est l'énergie du gap optique.

Un oscillateur simple de Lorentz est décrit par la forme mathématique suivante :

$$\varepsilon_{i,L}(E) = \frac{A_L . E_0 . C . E}{(E^2 - E_0^2) + C^2 . E^2}, \tag{2.44}$$

où

- A_L est lié à la force (l'amplitude) de l'oscillateur de Lorentz ;
- C est le terme d'élargissement du pic d'extinction ;
- E_0 est la position en énergie du pic d'extinction ;

$$\varepsilon_{i,TL}(E) = \varepsilon_{i,L} \times \varepsilon_{i,L} = \begin{cases} \frac{1}{E} \times \frac{A.E_0.C.(E-E_g)^2}{(E^2-E_0^2)+C^2.E^2} & pourE > E_g \\ 0 & pourE \le E_g \end{cases} \quad (2.45)$$

Expression de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_r(E)$

Pour déduire $\varepsilon_r(E)$ de $\varepsilon_i(E)$ la relation de Kramers-Kronig est mise à profit à travers l'équation ci-dessous :

$$\varepsilon_r(E) = \varepsilon_r(\infty) + \frac{2}{\pi}.P.\int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi.\varepsilon_i(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad (2.46)$$

où P représente la partie principale de Cauchy. La résolution de l'intégrale précédente conduit à une expression analytique pour la partie réelle de la fonction diélectrique de Tauc-Lorentz qui, d'après Jellison et Modine, est de la forme suivante :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{r,TL}(E) &= \varepsilon(\infty) + \frac{ACa_{tn}}{2\pi\zeta^4\alpha E_0}.\ln\left[\frac{E_0^2+E_g^2+\alpha.E_g}{E_0^2+E_g^2-\alpha.E_g}\right] \\ &- \frac{A_i}{\pi}.\frac{a_{a\tan}}{\zeta^4 E_0}.\left[\pi - \arctan\left(\frac{2E_g+\alpha}{C_i}\right) + \arctan\left(\frac{\alpha-2E_g}{C_i}\right)\right] \\ &+ \frac{4A_iE_0E_g(E_i^2-\gamma^2)}{\pi\zeta^4\alpha} \times \left[\arctan\left(\frac{2E_g+\alpha}{C_i}\right) + \arctan\left(\frac{\alpha-2E_g}{C_i}\right)\right] \\ &- \frac{A_iE_0C_i(E_i^2-E_g^2)}{\pi\zeta^4 E_i}\ln\left(\frac{\left|E_i-E_g\right|}{E+E_g}\right) \\ &+ \frac{2AE_0C_i(E_i^2-E_g^2)}{\pi\zeta^4} \times E_g.\ln\left[\frac{\left|E_i-E_g\right|.(E_i+E_g)}{\sqrt{(E_0^2-E_g^2)+E_g^2}C_i^2}\right] \end{aligned} \quad (2.47)$$

où :

$$
\begin{aligned}
a_{tn} &= (E_g^2 - E_0^2)E^2 + E_g^2 C^2 - E_0^2(E_0^2 + 3E_g^2) \\
a_{atan} &= (E^2 - E_0^2)(E_0^2 + E_g^2) + E_g^2 C^2 \\
\alpha &= \sqrt{4E_0^2 - C^2} \\
\gamma &= \sqrt{E_0^2 - C^2/2}
\end{aligned}
\tag{2.48}
$$

Extension au cas d'un oscillateur de Tauc-Lorentz multiple : Lorsque le nombre d'oscillateurs augmente (voir tableau 2.1), les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique de Tauc-Lorentz sont données par :

$$
\varepsilon_{i,TL}(E) = \varepsilon_{i,L} \times \varepsilon_{i,L} = \begin{cases} \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{E} \times \frac{A.E_0.C.(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2) + C^2.E^2} \\ 0 \end{cases}
$$

et

$$
\begin{aligned}
\varepsilon_{r,TL}(E) = \varepsilon(\infty) + \sum_{i=1}^{N} \Bigg\{ & \frac{ACa_{tn}}{2\pi\zeta^4 \alpha E_i} . \ln\left[\frac{E_i^2 + E_g^2 + \alpha.E_g}{E_i^2 + E_g^2 - \alpha.E_g} \right] \\
& - \frac{A_i}{\pi} . \frac{a_{a\tan}}{\zeta^4 E_i} . \left[\pi - \arctan\left(\frac{2E_g + \alpha}{C_i} \right) + \arctan\left(\frac{\alpha - 2E_g}{C_i} \right) \right] \\
& + \frac{4A_i E_i E_g (E^2 - \gamma^2)}{\pi\zeta^4 \alpha} \times \left[\arctan\left(\frac{2E_g + \alpha}{C_i} \right) + \arctan\left(\frac{\alpha - 2E_g}{C_i} \right) \right] \\
& - \frac{A_i E_i C_i (E^2 - E_g^2)}{\pi\zeta^4 E} \ln\left(\frac{\left| E - E_g \right|}{E + E_g} \right) \\
& + \frac{2AE_i C_i}{\pi\zeta^4} \times E_g . \ln\left[\frac{\left| E - E_g \right| . (E + E_g)}{\sqrt{(E_i^2 - E_g^2) + E_g^2 C_i^2}} \right] \Bigg\}
\end{aligned}
\tag{2.49}
$$

Formule	Nombre d'oscillateurs	Nombre de paramètres
Tauc-Lorentz	1	5
Tauc-Lorentz 2	2	8
Tauc-Lorentz 3	3	11

Tab. 2.1- Formulations, nombre d'oscillateurs et paramètres associés.

L'oscillateur de Tauc-Lorentz singulier utilise 5 paramètres pour caractériser les propriétés optiques du matériau analysé. Le nombre de paramètres varie selon le nombre d'oscillateurs mis en jeu comme le montre le tableau ci-dessus.

- ε_∞ (sans unité) est la constante diélectrique haute-fréquence qui est la contribution des transitions interbandes se produisant aux hautes énergies ;
- A_i (en eV) est relié à l'amplitude du i^{ème} pic d'extinction. A_i est un terme de force relié à l'amplitude. Lorsque A_i augmente alors la largeur du pic d'extinction décroît et ce à cause de corrélations existant entre A_i et C_i. En général, $10 < A_i < 200$;
- C_i (en eV) est le terme d'élargissement du pic correspondant. C'est un terme d'amortissement qui entraîne la diminution de l'intensité du pic d'extinction lorsqu'il augmente. En général, $0 < C_i < 10$;
- E_g (en eV) est l'énergie du band gap optique ;
- E_i (en eV) est la position en énergie du i^{ème} pic d'extinction pour laquelle la probabilité de transition est la plus grande. La relation $E_g < E_i$ est toujours vérifiée.

4.3. Modèle d'Adachi

Cette méthode est décrite pour les calculs des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de semi-conducteurs aux énergies qui sont en dessous et au dessus des intervalles de bande les plus bas, pour lesquels le modèle est basé sur la transformation de Kramers-Kronig, et est relié fortement avec les structures électroniques de bande d'énergie. Ce modèle révèle des structures distinctes de points critiques aux énergies E_0, $E_0 + \Delta_0$, E_1, $E_1+\Delta_1$, *et* E_2.
La fonction diélectrique, $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r(\omega) + \varepsilon_i(\omega)$, est bien connue pour décrire les propriétés optiques du milieu à toutes les énergies du photon $E = \hbar\omega$. Les parties réelles et imaginaires de la fonction sont reliées par les relations de Kramers-Kronig:

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_i(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega',$$
$$\varepsilon_i(\omega) = -\frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_r(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega'. \qquad (2.50)$$

Le modèle est capable de donner correctement les constantes optiques, tel que les indices réfractions et les coefficients de l'absorption qui sont importants pour une variété d'applications des appareils optoélectroniques.

4.3.1. Description du modèle théorique

Les propriétés optiques de solide sont connues pour être bien expliqué par la densité d'états optique laquelle devient large pour les transitions électroniques dans le voisinage de différents points critiques. Les énergies des points critiques de quelque genre que ce soit peuvent se produire par suite de la périodicité de la bande de valence à la bande conduction dans le cas où leur place dans l'espace *k* est seul prévisible de symétrie. Les points critiques supplémentaires peuvent se produire aussi à une place prédite par la symétrie.

La fonction de la densité d'état $J_{cv}(\omega)$ peut être été reliée à la constante optique $\varepsilon_2(\omega)$ comme suit:

$$\varepsilon_i(\omega) = \frac{4\hbar^2 e^2}{\pi m^2 \omega^2} \left|\langle c|p|v\rangle\right|^2 J_{cv}(\omega), \qquad (2.51)$$

où $\langle|p|\rangle$ est le moment de l'élément de la matrice pour les transitions allant de la bande de $v(valence) \rightarrow c(conduction)$. Ce modèle complexe est très utile pour déterminer les propriétés optiques d'alliages binaires ou ternaires de semi-conducteurs cristallins ayant la structure zinc-blende tels que :

ZnTe, ZnS, ZnSe, InAs, GaP, InSb, InP, etc… et bien d'autres composés. Les spectres de la fonction diélectrique de ces différents semiconducteurs révèlent des transitions à différentes énergies caractérisés par E_0, $E_0 + \Delta_0$, E_1, $E_1+\Delta_1$, et E_2.

Le modèle d'Adachi est l'un des seuls modèle qui prend en compte l'effet des points critiques sur la forme du spectre de la fonction diélectrique.

L'expression générale de la formule d'Adachi :

La formule générale de la fonction diélectrique est donnée par la somme de six fonctions diélectriques partielles donné comme suit [26]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \varepsilon_0(\omega) + \varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega) + \varepsilon_3(\omega) + \varepsilon_4(\omega). \quad (2.52)$$

4.3.2. Les différentes transitions et la contribution de chaque fonction diélectrique partielle

A. E_0 et $E_0 + \Delta_0$

Les transitions E_0 et $E_0 + \Delta_0$ sont des points critiques de dimensions 3D de type M_0. On pose l'hypothèse que les bandes sont paraboliques, on obtient la contribution des gaps de $\varepsilon_i(\omega)$ qui s'écrira sous la forme :

$$\varepsilon_i(\omega) = \begin{cases} \sum_{i=A,B,C} \frac{A}{3(\hbar\omega)^2}(\hbar\omega - E_{0i})^{0.5}, (\hbar\omega > E_0, \hbar\omega > E_0 + \Delta_0); \\ 0((\hbar\omega < E_0). \end{cases}, \quad (2.53)$$

avec :

$$A = \frac{4}{3}(\frac{3}{2}m*)^{1.5}P^2. \quad (2.54)$$

Dans Equation. (2.53), i représente les énergies de transitions E_0 $((\Gamma_8 \to \Gamma_6; A, B)$ et $E_0 + \Delta_0(\Gamma_7 \to \Gamma_6; C)$, $m*$ est la densité combinée de masse des états, et P est le moment de l'élément de matrice. En substituant l'équation (2.53) dans l'équation (2.50), nous obtenons :

$$\varepsilon_r(\omega) - 1 = AE_0^{-1.5}\left[f(\chi_0) + \frac{1}{2}\left(\frac{E_0}{E_0 + \Delta_0}\right)^{1.5} f(\chi_{0s}) \right], \quad (2.55)$$

avec :

$$\begin{aligned} f(\chi_0) &= \chi_0^{-2}[2 + (1+\chi_0)^{0.5} - (1-\chi_0)^{0.5}], \\ f(\chi_{0s}) &= \chi_{0s}^{-2}[2 + (1+\chi_{0s})^{0.5} - (1-\chi_{0s})^{0.5}], \\ \chi_0 &= \hbar\omega / E_0, \\ \chi_{0s} &= \hbar\omega / (E_0 + \Delta_0), \end{aligned} \quad (2.56)$$

et $\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_0(\omega)$

- Δ_0 est l'énergie de la levée de dégénérescence spin-orbite ;
- Γ_0 est le paramètre d'élargissement de E_0 et $E_0 + \Delta_0$.

Ensuite, on considère la contribution des transitions du Wannier-exciton à $\varepsilon(\omega)$. Le modèle d'Adachi ainsi que d'autres modèles (ex : Tanguy), prennent comptent des effets des excitons (de Wannier). Par ailleurs, les processus excitoniques sont beaucoup étudiés dans les puits quantiques (composants optoélectroniques) dont les propriétés optiques en sont largement influencées. Lorsqu'un électron de la bande de valence est excité, il laisse derrière lui un trou. Ainsi, on parlera des séries discrètes pour les pics excitoniques aux gaps E_0 et $E_0 + \Delta_0$, dont le rapport s'exprime sous la forme de Lorentziennes données par :

$$\varepsilon_1(\omega) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_{0x}}{n^3} \left(\frac{1}{E_0 - (G_0 / n^2) - E - i\Gamma_0} + \frac{1}{2} \frac{1}{E_0 + \Delta_0 - (G_0 / n^2) - E - i\Gamma_0} \right), \quad (2.57)$$

où :

- A_{0x} est le paramètre de force de l'exciton de dimension 3D ;
- G_0 est l'énergie de liaison de l'exciton de dimension 3D.

Le premier terme dans la parenthèse est l'effet excitonique à l'énergie de transition E_0 et le second terme décrit le même effet mais à l'énergie de transition $E_0 + \Delta_0$ cette fois-ci. Dans notre cas, la série de l'équation précédente est limitée à la contribution des excitons à l'état fondamental pour lequel $n = 1$ et aux deux premiers états excités de l'exciton $n = 2$ et $n = 3$. D'autre part l'influence des excitons à l'énergie de transition $E_0 + \Delta_0$ est négligeable devant celle se produisant à la transition E_0. Cela nous amène à écrire l'équation précédente sous la forme suivante :

$$\varepsilon_1(\omega) = A_{0x} \left(\frac{1}{E_0 - G_0 - E - i\Gamma_0} + \frac{1}{8} \frac{1}{E_0 - (G_0 / 4) - E - i\Gamma_0} + \frac{1}{27} \frac{1}{E_0 - (G_0 / 9) - E - i\Gamma_0} \right) \quad (2.58)$$

B. E_1 et $E_1 + \Delta_1$

Les transitions E_1 et $E_1 + \Delta_1$ sont de point critiques de dimensions 3D de type M_0 ou bien de dimensions 2D de type M_1. L'influence de la partie imaginaire de la contribution de $\varepsilon_2(\omega)$ de dimension minimum 2D s'écrit sous la forme :

$$\varepsilon_i(\omega) = \begin{cases} \pi\chi_1^{-2} \left[B_1 - B_{11}(E_1 - \hbar\omega)^{0.5} \right] (\hbar\omega < E_1), \\ \pi B_1 \chi_1^{-2} (\hbar\omega > E_1) \end{cases} \quad (2.59)$$

pour la transition E_1, et

$$\varepsilon_i(\omega) = \begin{cases} \pi\chi_{1s}^{-2}\left[B_2 - B_{21}(E_1 + \Delta_1 - \hbar\omega)^{0.5}\right](\hbar\omega < E_1 + \Delta_1), \\ \pi B_2 \chi_{1s}^{-2}(\hbar\omega > E_1 + \Delta_1) \end{cases} \quad (2.60)$$

pour la transition $E_1 + \Delta_1$, où :

$$\begin{aligned} \chi_1 &= \hbar\omega / E_1, \\ \chi_{1s} &= \hbar\omega / (E_1 + \Delta_1). \end{aligned} \quad (2.61)$$

L'expression approchée de la partie imaginaire de $\varepsilon_2(\omega)$ pour les transitions E_1 et $E_1 + \Delta_1$ est :

$$\varepsilon_i(\omega) = \pi\left[B_1\chi_1^{-2}H(\chi_1 - 1) - B_2\chi_{1s}^{-2}H(\chi_{1s}^2 - 1)\right], \quad (2.62)$$

où H est une fonction. La contribution de la partie réelle des transitions E_1 et $E_1 + \Delta_1$ peut être calculée en utilisant la transformation de Kramers-Kronig. On obtient donc :

$$\varepsilon_r(\omega) - 1 = -B_1\chi_1^{-2}\ln(1 - \chi_1^2) - B_2\chi_{1s}^{-2}\ln(1 - \chi_{1s}^2). \quad (2.63)$$

Le premier et second terme correspondent respectivement aux transitions E_1 et $E_1 + \Delta_1$, avec:

$$\begin{aligned} \chi_1 &= (\hbar\omega + i\Gamma) / E_1, \\ \chi_{1sd} &= (\hbar\omega + i\Gamma) / (E_1 + \Delta_1), \end{aligned} \quad (2.64)$$

La forme générale s'écrit donc :

$$\varepsilon_2(\omega) = -B_1.\left(\frac{E_1}{E_1 + i\Gamma_1}\right)^2 \ln\left[1 - \left(\frac{E_1 + i\Gamma_1}{E_1}\right)^2\right] - B_2\left(\frac{E_1 + \Delta_1}{E_1 + i\Gamma_1}\right)^2 \ln\left[1 - \left(\frac{E_1 + i\Gamma_1}{E_1 + \Delta_1}\right)^2\right], \quad (2.65)$$

où :

- B_1 est le paramètre de force du pic d'absorption à l'énergie de transition E_1;

- B_2 est le paramètre de force du pic d'absorption à l'énergie de transition $E_1 + \Delta_1$;
- Δ_1 est l'énergie de levée de dégénérescence spin-orbite ;
- Γ_1 est le terme d'élargissement à l'énergie de transition E_1 et $E_1 + \Delta_1$.

Les états excitoniques doivent, en principe, exister à chaque type de point critique, lorsque l'interaction coulombienne est toujours présente entre les électrons et les trous. La contribution du Wannier excitons de type 2D de $\varepsilon_3(\omega)$ peut maintenant s'écrire sous la forme Lorentzienne suivante :

$$\varepsilon_3(\omega) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^3} \cdot \left(\frac{B_{1x}}{E_1 - (G_1/(2n-1)^2) - E - i\Gamma_1} + \frac{B_{2x}}{E_1 + \Delta_1 - (G_{1s}/(2n-1)^2) - E - i\Gamma_1} \right) \quad (2.66)$$

D'une manière générale, seule la contribution des excitons à l'état fondamental est prise en compte ce qui conduit à réécrire $\varepsilon_3(\omega)$ comme :

$$\varepsilon_3(\omega) = \left(\frac{B_{1x}}{E_1 - G_1 - E - i\Gamma_1} + \frac{B_{2x}}{E_1 + \Delta_1 - G_{1s} - E - i\Gamma_1} \right) \quad (2.67)$$

C. E_2

La structure trouvée dans les spectres optiques (ex : ZnTe voir figure 2.10) dans la région de haute énergie supérieure même à l'énergie $E_1 + \Delta_1$, peut être appelé E_2.

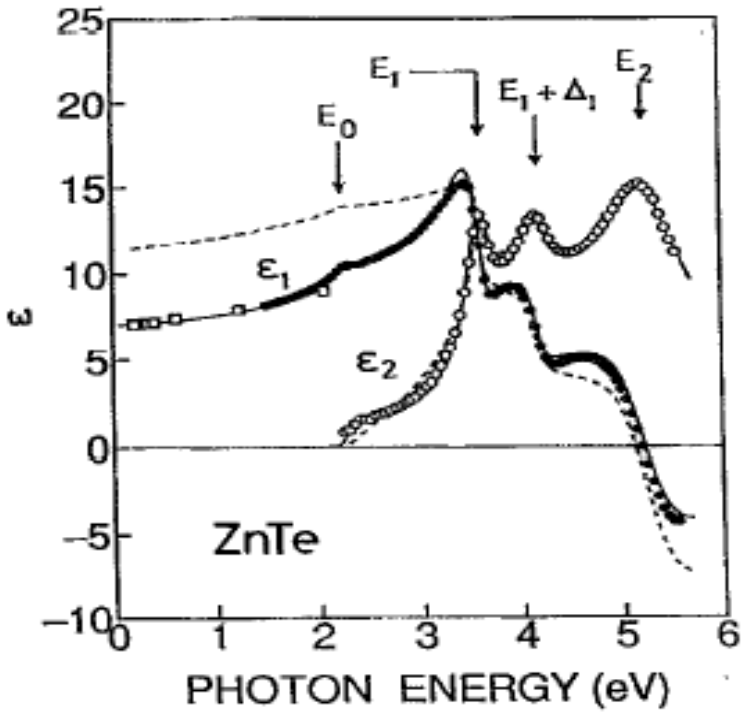

FIG. 2.10 – Fonction diélectrique de ZnTe massif [26].

Son effet est similaire à celui d'un oscillateur harmonique amorti:

$$\varepsilon_4(\omega) = \frac{C_0}{(1-\chi_2^2) - i\chi_2\gamma}, \tag{2.68}$$

avec :

$$\chi_2 = \hbar\omega / E_2, \tag{2.69}$$

La forme générale de cette expression s'écrit donc :

$$\varepsilon_4(\omega) = \frac{C_0}{(1-(E/E_2) - i(E/E_2)\Gamma_2}, \tag{2.70}$$

avec :

- C_0 est le terme de la force de structure $\varepsilon(\omega)$ à l'énergie de transition E_2,
- $\Gamma_2 = \gamma_2$ est le terme d'élargissement à l'énergie de transition E_2.

D. Synthèse

La formule générale d'Adachi contient 19 paramètres :

A_0; A_{0x}; B_1; B_{1x}; B_2; B_{2x}; C_0; Δ_0; Δ_1; ε_∞; E_0; E_1; E_2; Γ_0; Γ_1; Γ_2; G_0; G_1; G_{1s}

dont l' « action » globale par rapport à chacune des fonctions diélectriques partielles ε_0, ε_1, ε_2, ε_3, ε_4 est décrite dans ce qui suit :

1. **1 terme indépendant** ε_∞ (Ø) est le terme haute-fréquence de la fonction diélectrique totale tel que $\varepsilon_2 \xrightarrow{\omega\to\infty} \varepsilon_\infty$. Il prend en compte l'apport des transitions interbandes mettant en jeu des énergies supérieures à E_2. Généralement $0 \le \varepsilon_\infty \le 2$;

2. **5 paramètres décrivent ε_0 (ω)**

- A_0 (en $eV^{1.5}$) est le paramètre de force de la structure de $\varepsilon(\omega)$ correspondant à l'énergie de transition E_0;
- Δ_0 (en eV) est l'énergie de levée de dégénérescence spin-orbite à l'origine d'une discontinuité dans le spectre $\varepsilon(\omega)$ à l'énergie de transition $E_0 + \Delta_0$;

- E_0 (en eV) est l'énergie de gap direct E_g au point Γ de la Première Zone de Brillouin (PZB);
- Γ_0 (en eV) est le terme d'élargissement de la structure de $\varepsilon(\omega)$ aux énergies de transition E_0 et $E_0 + \Delta_0$;
- G_0 (en eV) est l'énergie de liaison ou énergie de Rydberg de l'exciton 2D participant aux transitions E_0 et $E_0 + \Delta_0$;

3. 5 **paramètres décrivent ε_1 (ω)**

- A_{0x} (en $eV^{1.5}$) est le terme de force de la structure de $\varepsilon(\omega)$ ayant lieu à l'énergie de transition E_0 sous l'influence d'excitons dont l'énergie de liaison est G_0 ;
- Δ_0 (en eV) a été décrit ci-dessus ;
- E_0 (en eV) a été décrit ci-dessus ;
- Γ_0 (en eV) a été décrit ci-dessus ;
- G_0 (en eV) a été décrit ci-dessus ;

4. **5 paramètres décrivent ε_2 (ω)**

- B_1 (Ø) est le terme de force de la structure de $\varepsilon(\omega)$ ayant lieu à l'énergie de transition E_1 ;
- B_2 (Ø) est le terme de force de la structure de $\varepsilon(\omega)$ ayant lieu à l'énergie de transition $E_1 + \Delta_1$;
- Δ_1 (en eV) est l'énergie de levée de dégénérescence spin-orbite correspondant aux transitions E_1 et $E_1 + \Delta_1$;
- E_1 (en eV) est l'énergie de la transition directe se produisant au point L de la PZB;
- Γ_1 (en eV) est le terme d'élargissement de la structure de $\varepsilon(\omega)$ aux énergies de transition E_1 et $E_1 + \Delta_1$;

5. **7 paramètres décrivent ε_3 (ω)**

- B_{1x} (Ø) est le paramètre de force de la structure de $\varepsilon(\omega)$ à la transition E_1 sous l'influence d'excitons d'énergie de liaison G_1 ;
- B_{2x} (Ø est le paramètre de force de la structure de $\varepsilon(\omega)$ à l'énergie de transition $E_1 + \Delta_1$ sous l'influence d'excitons d'énergie de liaison G_{1s} ;
- Δ_1 (en eV) a été décrit ci-dessus ;
- E_1 (en eV) a été décrit ci-dessus ;
- Γ_1 a été décrit ci-dessus ;
- G_0 (en eV) est l'énergie de liaison de l'exciton qui participe à la transition E_1;
- G_{1s} (en eV) l'énergie de liaison de l'exciton qui participe à la transition $E_1 + \Delta_1$;

6. **3 paramètres décrivent ε_4 (ω)**

- C_0 (Ø) est le terme de force de la structure de $\varepsilon(\omega)$ à l'énergie de transition $E2$;
- E_2 (en eV) est l'énergie de la transition directe se produisant au point X de la PZB;
- Γ_2 (Ø) est le terme d'élargissement de la structure de ε (ω) à l'énergie de transition E_2 ;

Le modèle d'Adachi qui s'applique surtout aux semi-conducteurs cristallins ayant la structure de la zincblende est basé sur un formalisme mathématique assez complexe à comprendre. Il fait intervenir aux moins deux fois plus de paramètres que les formules tels que celles de Tauc-Lorentz et Forouhi-Bloomer, mais permet une description très précise de la fonction diélectrique de ces matériaux.

7. Bibliographie du deuxième chapitre :

[1] R. J. Gehr et R. W. Boyd, Chem. Mater. **8**, 1807 (1996).

[2] J. D. Jackson, Electrodynamique Classique, Dunod, 2001.

[3] L. Fu, P. B. Macedo et L. Resca, Phys. Rev. B **47**, 13818 (1993).

[4] J. I. Gittleman et B. Abeles, Phys. Rev. B **15**, 3273 (1977).

[5] A. Spanoudaki et R. Pelster, Phys. Rev. B **64**, 64205 (2001).

[6] J. C. M. Garnett, Philos. Trans. Roy. Soc. (london) A 205, 237 (1906)

[7] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide, Dunod, 1972.

[8] L. G. Grechko, K. W. Whites, V. N. Pustovit et V. S. Lysenko, Microelectronics Reliability **40**, 893 (2000).

[9] R. G. Barrera, P. Villaseńor-González, W. L. Mochán, M. del Castillo-Mussot et G. Monsivais, Phys. Rev. B **39**, 3522 (1989).

[10] R. G. Barrera, P. Villaseńor-González, W. L. Mochán et G. Monsivais, Phys. Rev. B **41**, 7370 (1990).

[11] L. G. Grechko, V. N. Pustovit et K. W. Whites, Appl. Phys. Lett. **76**, 1854 (2000).

[12] L. Fu et L. Resca, Solid State Communications **104**, 151 (1997).

[13] J. I. Gittleman et B. Abeles, Phys. Rev. B **15**, 3273 (1977).

[14] F. Abelès, Ann. Phys. **5**, 596 (1950).

[15] R. M. A. Azzam et Bashara, Ellipsometry and polarizd light, North-holland edition, 1986.

[16] S. Bosch et F. Monzonìs, J. Opt. Soc. Am. A **12**, 1375 (1995).

[17] F. Abelès, Ann. Phys. **5**, 706 (1950).

[18] M. Born et E. Wolf, Principles of Optics, Pergamon, 1980.

[19] J. A. Nelder et R. Mead, Computer Journal **7**, 308 (1965).

[20] D. W. Marquart, J. Soc. Indust. Apll. Math. **11**, 431 (1963).

[21] A.A Mitsuishi, Y. Yamada, H. Yoshinaga, J. Opt. Soc. Am. **52**, 14 (1962).

[22] J. R. Jasperse, A. Kahan, J.N. Plendl, S.S. Mitra, Phys. Rev. **146**, 526 (1966).

[23] W.G. Spitzer, D.A. Kleinman, Phys. Rev. **121**, 1324 (1961).

[24] W.G. Spitzer, D.A. Kleinman, D. Walsh, Phys. Rev. **113**, 1271(1959).

[25] J.Tauc, R. Grigorovici et A. Vancu, Phys.Stat. Sol. **15**, 627 (1966).

[26] K. Sato et S. Adachi, J. Appl. Phys. **73**, 926 (1993).

Chapitre 3 : Propriétés structurales et optiques de nanocristaux de ZnTe.

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons la caractérisation optique par ellipsométrie spectroscopique des échantillons de nanocristaux de ZnTe (nc-ZnTe). Ces nanocristaux de ZnTe sont enfouis dans des couches minces de silice et sont élaborés par implantation ionique. L'objectif est de déterminer les fonctions diélectriques des nc-ZnTe élaborés dans des conditions différentes. Ensuite, il convient d'examiner l'influence de leurs propriétés structurales sur leurs réponses optiques.

La première partie portera sur la présentation des principaux résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de la thèse de R. Chemam [1] portant sur les échantillons analysés à l'aide des méthodes RBS (spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford), DRX (diffraction des rayons X), EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy) et TEM (microscopie électronique à transmission).

La deuxième partie sera consacrée à l'étude des fonctions diélectriques des nanocristaux de ZnTe implantés à faibles doses dans des couches minces de silice de 250 nm, dans le domaine spectral 1.5-3.5 eV. Nous procéderons à une analyse des spectres ellipsométriques réalisés sur deux types d'échantillons, implantés à fortes et à faibles doses. Les différentes approches de modélisation de la structure de l'échantillon sont présentées et discutées.

Nous mettrons l'accent sur les informations qu'apporte la fonction diélectrique sur la structure de bandes dans le cas du cristal. Nous distinguerons d'une part le domaine de l'absorption optique fondamentale (pour des énergies supérieures au gap) et d'autre part, le domaine du bord d'absorption (pour des énergies de l'ordre ou inférieures au gap).

Dans la dernière partie, on s'intéressera à l'échantillon à forte dose et nous parlerons des difficultés des modélisations que nous avons rencontrées. Pour cela, on mettra en œuvre des hypothèses, associées à des effets pouvant intervenir dans la réponse de ces échantillons comme les effets de taille des particules et les défauts de la silice dus aux mécanismes d'implantation. Pour cela, nous avons conduit des travaux de simulation sur de tels échantillons a priori complexes afin d'analyser les différents effets sur la réponse optique.

Cette étude permettra de donner le comportement optique des nc-ZnTe par ellipsométrie jusque là alors inexploité.

2. Technique de l’implantation ionique

L’implantation ionique consiste à projeter des ions, à une énergie comprise entre quelques kiloélectronvolts et quelques mégaélectronvolts, sur un matériau cible dont la température peut être contrôlée. Une forte fluence d’implantation crée un état de sursaturation et provoque la nucléation de particules dans une région proche de la surface [2]. Elaborée en 1954 par Schockley, l’implantation ionique a connu un développement considérable à partir des années 1970, en vue de son intégration dans l’industrie microélectronique à grande échelle. L’implantation ionique présente un attrait particulier car elle permet de contrôler divers paramètres avec précision [3], elle présente des avantages et des inconvénients.

2.1. Les avantages et les inconvénients de l’implantation ionique

L’implantation ionique est caractérisée essentiellement par [1] :

- La pureté du faisceau sélectionné au niveau isotopique.
- Un contrôle précis de la dose et de la profondeur de pénétration des ions.
- La répartition spatiale des atomes : celle-ci est contrôlée par l’énergie des ions.
- Le pré-dépôt: L’implantation ionique est souvent utilisée comme une technique de pré-dépôt, ne servant qu’à introduire une dose précise dans la cible et c’est par diffusion que les dopants sont ensuite redistribués sur des distances que l’implantation ne permet pas d’atteindre.
- C'est un processus athermique : la quantité d’atomes que l’on peut introduire dans une cible n’est pas soumise aux lois de la thermodynamique. En d’autres termes, la solubilité limite peut être largement dépassée, la seule limite provenant, éventuellement, du phénomène d’érosion superficielle.
- Situation hors équilibre thermodynamique : l'équilibre thermodynamique reprend ses droits, par un traitement thermique adéquat provoquant souvent la précipitation d’une bonne partie des espèces implantées. Ces situations hors équilibre peuvent être maintenues en jouant sur les paramètres de recuit (faibles températures et/ou durées très brèves). Bien entendu, ces bilans thermiques limités permettent aussi de minimiser la redistribution des dopants c’est ce qui explique l’apparition des techniques de recuit dites « rapides ».
- L’endommagement inévitable de la cible : L’inconvénient majeur de la technique est l’endommagement inévitable de la cible durant le ralentissement des ions. Les collisions des projectiles avec les atomes de la cible déplacent en effet ces derniers de

leur position initiale d'équilibre. Si l'atome ainsi déplacé acquiert lui-même suffisamment d'énergie, il peut provoquer d'autres déplacements, donnant naissance à ce qu'on appelle une cascade de collisions.

- La diffusion inévitable de certaines espèces implantées : durant le recuit obligatoire après l'implantation.

2.2. Profil d'implantation

Après avoir été accélérés, les ions incidents perdent leur énergie cinétique par chocs successifs avec les noyaux et le nuage électronique des atomes cibles. Ces collisions sont de nature statistique ; ainsi les ions implantés perdent progressivement leur énergie et s'arrêtent à diverses profondeurs. Généralement, ces profondeurs appelées profil d'implantation suivent une distribution gaussienne. On peut également obtenir des profils constants ou plats par multiples implantations de doses à des énergies différentes. Ces profils ne sont pas décrits de façon analytique, mais approchés par des estimations théoriques multiples, soit au moyen d'équations différentielles, soit par simulations informatiques telles que les simulations TRIM (Transport and Range of Ions in Matter) basées sur une procédure de calcul du type Monte-Carlo [4].

3. Conditions d'élaborations des échantillons

Cette partie est consacré à l'étude de l'implantation de Zn et de Te dans une matrice de SiO_2 dans le but d'étudier la formation et le comportement du composé ZnTe dans la matrice en question. Le but initial était de former des précipités de petite taille et d'observer éventuellement des effets de confinement des nanocristaux ZnTe. Cette étude à été faite au laboratoire InESS de Strasbourg dans le cadre de la thèse de R. Chemam. Ici nous ferons une synthèse de toutes les séries élaborées mais parlerons surtout des échantillons que nous étudierons par la suite.

3.1. Différentes séries préparées

L'étude à l'InESS a été réalisée sur une couche d'oxyde de silicium de 250 nm déposé sur des échantillons de Silicium monomassif <111> dopé *n*. Plusieurs séries ont été préparées dans différentes conditions d'implantation et de traitement thermique. La dose et l'énergie des ions Zn et Te ont été calculées par le logiciel SRIM2003 [5], qui a permis de simuler les profils d'implantation, en tenant compte de la connaissance sur la nature de la cible et celle

des éléments à implanter. Dans le tableau qui suit on résume toutes les conditions de travail et de préparation.

Série	**Epaisseur SiO_2 (nm)**	**Dose (at./cm^2)**	
		Zn	**Te**
1	250	4.5×10^{16}	4.5×10^{16}
	250	2.9×10^{16}	2.9×10^{16}
2	250	1×10^{16}	1×10^{16}
3	250	5×10^{15}	5×10^{15}

Tab. 3.1- Les différentes séries réalisées pour l'étude de ZnTe.

Les 3 séries représentées dans le tableau 3.1 ont des caractéristiques différentes sur la dose, le budget thermique et sur l'énergie d'implantation de Zn et de Te.

Dans le travail de thèse de R. Chemam [8], il a été montré qu'il est possible de former des nc-ZnTe à partir des doses d'implantation élevées telles que 4.5×10^{16}ions/cm^2 et 2.9×10^{16}ions/cm^2 (série 1). Cependant, la taille des précipités est trop importante pour présenter un intérêt particulier par rapport au matériau massif notamment pour l'échantillon à la dose 4.5×10^{16}ions/cm^2. Il a été nécessaire pour diminuer davantage la taille des nanoparticules, de réduire la dose d'implantation et le budget thermique du recuit (température, temps de maintien).

Dans une seconde étape, la formation des nanocristaux dans la silice à une dose de 1×10^{16}ions/cm^2 et 5×10^{15}ions/cm^2, en implantant les espèces à deux endroits différents a été réalisée. Les analyses ont montré que le Zn et le Te ne réagissent pas à 700°C et que le recuit à 800°C provoque une perte importante de Te par exodiffusion. Par contre l'implantation des deux éléments (Zn et Te) en quantité égale au même endroit et un recuit à 800°C, donnent des résultats plus intéressants : il se forme des nanocristaux de composition de plus en plus proche de la stoechiométrie de ZnTe à mesure que le recuit se prolonge.

Dans la suite de ce chapitre nous parlerons en détail des conditions d'élaboration des échantillons 2.9×10^{16}ions/cm^2, 1×10^{16}ions/cm^2 et 5×10^{15}ions/cm^2 recuit à 800°C pendant 1h.

3.1.1. Implantation de Zn et Te à forte dose.

Les conditions d'implantation sont rapportées dans le tableau 3.2, pour l'implantation de fortes doses de Zn et Te dans la matrice de SiO_2. Les calculs ont été réalisés pour avoir

10% atomique de Zn et de Te à la même profondeur dans la couche de silice. Après implantation, les échantillons ont subi des recuits thermiques isochrones de 1h, 30 min et 15 min pour des températures variant de 700°C à 800°C.

Ions	**Energies (KeV)**	**Doses (at./cm^2)**
Zn	104	$2.9x10^{16}$
Te	180	$2.9x10^{16}$

Tab. 3.2- Conditions d'implantations de la forte dose.

A. Etude RBS

Les spectres RBS effectués sur ces échantillons non recuits montrés dans la figure 3.1, implantés à 2.9×10^{16}/cm^2 (en comparaison avec une dose plus élevée 4.5×10^{16}/cm^2) montrent une bonne séparation en masse de Zn et de Te, ainsi qu'une bonne résolution en profondeur, permettant de déterminer la répartition moyenne des atomes ; ceci est dû au choix de l'angle d'incidence de 40° et de rétrodiffusion de 70° par rapport à la normale à la surface.

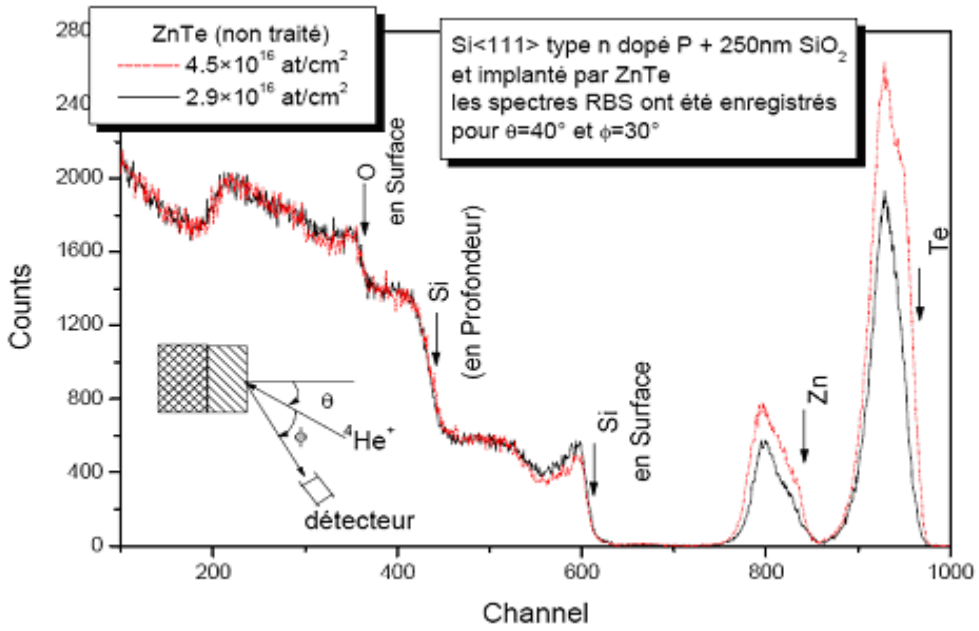

FIG. 3.1 – Spectres RBS de ZnTe avec une dose de 4×10^{16} et 2.9×10^{16} avant le recuit thermique.

La simulation des spectres RBS avec le programme RUMP [6] montre que le Zn et le Te sont implantés presque au même endroit, le Zn un peu plus profondément (≈80 nm) que le Te (≈60 nm). Pour les échantillons non recuits, il est sans doute possible de former des liaisons entre

des atomes de Zn et de Te [3] mais suivant le diagramme de phase, il n'y a pas de réaction chimique véritable entre les deux éléments pour former des précipités de ZnTe. Le traitement thermique transforme le mélange à un composé stœchiométrique ZnTe. Les spectres RBS effectués de $2.9\times10^{16}/cm^2$ sur des échantillons recuits à 1100°C (figure 3.2) montrent que les distributions de Zn et de Te se séparent en deux pics. La simulation sur ces spectres RBS en distributions gaussiennes (figure 3.3) montre que les deux pics sont localisés l'un près de la surface (50 nm) et l'autre près de l'interface (220 nm). De plus, il a été trouvé que la quantité de matière (Te, Zn) reste constante pendant le recuit, ce qui prouve qu'il n y a pas d'exodiffusion des impuretés. Ce résultat a été confirmé par les observations TEM.

Les recuits isochrones à 30 min pour 2.9×10^{16} montrent que la couche qui est proche de la surface augmente alors que la couche la plus profonde diminue. Cela peut être expliqué par le fait que les nanocristaux migrent vers la surface (figure 3.4).

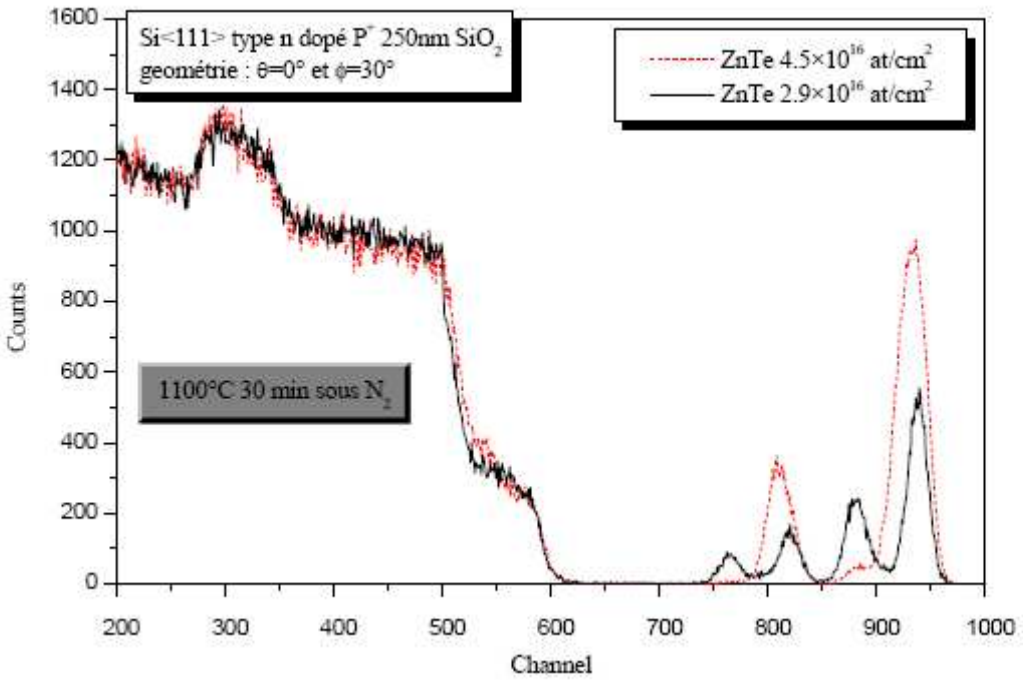

FIG. 3.2 – Spectres RBS des échantillons recuits à 1100°C pendant 30 min.

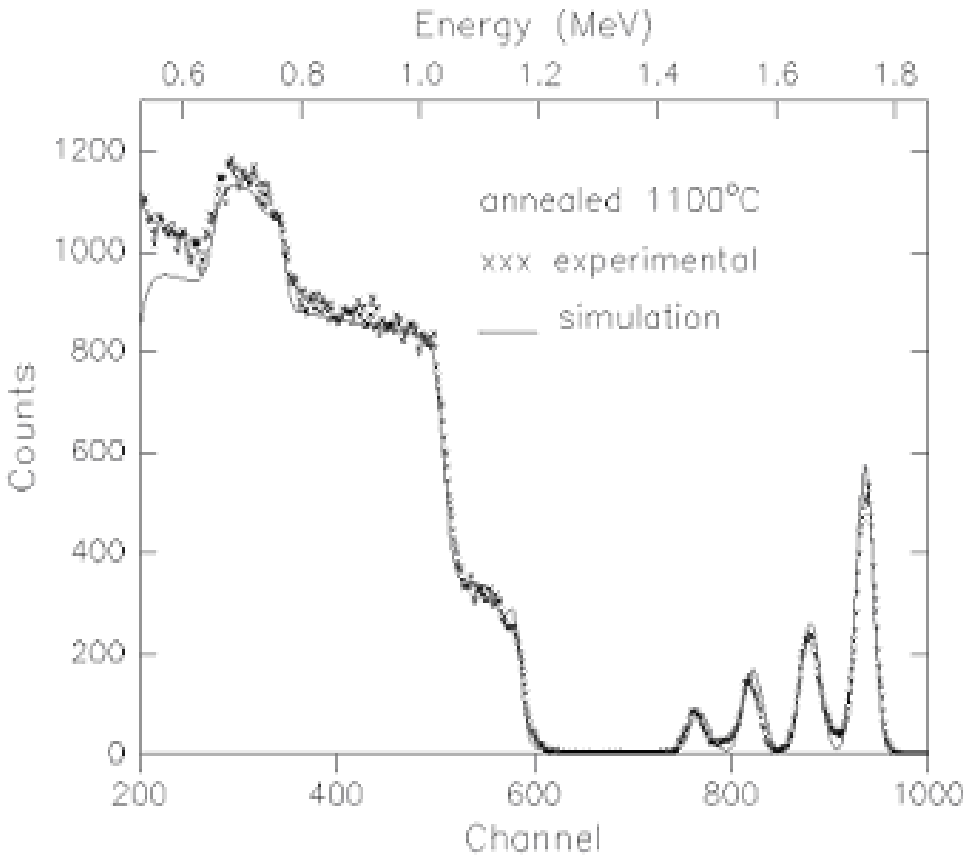

FIG. 3.3 – Simulation RBS sur un spectre de ZnTe recuit à 1100°C pendant 30 min.

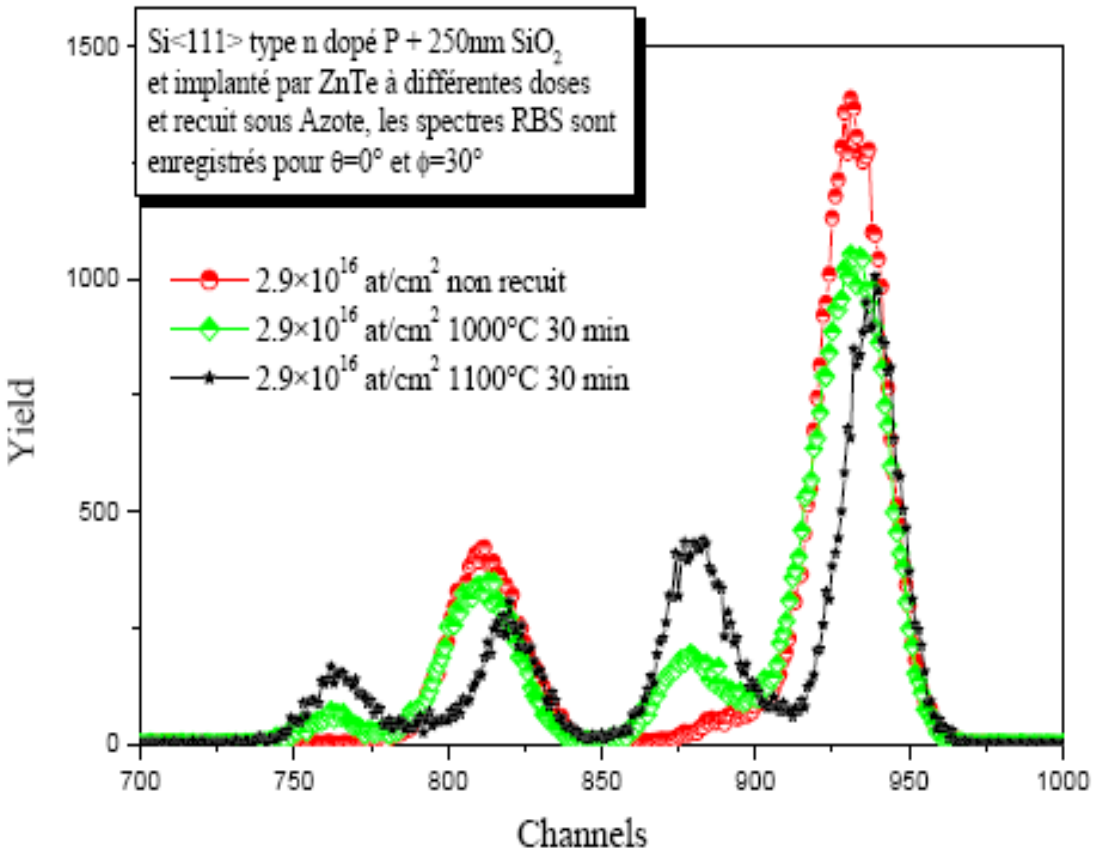

FIG. 3.4 – Spectres RBS de ZnTe 2.9x10^{16} en fonction de la température.

B. Etude DRX

La figure 3.5 représente l'analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) sur les échantillons recuits à haute température, elle confirme la formation du composé ZnTe. Pour la dose 2.9×10^{16}/cm^2, il y a uniquement la phase cubique (en comparaison avec la dose 4.5×10^{16}/cm^2 pour laquelle il a été a trouvé les deux phases de ZnTe cubique et hexagonale) [8]. Les spectres DRX révèlent aussi des pics correspondant à des précipités de Te, surtout pour la forte dose 4.5×10^{16}/cm^2. D'autres études DRX de l'échantillon 2.9×10^{16}/cm^2 recuit à 800°C, ont montré la présence des pics de Te qui vont disparaître sur les échantillons recuits 1000°C, ce qui signifie que la réaction entre le Zn et le Te est incomplète à 800°C. Des travaux similaires [7, 8] montrent qu'on peut former des précipités de Zn et de Te pour les échantillons non recuits ou bien recuits à basse température.

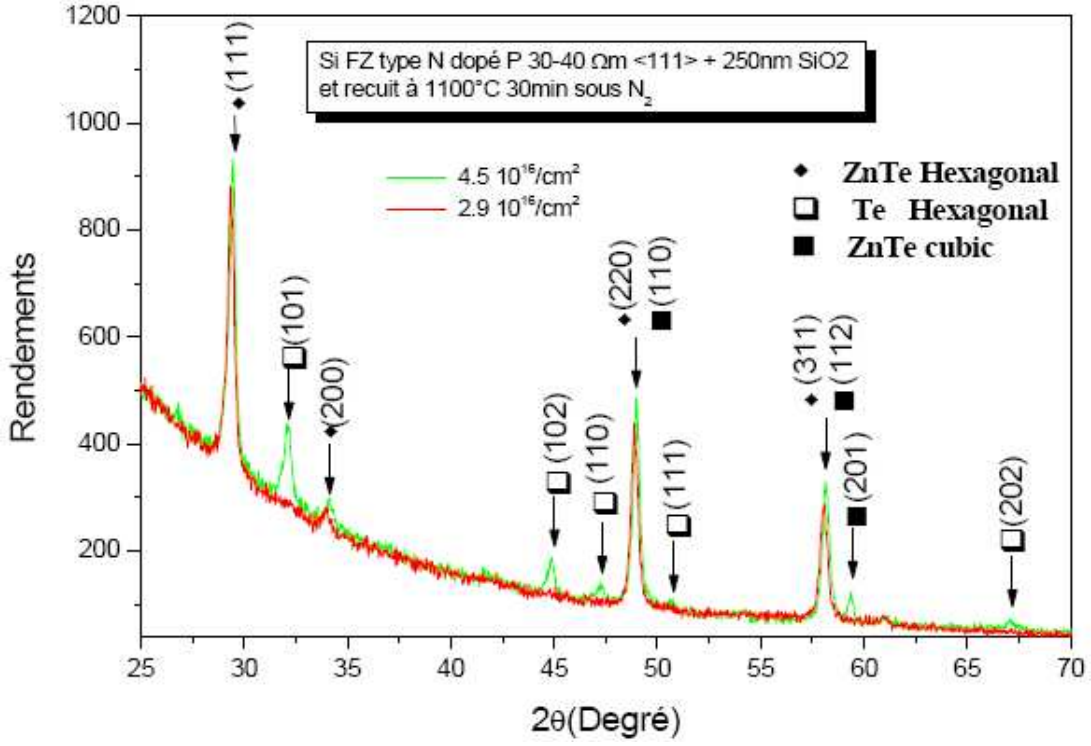

FIG. 3.5 – Spectre DRX en mode rasant sur du ZnTe implanté à très forte dose et recuit à 1100°C pendant 30 min.

C. Etude TEM

L'image TEM prise sur les échantillons élaborés avec une dose de 2.9×10^{16} /cm^2, est donnée sur la figure 3.6. Elle montre que les nanocristaux ont une forme sphérique et sont alignés en deux bandes. La figure 3.7 montre une image haute résolution (HRTEM) d'une nanocristal de ZnTe enterrée dans une couche de SiO_2. On observe clairement l'arrangement des plans cristallographique de ZnTe. Il s'agit bien d'un monocristal. En revanche pour l'échantillon 4.5×10^{16}/cm^2 donné sur la figure 3.8, montre la formation des nanocristaux de tailles importantes (17-35 nm) concentrés sur toute la couche.

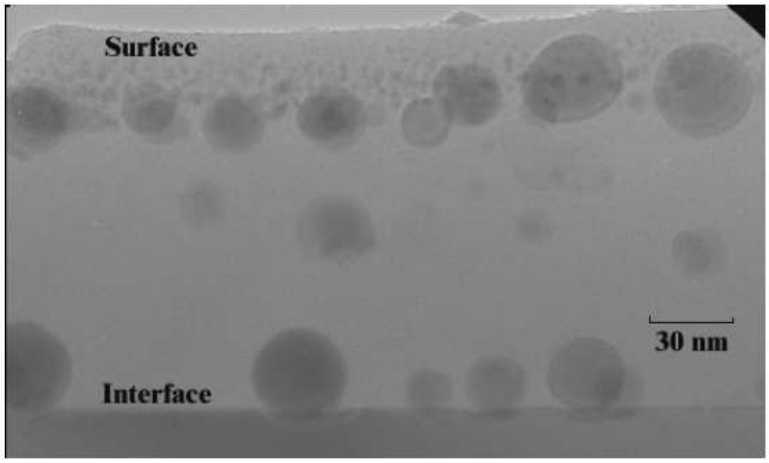

FIG. 3.6 – Image TEM sur un échantillon de ZnTe $2.9x10^{16}$ recuit à 1100°C Pendant 30 min.

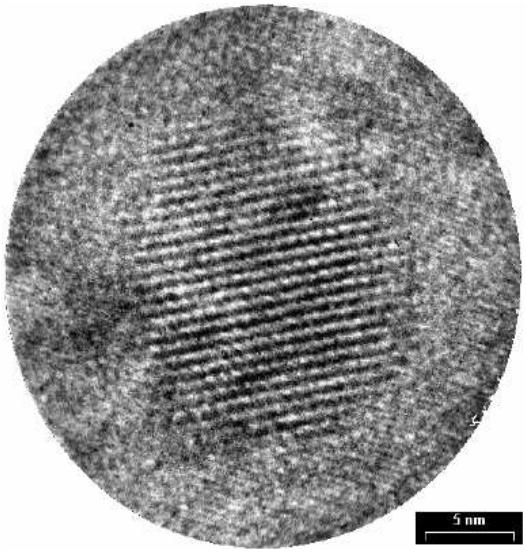

FIG. 3.7 – Image HRTEM sur un échantillon de ZnTe $2.9x10^{16}$ recuit à 1100°C pendant 30 min.

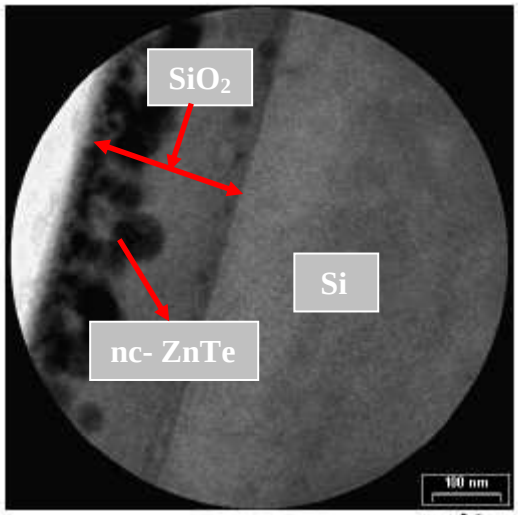

FIG. 3.8 – Image TEM sur un échantillon de ZnTe 4x10^{16} recuit à 1100°C pendant 30 min.

3.1.2. Implantation du ZnTe au même endroit et aux faible et moyenne doses.

Ces deux séries ont été réalisées sur des échantillons de Si <111> avec une couche de silice en surface d'épaisseur égale à 250 nm obtenue par oxydation thermique. Ces échantillons sont co-implantés par le Zn et le Te à des doses de 1×10^{16} ion/cm^2 et 5×10^{15} ion/cm^2, avec une énergie d'implantation égale à 115 keV pour le Zn et 180 keV pour le Te, afin de les mettre au même endroit, en raison de leur différences de masses. Le but est de suivre l'évolution et de comprendre le mécanisme de formation des nanocristaux de ZnTe dans la couche de silice SiO_2 en comparant les deux séries. Les valeurs d'implantation sont estimées par le logiciel de simulation SRIM 2003 [1].

Pour rétablir l'état d'équilibre et guérir les défauts induits lors de l'implantation ionique des recuits thermiques sont indispensables. Un recuit isotherme de 800°C a été choisi pour des temps de recuit variant de 15 min jusqu'à 6 h.

Les échantillons ainsi traités sont analysés par différentes méthodes de caractérisation telles que la technique RBS et le TEM.

A. Etude RBS

La figure 3.9 montre les spectres RBS des échantillons recuits à 800°C pour des temps variant de 15 min à 6 h. On observe sur ces spectres le dédoublement des pics de Zn et de Te, même pour des temps de recuit très courts, par exemple 15 min, ce qui prouve que les précipités se sont redistribués en deux couches séparées. De plus, il a été constaté qu'il n'y a pas de perte en Te, car l'aire du pic est conservée tous au long du processus de recuit. Les

simulations de deux couches contenant le composé stœchiométrique ZnTe correspondent parfaitement aux spectres expérimentaux, démontrant que la réaction est complète. Enfin, pour les temps de recuit les plus longs (6h), il a été constaté que la couche qui est proche de la surface augmente alors que la couche la plus profonde diminue. Cela peut être expliqué par le fait que les nanocristaux migrent vers la surface.

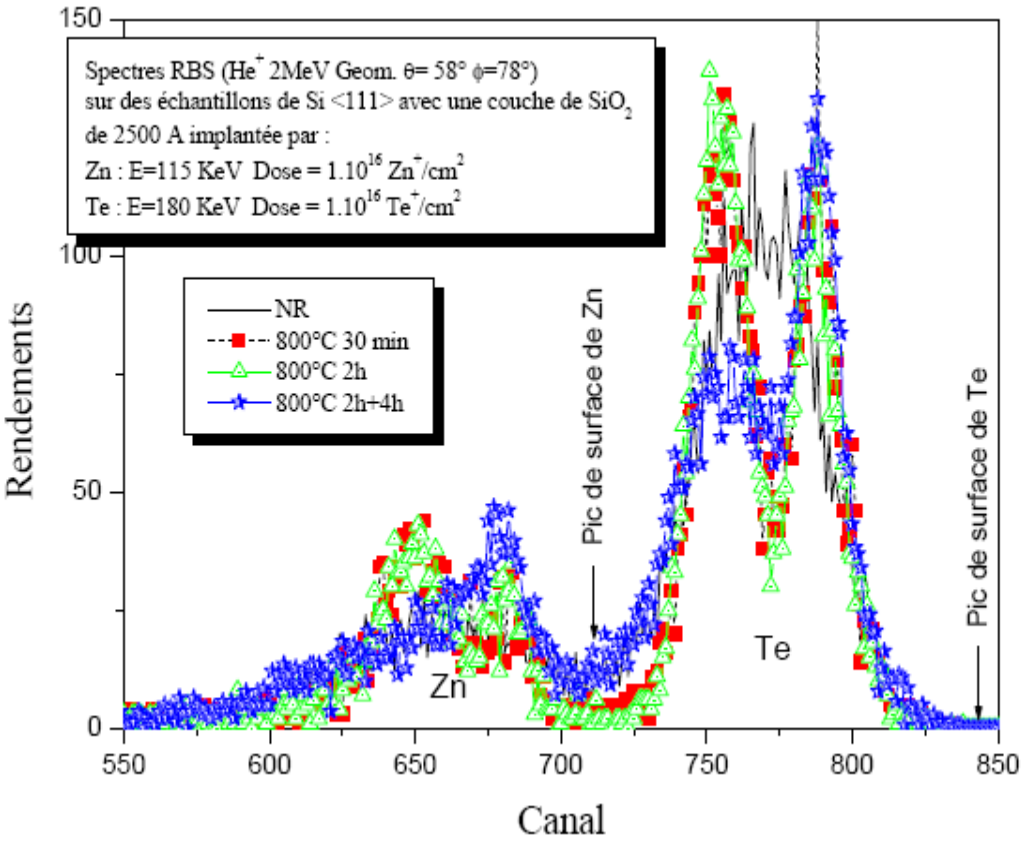

FIG. 3.9 – Spectres RBS de ZnTe avec une dose de 1×10^{16} ion/cm^2 et recuit à 800°C.

B. Etude TEM

Les images TEM sont données sur les figures 3.10, 3.11 et 3.12. Les figures 3.10 et 3.11 correspondent à l'échantillon obtenu avec la dose d'implantation 1×10^{16} ion/cm^2, sur lesquelles nous observons la présence de deux rangées de nanocristaux bien alignés. La première rangée à une profondeur de 75 nm avec des nanocristaux d'une petite taille de 4-10 nm, et la deuxième rangée plus profonde de 110 nm avec des nanocristaux d'une taille un peu plus grande de 7-17 nm. Dans ces figures, on observe l'accord entre la technique RBS et les images TEM en ce qui concerne la position et la largeur des deux rangées de nanoparticules.

La figure 3.12 donne l'image TEM de l'échantillon avec une dose d'implantation de 5×10^{15} ion/cm^2. On constate qu'ils sont organisés en une seule bande près de la surface avec un rayon moyen compris entre 4 et 17 nm. Les calculs antérieurs de Reiss et Heinig [9] ont prédit ce phénomène, qui semble être un effet intrinsèque d'auto-organisation des nanocristaux par le mécanisme de mûrissement d'Ostwald dans les systèmes non homogènes [10, 11]. Les images HRTEM représentent des échantillons de doses d'implantation 1×10^{16} ion/cm^2 et 5.10^{15} ion/cm^2 sont données sur la figure 3.13. Elle montre que ces nanocristaux sont bien cristallisés, et sans défauts de structure apparente. Les plans cristallographiques sont aussi visibles.

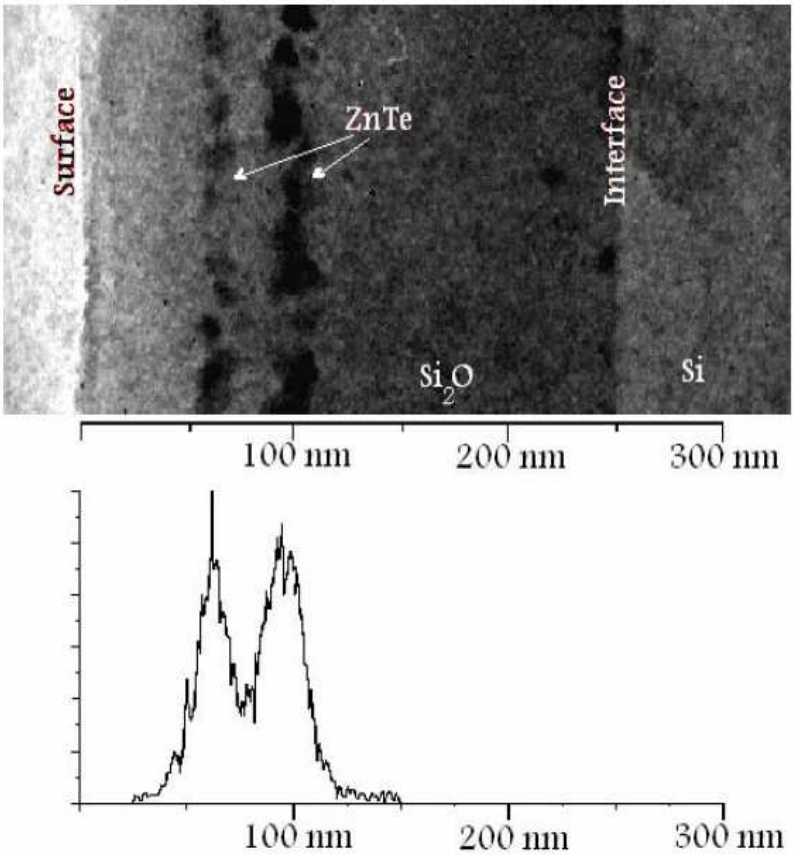

FIG. 3.10 – Image TEM de l'échantillon 1×10^{16} ion/cm^2 recuit à 800°C pendant 1h et le spectre RBS correspondant.

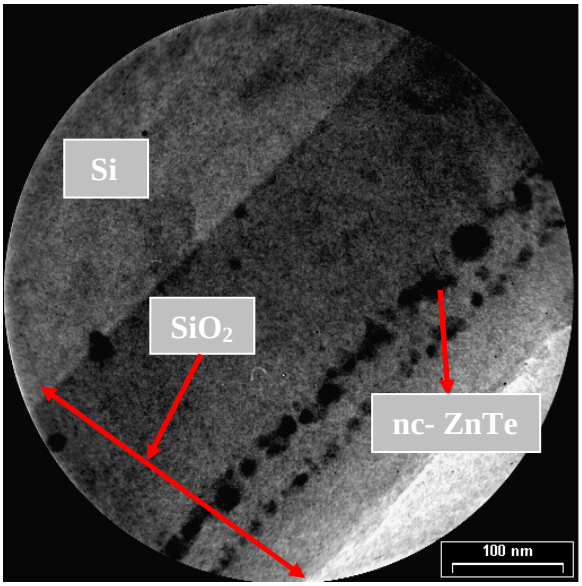

FIG. 3.11 – Image TEM des échantillons $1x10^{16}$ ion/cm^2 recuit à 800°C pendant 1h.

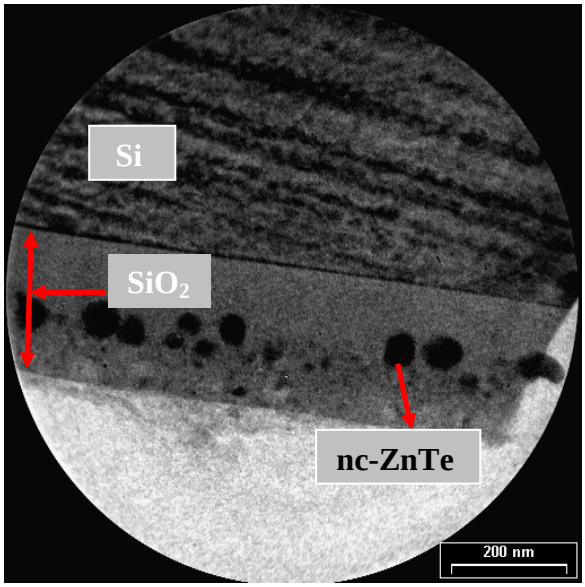

FIG. 3.12 – Image TEM des échantillons 5×10^{15} ion/cm^2 recuit à 800°C pendant 1h.

L'étude structurale a montré que pour des temps de recuit plus long, les nanocristaux fusionnent, dans un mécanisme de migration-coalescence des précipités. Après une migration des nanocristaux de la deuxième rangée vers la première rangée, le système retrouve un nouvel équilibre. De plus, le fait de translater le ZnTe vers la surface peut aboutir à une perte

de composé par exodiffusion. Donc, il semble que des temps de recuit trop longs ne soient pas non plus très recommandés.

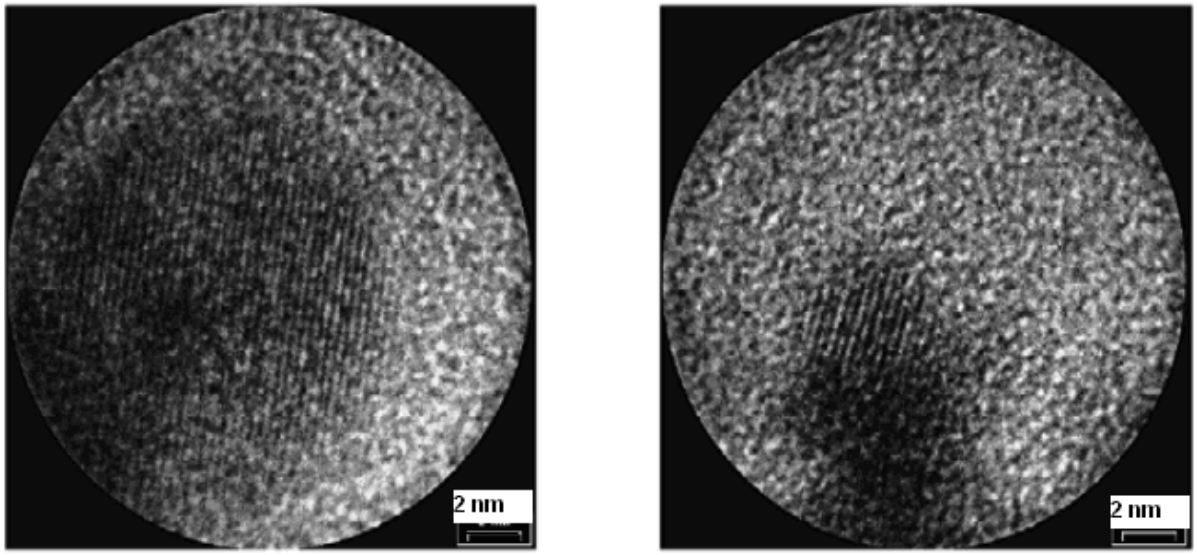

FIG. 3.13 – Image HRTEM de l'échantillon élaboré avec une dose de 1×10^{16} ion/cm^2 (gauche) et 5×10^{15} (droite) ion/cm^2 recuit à 800°C pendant 1h.

D. Conclusion de la série 3

Dans cette partie, nous avons présenté l'étude structurale de la formation des nanocristaux dans la silice avec des doses de 1×10^{16} ion/cm^2 et 5×10^{15} ion/cm^2. L'implantation au même endroit, a donné des résultats plus intéressants car, à 800°C, la formation de ZnTe stœchiométrique a été observée dans deux bandes parallèles à la surface pour la dose 1×10^{16} ion/cm^2 et une seule bande pour la dose 5×10^{15} ion/cm^2. Pour les temps de recuit très courts (15 min), les bandes formées présentent des défauts de structure sur les nanocristaux. Puis, après 1 h de recuit ces défauts disparaissent complètement. Un recuit plus long n'est pas recommandé à cause du grossissement des nanocristaux de la première couche au détriment de ceux de la seconde pour la dose élevée et un grossissement des nanocristaux de la dose plus faible.

D'autres études structurales ont été réalisées par EDS et montre la nature stœchiométrique de nc-ZnTe.

Il faut noter que l'organisation de ZnTe en bande parallèle permet de faire des implantations dans des couches minces pour l'utilisation de ces nanocristaux comme éléments de stockage de charges [12, 13].

Nous sommes en présence d'échantillons stœchiométriques, monocristallins et isotropes.

4. Etude des propriétés optiques de nc-ZnTe

Les semiconducteurs II-VI ont été très étudiés, tout d'abord pour leur intérêt dans le domaine des détecteurs : CdHgTe pour les détecteurs infrarouges, CdZnTe pour les détecteurs de rayon X. Par ailleurs ils ont suscité beaucoup d'intérêt en recherche fondamentale dans plusieurs domaines. Les matériaux II-VI restent d'actualité pour plusieurs raisons. Sous forme de nanocristaux, ces matériaux à grand gap présentent un grand intérêt pour la réalisation des dispositifs électroluminescents. Ils présentent aussi des caractéristiques très importantes leur permettant d'être des candidats pour la conversion photovoltaïque et l'optoélectronique dans le visible. Ils forment une classe de matériaux dont le gap varie de 3.84 eV (ZnS) à 1.44 eV (CdTe) à la température ambiante. Leurs attraits résident dans leurs forts coefficients d'absorption ainsi que leurs faibles coûts de production. Nous proposons ici une étude des propriétés optiques des nc-ZnTe.

4.1. Mesures ellipsométriques des échantillons

Les différents échantillons étudiés au cours de ce travail correspondent à des matrices de silice thermique contenant des nanocristaux de ZnTe obtenus par implantation ionique. Leurs principales différences proviennent de leurs doses d'implantation élevées pour l'échantillon S_3 par rapport aux deux autres. Le tableau 3.3 résume les conditions d'élaboration des échantillons.

Echantillon	**Dose (at.cm^{-2})**	**Energie (keV)**		**Température de recuit**	**Temps de recuit**
		Zn	Te		
S_1	1×10^{16}	115	180	800°C	1h
S_2	5×10^{15}	115	180	800°C	1h
S_3	2.9×10^{16}	115	180	800°C	1h

Tab. 3.3 – Différents paramètres d'élaboration des trois échantillons.

Nous avons effectué les mesures ellipsométriques avec l'ellipsomètre à modulation de phase de Horiba Jobin Yvon. Le principe du fonctionnement de cet ellipsomètre est donné dans le chapitre 1. Ces premières mesures ont pour objectif d'examiner la sensibilité de

l'ellipsométrie à la présence des nanocristaux dans la matrice SiO_2 et de détecter la différence qui subsiste entre les échantillons.

La comparaison des résultats expérimentaux entre les échantillons utilisés est donnée sur la figure 3.14. On observe une différence nette entre les échantillons S_1 et S_2 d'un coté et S_3 de l'autre. Cette différence est liée à la dose d'implantation puisqu'elle est le seul paramètre qui varie entre ces échantillons, l'échantillon S_3 a une dose trois fois plus élevée que celle de S_1 et six fois plus élevée que celle de S_2. La dose d'implantation joue un rôle important sur la réponse ellipsométrique et donc sur les propriétés optiques de ces échantillons.

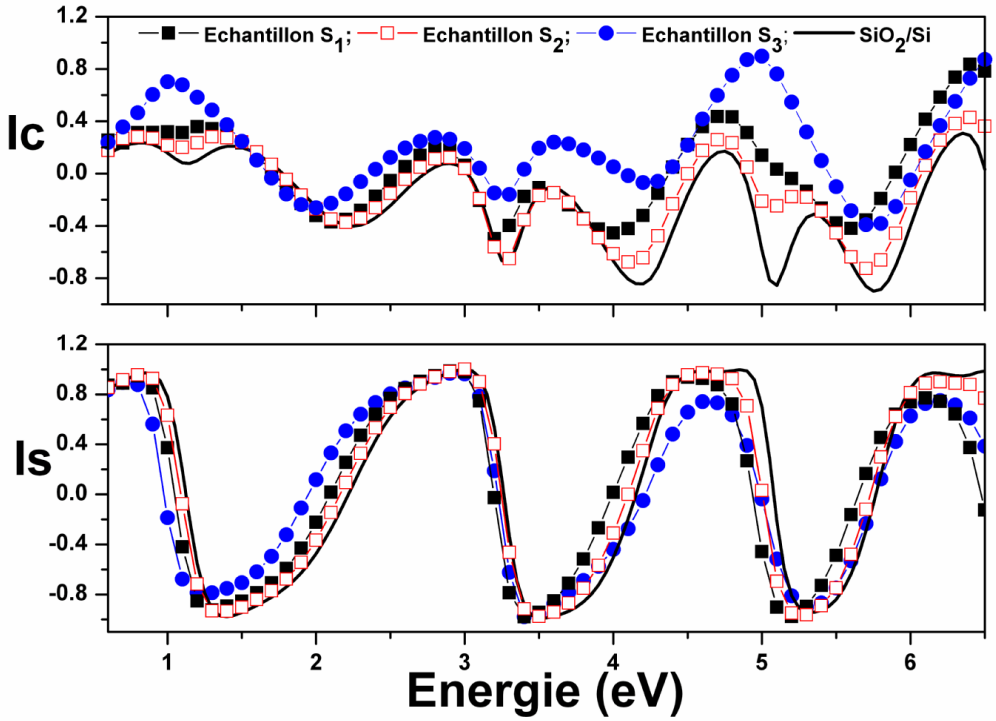

FIG. 3.14 – Spectres ellipsométriques mesurés des échantillons S_1 ($1x10^{16}$ at./cm^2), S_2 ($5x10^{15}$ at./cm^2), S_3 ($2.9x10^{16}$ at./cm^2) et d'un échantillon non implanté.

En ce qui concerne les échantillons S_1 et S_2, plus précisément dans le spectre visible, on constate une certaine similitude dans le comportement et les positions énergétiques, et une faible variation des amplitudes à cause de la faible absorption des nc-ZnTe dans cette gamme spectrale.

Notons que la principale différence entre les échantillons apparaît au delà de 3.5 eV, due à une contribution des nc-ZnTe de petites tailles sur les réponses optiques. A noter que l'écart entre les amplitudes s'accentue progressivement à hautes énergies à partir de 3.5 eV. Il est important de rappeler que les propriétés d'émission et d'absorption dépendent fortement de la densité des nanocristaux dans la couche de silice.

Quant aux mesures ellipsométriques (*Is*, *Ic*), elles dépendent de la température d'implantation, du temps de recuit, de la dose d'implantation et également des propriétés structurales de chaque échantillon

4.2. Modélisation des spectres ellipsométriques de faible doses

La mesure ellipsométrique est une réponse globale de l'échantillon considéré, qui comprend celle du substrat, de la couche de silice, mais également des nanostructures implantées. Par conséquent, la réponse optique locale des nanocristaux de ZnTe est dissimulée dans la réponse globale de chaque échantillon. Pour extraire les fonctions diélectriques des nc-ZnTe, une modélisation spécifique des spectres des échantillons est nécessaire.

Nous avons mené une étude ellipsométrique afin de déterminer les épaisseurs des couches d'oxyde et des zones riches en nc-ZnTe, mais surtout les fonctions diélectriques de ces nanocristaux et ainsi trouver une corrélation entre l'énergie de gap des nc-ZnTe et la taille des nanocristaux ZnTe. Pour cette étude, les mesures ont été réalisées dans la gamme spectrale de 0.6 à 6.5 eV. L'exploitation des spectres ellipsométriques a été effectuée en utilisant un modèle physique à plusieurs couches. La loi de dispersion d'Adachi [14-16] (CPs) a été appliquée et pour conforter les résultats obtenus une autre étude a été menée avec une deuxième loi de dispersion, celle de Tauc-Lorentz (TL) [17]. Ces modèles ont permis de reproduire correctement les spectres expérimentaux et ainsi d'obtenir des informations riches concernant les propriétés optiques de ses systèmes.

4.2.1. Procédure de modélisation

Dans la procédure de modélisation, la construction d'un modèle optique est l'une des étapes les plus importantes dans l'analyse des données ellipsométriques. Les mesures de *Is* et *Ic* dépendent de la dose d'implantation et donc des propriétés structurales des échantillons.

Dans la figure 3.15, les mesures ellipsométriques des échantillons S_1 et S_2 sont représentées. Nous constatons qu'il subsiste une différence entre les deux échantillons, probablement due à leurs doses d'implantation, vu que c'est le seul paramètre qui ait changé. Cet écart entre les

deux échantillons apparaît au delà de 3.5 eV, cela est dû certainement à la grande contribution des nc-ZnTe des petites tailles sur les réponses optiques dans cette gamme spectrale. La différence sur les spectres ellipsométriques observée sur la figure 3.15 est due probablement à la taille des nc-ZnTe qui est différente entre les deux échantillons. D'après les images TEM le rayon se situe entre les valeurs données 4-10 nm pour l'échantillon S_1 et 4-17 nm pour l'échantillon S_2. L'effet de la taille n'est par contre observé que dans l'UV. Il est judicieux de rappeler que les propriétés d'émission et d'absorption dépendent aussi de la densité des nanocristaux dans la couche de silice [4].

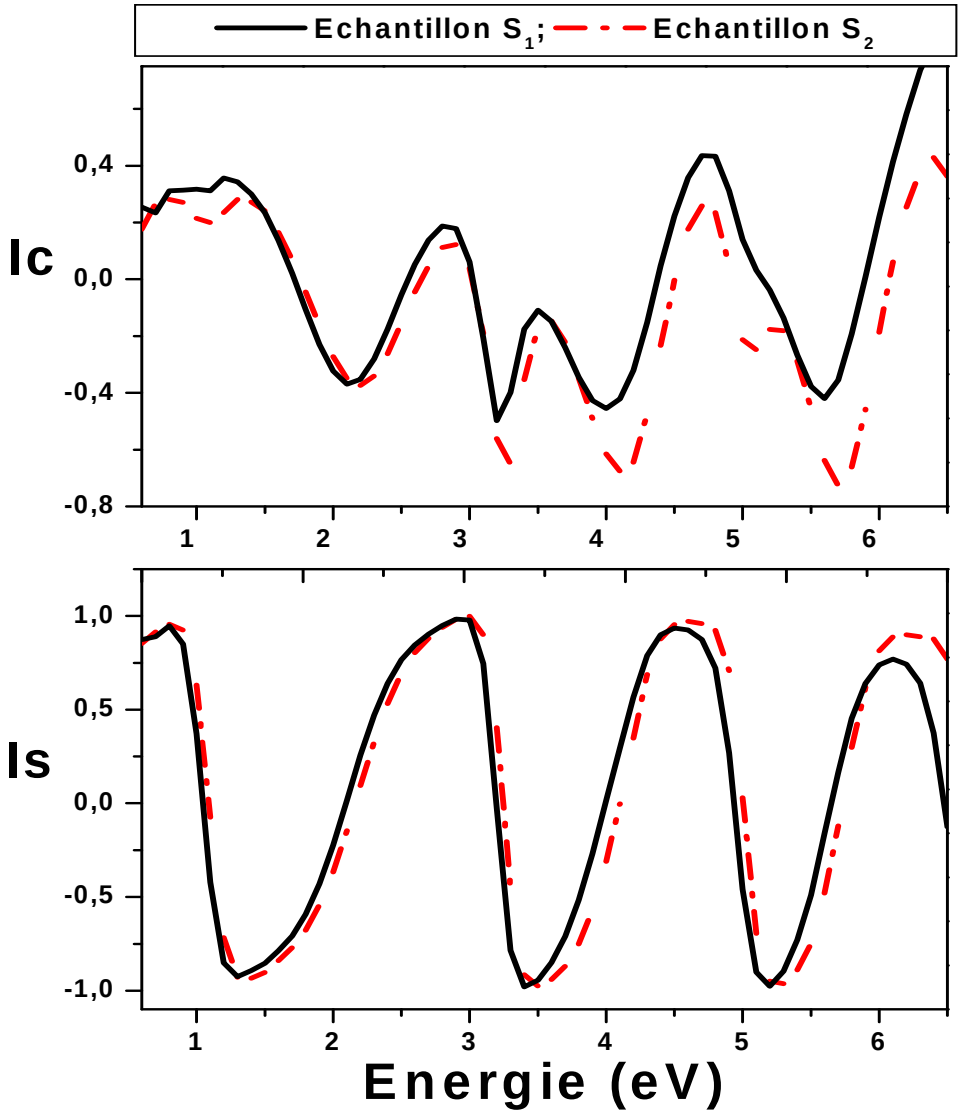

FIG. 3.15 – Spectres ellipsométriques mesurés des échantillons S_1 ($1x10^{16}$ at./cm^2) et S_2 ($5x10^{15}$ at./cm^2).

Il n'a pas été facile de trouver un modèle physique adéquat aux échantillons utilisés. Des nombreux modèles comportant plusieurs couches (de un jusqu'à cinq) ont été testé. Ces différents modèles n'ont pas tous donné des résultats satisfaisants. Seul le modèle à trois couches nous a permis d'obtenir les réponses optiques des nc-ZnTe d'une manière satisfaisante. Le modèle physique est représenté dans la figure 3.16, où la couche implantée est considérée comme un système à trois couches. Il tient compte du caractère composite de la couche

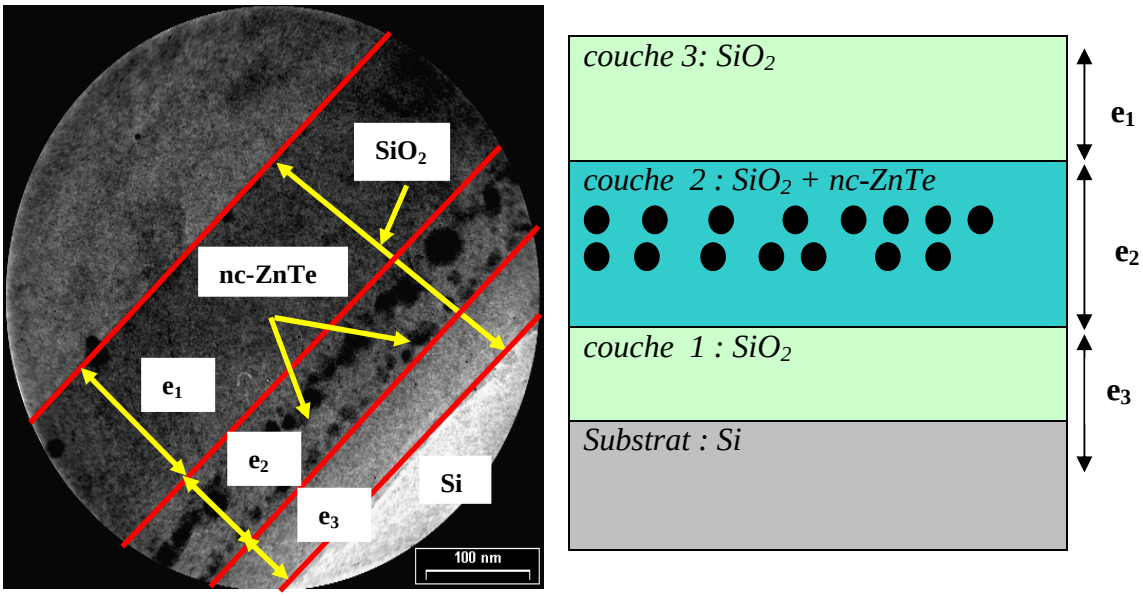

FIG. 3.16 – Modèle utilisé à trois couches pour l'exploitation des spectres ellipsométriques en accord avec l'image TEM.

Lorsque la fonction diélectrique d'un échantillon n'est pas connue, sa détermination est nécessaire. Il existe de nombreux modèles de fonction diélectrique. Il est donc judicieux de choisir un modèle approprié en fonction des propriétés optiques de l'échantillon.

La première et la dernière couche consistent en une silice (SiO_2) pure caractérisée, respectivement par les épaisseurs e_1 et e_3. La deuxième couche consiste en un mélange de SiO_2 et des nc-ZnTe, caractérisée par l'épaisseur e_2 et les fractions volumiques f_{SiO2} et f_{nc}, sont respectivement celles de SiO_2 et des nanocristaux de ZnTe. Cette couche est considérée optiquement comme un milieu effectif dans lequel la matrice SiO_2 est représentée par l'approximation du milieu effectif de Bruggeman (EMA). Le caractère composite de cette

couche d'épaisseur e_2 s'inscrit dans le cadre de l'approximation effectif de Bruggeman (EMA) [18].

Ce modèle tient compte du caractère composite de cette couche (mélanges de silice et de nc-ZnTe) et également de la fraction volumique.

L'utilisation de l'approximation de Bruggeman est justifiée par le caractère sphérique des nanocristaux et par le chevauchement des nanoparticules. Rappelons l'équation de Bruggeman donnée dans le chapitre 2 ; elle s'écrit sous la forme suivante :

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{eff}} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_{eff}} = 0. \qquad (3.1)$$

ε_1 est la fonction diélectrique des inclusions et ε_2 celle de la matrice, f_1 et f_2 sont les fractions volumiques associées aux inclusions et à la matrice, ε_{eff} est la fonction diélectrique du milieu effectif.

Les paramètres inconnus dans le modèle sont la fonction diélectrique des nanocristaux de ZnTe, les valeurs des épaisseurs e_i (avec i = 1, 2 et 3) et la fraction volumique de nc-ZnTe de f_{nc} ($f_{SiO2} + f_{nc} = 1$).

La fonction diélectrique de nc-ZnTe (ε_{nc}) est déterminée en utilisant le modèle des fonctions diélectriques appelé également modèle des points critiques (CPs) [14-16]. Ce modèle CPs est basé sur le modèle simplifié des transitions interbandes. Les formules de celui-ci sont détaillées au chapitre 2. Les coefficients de cette loi sont des paramètres ajustables qui permettent la reproduction des nos spectres ellipsométriques. Il est important de noter que la fonction diélectrique de ZnTe massif utilisée, correspond aux données extraites de la référence [14].

Les résultats de la modélisation des spectres dépendent fortement de la bonne description physique des échantillons notamment du modèle. Il est important de préciser que pour la loi de dispersion de CPs, elle comporte un nombre important de paramètres (19 paramètres) sans oublier la fraction volumique des nanocristaux de ZnTe. C'est pourquoi nous avons divisé notre étude en deux grandes parties, l'étude dans le visible et une autre dans l'UV. Et pour ce faire, nous avons modélisé les échantillons avant l'implantation pour minimiser l'erreur sur l'épaisseur totale de la couche, d'où l'intérêt de déterminer sa valeur avec la plus grande précision. Cette étape permet également de vérifier les fonctions diélectriques de la silice et de ZnTe par rapport à celles reportées dans la référence [14]. Ces résultats (épaisseurs et fonctions diélectriques des deux composants) sont utilisés dans la modélisation des

échantillons implantés. L'ajustement des données est effectué simultanément sur des angles d'incidence de 60°, 65°, 70°, 73° et 75° pour améliorer la limite des erreurs dans les données d'ajustement de la modélisation. En effet, la variation de l'angle d'incidence est une technique efficace de contrôle des résultats de la modélisation car les mesures ellipsométriques varient en fonction de l'angle d'incidence alors que les propriétés optiques lui sont indépendantes. Dès que le meilleur ajustement est obtenu, nous avons extrait de la dépendance spectrale les constantes optiques (la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique) des nc-ZnTe.

4.2.2. Modélisation des spectres ellipsométriques dans le domaine du visible par la loi d'Adachi (CPs)

Dans un premier temps nous ferons une étude dans le visible 1.5-3.5 eV, afin de fixer les épaisseurs des trois couches et la fraction volumique de la couche intermédiaire.

Les paramètres inconnus sont les valeurs des épaisseurs e_1, e_2 et e_3, la fraction volumique des nc-ZnTe (f_{nc}) et la fonction diélectrique des nc-ZnTe (ε_{nc}). Nous notons que les constantes optiques de SiO_2 sont mesurées séparément sur la région non implantée de l'échantillon. Les valeurs bien connues des constantes optiques de SiO_2 sont alors obtenues. Pour la suite de la modélisation, ces valeurs sont gardées fixes. C'est la première étape de la modélisation. La deuxième étape consiste à déterminer la valeur des épaisseurs et à évaluer la fraction volumique des nc-ZnTe implantés en utilisant une couche de Bruggeman (EMA) composée de SiO_2 et des nc-ZnTe. Dans cette étape, les propriétés optiques de nc-ZnTe sont remplacées par les données obtenues du monocristal de ZnTe au préalable [14]. Dans notre cas, seulement les valeurs de e_1, e_2, e_3 et f_{nc} sont à déterminer. La dernière étape consiste à remplacer les données du monocristal par la loi de dispersion CPs, afin de faire varier les paramètres du modèle de CPs et en fixant les autres valeurs du modèle physique donner dans la Figure 3.16. Les valeurs calculées de Ic_{th} (*Ic* théorique) et Is_{th} (*Is* théorique) dépendent de ces paramètres.

La figure 3.17 compare les spectres ellipsométriques mesurés à ceux calculés par la loi de CPs pour un angle d'incidence de 70°.

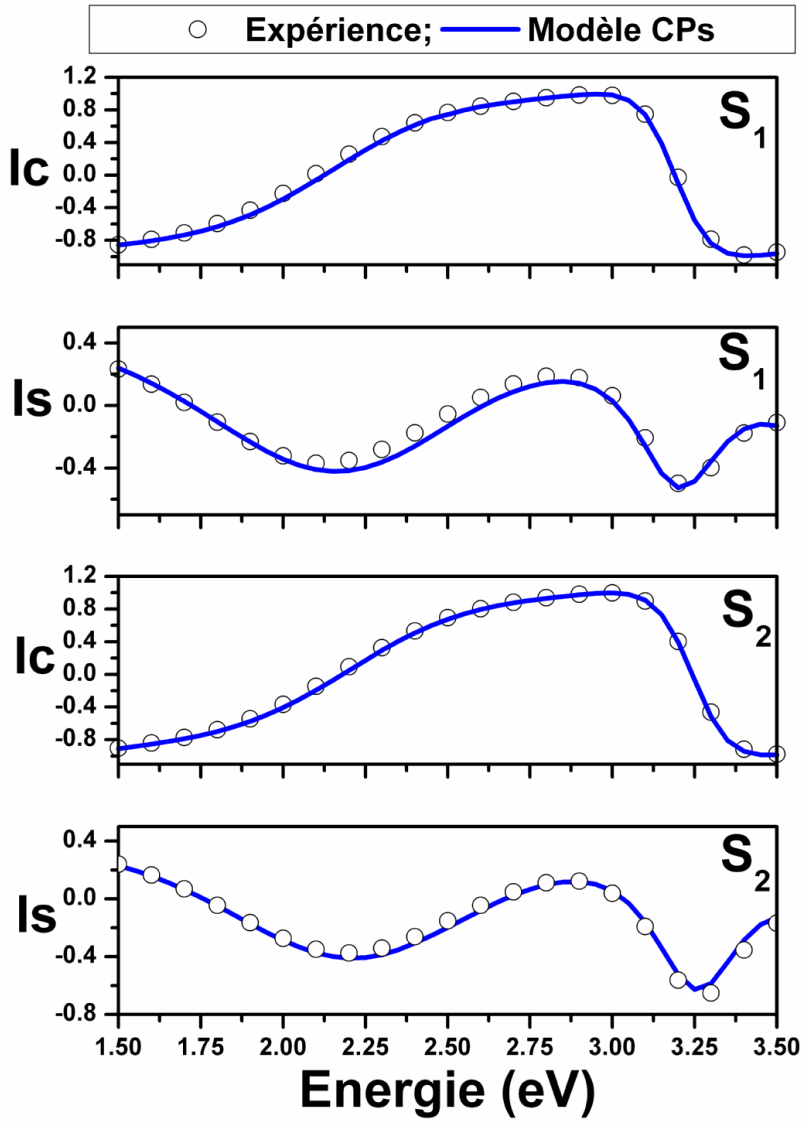

FIG. 3.17 – Spectres ellipsométriques mesurés (symbole) et calculés (ligne) des échantillons S_1 et S_2, décrits par la loi de CPs.

Le bon accord entre les spectres calculés et mesurés pour les deux échantillons à faible dose constitue un des éléments de test sur la validité de la modélisation. Les valeurs obtenues par la loi de dispersion CPs, sont reportées dans le tableau 3.4. Les valeurs numériques des épaisseurs e_1, e_2 et e_3 obtenues par ce modèle sont en bon accord avec les images TEM. Les fractions volumiques obtenues pour ce dernier sont f_{nc} = 6.96 ± 0.24% (pour S_1) et 2.89 ± 0.16 % (pour S_2). Ces valeurs sont aussi en accord avec les analyses RBS obtenues au

paragraphe 2 et les conditions d'élaboration puisque la dose implantée de l'échantillon S_2 est la moitié de celle de l'échantillon S_1.

Couche	**Epaisseur (nm)**		**Fraction volumique (%)**
e_1	S_1	21 ± 1	0.00
	S_2	24 ± 1	0.00
e_2	S_1	117 ± 1	6.96 ± 0.24
	S_2	110 ± 1	2.89 ± 0.16
e_3	S_1	108 ± 1	0.00
	S_2	114 ± 1	0.00
Epaisseur totale (nm)	S_1	246	
	S_2	248	
χ^2	S_1	3.02	
	S_2	2.69	

Tab. 3.4 - Valeurs des épaisseurs des couches et les fractions volumiques des nanocristaux de ZnTe des échantillons S_1 et S_2, calculés par la loi CPs.

Après la modélisation, l'épaisseur totale de la couche de silice est de 246 nm (pour l'échantillon S_1) et 248 nm (pour l'échantillon S_2). Cependant, on constate une légère diminution de l'épaisseur par rapport à celle donnée avant implantation (250 nm). Cette diminution peut être provoquée par le phénomène d'implantation ionique. Dans certains cas, une augmentation de l'épaisseur de la couche de silice peut être observée, cela étant expliqué par d'autres phénomènes comme l'oxydation de la surface, des vapeurs d'eau résiduelle dans l'atmosphère de recuit.

Le modèle proposé à trois couches s'est avéré être un bon choix afin d'obtenir une reproduction correcte des spectres expérimentaux et donne non seulement les informations nécessaires sur la fonction diélectrique, mais aussi sur l'énergie du gap optique des nc-ZnTe implantés dans la matrice SiO_2.

Lorsque le meilleur ajustement est obtenu, nous avons extrait de la dépendance spectrale, les constantes optiques (la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique) des nc-ZnTe. Les spectres de la fonction diélectrique sont montrés sur la figure 3.18.

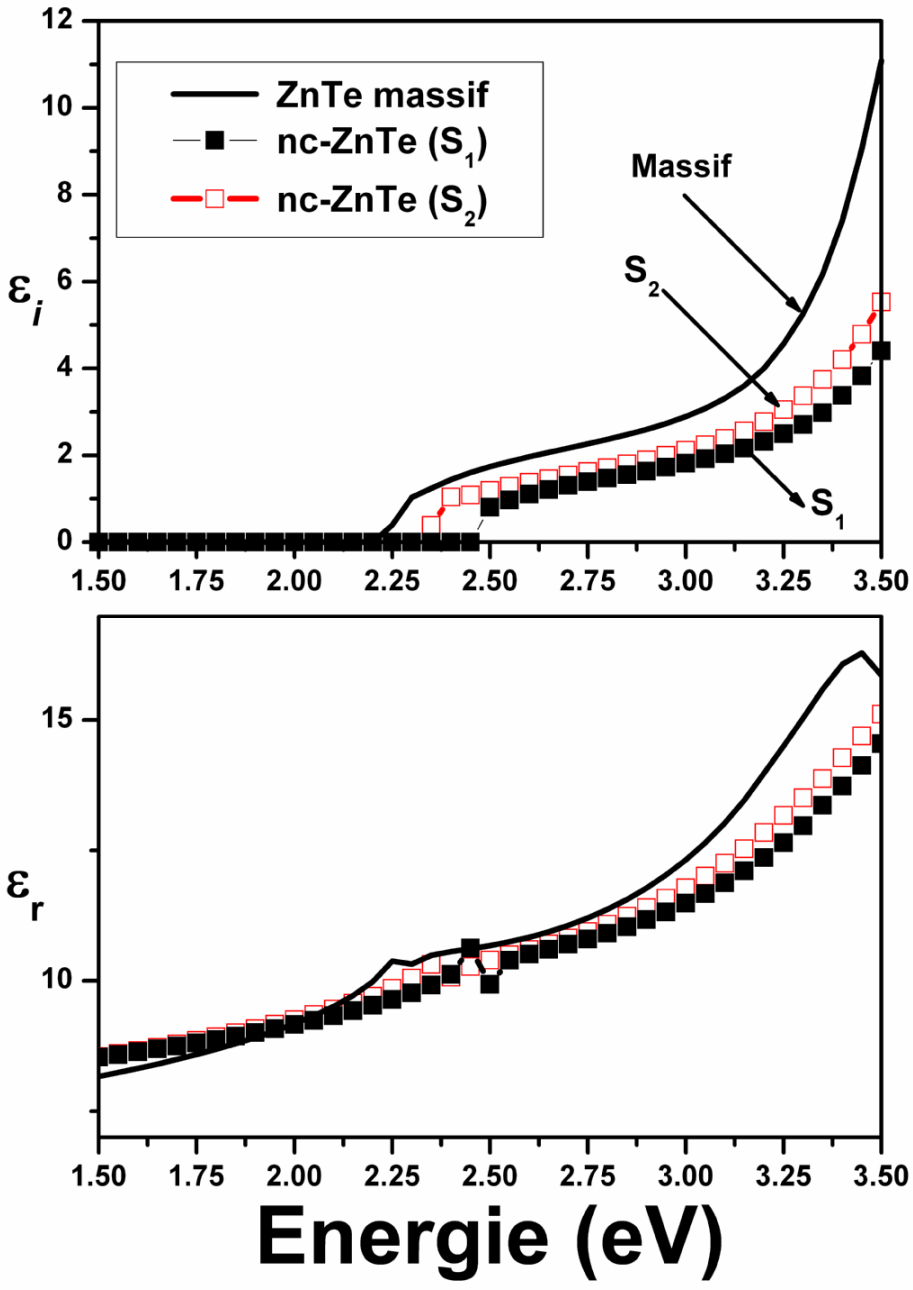

FIG. 3.18 – Fonctions diélectriques des nanocristaux de ZnTe des échantillons S_1 et S_2 en comparaison avec le ZnTe massif dans le cas du modèle CPs.

Les propriétés optiques des nanocristaux de ZnTe des échantillons S_1 et S_2 décrites par la loi d'Adachi (CPs) sont représentées sur la figure 3.18. A titre de comparaison, nous avons reporté les spectres du ZnTe massif [14]. L'interprétation des valeurs des différents paramètres du CPs est un autre point important que nous allons étudier plus loin. Pour l'énergie de gap E_0, un paramètre important de CPs, révèle une augmentation de sa valeur de 2.28 eV pour le ZnTe massif à 2.50 eV pour S_1 et à 2.39 eV pour S_2. Le pic d'absorption visible sur la partie imaginaire de la fonction diélectrique de ZnTe massif est déplacé vers les hautes énergies dans le cas des nc-ZnTe. L'information sur l'énergie du gap des nc-ZnTe est très importante parce qu'une augmentation de cette énergie est une évidence directe des effets de la taille des nanocristaux.

Un résumé de certains paramètres de la loi de dispersion CPs sont données dans le tableau 3.5. Pour comparaison, les valeurs correspondantes de ZnTe massif déterminées par le modèle CPs sont également reportées dans le tableau. Les fonctions diélectriques des nanocristaux de ZnTe de S_1 et S_2 décrites par la loi de dispersion de CPs sont représentées sur la figure 3.18 vu précédemment.

Paramètres CPs	**ZnTe massif**	**nc-ZnTe par CPs (S_1)**	**nc-ZnTe par CPs (S_2)**
$\mathbf{E_0}$ **(eV)**	2.28	2.50 ± 0.04	2.39 ± 0.04
$\mathbf{\Delta_0}$ **(eV)**	0.92	0.85	0.82
$\mathbf{\Gamma_0}$ **(meV)**	20	21	20
$\mathbf{A_0}$ **(eV$^{1.5}$)**	15	8	7
$\boldsymbol{\varepsilon_\infty}$	0.5	1.8	1.8

Tab. 3.5 - Paramètres de la loi de CPs pour la transition fondamentale obtenue par la modélisation des spectres ellipsométriques.

L'augmentation de l'énergie de gap est estimée à 220 ± 40 meV pour l'échantillon S_1 et de 110 ± 40 meV pour S_2. Une concentration importante des nc-ZnTe de petites tailles de S_1 par rapport à S_2 peut expliquer cette différence. En effet, le rayon moyen des nc-ZnTe se situe entre les valeurs données 4 -10 nm dans la première bande de S_1 et, est de l'ordre de 4-17 nm pour l'échantillon S_2. Par exemple, dans le cas des nanoparticules de CdTe, l'augmentation

de l'énergie de gap E_0 est de l'ordre de 250 meV pour des nanocristaux de taille moyenne de 8.5 nm [19].

Nous constatons que les valeurs des indices optiques des nc-ZnTe sont réduites par rapport à celles du ZnTe massif. Cette réduction est largement observée sur d'autres nanocristaux, comme le silicium [4]. Elle est prévue théoriquement lorsque la taille des systèmes physiques confinés est de l'ordre de grandeur du rayon de Bohr excitonique [20-22].

L'aspect le plus important de cette analyse est la démonstration d'une augmentation d'environ 220 meV (dans le cas de S_1) du gap optique des nanocristaux de ZnTe par rapport au ZnTe massif.

Pour un semi-conducteur à gap direct, comme le ZnTe, la relation entre le coefficient d'absorption α et l'énergie d'un photon incident E (ou $h\upsilon$) est obtenue par l'équation suivante:

$$(\alpha \times E)^2 \infty (E - E_g), \tag{3.2}$$

où $\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot k$ est le coefficient d'absorption et E_g est l'énergie du band gap. Donc en extrapolant la partie linéaire des courbes $(\alpha \times E)^2 = f(E)$ jusqu'à ce que $(\alpha \times E)^2 \to 0$, on peut estimer le gap E_g. La variation $(\alpha \times E)^2$ en fonction de E est représentée sur la figure 3.19. Cela montre parfaitement que les nanocristaux ZnTe ont la caractéristique d'une bande interdite directe. L'énergie E_0 des échantillons est de 2.28, 2.4 et 2.5 eV respectivement pour le ZnTe massif, les échantillons S_2 et S_1.

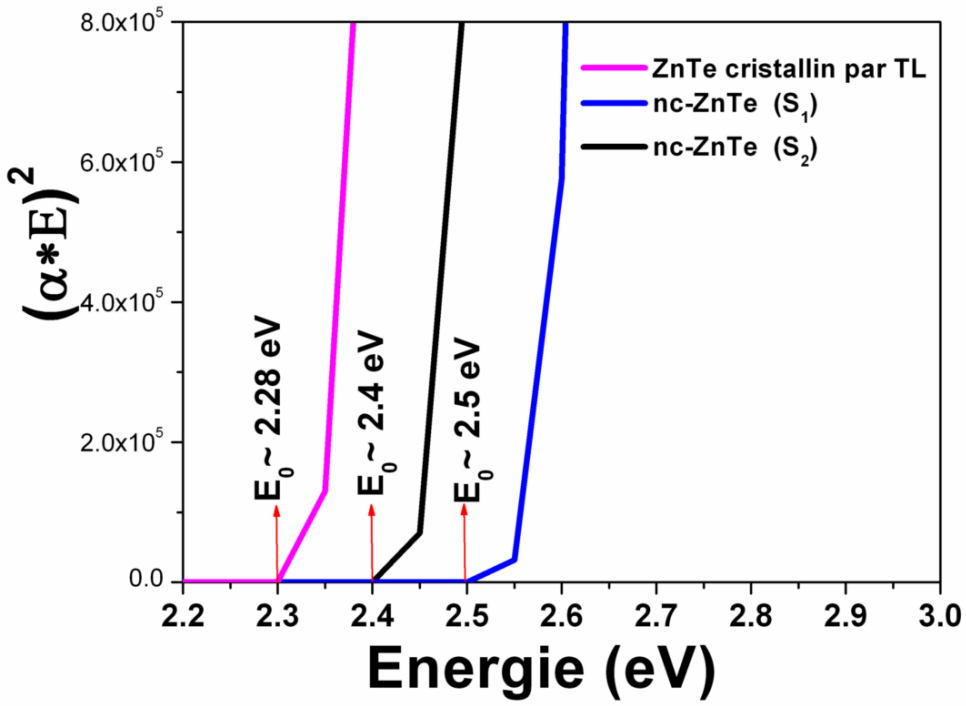

FIG. 3.19 – Les différentes courbes du gap selon Tauc en fonction de l'énergie, caractérisant les transitions optiques directes pour les nc-ZnTe implantés dans une matrice de SiO_2 en comparaison avec le ZnTe massif.

Les résultats montrent un décalage vers les hautes énergies pour les nc-ZnTe par rapport au ZnTe massif. Ces résultats indiquent que le décalage vers le bleu diminue en fonction de la dose d'implantation. La concentration de semi-conducteurs nanocristaux peut jouer un rôle important dans la modulation du seuil d'absorption optique des films composites. Les études théoriques, basées sur le confinement quantique des états électroniques d'un système dont les dimensions sont de l'ordre de grandeur de son rayon de Bohr excitonique, montrent que l'augmentation de l'énergie du gap optique est étroitement liée au diamètre du nanocristal. Depuis une vingtaine d'années des études portent sur les propriétés optiques des particules dont la taille est de l'ordre du rayon de Bohr de l'exciton (a_B). Dans un cristal, le rayon de Bohr de l'exciton, correspondant à la séparation physique naturelle entre un électron de la bande de conduction et le trou qu'il laisse dans la bande de valence, est déterminé par la relation suivante [23]:

$$a_B = \frac{\varepsilon h^2}{4\pi\mu e^2}, \tag{3.3}$$

Où ε est la constante diélectrique statique, h est la constante de Planck, μ est la masse réduite de paire de l'électron et du trou ($\mu = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$, avec m_e (=0.124) et m_h (=0.124) les masses effectives de l'électron et du trou), et e est la charge électronique. Si a_B est plus grand que le rayon de la particule, le confinement quantique est évident. Pour nos échantillons, la taille moyenne des nanocristaux est comprise entre 4 et 10 nm pour S_1 et entre 4 et 17 nm pour S_2. Sachant que le rayon de Bohr excitonique de ZnTe est de 5 nm, on s'attend alors à observer un léger décalage vers le bleu.

Brus et *al*. [24] ont proposé la théorie de l'approximation de la masse effective, faisant apparaître les masses effectives des électrons m_e, des trous m_h, le rayon R des nanoparticules, la constante de Planck h, et l'énergie de gap E_g^{bulk} de ZnTe massif. L'équation de confinement selon cette théorie :

$$E_g \approx E_g^{bulk} + (\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h})\frac{h^2}{8R^2}. \tag{3.4}$$

L'équation (3.4) ainsi que l'énergie de gap calculée par la modélisation ellipsométrique ont permis d'estimer la taille des nanocristaux de ZnTe de l'échantillon. Les estimations de la taille des nc-ZnTe des échantillons sont respectivement de 5.25 nm et de 7.4 nm pour S_1 et S_2. Nous constatons que les valeurs calculées par l'approximation de Brus se rapprochent des résultats représentés sur les images TEM des figures 3.11 et 3.12.

La dépendance des propriétés optiques en fonction de la taille peut être expliquée en considérant les effets de confinement quantique sur les transitions électroniques sur l'ensemble de la Zone de Brillouin (ZB), ceci conduit à un changement de la fonction diélectrique des nanocristaux de semiconducteurs dans une large gamme d'énergie.

Le tableau 3.6 résume les paramètres des nc-ZnTe déterminés à partir du Tauc gap et par la loi de dispersion CPs.

Modèle		**Tauc gap**	**CPs (nc-ZnTe)**	**CPs (ZnTe massif)**
Gap E_g (eV)	S_1	2.50	2.5	2.28
	S_2	2.40	2.39	2.28

Tab. 3.6 – Paramètres de nc-ZnTe par différentes méthodes en comparaison de ZnTe massif.

La modélisation des spectres ellipsométriques a permis de déterminer les fonctions diélectriques des nanocristaux ZnTe dans le visible, le gap optique et ensuite d'en déduire la taille de nos nanocristaux. Dans un premier temps, nous avons remplacé la fonction diélectrique des nc-ZnTe dans le modèle par la fonction diélectrique du ZnTe massif [14]. Puis, dans le domaine spectral 1.5-3.5 eV, par ajustement, nous avons calculé la fraction volumique des nc-ZnTe de la couche e_2 et les épaisseurs des trois couches. Par la suite, nous allons voir si le décalage vers les plus hautes énergies se produit aussi pour les autres transitions optiques telles que E_1, $E_1 + \Delta_1$ et E_2.

Par conséquent, l'étude de la fonction diélectrique des nc-ZnTe dans toute la gamme d'énergie de 0.6 à 6.5 eV est nécessaire.

4.2.3. Modélisation des spectres ellipsométriques de 0.6 à 6.5 eV

4.2.3.1. Détermination de la fonction diélectrique par la loi d'Adachi (CPs).

L'étape suivante de la modélisation consiste à extraire la fonction diélectrique des nc-ZnTe (ε_{nc}) par CPs en utilisant la fraction volumique des nanocristaux ainsi que les épaisseurs des couches déterminées auparavant. Rappelons la formule générale de la fonction diélectrique de CPs, qui est donnée par la somme de six fonctions diélectriques partielles données comme suit :

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_\infty + \varepsilon_0(E) + \varepsilon_1(E) + \varepsilon_2(E) + \varepsilon_3(E) + \varepsilon_4(E), \qquad (3.5)$$

où $\varepsilon_0(E)$ et $\varepsilon_1(E)$ représentent la transition E_0 et la contribution excitonique $E_0 + \Delta_0$, $\varepsilon_2(E)$ et $\varepsilon_3(E)$ représentent les transitions E_1 et $E_1 + \Delta_1$, enfin $\varepsilon_4(E)$ représentent la transition E_2. Les détails de cette formule sont décrits dans le chapitre 2.

L'utilisation de la loi CPs est motivée pour deux raisons :

- Le domaine spectral des mesures ellipsométriques est large, les transitions optiques à haute énergie pourront être observées.
- Cette loi a déjà été utilisée dans le cas du ZnTe massif, et avait permis de déterminer toutes les transitions de ZnTe.

L'ajustement des paramètres de mesure est effectué simultanément sur cinq angles d'incidences 60°, 65°, 70°, 73° et 75° pour améliorer la qualité d'ajustement des données. Par la suite nous montrerons que la comparaison des paramètres ellipsométriques entre l'expérience et la théorie à $\theta = 70°$. Les mêmes conclusions sont valables pour tous les autres angles d'incidences.

Les mesures utilisées par la suite sont effectuées à un angle d'incidence à 70°.

Les spectres ellipsométriques montrés précédemment sur la figure 3.17, ont révélé une différence entre les deux échantillons notamment dans le domaine de l'ultraviolet et une similitude dans le visible. La figure 3.20 représente l'étude des spectres ellipsométriques par la loi de dispersion CPs pour les deux échantillons.

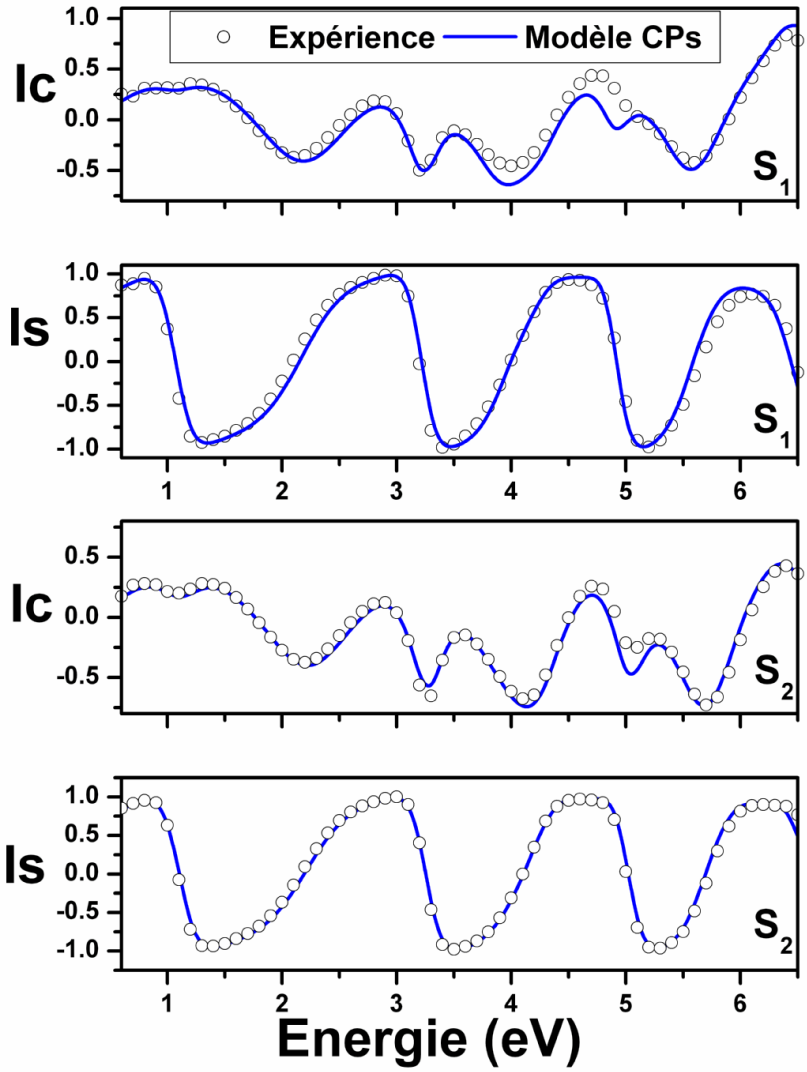

FIG. 3.20 – Comparaison entre les paramètres ellipsométriques $Ic = \sin 2\psi \cos\Delta$ et $Is = \sin 2\psi \sin\Delta$ mesurés pour les deux échantillons (S_1 : 1×10^{16} ions/cm^2) et (S_2 : 5×10^{15} ions /cm^2) et calculés en utilisant le modèle de CPs.

Globalement, on observe une bonne reproductibilité des spectres ellipsométriques. L'accord entre l'expérience et le modèle de CPs atteste que les valeurs des épaisseurs des couches ainsi que celle de la fraction volumique des nc-ZnTe précédemment obtenues par le TEM et l'excès de nc-ZnTe sont satisfaisantes.

La figure 3.21 représente le comportement de la fonction diélectrique des nc-ZnTe de S_1 et S_2, calculée par la loi de dispersion de CPs. Il apparaît que les comportements des deux fonctions

diélectriques sont semblables avec ceux de ZnTe massif. Nous observons des pics caractéristiques des transitions optiques dans l'ultraviolet pour ces échantillons.

La figure 3.21 nous montre une comparaison de la fonction diélectrique entre les nanocristaux de ZnTe (S_1 et S_2) et le ZnTe massif par la loi de CPs.

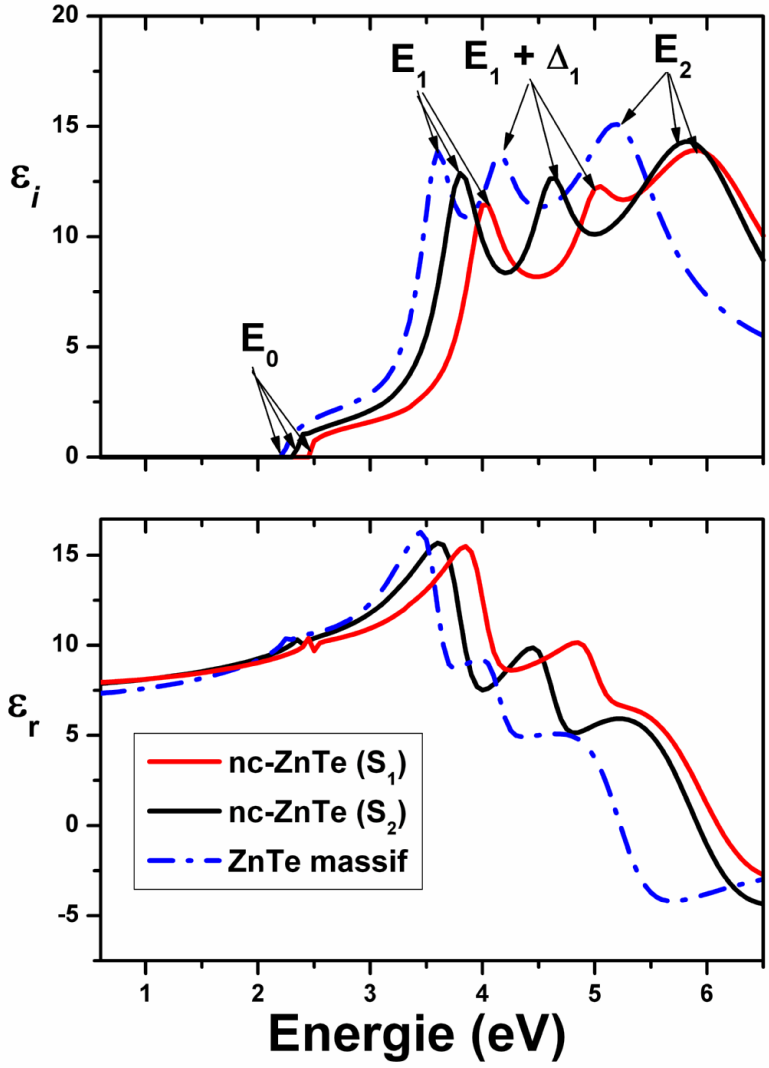

FIG. 3.21 – Fonction diélectriques des nanostructures de ZnTe des échantillons S_1et S_2 par CPs.

On remarque une bonne similitude entre les deux échantillons pour ce qui est de la localisation des transitions optiques et des amplitudes. Toutefois, un décalage vers l'UV est constaté pour S_1 par rapport à S_2. On note bien la localisation des pics des transitions dans le spectre de la fonction diélectrique dans l'UV.

Dans le spectre, les structures prononcées trouvées dans la région de 3.5 à 6 eV sont dues aux transitions de E_1, $E_1 + \Delta_1$ et E_2, également observées sur la fonction diélectrique de ZnTe massif.

L'effet de taille sur les réponses optiques des deux échantillons est plus marqué dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique, surtout pour l'échantillon S_1 (figure 3.21) où le décalage vers les hautes énergies est plus prononcé. La réduction de l'amplitude de cette fonction est aussi observée par rapport à celle du massif, comme dans le cas des nanocristaux de Si et Ge [4]. Étant donné que les tailles de nc-ZnTe ne sont pas réduites d'une manière drastique par rapport à ZnTe massif, nous observons toutes les transitions optiques du massif.

Toutefois, il est très difficile d'observer la transition $E_0 + \Delta_0$ dans les spectres optiques des composés II-VI à base « Te» tels que CdTe et ZnTe [25, 26]. La figure 3.21 montre une réduction de l'amplitude de ε_i avec un décalage des pics des transitions vers les hautes énergies. Cela peut être expliqué par la réduction des forces des oscillateurs associés avec ces transitions. La réduction de la fonction diélectrique est suivie par l'augmentation de l'énergie de gap. L'amplitude ε_i de S_2 est plus intense par rapport à l'échantillon S_1 en raison de la présence de nanocristaux de plus petite taille dans l'échantillon S_1. Le décalage vers les plus hautes énergies se produit aussi pour les transitions optiques E_1, $E_1 + \Delta_1$ et E_2. Le tableau 3.7 nous donne un résumé de tous les paramètres pour les échantillons S_1 et S_2 déterminés par le modèle CPs, et montre la comparaison avec le ZnTe massif.

Les valeurs des énergies E_1, $E_1 + \Delta_1$ et E_2 pour les nc-ZnTe ont augmenté en comparaison de celles du ZnTe massif, comme nous l'observons sur le tableau 3.7. Par exemple, pour l'échantillon S_1, les valeurs obtenues pour les nc-ZnTe et le ZnTe massif par le modèle CPs sont respectivement, de 3.9 eV et de 3.78 eV pour E_1, de 4.34 eV et de 4.7 eV pour $E_1 + \Delta_1$ et enfin de 5.23 eV et de 5.9 eV pour E_2. Cette tendance est aussi vérifiée pour les transitions optiques de l'échantillon S_2. Ceci montre que l'effet de confinement quantique n'affecte pas que la transition fondamentale mais également les transitions aux hautes énergies. Les propriétés optiques de nanocristaux de semi-conducteur dépendent fortement de la dimension et de la forme des nanocristaux [19].

Paramètres CPs	**ZnTe massif**	**nc-ZnTe par CPs (S_1)**	**nc-ZnTe Par CPs (S_2)**
e_1 (nm) **e_2 (nm)** **e_3 (nm)** **$f_{ZnTe\text{-}nc}$(%)**	-- -- -- --	21 ± 1 117 ± 1 108 ± 1 6.96 ± 0.24	24 ± 1 110 ± 1 114 ± 1 2.89 ± 0.16
E_0 (eV)	2.28	2.50 ± 0.04	2.39 ± 0.04
Δ_0 (eV)	0.92	0.85	0.82
Γ_0 (meV)	20	21	20
A_0 ($eV^{1.5}$)	15	8	7
ε_∞	0.5	1.8	1.8
E_1 (eV)	3.78	4.00 ± 0.04	3.90 ± 0.04
Δ_1 (eV)	0.56	0.80	0.82
Γ_1 (eV)	0.17	0.19	0.21
B_1	2.4	1.9	1.28
B_2	0.75	0.7	0.5
A_{0x} (eV)	0.007	0.009	0.025
G_0 (eV)	0.01	0.03	0.009
E_2 (eV)	5.23	6.00 ± 0.04	5.90 ± 0.04
C_0	1.4	2.2	2.7
Γ_2 (eV)	0.17	0.25	0.25
B_{1x} (eV)	1.62	1.4	1.9
B_{2x} (eV)	0.75	0.65	0.15
G_1 (eV)	0.19	0.10	0.11

Tab. 3.7- Comparaison entre les valeurs des paramètres du modèle de CPs pour les deux échantillons S_1 (1×10^{16} ions /cm^2) et S_2 (5×10^{15} ions /cm^2).

Nous allons faire une étude similaire avec la loi de Tauc Lorentz, afin de valider les résultats obtenus par le modèle CPs.

4.2.3.2. Détermination de la fonction diélectrique par la loi de Tauc Lorentz (TL)

Pour confirmer notre étude, nous avons décidé d'effectuer la même démarche avec une autre loi de dispersion, la loi de Tauc Lorentz de Jellison à trois oscillateurs. L'utilisation des trois oscillateurs a été motivée par le nombre des transitions optiques que nous avons observées avec la loi de CPs. Rappelons les expressions de Tauc Lorentz (TL) :

$$\varepsilon_{i,TL} = \varepsilon_{i,T} \times \varepsilon_{i,L} = \begin{cases} \sum_{i=1}^{3} \frac{1}{E} \times \frac{A_i \cdot E_{0i} \cdot C_i \cdot (E - E_g)^2}{(E^2 - E_{0i}^2) + C_i^2 \cdot E^2} \\ 0 \end{cases}$$

et (3.6)

$$\varepsilon_{r,TL}(E) = \varepsilon(\infty) + \frac{2}{\pi} \cdot P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \cdot \varepsilon_i(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi.$$

Ici les paramètres à définir sont : A_i, E_{0i}, C_i, E_g avec i =1,2 et 3.

La démarche que nous avons suivie pour l'étude des échantillons S_1 et S_2 dans le cas de la loi de CPs est semblable à celle que nous allons utilisée pour la loi de TL.

La première étape est la détermination des valeurs des épaisseurs des trois couches (e_1, e_2 et e_3) et de la fraction volumique des nanocristaux ZnTe (f_{nc}). Comme dans le cas de la modélisation des nc-ZnTe par la loi de CPs, la reproduction des spectres ellipsométriques est restreinte au domaine du visible (1.5 − 3.5 eV). Pour cela, nous avons utilisé le même modèle physique à trois couches où la fonction diélectrique des nc-ZnTe est substituée par celle du ZnTe massif utilisant la loi de TL. La figure 3.22 représente une comparaison entre la loi de TL et celle de CPs pour ZnTe massif. Nous notons une légère différence entre les deux spectres, et nous étudierons si cela a un impact sur les différents paramètres à déterminer.

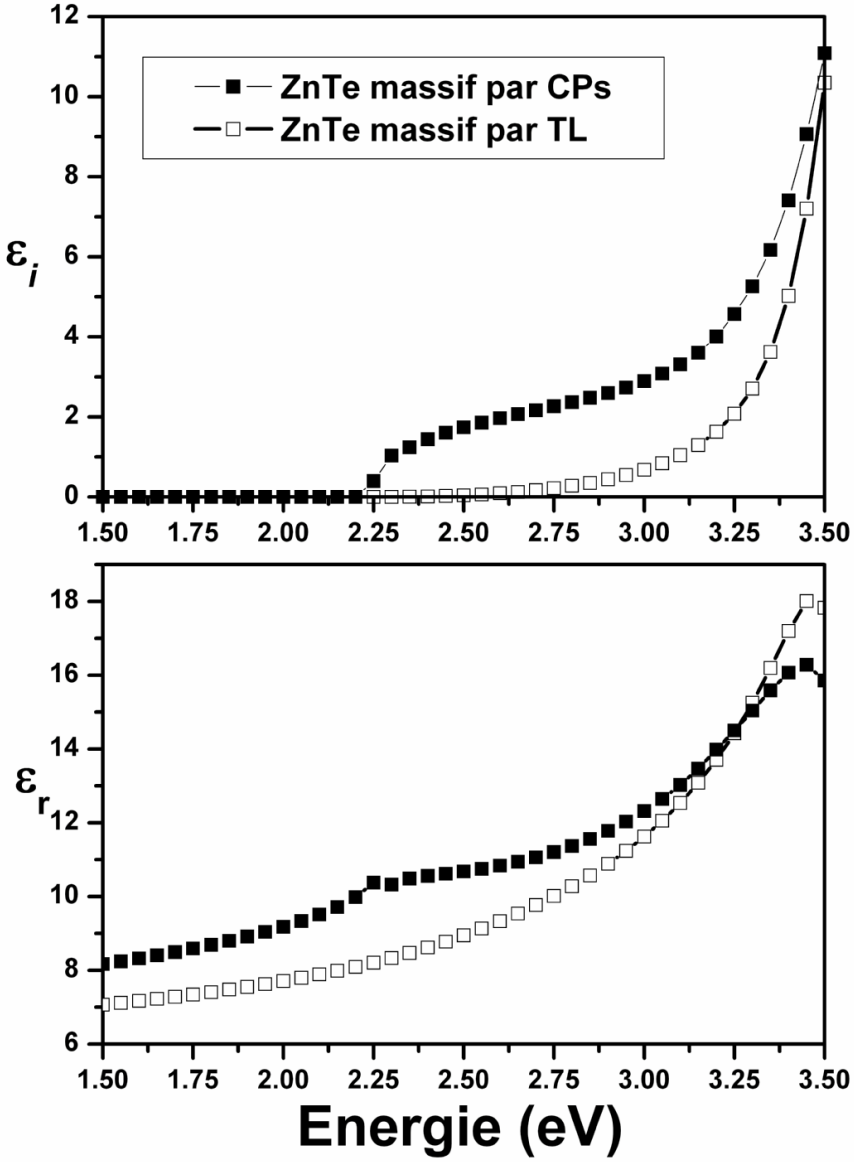

FIG. 3.22 – Comparaison entre TL et CPs pour ZnTe massif.

La figure 3.23 montre une comparaison des spectres ellipsométriques (*Is*, *Ic*) mesurés et calculés pour un angle d'incidence de 70°. Le modèle reproduit correctement l'allure des mesures ellipsométriques.

Le tableau 3.8 récapitule les résultats obtenus par la première étape de la modélisation. Nous constatons un résultat semblable entre les épaisseurs calculées à partir du modèle TL (247 nm pour S_1 et S_2) et celles trouvés par la loi de CPs (246 nm pour S_1 et 248 nm pour S_2). Un résultat similaire a été trouvé également pour la valeur de la fraction volumique des nc-ZnTe (6.76% pour S_1 et 3.10% pour S_2). Le bon accord trouvé entre le modèle et l'expérience laisse

envisager l'utilisation de cette loi pour la détermination des constantes optiques des nanocristaux de ZnTe.

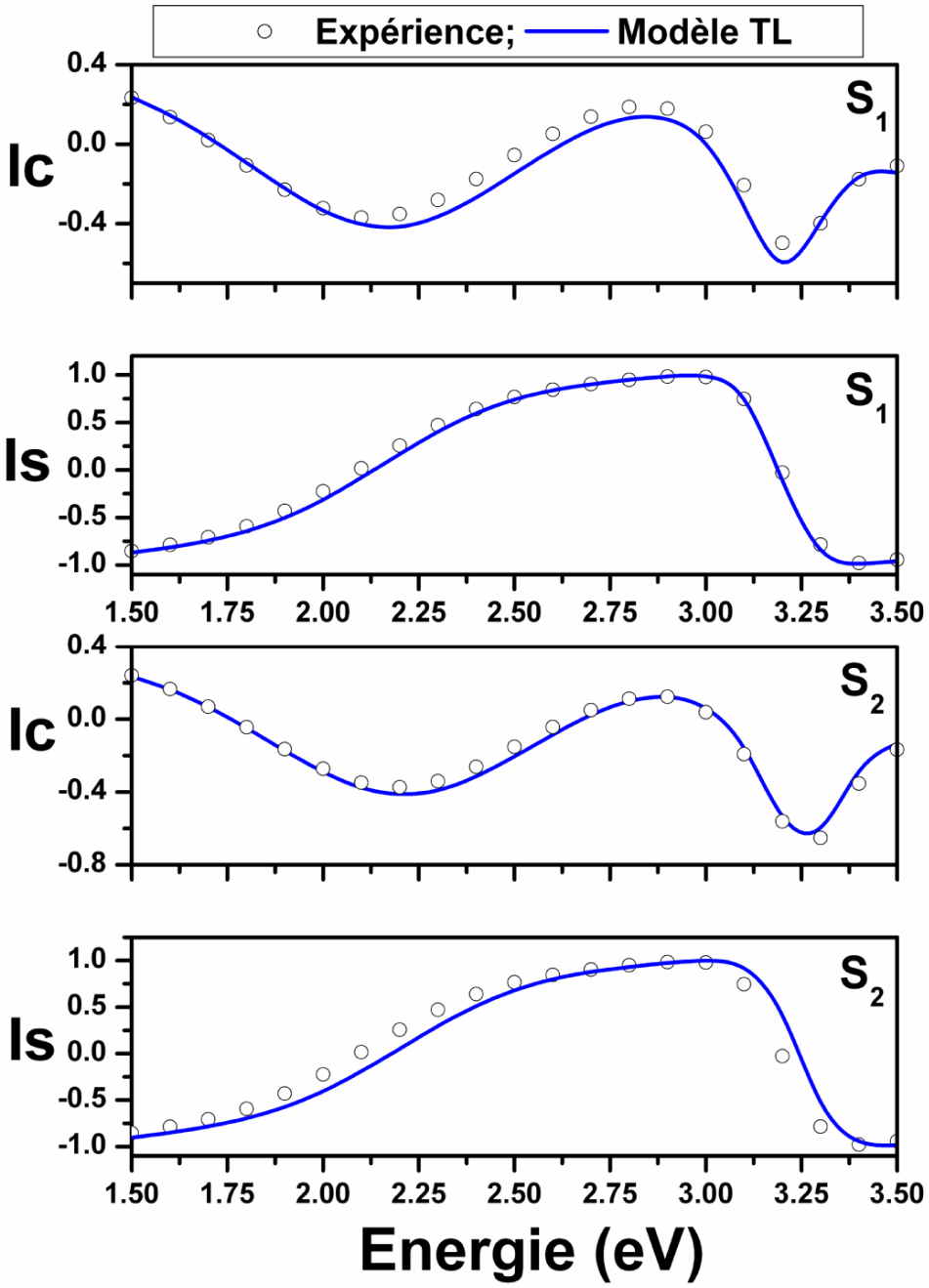

FIG. 3.23 – Spectres ellipsométriques mesurés (symbole) et calculés (ligne) des échantillons S_1 et S_2 décrits par la loi de TL.

Les couches	Epaisseur (nm)		Fraction volumique (%)
e_1	S_1	21 ± 1	0.00
	S_2	24 ± 1	0.00
e_2	S_1	117 ± 1	6.76 ± 0.43
	S_2	109 ± 1	3.10 ± 0.17
e_3	S_1	109 ± 1	0.00
	S_2	114 ± 1	0.00
Epaisseur totale (nm)	S_1	247	
	S_2	248	
χ^2	S_1	3.71	
	S_2	1.25	

Tab. 3.8 - Valeurs des épaisseurs des couches et les fractions volumiques des nanocristaux de ZnTe des échantillons S_1 et S_2, calculés par la loi de TL de ZnTe massif.

Après la détermination des valeurs des épaisseurs et celle de la fraction volumique, nous passons à la deuxième étape qui consiste à l'extraction de la fonction diélectrique des nc-ZnTe. Pour cela, il est impératif de mener une étude sur toute la gamme spectrale (0.6-6.5 eV). La figure 3.24 montre l'étude des spectres ellipsométriques en utilisant la loi de TL pour les échantillons S_1 et S_2. Nous observons une bonne reproductibilité des spectres ellipsométriques entre l'expérience et le calcul.

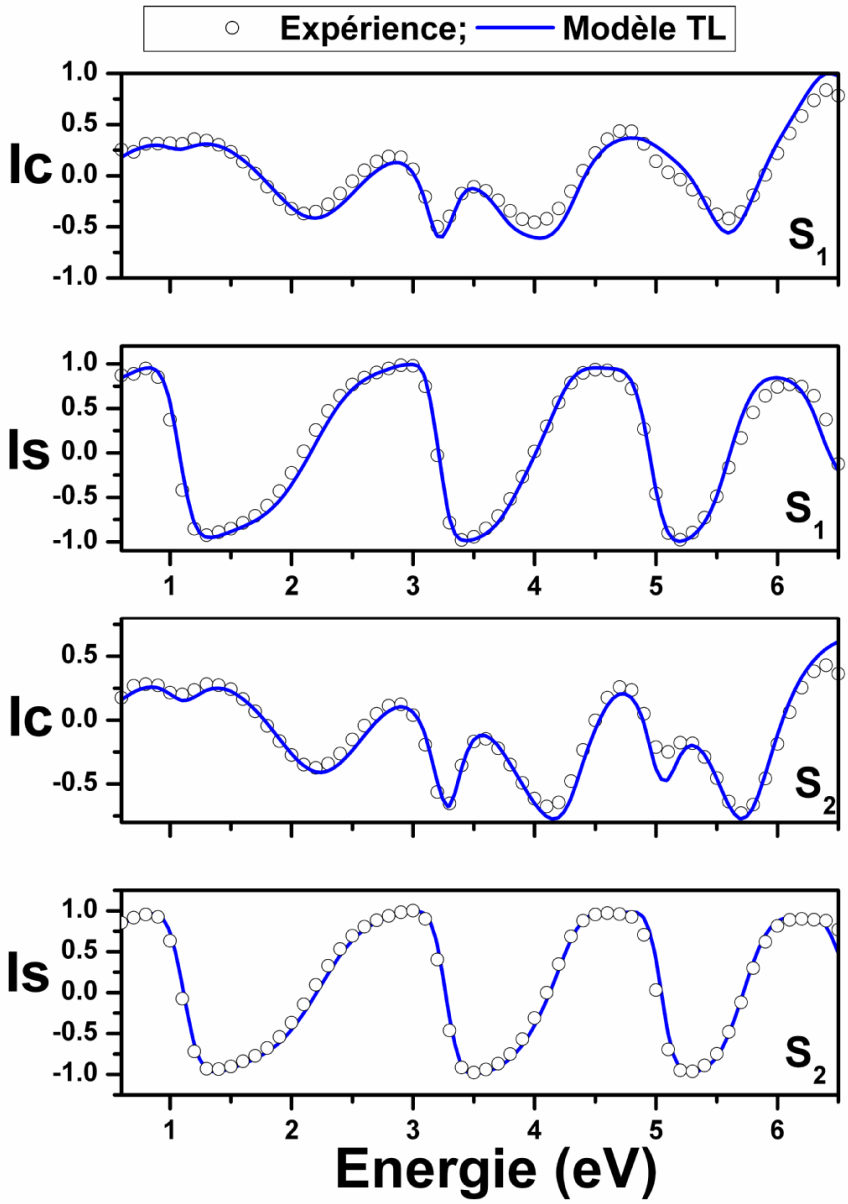

FIG. 3.24 – Comparaison entre les paramètres ellipsométriques $Ic = \sin 2\psi \cos\Delta$ et $Is = \sin 2\psi \sin\Delta$ mesurés pour les deux échantillons (S_1 : $1\times10^{16}/cm^2$ et S_2 : $5\times10^{15}/cm^2$) et calculés en utilisant le modèle de TL.

La figure 3.25 présente le comportement de la fonction diélectrique des nanocristaux de ZnTe sur une large gamme spectrale allant de 0.6 à 6.5 eV. Nous retrouvons le même comportement optique observé pour la loi de CPs. Les différentes transitions E_1, $E_1+\Delta_1$ et E_2 situées dans l'ultraviolet sont également déplacées vers les hautes énergies. Cela indique que les deux lois

de dispersions utilisées sont similaires et qu'elles permettent toutes les deux d'extraire la fonction diélectrique de nc-ZnTe.

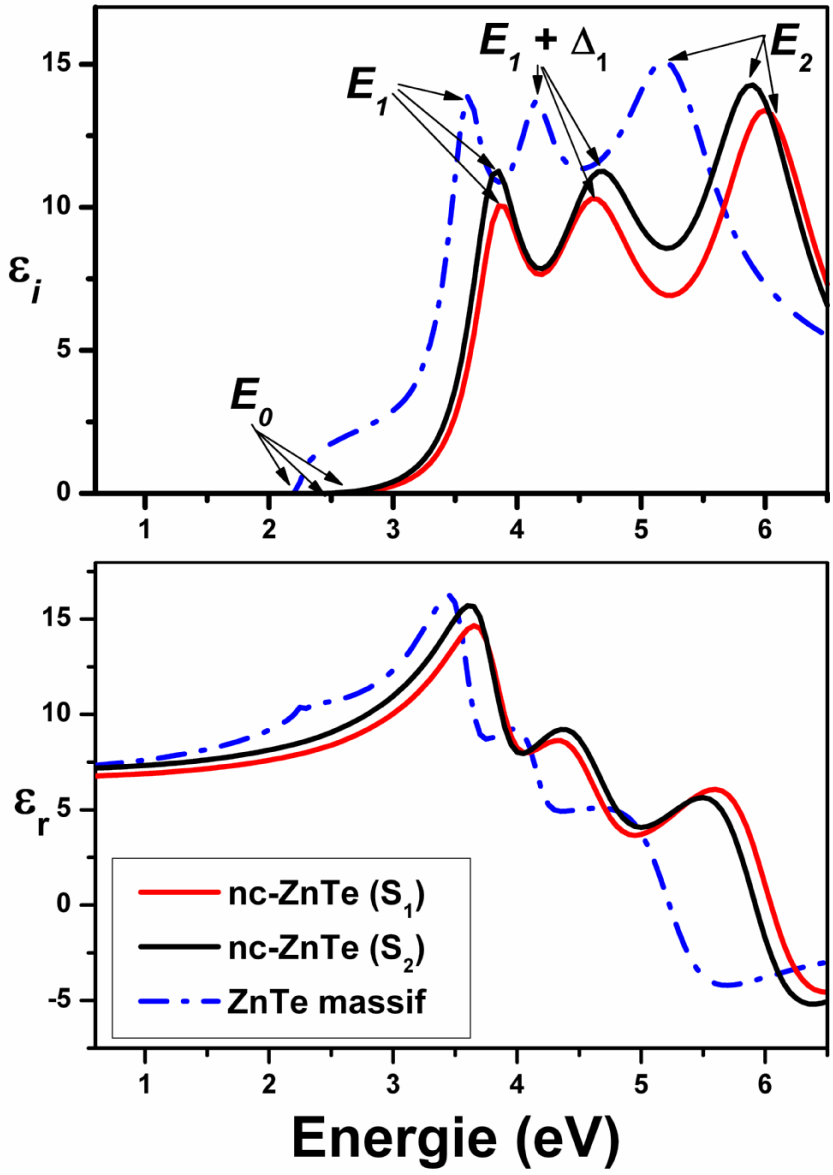

FIG. 3.25 – Fonction diélectrique des nanocristaux de ZnTe des échantillons S_1 et S_2 par TL.

La figure 3.25 montre une réduction de l'amplitude de ε_i avec un décalage des pics des transitions vers les hautes énergies.

Vu le décalage vers l'UV des pics des transitions optiques, nous pouvons dire que la taille des nc-ZnTe a un effet sur la fonction diélectrique des échantillons S_1 et S_2. Cela est surtout constaté dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique.

Un récapitulatif des paramètres de TL est donné dans le tableau 3.9. Une augmentation des énergies des différents pics de transition est observée.

Paramètres TL	**ZnTe massif**	**nc-ZnTe par TL (S_1)**	**nc-ZnTe par TL (S_2)**
e_1 **(nm)**	--	21 ± 1	24 ± 1
e_2 **(nm)**	--	117 ± 1	109 ± 1
e_3 **(nm)**	--	109 ± 1	114 ± 1
$f_{ZnTe\text{-}nc}$**(%)**	--	6.76 ± 0.43	3.10 ± 0.02
E_0 **(eV)**	2.28	2.50 ± 0.04	2.39 ± 0.02
ε_∞	1.8	2.5	2.5
E_{1TL} **(eV)**	3.57	3.83 ± 0.06	3.80 ± 0.06
A_1	21	35	35
C_1	0.25	0.50	0.50
E_{2TL} **(eV)**	4.1	4.60 ± 0.01	4.65
A_2	45	35	35
C_2	0.76	0.90	0.94
E_{3TL} **(eV)**	5.2	6.00 ± 0.09	5.90 ± 0.02
A_3	37	35	35
C_3	0.9	1	1

Tab. 3.9- Comparaison entre les valeurs des paramètres du modèle de TL pour les deux échantillons S_1 (1×10^{16}/cm^2) et S_2 (5×10^{15}/cm^2).

4.2.3.3. Comparaison entre les résultats des deux lois de dispersion

Les spectres optiques, tels que l'indice de réfraction complexe, et le coefficient d'absorption sont déterminés car elles sont fortement liées à la fonction diélectrique. Ainsi, on peut calculer les constantes optiques de réfraction *n*, d'extinction *k* et le coefficient d'absorption α en utilisant les relations classiques suivantes :

$$n = \left[\frac{\left(\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2\right)^{1/2} + \varepsilon_r}{2} \right]^{1/2}, k = \left[\frac{\left(\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2\right)^{1/2} - \varepsilon_r}{2} \right]^{1/2}, \tag{3.7}$$

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} \left[\frac{\left(\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2\right)^{1/2} - \varepsilon_r}{2} \right]^{1/2} = \frac{4\pi k}{\lambda}. \tag{3.8}$$

Les figures 3.26 - 3.27 montrent la dépendance spectrale de *n* et *k* pour les nc-ZnTe. Les pics observés sur les spectres *n* sont situés vers 3.9, 4.7 et 6 eV, et ils sont principalement liées aux transitions optiques (E_1, $E_1 + \Delta_1$ et E_2). La structure E_0 relativement faible est aussi clairement observée par le modèle CPs et de TL aux mêmes énergies, 2.5 eV et 2.39 eV respectivement, pour les échantillons S_1 et S_2. Ces valeurs peuvent également être observées sur les spectres *k* avec une signature plus prononcée pour la transition E_0.

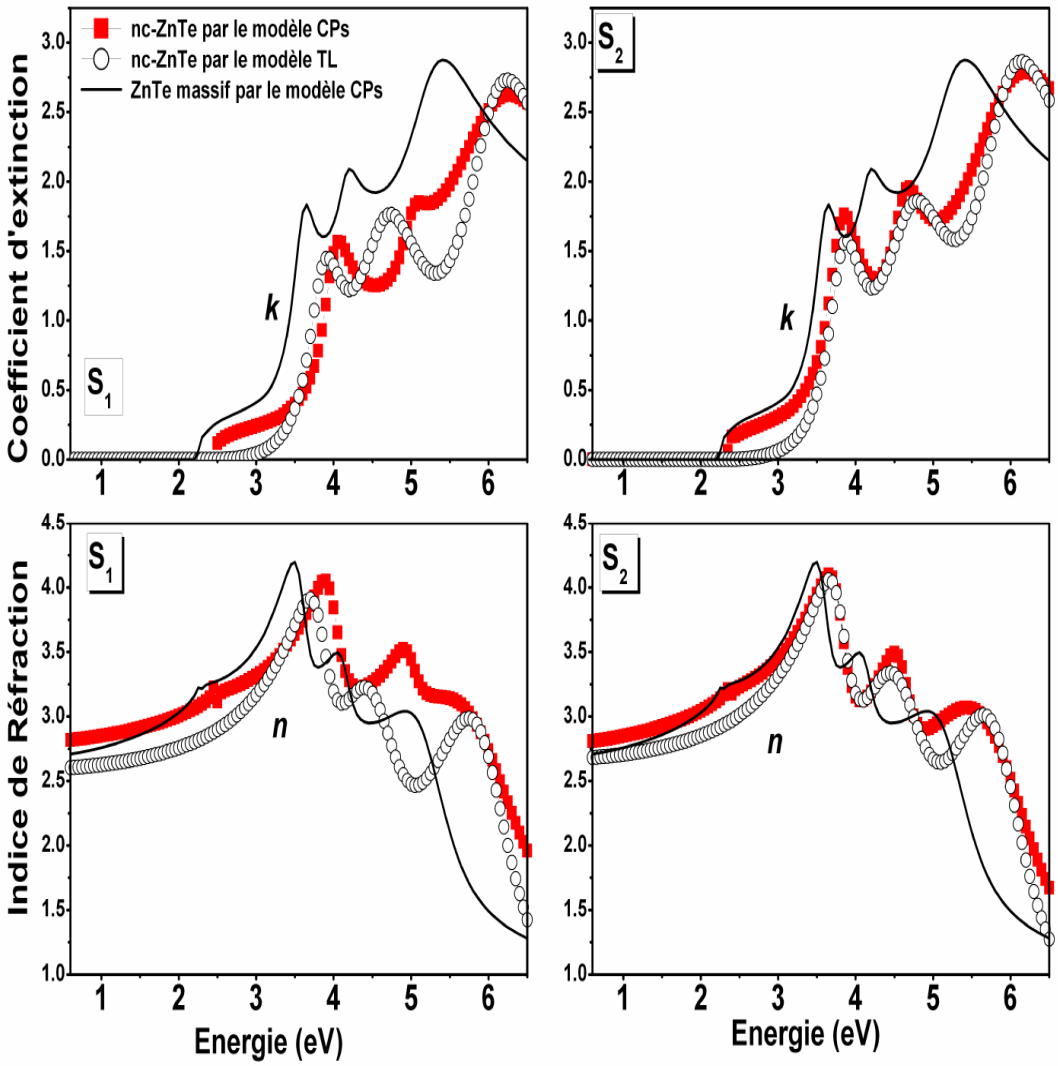

FIG. 3.26 – Spectres de *n* et *k*. Comparaison entre les deux modèles pour les échantillons S_1et S_2.

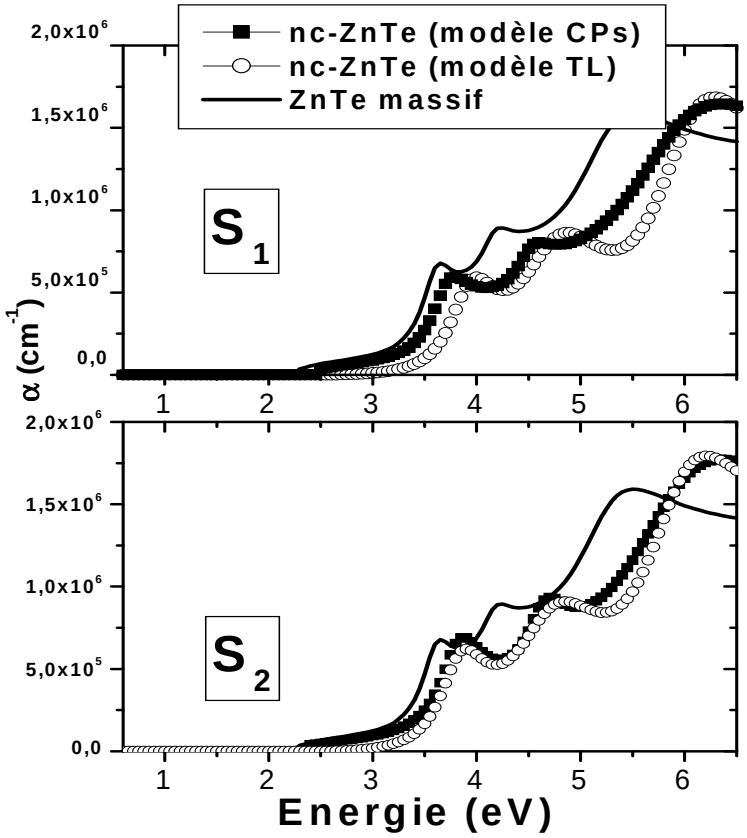

FIG. 3.27 – Spectres de α. Comparaison entre les deux modèles pour l'échantillon S_2.

Dans tous ces spectres, la transition de $E_0 + \Delta_0$ n'a pu être observée, cela pour les deux échantillons et pour les deux modèles. Les résultats sont montrés dans les figures 3.26 et 3.27. En règle générale, le calcul de la dérivée seconde de la fonction diélectrique est nécessaire afin d'observer toutes les transitions optiques. Nous avons calculé la dérivé numérique de la partie imaginaire de la fonction diélectrique à 3 points en utilisant l'équation suivante :

$$\frac{d^2\varepsilon}{dE^2} = \sum_p \frac{2\left[\left(\varepsilon_{p+1}-\varepsilon_p\right)\left(E_p-E_{p-1}\right)-\left(\varepsilon_p-\varepsilon_{p-1}\right)\left(E_{p+1}-E_p\right)\right]}{\left(E_p-E_{p-1}\right)\left(E_{p+1}-E_p\right)\left(E_{p+1}-E_{p-1}\right)} \tag{3.9}$$

Le résultat est donné sur la figure 3.28. Les différents minimas obtenus par le modèle de CPs attribués à E_0, E_1, $E_1 + \Delta_1$ et E_2 sont clairement observés, respectivement à 2.5, 3.9, 4.7 et 6 eV pour l'échantillon S_1 et à 2.39, 3.9, 4.72 et 5.9 eV pour l'échantillon S_2. Pour le modèle TL, seulement trois minima attribués aux transitions E_{1TL}, E_{2TL} et E_{3TL} sont observés aux énergies 3.83 eV, 4.6 eV et 6 eV pour S_1 et aux énergies 2.39 eV, 3.8 eV, 4.65 eV et 5.9 eV pour S_2.

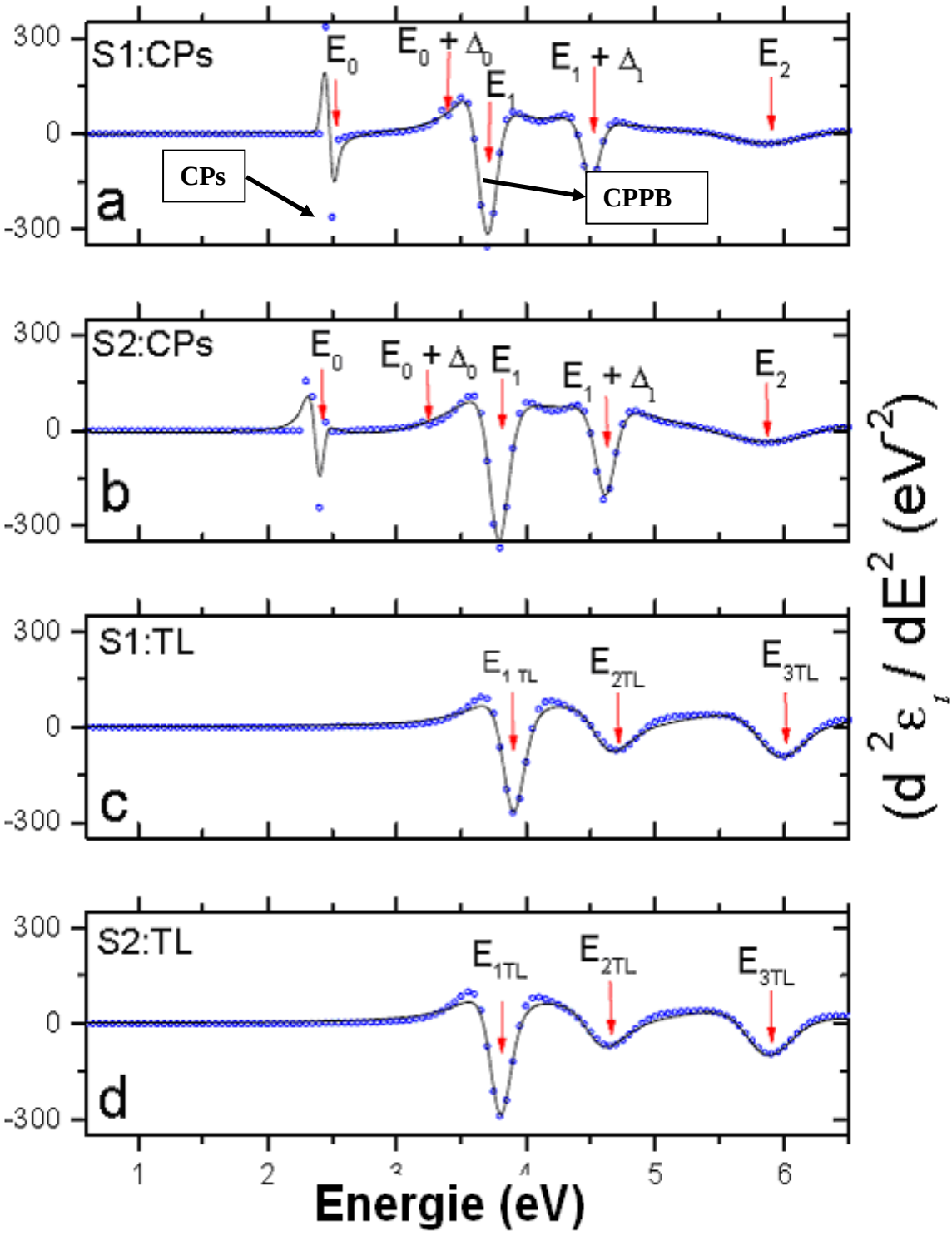

FIG. 3.28 – Dérivée seconde de la partie imaginaire de la fonction diélectrique obtenue avec les deux modèles : (a) modèle CPs pour S_1, (b) modèle CPs pour S_2, (c) modèle TL pour S_1 (d) modèle TL pour S_2.

Les deux transitions E_0 et $E_0 + \Delta_0$ sont visibles uniquement sur les dérivées secondes obtenues par le modèle CPs. Ceci est l'un des avantages de ce modèle par rapport à celui de TL. Ces signatures distinctes associées aux points critiques ont été déjà observées dans la structure électronique de bande de ZnTe massif calculé par J.P. Walter et *al.* [27]. L'absorption fondamentale de ZnTe massif de type direct est situé à E_0 ~2.21 eV (entre les bandes $\Gamma_8^V \rightarrow \Gamma_6^C$) et $E_0 + \Delta_0$ ~ 3.14 eV (entre les bandes $\Gamma_7^V \rightarrow \Gamma_6^C$). Les transitions E_1, $E_1 + \Delta_1$ et E_2, sont situées respectivement, aux positions ~3.7 eV (entre les bandes $L_4^V L_5^V \rightarrow L_6^C$), ~ 4.21 eV (entre les bandes $L_6^V \rightarrow L_6^C$ selon la direction Λ) et ~ 5.2 eV (entre les bandes $X_7^V \rightarrow X_6^C$) dans la région de la zone de Brillouin.

Pour ZnTe massif, l'ensemble de ces transitions est visible sur la structure de bande calculée par J.P. Walter et *al.* [27] donnée sur la figure 3.29.

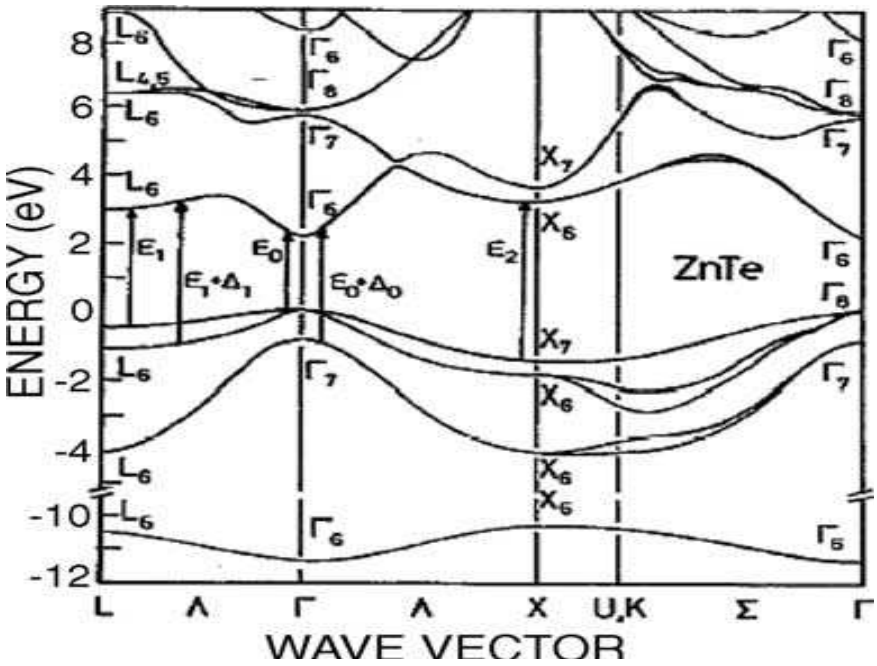

FIG. 3.29 – Structure de bande de ZnTe montrant les différentes transitions [27].

Pour le modèle CPs, en plus de E_0, une transition spéciale $E_0 + \Delta_0$ est visible dans la figure 4.28 à 3.35 eV (pour S_1) et 3.21 eV (pour S_2). Un ajustement est également obtenu par le modèle des bandes paraboliques basé sur les points critiques (CPPB) [28].

Les traits continus sur la figure 3.28 représentent alors ce modèle CPPB, qui est tiré de l'équation :

$$\frac{d^2\varepsilon}{d\omega^2} = \begin{cases} n(n-1)Ae^{i\phi}(\omega - E + i\Gamma)^{n-2}, n \neq 0 \\ Ae^{i\phi}(\omega - E + i\Gamma)^{-2}, n = 0 \end{cases}, \tag{3.10}$$

où A est l'amplitude, Γ est l'élargissement, et ϕ est l'angle de phase de l'exciton. L'exposant n prend les valeurs de -0.5 pour 1D, 0 pour 2D, et 0.5 pour 3D, en ce qui concerne les points critiques. L'ajustement est effectué pour la partie imaginaire de cette équation à l'aide de la méthode régressive des moindres carrés de Levenberg-Marquardt. Les résultats sont donnés dans la figure 3.28. En utilisant le modèle CPPB, le meilleur ajustement du spectre de la partie imaginaire $\frac{d^2\varepsilon}{d\omega^2}$ des nanoparticules ZnTe montre quatre points critiques (E_0, E_1, E_1 + Δ_1 et E_2).

Les courbes des deux échantillons sont bien reproduites par le modèle CPPB, le résultat est présenté au tableau 3.10.

CPPB				
Paramètres	E_0 **(eV)**	E_1 **(eV)**	$E_1 + \Delta_1$ **(eV)**	E_2 **(eV)**
E **(eV)**	**2.46**	**3.69**	**4.49**	**5.91**
n	**0.5**	**0**	**0**	**-0.5**
ϕ **(deg)**	**270**	**90**	**90**	**270**
Γ **(Ev)**	**0.02**	**0.19**	**0.19**	**0.25**

Tab. 3.10 – Paramètres des points critiques de l'échantillon S_1, déterminées par le modèle CPPB.

Le degré de divergence χ^2 observé dans la figure 3.28 entre les données déterminées et celles ajustées est inférieure à 8 et l'incertitude des positions des points critiques obtenus à partir de la courbe ajustée est inférieure à ± 0.02 eV. Nous constatons que les points critiques calculés par le modèle CPPB et le modèle CPS sont très proches. Cependant, avec le peu des données qu'il y a autour de 3.35 eV, nous n'avons pas pu déterminer correctement la valeur de $E_0 + \Delta_0$ par le modèle CPPB.

4.3. Conclusion

Nous avons déterminé la fonction diélectrique et les transitions optiques des nanocristaux de ZnTe par ellipsométrie spectroscopique dans la gamme spectrale 0.6 à 6.5 eV.

L'influence de la taille des nanocristaux sur les propriétés optiques et en particulier sur les points critiques E_0, $E_0 + \Delta_0$, E_1, $E_1 + \Delta_1$ et E_2 de la fonction diélectrique a été aussi montrée pour ce semiconducteur type II-VI. Les positions énergétiques des transitions optiques sont déterminées en utilisant deux modèles : le modèle des points critiques d'Adachi (CPs) et la loi de dispersion de Tauc-Lorentz (TL). Ces deux lois permettent d'accéder au gap optique, mais aussi aux transitions optiques caractéristiques des points critiques de ZnTe. Mais la singularité du modèle CPs est qu'il a permis d'observer toutes les transitions possibles dans le domaine spectral de 0.6 à 6.5 eV. Des résultats similaires sont trouvés par ces modèles. Cependant, seul le modèle CPs permet de mettre en évidence l'existence d'une transition $E_0 + \Delta_0$ visible sur les spectres de la fonction diélectrique. L'énergie de gap des nc-ZnTe de taille entre 4 à 17 nm varie entre 2.39 à 2.5 eV, montrant une augmentation de 110 à 220 meV. Cette augmentation est relativement faible à cause de la taille importante des nanocristaux par rapport au rayon de Bohr excitonique de ZnTe (5 nm) [29]. Pour les petites tailles allant de 2.1 et 2.7 nm, un large déplacement vers le bleu a été observé ; il est respectivement de l'ordre de 1310 meV et 530 meV [19]. Pour des nanoparticules qui ont des dimensions plus grandes que le rayon de Bohr excitonique, le confinement de la paire électron-trou est très faible [30] Car dans le régime de fort confinement quantique, les positions des niveaux quantiques sont décrits par des mouvements de l'électron et du trou séparément [31].

5. Modélisations ellipsométriques : échantillon à dose élevée

La caractéristique principale de l'échantillon S_3 est sa dose d'implantation beaucoup plus élevée ($2.9x10^{16}$ ions/cm^2) que les échantillons précédemment étudiés (S_1 et S_2). Les mesures ellipsométriques ont été effectuées à l'aide de l'ellipsomètre de Horiba Jobin Yvon dans le domaine spectral [0.6 – 6.5] eV. La démarche est la même que pour les deux échantillons précédents:

- Mise en place d'un modèle physique selon l'image TEM.
- Détermination des valeurs des épaisseurs et de la fraction volumique des nc-ZnTe.
- Enfin extraction de la fonction diélectrique des nc-ZnTe par le modèle d'Adachi (CPs).

5.1. Analyse par microscopie électronique à transmission

Avant de commencer l'étude des propriétés optiques, il est fort intéressant d'exploiter les informations structurales concernant la formation et la taille des nc-ZnTe. L'image TEM de la figure 3.30, montre la formation de nc-ZnTe de forme sphérique avec une distribution de taille assez large. En effet, le diamètre des nc-ZnTe varie entre 5 nm pour les petites particules et 35 nm pour les plus larges. Parallèlement, la densité des nanocristaux de large diamètre est plus importante réduisant la distance inter-nanoparticules. Ceci indique que l'implantation des nc-ZnTe à forte dose combiné à un recuit à 800°C favorise la formation de nanocristaux de large diamètre au détriment des plus petits. La valeur de l'épaisseur totale de la couche de silice est d'environ 250 nm.

Quant à la distribution en volume des nc-ZnTe dans la couche de silice, elle est répartie en trois régions. La première située après l'interface SiO_2/substrat d'épaisseur e_1 ainsi que la troisième d'épaisseur e_3 située au voisinage immédiat de l'interface SiO_2/air, sont constituées quasiment de silice pure. La région intermédiaire d'épaisseur e_2 est cependant, riche en nanocristaux de ZnTe.

L'autre information importante est que nous observons sur cette image des lacunes (trous) dans la matrice de la silice, plus précisément à l'interface SiO_2/air. Ces lacunes sont caractéristiques de perte de Te par exodiffusion.

Nous allons utiliser ces informations concernant la structure de l'échantillon (distribution en volume des nc-ZnTe et l'épaisseur de la couche de silice) afin de bien contrôler les paramètres du modèle ellipsométrique et ainsi réduire les erreurs de modélisation.

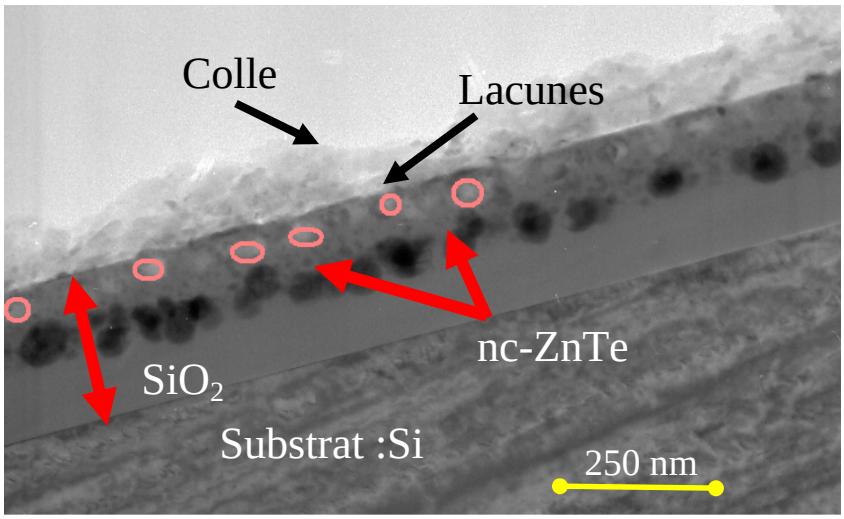

FIG. 3.30 – Image TEM de l'échantillon $2.9x10^{16}$ions/cm^2 recuit à 800°C pendant 1h.

5.2. Modélisation de l'échantillon

Le modèle physique utilisé est un modèle à trois couches comme celui des échantillons S_1 et S_2; il est montré à la figure 3.31. La couche intermédiaire est composée d'un mélange de nc-ZnTe et de SiO_2 décrit par le milieu effectif de l'approximation de Bruggeman.

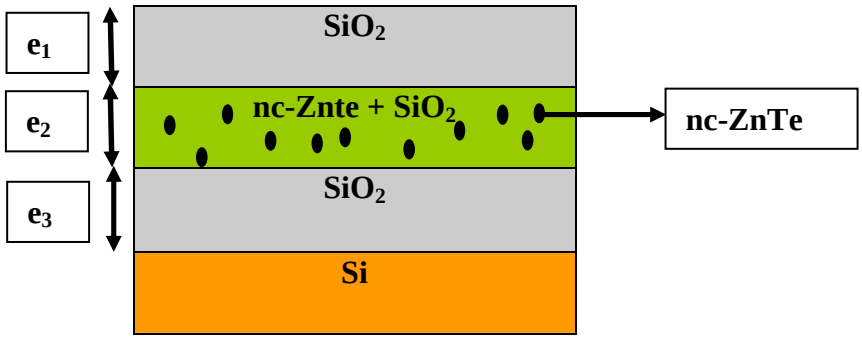

FIG. 3.31 – Modèle physique à trois couches.

La première étape de la modélisation consiste à évaluer les valeurs des épaisseurs e_1, e_2 et e_3 ainsi que la fraction volumique des nc−ZnTe. Comme dans le cas de la modélisation des échantillons S_1 et S_2, la reproduction des spectres ellipsométriques est restreinte au domaine du visible (1.5−3.5 eV). Pour cela, nous avons utilisé notre modèle à trois couches où la fonction diélectrique des nc-ZnTe est substituée par celle du ZnTe massif dont le spectre est extrait de la référence [14]. La figure 3.32 montre la comparaison des spectres ellipsométriques (*Is*, *Ic*) mesurés et calculés pour un angle d'incidence de 70°.

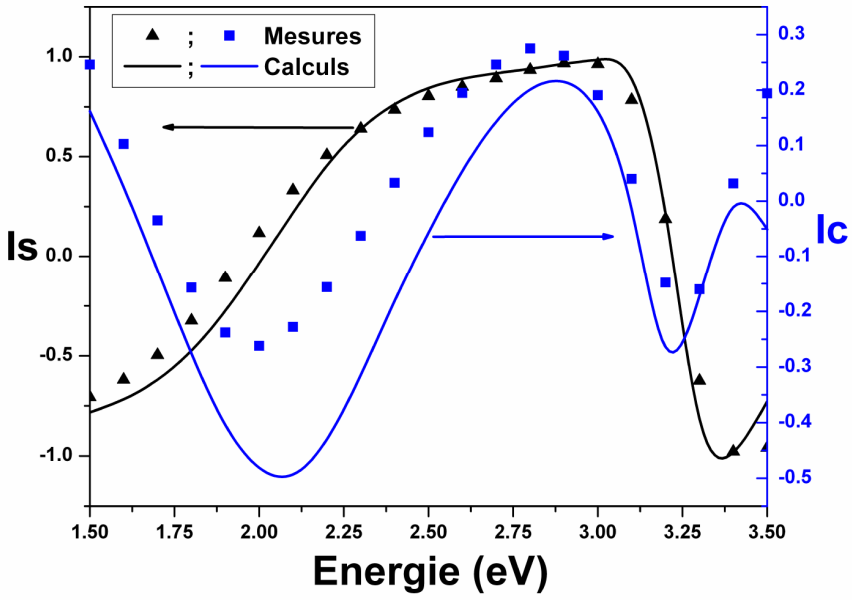

FIG. 3.32 – Spectres expérimentaux et calculés de l'échantillon S_3.

Nous constatons que la reproduction des spectres n'est pas satisfaisante, surtout pour *Ic*.
Le tableau 3.11 récapitule les résultats obtenus par la première étape de la modélisation.
On note un bon accord entre l'épaisseur totale calculée à partir du modèle ellipsométrique (252 nm) et celle de la couche de silice (250 nm). Par contre ce résultat ne correspond pas aux valeurs déterminées par le TEM pour chaque couche et celles obtenues par la modélisation. Ce modèle indique également une valeur de la fraction volumique de nc-ZnTe de 33.97 %.

Paramètres	**TEM**	**Ellipsométrie**
$f_{\text{nc-ZnTe}}$ %	--	33.97 ± 0.31
e_1 (nm)	68.75	54. ± 1
e_2 (nm)	93.75	43 ± 1
e_3 (nm)	87.5	155 ± 1
e_{totale} (nm)	250	252

Tab. 3.11 – Les valeurs des épaisseurs et de la fraction volumique de ZnTe comparées à celles calculées à partir de l'analyse de l'image TEM.

L'ensemble de ces résultats montre que le modèle utilisé n'est pas approprié pour la détermination de la fonction diélectrique des nanocristaux ZnTe. Nous pouvons dire que ce modèle n'est pas compatible avec l'échantillon S_3 même si l'image TEM et le modèle correspondent.
Cela est peut être dû du fait que l'on n'ait pas tenu compte des lacunes observées sur l'image TEM de la figure 3.30. Ces lacunes sont dues à l'exodiffusion de tellurure « Te^{2-} » dans la dernière couche. Dans le nouveau modèle physique, nous allons tenir compte de ces lacunes. Le modèle physique sera alors comme celui représenté sur la figure 3.33.

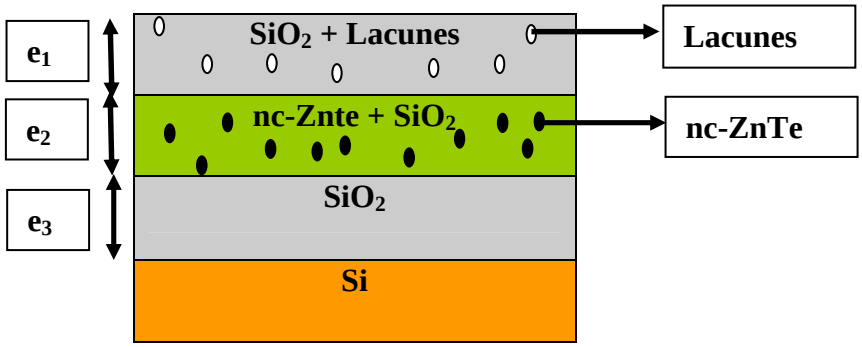

FIG. 3.33 – Modèle physique à trois couches contenant des lacunes faites par exodiffusion de tellurure « Te^{2-} ».

Dans ce modèle, la fraction volumique des lacunes est variée. La figure 3.34 montre les nouveaux spectres ellipsométriques en tenant compte du vide observé dans l'image TEM.

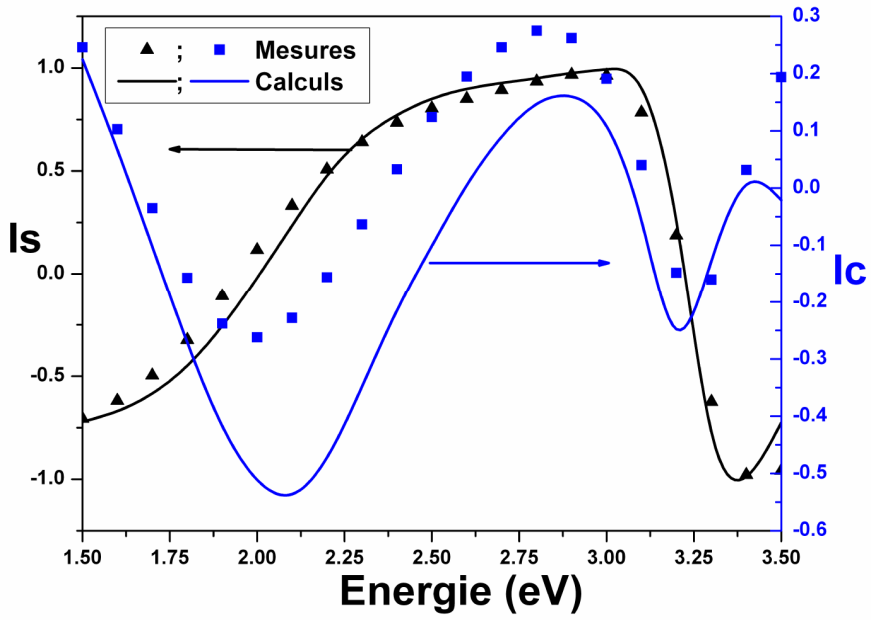

FIG. 3.34 – Spectres expérimentaux et calculés de l'échantillon S_3.

Le modèle ne reproduit pas correctement l'allure des mesures ellipsométriques, nous notons un grand écart entre les valeurs expérimentales et calculées, principalement au niveau de *Ic*.

Le modèle proposé avec lacunes ne permet pas d'interpréter les spectres expérimentaux.

Plusieurs modèles ont été testés, comme un modèle à quatre couches et un modèle à cinq couches, en tenant toujours compte des lacunes de vide observées.

Dans le domaine du visible nous avons substitué cette fois la fonction diélectrique des nc-ZnTe par la loi de dispersion CPs, vu que l'utilisation de la fonction diélectrique de ZnTe massif ne donnait pas des résultats concluants. Mais le résultat n'est pas toujours satisfaisant. Puis nous avons tenu compte des défauts liés à la silice dus à la forte dose d'implantation ionique. Nous pensons que tenir compte uniquement des lacunes sous forme de vide et non pas des pertes spécifiques « Te » est la raison pour laquelle le modèle proposé est insuffisant. Dans ce cas, l'étude ellipsométrique n'a pas permis de déterminer les constantes optiques des nc-ZnTe.

Nous avons décidé alors de réduire le budget thermique et le temps de recuit de l'échantillon, afin qu'il n'y ait plus le phénomène d'exodiffusion de « Te^{2-} ». Un quatrième échantillon S_4 ayant la même dose d'implantation mais recuit à 700°C pendant 15 min a été alors étudié.

5.3. Modélisation de l'échantillon S_4

Les mesures ellipsométriques ont été effectuées à l'aide de l'ellipsomètre PRPSE dans le domaine spectral [1.4 – 5] eV, pour différents angles d'incidence à 55°, 60° et 65°. Cet instrument mesure les quantités tan Ψ et cosΔ.

Des informations structurales concernant la formation et la taille des nanocristaux de ZnTe sont obtenues par le TEM et HRTEM, et sont illustrées sur les figures 3.35 et 3.36. On note que les nanocristaux sont bien cristallisés.

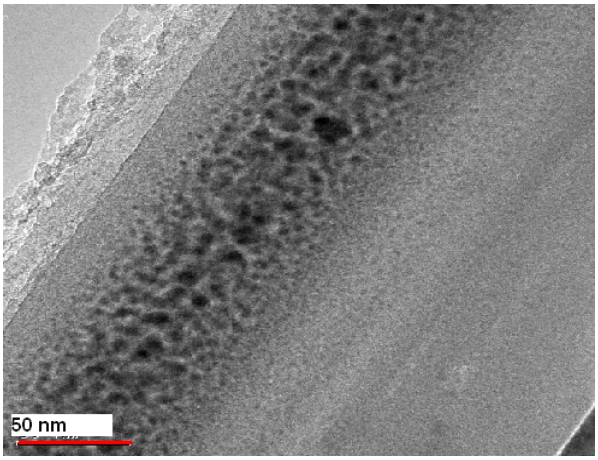

FIG. 3.35 – Image TEM de l'échantillon 2.9x10^{16}ions/cm^2 recuit à 700°C pendant 15 min.

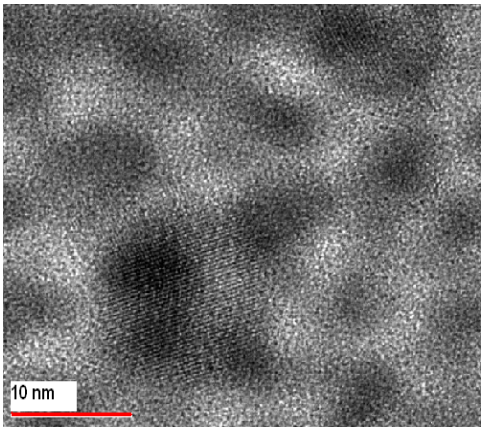

FIG. 3.36 – Image HRTEM de l'échantillon 2.9x10^{16}ions/cm^2 recuit à 700°C pendant 15 min.

Les figures 3.35 et 3.36 montrent la présence de précipités cristallins dans SiO_2. La distribution des nc-ZnTe est gaussienne. L'épaisseur est de l'ordre de 250 nm. La taille des nc-ZnTe varie de 6 nm à 17 nm.

Dans un premier temps, nous avons essayé de déterminer les réponses optiques de ces nanocristaux en utilisant un modèle à trois couches. La couche intermédiaire est composée d'un mélange de nc-ZnTe et de SiO_2 décrit par le milieu effectif de l'approximation de Bruggeman. Le modèle est montré dans la figure 3.37, la loi de dispersion utilisée est celle d'Adachi (CPs).

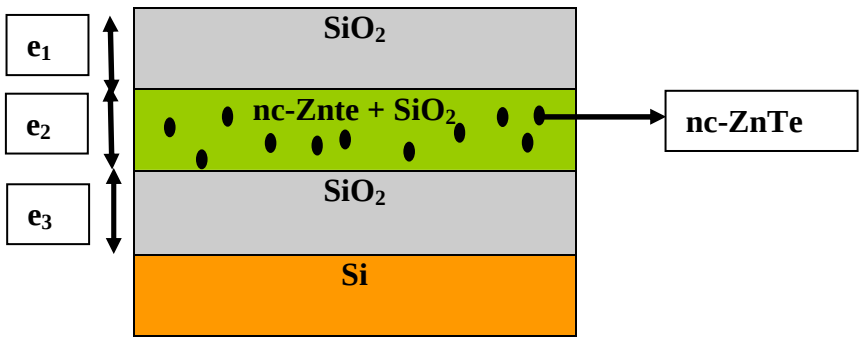

FIG. 3.37 – Modèle physique à trois couches.

Les mesures ellipsométriques sont montrées dans la figure 3.38. Nous constatons un désaccord entre l'expérience et le modèle proposé.

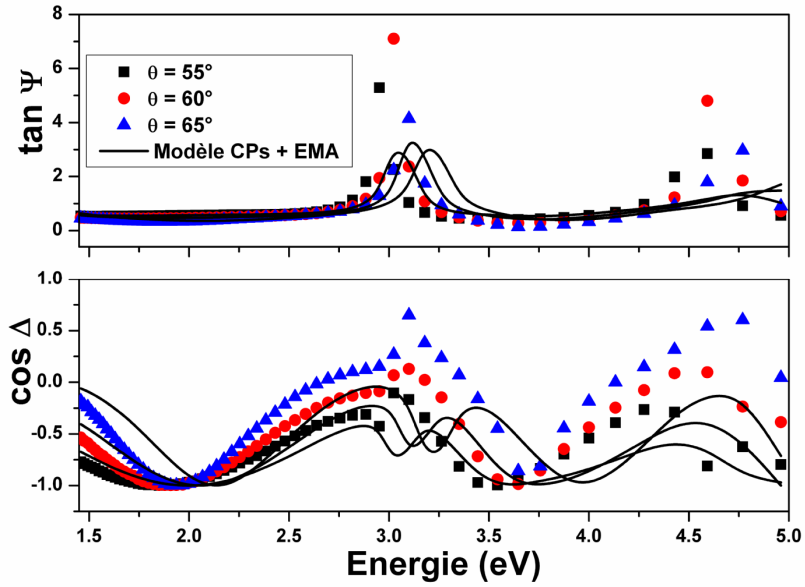

FIG. 3.38 – Spectre ellipsométriques expérimental et calculé sans défauts de silice.

Des discordances sont observées, notamment dans le spectre de cosΔ. On constate que le modèle proposé ne décrit pas correctement la réalité de l'échantillon. Plusieurs autres modèles ont été testés sans résultat apparent, y compris un modèle contenant des lacunes dans la couche intermédiaire et la couche de l'interface SiO_2/air. Malheureusement, ce dernier modèle n'a pas permis non plus de reproduire les spectres expérimentaux de façon satisfaisante.
Cela nous a conduit à examiner d'autres effets tels que les défauts de la matrice. C'est sur ce dernier point que portera la suite de notre étude de la modélisation de l'échantillon S_4.

5.3.1. Les effets des défauts de la silice

L'implantation ionique peut produire des changements structuraux du milieu hôte. En particulier, elle est responsable de l'amorphisation, de la compaction ou de la relaxation de la matrice [32-34], qui peuvent conduire à de faibles changements de l'indice de réfraction. En effet, l'implantation ionique à forte dose, a pour effet principal de casser des liaisons chimiques dans la matrice hôte. Les défauts de la silice liés à la cassure de ces liaisons sont essentiellement des déficiences ou des excès d'oxygène [35].
Les défauts les plus communs sont les centres B_2 avec une ligne d'absorption vers 5 eV et E' avec une ligne d'absorption vers 5.8 eV [35–37]. D'autres défauts caractérisés par l'excès d'oxygène sont repérés aux pics des transitions à 2, 2.7, 4.4 et 4.8 eV [35]. Bien que beaucoup

de ces défauts soient situés dans l'ultraviolet, les transitions associées à ces défauts sont susceptibles d'avoir des conséquences sur le spectre visible. Différentes simulations ont été effectuées afin d'étudier ces éventuels effets.

La modélisation de tels défauts n'est pas évidente. Nous avons fait le choix de modéliser ces défauts en ajoutant un oscillateur à la silice. L'oscillateur est défini par [38] :

$$\chi = \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0} \frac{f}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma}, \tag{3.11}$$

où f est la force d'oscillateur, ω_0 la pulsation de résonance, γ le facteur d'élargissement, m est la masse de l'électron et N est la densité d'atomes ou de molécules support de cette transition. Si $\gamma << \omega_0$, l'élargissement est lié à la largeur à mi-hauteur $\Delta\omega$ de cet oscillateur par $\Delta\omega = \gamma$ [39] au voisinage de la résonance. Les paramètres de ces oscillateurs ont été donnés par Skuja [33], à savoir ω_0 = 5.8 eV, f = 0.4, γ = 0.8 eV pour le centre E', ω_0 = 5 eV, f = 0.15, γ = 0.3 eV pour le centre B_2. Nous avons testé d'autres types de défauts d'excès d'oxygène; deux étant centrés aux alentours de 4.8 eV et 4.4 eV et deux autres autour de 2 eV avec ω_0 = 4.8, 4.4 eV, f = 0.2, γ = 1.05 eV pour les deux premiers et ω_0 = 2.7 et 2 eV, $f = 4\text{x}10^{-4}$, γ = 0.18 eV pour les deux autres. L'ensemble de ces données est résumé dans le tableau 3.12 suivant :

Types de défauts	**pulsation de résonance ω_0 (eV)**	**force d'oscillateur f**	**Facteur d'élargissement γ (eV)**
Centre E'	5.8	0.4	0.8
Centre B_2	5	0.15	0.3
Excès d'oxygène	4.8	0.2	1.05
	4.4	0.2	1.05
	2.7	$4\text{x}10^{-4}$	0.18
	2	$4\text{x}10^{-4}$	0.18

Tab. 3.12 – Paramètres des différents types de défauts.

Nous traitons chacun de ces six défauts en introduisant dans le nouveau modèle à trois couches une constante diélectrique de la silice modifiée dans laquelle un oscillateur est ajouté.

La constante diélectrique de la silice ainsi modifiée est donnée par l'équation suivante:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_s^2}{\omega_t^2 - \omega^2} + \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0} \frac{f}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma}, \tag{3.12}$$

ω_s =12.7 eV et ω_t = 12 eV représentant les paramètres de la loi de dispersion de la silice pure. Nous introduisons un facteur k dans les simulations définies par $N = k\ N_{SiO2}$, N_{SiO2} étant la densité de molécules de SiO_2 dans la silice pure. Cette densité est calculée en prenant une masse volumique pour la silice de ρ = 2.2 g.cm^{-3}. Le paramètre k représente donc la fraction de molécules de SiO_2 ayant subi un dommage d'implantation et sujet à une transition de cet oscillateur. Par exemple, k = 0.25 signifie qu'une molécule de SiO_2 sur quatre est endommagée.

Le spectre de la nouvelle fonction diélectrique de SiO_2 qui tient compte des défauts de la silice est donné dans la figure 3.39.

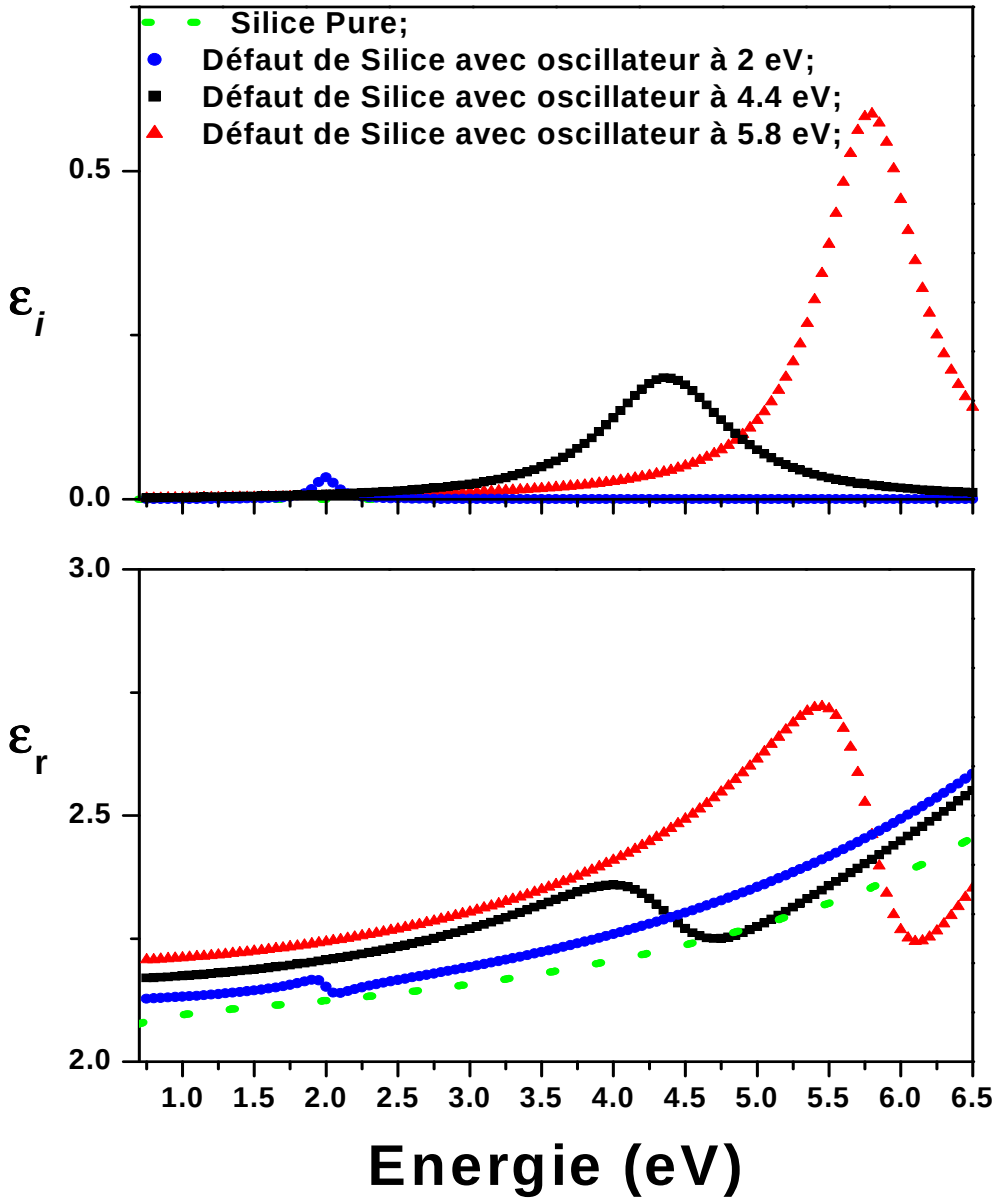

FIG. 3.39 – Partie réelle (bas) et partie imaginaire (haut) de la constante diélectrique de la silice pure et des constantes diélectriques de la silice endommagée par différents défauts.

Afin de tenir compte de ces défauts, il a fallu modifier le modèle physique, ce modèle est montré dans la figure 3.40.

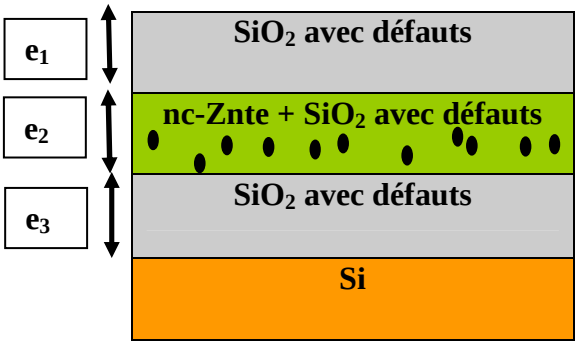

FIG. 3.40 – Modèle à trois couches contenant des défauts de silice.

Afin de modifier ce modèle, nous avons déterminé les différents types de défauts ayant un effet sur la silice. Dans un premier temps, en tenant compte d'un seul type de défaut avec une variation du paramètre *k*, nous n'avons pas obtenu de résultats satisfaisants. Dans un deuxième temps, en combinant différents types de défauts et en gardant le paramètre *k* constant, là aussi les résultats n'ont pas étés concluants.

Par la suite nous avons posé les hypothèses suivantes :

- L'implantation ionique endommagera davantage la couche de l'interface SiO_2/air que la couche de l'interface SiO_2/substrat, donc le paramètre *k* sera plus élevé pour la couche e_1 que la couche e_3.
- L'analyse des spectres ellipsométriques de la figure 3.41 nous donne une information sur les principales zones de divergence entre le spectre calculé et mesuré. On constate des divergences autour de 2 eV – 2.7 eV, 4.4 eV.
- En se référant à la littérature, nous avons remarqué que les défauts de centre E' situés dans l'UV ont des conséquences sur le spectre dans le visible.

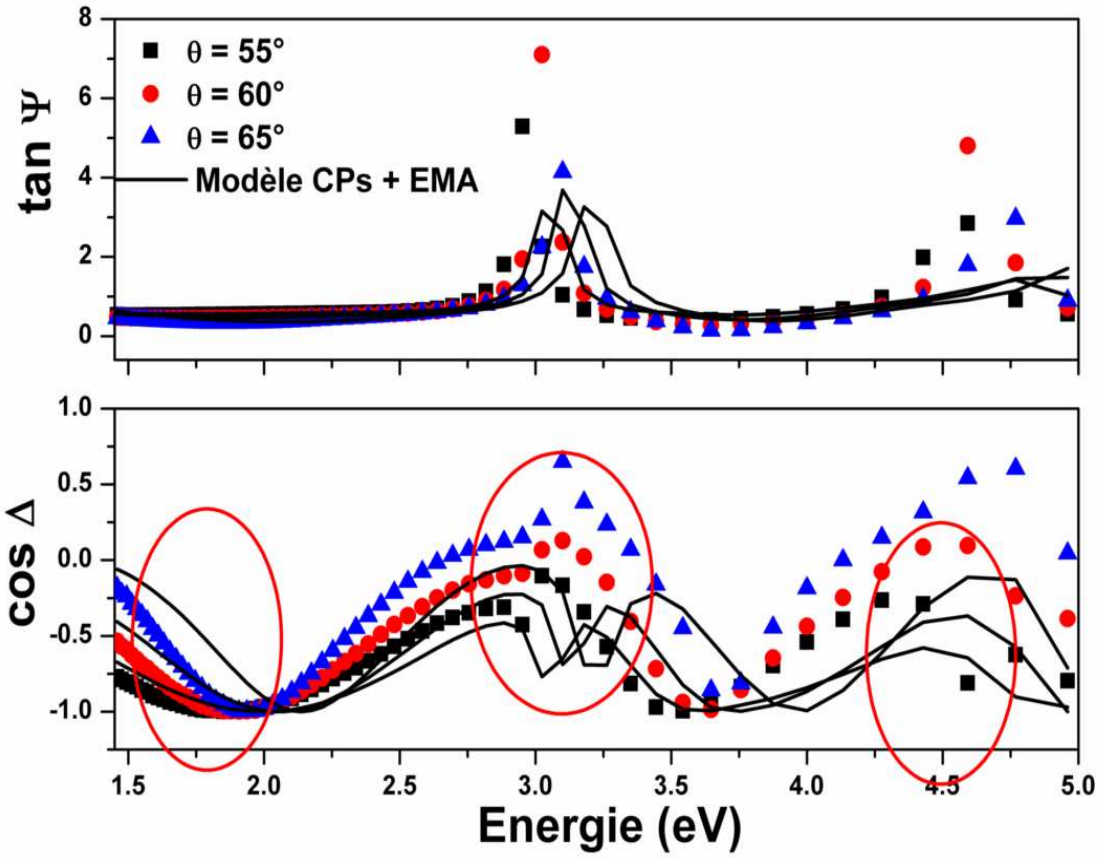

FIG. 3.41 – Spectre ellipsométriques expérimental et calculé sans défauts de silice.

Toutes ces hypothèses nous ont conduits à centrer notre étude sur quatre types de défauts avec un oscillateur à 2 eV, 2.7 eV, 4 eV et 5.8 eV. Cependant, il reste à déterminer le paramètre *k* de chaque type de défaut ainsi que la position de ce dernier dans les différentes couches.

Après plusieurs simulations, nous avons déterminé un nouveau modèle physique (figure 3.42) qui tient compte d'un type de défaut spécifique dans chaque couche. La première couche depuis l'interface est formée de 25% (k = 0.25) de la silice présente des défauts de centre *E'*. La seconde couche est considérée comme un mélange de nc-ZnTe (EMA) et d'une silice présentant 25% de défauts avec un pic d'absorption à 4.4 eV. La dernière couche contient 10% de la silice défectueuse avec un pic d'absorption à 2 eV. Nous observons que le spectre expérimental est constituée d'un ensemble des défauts de type *E'*, d'excès d'oxygène avec des pics d'absorption autour de 4.8 eV, 4.4 eV, 2.7 eV et de 2 eV.

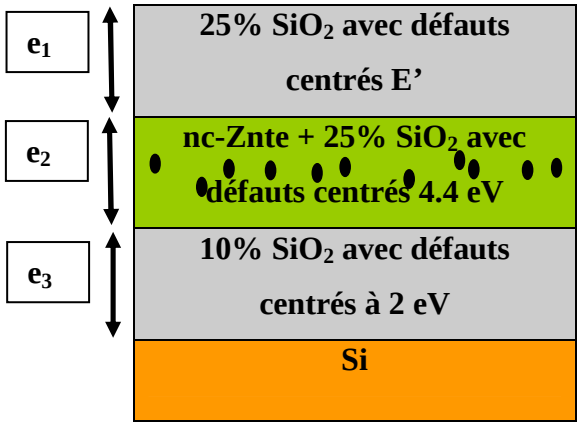

FIG. 3.42 – Modèle à trois couches utilisé contenant les pourcentages des défauts de silice.

Les simulations sont reportées sur la figure 3.43. Ces résultats ont été obtenus après ajustement des épaisseurs et fractions volumiques en minimisant la fonction χ^2 :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{M} \left(\left[Tan\Psi_i^e - Tan\Psi_i^c \right] + \left[Cos\Delta_i^e - Cos\Delta_i^c \right] \right), \qquad (3.13)$$

e faisant référence aux points expérimentaux, *c* faisant référence aux points calculés, *M* étant le nombre de points spectraux.

En considérant le modèle tenant compte des défauts dans les trois couches, un bon accord a été finalement trouvé entre les données expérimentales et calculées. La figure 3.43 représente les spectres ellipsométriques. Cet accord est vérifié pour trois angles d'incidences différents (60°, 65° et 70°). Cet accord signifie que le modèle supposé est approprié pour les nanocristaux ZnTe implantés. De plus la variation d'angle d'incidence est un excellent moyen de vérification de la fiabilité des résultats obtenus.

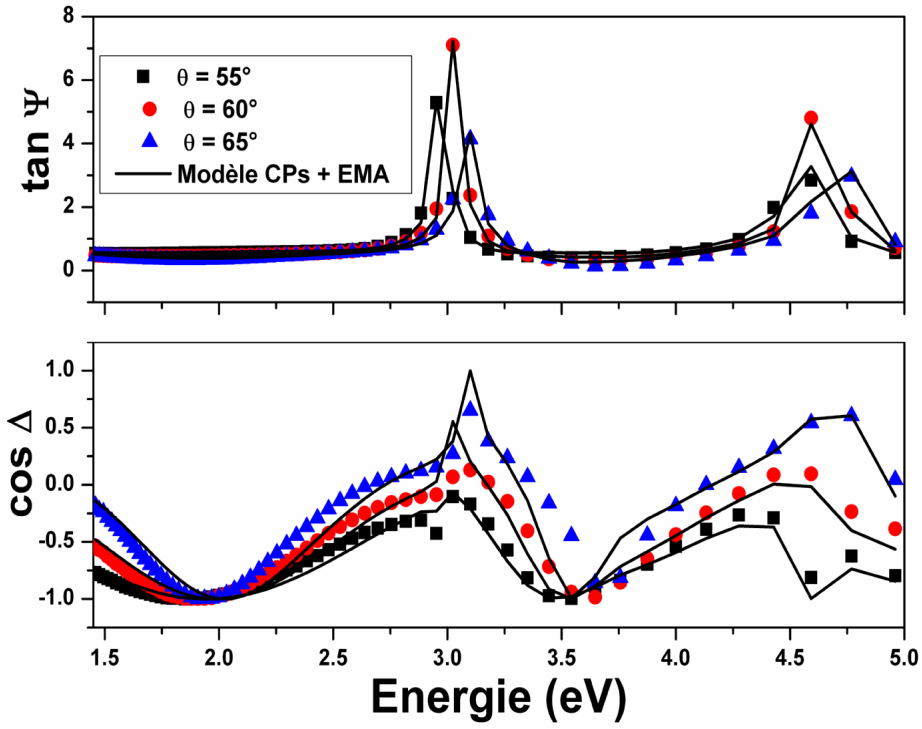

FIG. 3.43 – Spectres ellipsométriques expérimentaux et calculés en tenant compte des défauts de la silice.

La fonction diélectrique des nc-ZnTe (ε_{nc}) est déterminée en utilisant le modèle de dispersion basé sur le formalisme des points critiques (CPs) [14].

5.2. Résultats et discussions :

Les mesures ellipsométriques sont ajustées aux données calculées par la minimisation de χ^2. A ce stade de l'étude, le premier modèle nous a permis de calculer les valeurs de chaque épaisseur ainsi que la fraction volumique des nc-ZnTe dans la deuxième couche. L'ajustement donne des valeurs raisonnables de tous les paramètres de ce modèle. Les valeurs des épaisseurs obtenues par ellipsométrie sont e_1 = 35.20 nm, e_2 = 42.59 nm et e_3 = 166.04 nm, la fraction volumique étant $f_{nc\text{-ZnTe}}$ = 25.68%. La valeur de l'épaisseur totale obtenue par ellipsométrie (243.83 nm) est en bon accord avec celle obtenue par TEM (250 nm). La dépendance des propriétés optiques de la taille peut être expliquée en considérant les effets du confinement quantique sur les transitions optiques. La taille des nanocristaux aura une influence sur les transitions optiques même si nous sommes en présence des nanocristaux qui ont une taille proche de celle de rayon de Bohr excitonique. La figure 3.44 montre les parties

réelle (ε_r) et imaginaire (ε_i) de la fonction diélectrique de nc-ZnTe et de ZnTe massif en utilisant le modèle CPs.

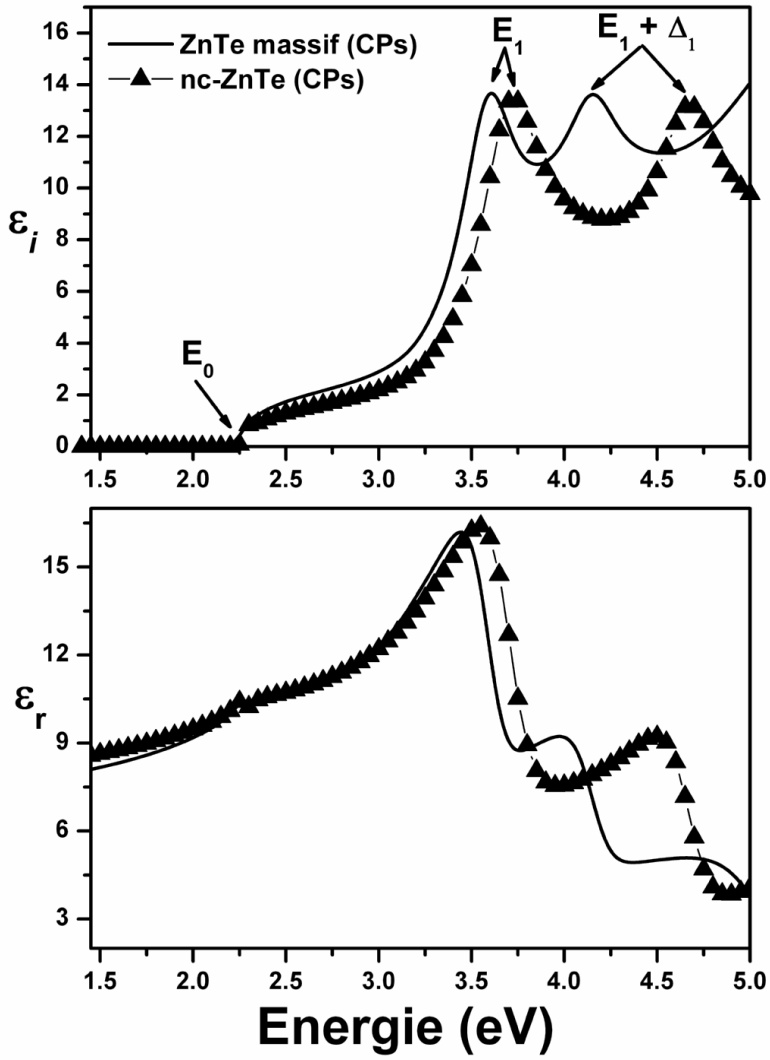

FIG. 3.44 – Fonction diélectrique des nc-ZnTe en comparaison avec le ZnTe massif. E_0 est le gap direct, E_1 et $E_1 + \Delta_1$ représentent les autres transitions optiques.

Dans la figure 3.44 on remarque que l'amplitude de la transition E_0 centrée autour de 2.3 eV semble insensible aux effets du confinement quantique, elle est comparable à celle du ZnTe massif. Son décalage est de 20 meV par rapport au ZnTe massif. Ce comportement est difficile à interpréter quantitativement même si l'énergie de gap E_0 est un gap direct au point Γ de la zone de Brillouin. Mais, la tendance générale observée est que les forces d'oscillateur

de E_0 augmentent et tendent vers la limite du ZnTe massif lorsque la taille des nanocristaux augmente.

Les effets de la réduction de la taille sont plus prononcés sur le pic $E_1 + \Delta_1$ par rapport à E_0, du fait de la nature excitonique de cette transition. A noter également que le pic de E_1 ne se décale pas énormément vers les hautes énergies. Pour des nanocristaux de faibles tailles, les pics E_1 et $E_1 + \Delta_1$ auraient tendance même à disparaître. Cela étant une conséquence de la réduction de la densité d'état qui tend à réduire l'effet excitonique des transitions optiques. L'aire en-dessous du pic E_1 centré autour de 3.8 eV reste importante, et celle de $E_1 + \Delta_1$ est quant à elle légèrement diminuée. Pour la transition cela pourrait être expliquée par le fait que la taille des nc-ZnTe est importante, réduisant ainsi l'énergie du confinement au profit de l'interaction excitonique. Un autre facteur aussi important est l'absorption liée aux lacunes d'oxygène, qui sont prisent en compte dans notre modèle et qui ont une conséquence sur les spectres ellipsométriques. Bien que nous n'ayons pas observé de signature caractéristique de ces lacunes sur la fonction diélectrique, nous pensons qu'elles apportent une contribution aux amplitudes de ces transitions.

Le décalage vers l'UV n'est pas significatif en raison de la taille des nanocristaux qui est importante comparée au rayon excitonique de Bohr de ZnTe. Les spectres optiques, tels que le coefficient d'absorption peuvent être facilement obtenus à partir de ce travail, car il est fortement lié à la fonction diélectrique. Le coefficient d'absorption α est donné sur la figure 3.45.

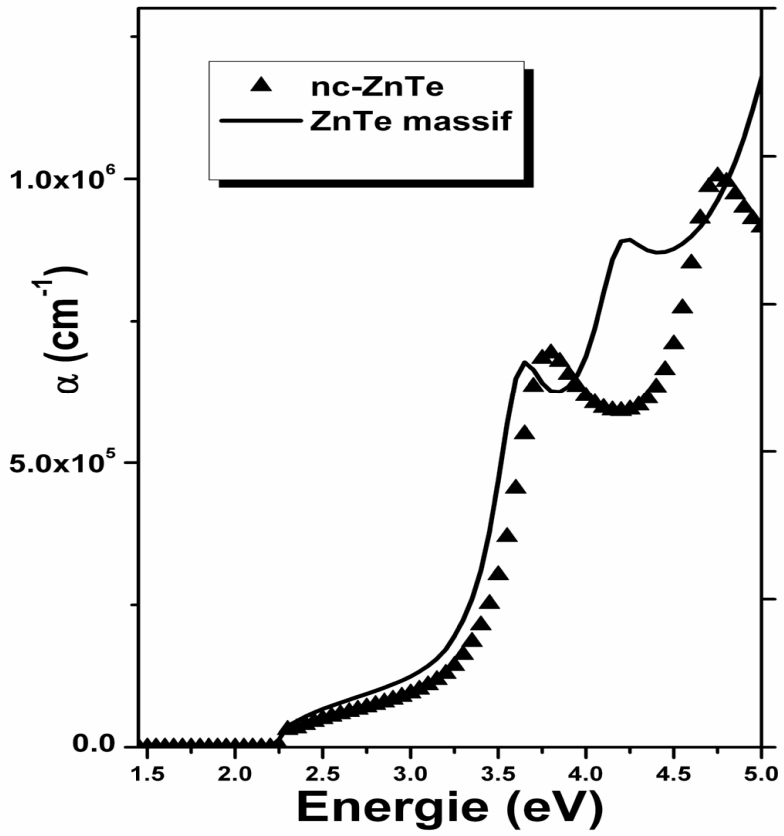

FIG. 3.45 – Coefficient d'absorption déterminé par le modèle CPs en comparaison avec le ZnTe massif.

Comme pour la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption révèle les structures E_0, E_1 et $E_1 + \Delta_1$. Contrairement aux valeurs de E_0 et E_1 qui montrent un très faible décalage vers le bleu, la transition $E_1 + \Delta_1$ montre un déplacement d'environ 420 meV, à l'égard de la valeur de ZnTe massif.

En règle générale, le calcul de la dérivée seconde de la fonction diélectrique est nécessaire afin de pouvoir observer toutes les transitions optiques. Nous avons calculé la dérivé numérique de la partie imaginaire de la fonction diélectrique.

La dérivée est comparée au modèle de bande parabolique basé sur les points critiques [28].

Dans ce modèle, $\varepsilon(\omega)$ s'exprime par :

$$\varepsilon(\omega) = C - Ae^{i\phi}(\omega - E + i\Gamma)^n, \tag{3.14}$$

La comparaison entre ces deux modèles est donnée sur la figure 3.46.

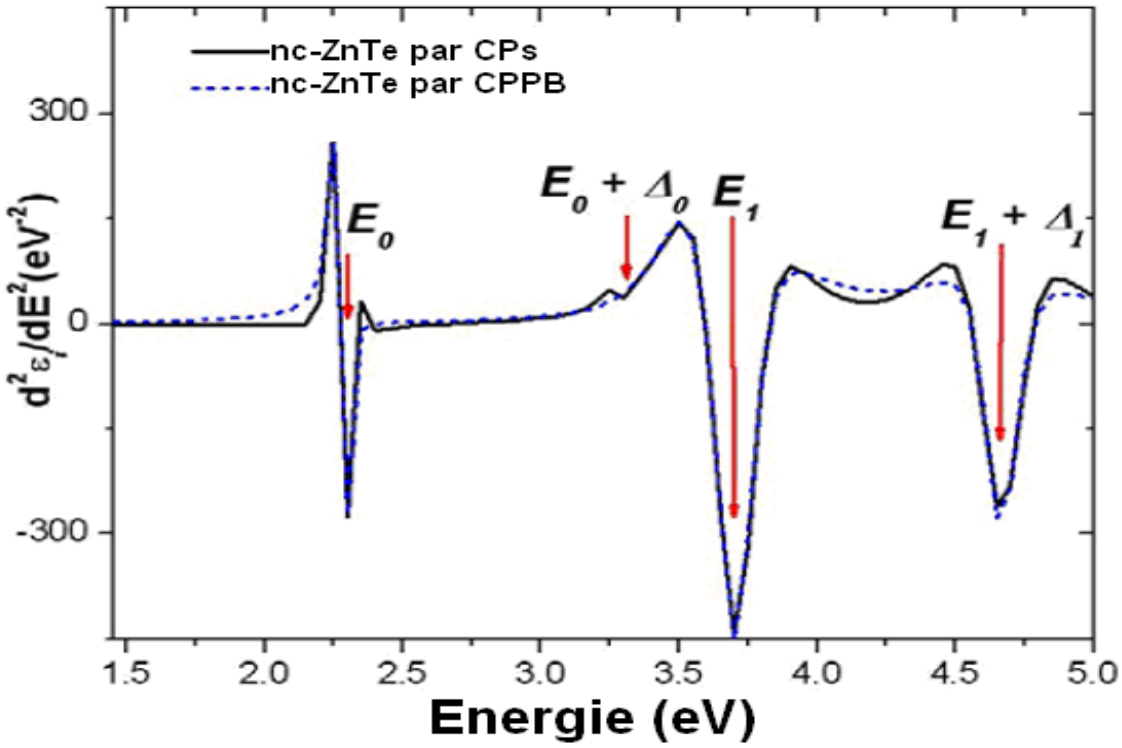

FIG. 3.46 – Dérivée seconde de la partie imaginaire de la fonction diélectrique des nc-ZnTe. Comparaison entre le modèle CPs et CPPB. Les positions des points critiques sont indiquées par des flèches et sont attribuées aux transitions optiques E_0, $E_0 + \Delta_0$, E_1 et $E_1 + \Delta_1$.

Les quatre minimas à 2.30, 3.25, 3.70 et 4.66 sont attribués, respectivement, aux points critiques E_0, $E_0 + \Delta_0$, E_1 et $E_1 + \Delta_1$. Les mêmes valeurs sont obtenues par ajustement des spectres par le modèle CPPB. Toutefois, la transition $E_0 + \Delta_0$ est plus difficile à analyser par ce modèle. Seul le modèle CPs permet une observation directe de cette transition optique. Un résumé des paramètres optiques déterminés de nc-ZnTe et la comparaison avec celles du ZnTe massif sont présentés dans le tableau 3.13.

Paramètre de CPs	ZnTe massif par CPs	nc-ZnTe par CPs	Modèle de CPPB
E_0 (eV)	2.28	2.30	2.30
$E_0 + \Delta_0$ (eV)	3.20	3.25	--
E_1 (eV)	3.78	3.80	3.70
$E_1 + \Delta_1$ (eV)	4.34	4.76	4.66

Tab. 3.13 - Paramètres de valeurs de modèle de CPs pour les nanocristaux de ZnTe en comparaison avec le ZnTe massif et le modèle de CPPB.

Nous notons que selon la structure de bande de ZnTe massif calculée par Walter et Cohen [27], les différentes structures distinctes associées aux points critiques ont été observées.

6. Bilan

Dans ce chapitre, nous avons abordé l'étude des propriétés optiques des nanocristaux de ZnTe à différentes doses. Nous avons parlé de l'élaboration de ces nanocristaux par la méthode d'implantation, qui a été le sujet de thèse de R. Chemam [1] de l'Université d'Annaba et de Strasbourg. La pertinence de la représentation de nos échantillons en trois couches a été montrée en s'appuyant sur les images TEM. Nous avons déterminé la fonction diélectrique et les transitions optiques de nanocristaux ZnTe (nc-ZnTe) par ellipsométrie spectroscopique dans la gamme étendue de 0.6-6.5 eV pour des échantillons élaborés à moyenne et faible doses de 1×10^{16} at/cm^2 (S_1) et 5×10^{15} at/cm^2 (S_2). L'étude principale porte donc sur la détermination des constantes optiques de nc-ZnTe à travers une modélisation spécifique de chaque échantillon. Les fonctions diélectriques sont obtenues par le modèle de CPs et de TL. En premier, la détermination de l'énergie de gap des nc-ZnTe a été déduite de la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Nous avons observé une augmentation de l'énergie de gap de 20 à 220 meV selon l'échantillon étudié. L'augmentation du gap optique est étroitement liée à la réduction de la taille des nc-ZnTe. D'ailleurs, il est établi que le confinement quantique affecte la structure de bandes des semi-conducteurs et cela sur l'ensemble de la Zone de Brillouin. Nous nous sommes intéressés au comportement de la partie imaginaire au voisinage de E_1, $E_1 + \Delta_1$ et E_2 que sont les points critiques de ZnTe. Toutes les transitions des échantillons à moyenne et faible doses ont un comportement

identique : une réduction de l'amplitude et un décalage vers les hautes énergies pour les pics caractéristiques des transitions.

Par la suite, nous avons étudié le comportement optique de l'échantillon à forte dose. L'étude concernant l'échantillon de dose d'implantation 2.9×10^{16} at/cm^2 et recuit à 800°C pendant 1h (S_3) n'a pas donné des résultats satisfaisants, c'est pourquoi nous avons étudié un autre échantillon en modifiant le budget thermique et le temps de recuit. Cet échantillon (S_4) a la même dose d'implantation mais il est recuit à 700°C pendant 15 mn. Un modèle physique incluant les effets liés à l'implantation ionique tel que les défauts relatifs à la silice a été développé. L'ajout de cet effet dans la modélisation a conduit à des résultats en accord avec l'expérience. La loi de dispersion utilisée dans ce cas est celle d'Adachi (CPs). Les différents effets mis en jeu sont ceux de centre *E'*, B_2, et des défauts avec des pics d'absorption autour de 4.4 eV, 4.8 eV et 2.7 eV.

Nous avons renforcé notre étude concernant les transitions optiques des nc-ZnTe par le calcul de la dérivée seconde du modèle CPs en la comparant avec la méthode des bandes paraboliques basée sur des points critiques (CPPB). Des résultats très proches ont été trouvés pour ces deux modèles. La concentration élevée des nc-ZnTe de taille importante peut expliquer la validité du modèle CPPB.

7. Bibliographie du troisième chapitre

[1] R. Chemam, Etude de la formation de nanocristaux semiconducteurs composés ZnTe et ZnS : Mn par implantation ionique dans SiO_2, Thèse de doctorat, Universités de Strasbourg (France) et de Badji Mokhtar d'Annaba (Algérie), 2006.

[2] J. P. Zhao, Z. Y. Chen et J. W. Rabalais, J. Chem. Phys. **119**, 1909 (2003).

[3] C. D'Orléans, Elaboration par implantation ionique de nanoparticules de cobalt dans la silice et modifications de leurs propriétés sous irradiation d'électrons et d'ions de haute énergie, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2004.

[4] M. Mansour, Étude des propriétés optiques de nanoparticules de semiconducteurs : Application de l'ellipsométrie aux siliciums et germanium nanostructurés, Thèse de doctorat, Université Paul-Verlaine, Metz, (2006).

[5] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, the Stopping and Range of Ions in Solids, Pergamon Press, New York, 1985.

[6] L.R. Doolittle, Nucl. Instr. and Meth. B. **15**, 227 (1986).

[7] I. Großhans, H. Karl, B. Stritzker, Nucl. Instr. and Meth. B. **190**,865 (2002).

[8] R. Chemam, A. Bouabellou, J.J. Grob, D. Muller, G. Schmerber, Nucl. Instr. and Meth. B. **216**, 116 (2004).

[9] S. Reiss and K-H. Heinig , Nucl. Instrum. Methods B. **112**, 223 (1996).

[10] I M. Lifshitz et V V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids. **19**, 35 (1961).

[11] C. Wagner, Z. Elektrochem. **65** , 581 (1961).

[12] P. Lefebvre, H. Mathieu, J. Allegre, T. Richard, A. Combettes-Roos, M. Pauthe, W. Granier, Semicond. Sci. Technol. **12**, 958 (1997).

[13] C.W. White, J.D. Budai, S.P. Withrow, J.G. Zhur, E. Sonder, R.A. Zuhr, A. Meldrum, D.M. Hembree Jr., D.O. Henderson, S. Prawer, Nucl. Instr. et Meth.B. **141**, 228 (1998).

[14] K. Sato et S. Adachi, J. Appl. Phys. **73**, 926(1993).

[15] S. Adachi, Phys. Rev. B. **35**, 7454 (1987); S. Adachi, Phys. Rev. B. **38**, 12345 (1988); S.Adachi, Phys. Rev. B. **38**, 12966 (1988); S. Adachi, Phys. Rev. B. **39**, 12612(1989); S. Adachi, Phys. Rev. B. **41**, 1003 (1990); S. Adachi, Phys. Rev. B. **41**, 3504 (1990).

[16] S. Adachi S, J. Appl. Phys. **61**, 4869 (1987); S. Adachi, J. Appl. Phys. **66**, 813 (1989); S. Adachi, J. Appl. Phys. **66**, 3224 (1989); S. Adachi, J. Appl. Phys. **66**, 6030 (1989); S. Adachi, J. Appl. Phys. **67**, 6427 (1990); S. Adachi, J. Appl. Phys. **68**, 1192 (1990); S. Adachi, J. Appl. Phys. **69**, 7768 (1991).

[17] G. E. Jellison. et F. A. Modine, Appl. Phys. Lett. **69**, 371 (1996).

[18] J. C. M. Garnett, Philos. Trans. Roy. Soc. (london) A **205**, 237 (1906).
[19] Y W. Jun, C S. Choi et J. Cheon, Chem. Commun. **101** (2001).
[20] A. Zunger et L.-W. Wang, Appl. Surf. Sci. **102**, 350 (1996).
[21] L.-W. Wang et A. .Zunger, Phys. Rev. Lett. **73**, 1039 (1994).
[22] R. Tsu, D. Babic et J. Ioriatti, J. Appl. Phys. **82**, 1327 (1997).
[23] I. Stenger, Etude des propriétés optiques de nanoparticules de silicium et de leur interface avec une matrice de silice par ellipsométrie spectroscopique et spectroscopie de déflexion photothermique, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, 2006.
[24]L. Brus, J. Phys. Chem. **90**, 2555 (1986).
[25] T P. Chen, C M. Sorensen, K J. Klabunde et C G. Hadjipanayis, Phys. Rev. B. **51**, 11527 (1995).
[26] Y. Furumura, A. Ebina et T. Takahashi, Phys. Rev. B. **19**, 1031 (1979).
[27] J P. Walter, M L. Cohen, Y. Petroff et M. Balkanski Phys. Rev. B. **1**, 6 (1970).
[28] M. Lautenschlager, M. Garriga, L. Viña et M. Cardona Phys. Rev. B. **36**, 4821 (1987).
[29] V V. Zaïtsev, V S. Bagaev et E E. Onishchenko, Phys. Solid. Stat. **41**, 4 (1999).
[30] P. B. Dayal, B.R. Mehta et P.D. Paulson, Phys. Rev. B. **72**, 115413 (2005).
[31] Al. L. Efros et M. Rosen, Annu. Rev. Mater. Sci. **30**, 475 (2000).
[32] C. M. Wang, V. Shutthanandan, Y. Zhang, L. E. Thomas, D. R. Baer, S. Thevuthasan et G. Duscher, J. Appl. Phys. **95**, 5060 (2004).
[33] C. M. Johnson, T. D. Thompson, M. C. Ridgway et V. Gurarie, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. **141**, 629 (1998).
[34] T. Souno, H. Nishikawa, M. Hattori, Y. Ohki, E. Watanabe, M. Oikawa, T. Kamiya et K. Arakawa, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. **210**, 277 (2003).
[35] L. Skuja, J. Non-Cryst. Solids. **239**, 16 (1998).
[36] J. Roiz, A. Oliver, E. Muñoz, L. Rodrìguez-Fernández, J. M. Hernández et J. C. Cheang-Wong, J. Appl. Phys. **95**, 1783 (2004).
[37] J. P. Zhao, Z. Y. Chen, M. Lu et J. W. Rabalais, J. Appl. Phys. **93**, 566 (2003).
[38] C. Vassallo, Electromagnétisme classique dans la matière, Dunod (1980).
[39] J. P. Pérez, R. Carles et R. Fleckinger, Electromagnétisme, Fondements et applications, Masson (1996).

Chapitre 4 : Propriétés structurales et optiques de nanocristaux de ZnS et ZnS : Mn

1. Introduction

Au cours des dernières années [1-2] les matériaux nanostructurés ont fait l'objet de beaucoup travaux [1-2]. Leurs caractéristiques uniques ne peuvent pas être obtenues à partir de matériaux classiques macroscopiques. En raison des effets de taille et de surface, les nanoparticules ont des nouvelles propriétés optiques, électroniques, magnétiques, chimiques et structurelles qui pourraient trouver de nombreuses applications technologiques. Les nanocristaux à base de semi-conducteurs II-VI, tels que, ZnS [3 ,4], CdS [5], ZnO [6], et CdTe [7] sont les premiers candidats aux applications optoélectroniques. Nous trouvons en particulier pour le matériau ZnS des applications dans le domaine de la fabrication des diodes émettrices de lumière UV et les dispositifs photovoltaïques ou comme phosphore dans les écrans plats [8]. En outre, Warad et *al*. [9] ont rapporté que le matériau ZnS dopé avec des ions Mn^{2+} a un potentiel d'application dans les dispositifs à émission de champ. Des luminophores et des dispositifs électroluminescents sont maintenant fabriqués à base de nanoparticules de ZnS : Mn^{2+} [10-14]. Les nanoparticules ZnS non dopés montrent une émission dans le domaine spectrale défini par 420-450 nm.

Leur dopage avec des métaux de terres rares tels que Cu^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Eu^{2+}, Sm^{3+}, Tb^{3+}, et Er^{3+} induit des émissions différentes dans le visible. Les nanomatériaux ZnS dopé avec des ions Mn^{2+} ont des rendements quantiques efficaces et une forte intensité luminescente [15]. Plusieurs travaux ont montré une photoluminescence intense pour le composé ZnS dopé, synthétisé par voies chimiques [16-24]. L'intensité est liée essentiellement à la quantité importante de matière qu'on peut préparer par ces techniques. La structure de bande de semi-conducteurs change avec la diminution de la taille des particules. Par conséquent, la présente étude vise à caractériser les réponses optiques des ZnS non dopé et dopé sous forme nanométrique.

2. Etude structurale de ZnS : Mn

2.1. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons a été réalisée au sein du laboratoire InESS de Strasbourg. L'étude a été réalisée sur des échantillons de silicium monomassif <111> dopé n avec une

couche de SiO_2 épaisse de 206 nm. Afin d'obtenir un bon signal de photoluminescence (PL), les composés ont été implantés selon des profils de concentration uniformes (plats) de l'ordre de 10% atomique. La procédure consistait à implanter chaque élément à *n* énergies, donc selon *n* profils gaussiens, afin d'ajuster la profondeur de pénétration et la dose d'implantation. La figure 4.1 illustre le profil de la silice implanté.

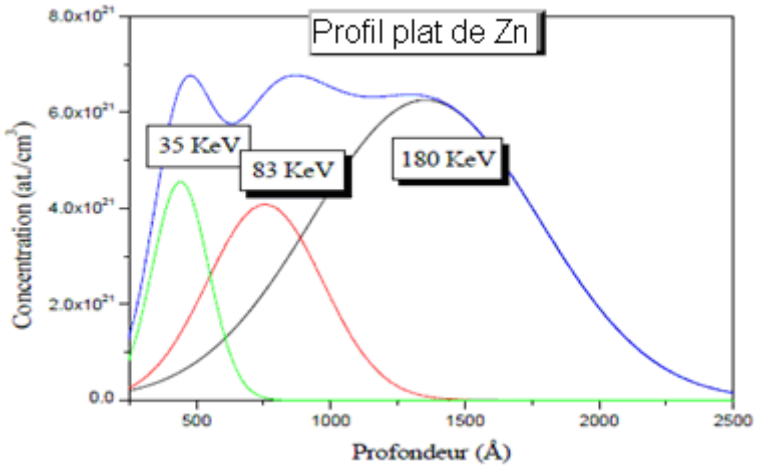

FIG. 4.1 – Profil de la silice implanté par trois gaussiennes.

Nous notons que seulement trois énergies sont suffisantes pour obtenir des concentrations uniformes et identiques des deux éléments principaux sur environ 200 nm. Par la suite, l'ion manganèse a été inséré à une dose équivalente à 3% par rapport au composé ZnS. Les données sont résumées dans le tableau 4.1. La dose totale du zinc (Zn) et du soufre (S) est de 1×10^{17} at./cm^2 chacun sur une profondeur de 100nm, ce qui conduit à une concentration atomique de l'ordre de 10%.

Série	**Epaisseur SiO_2 (nm)**	**Dose (at./cm^2)**			**Mn%**	**Nature des profils**
		Zn	**S**	**Mn**		
1	206	1.10^{17}	1.10^{17}	6.10^{15}	3%	Plat

Tab. 4.1 – Paramètres d'élaboration des échantillons.

Le choix de doper ZnS avec 3% de Mn a été motivé par l'intensité de la photoluminescence à cette dose mais également par la solubilité de Mn dans SiO_2.

Nous savons que la solubilité de Mn dans la silice est de l'ordre de quelques pour-cent, donc si on augmente la dose de Mn nous allons perdre un pourcentage élevé de Zn et de S à partir de ces concentrations de Mn. L'étude de R. Chemam [25] a montré une perte de luminescence dû par l'oxydation de Mn dans la silice : il peut en effet réagir avec l'oxygène du SiO_2 au lieu de s'insérer dans le ZnS.

Soulignons que 3 à 5 % de concentration Mn, représente environ la valeur de la solubilité limite de Mn dans SiO_2 [26] : on peut donc imaginer qu'au-delà de cette valeur, Mn précipite et qu'il n'est donc plus disponible pour doper le ZnS. On peut remarquer sur le diagramme d'équilibre des phases ZnS-MnS représenté sur la figure 4.2, que la présence de Mn diminue la valeur du point de fusion du mélange et on peut donc supposer qu'à partir d'une concentration critique de Mn, le composé passe en phase liquide (voire gazeuse) au cours du recuit, ce qui facilite grandement l'exodiffusion [25].

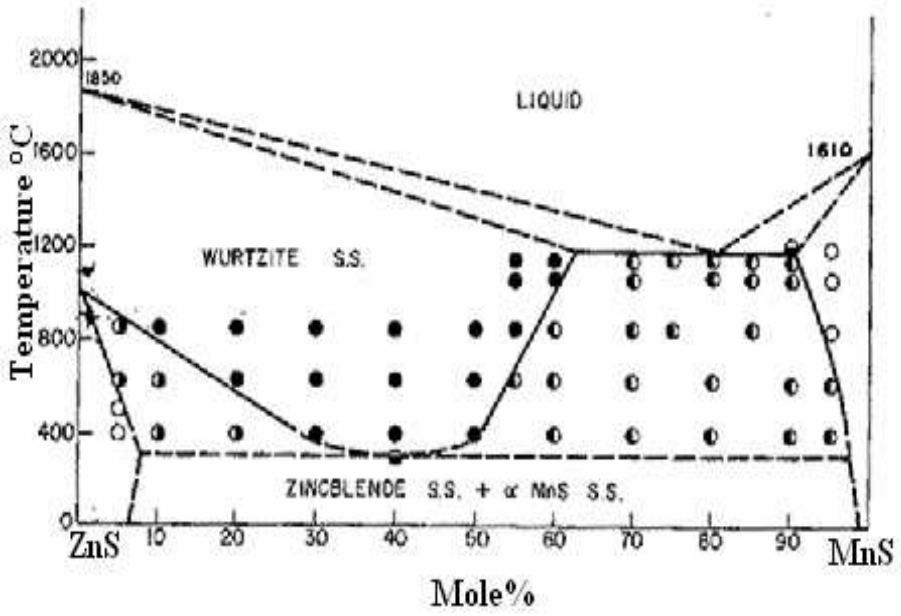

FIG. 4.2 – Diagramme de Phase ZnS:MnS d'après Sombuthawee et *al*. [26].

Le manganèse, quant à lui, n'exodiffuse pas et on suppose qu'il forme des précipités.

Cet ordre de grandeur de 3% est en effet compatible avec la valeur de la solubilité limite du manganèse dans SiO_2 déterminée par Mac Brayer et *al* illustré sur la figure 4.3 [27].

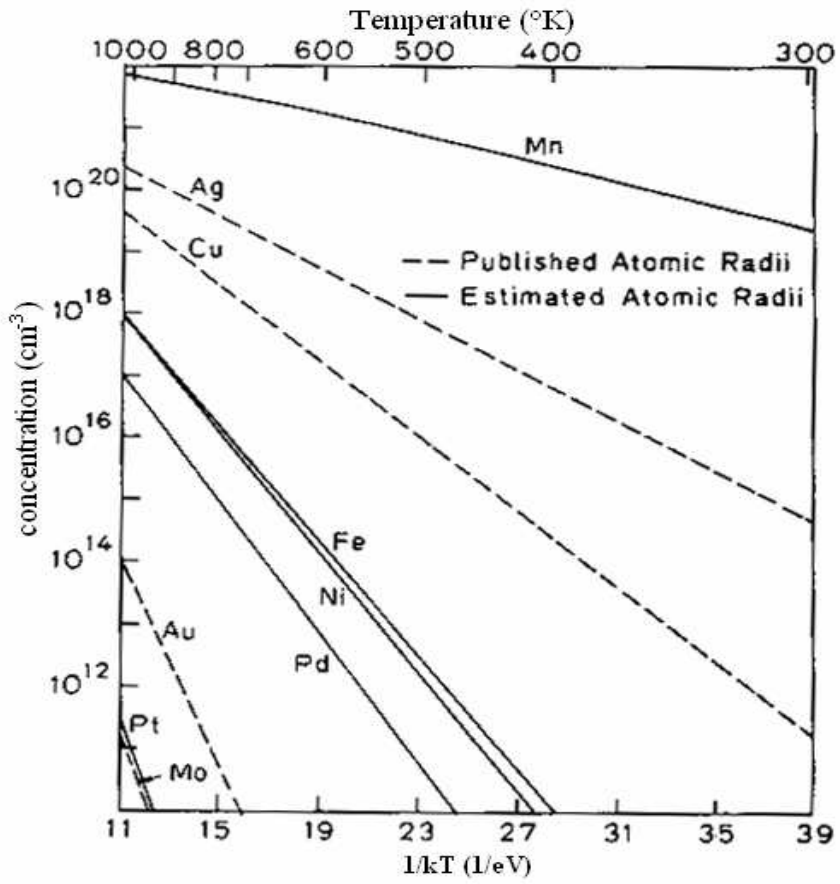

FIG. 4.3 – La solubilité des ions solide dans une matrice SiO_2 d'après Mc Brayer et *al.* [27]

La figure 4.4 montre le profil de zinc mesuré par RBS en comparaison avec la simulation: nous constatons une bonne correspondance entre les deux distributions.

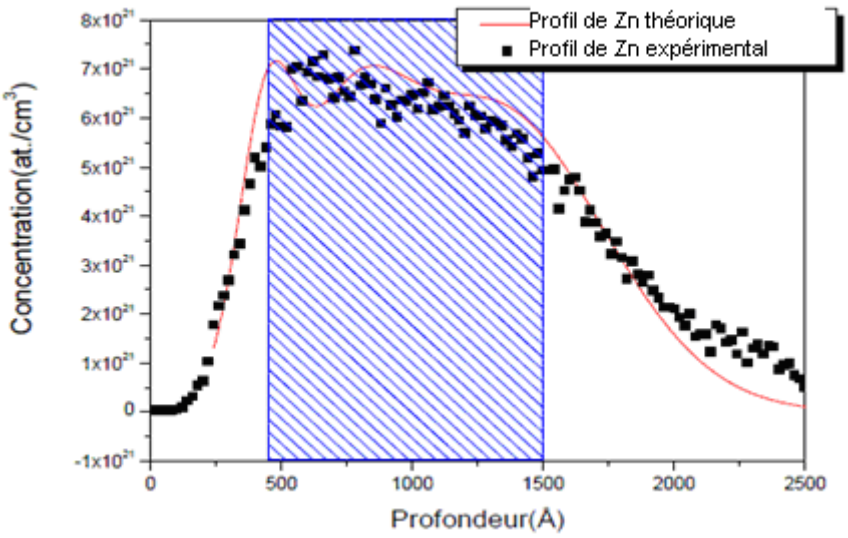

FIG. 4.4 – Comparaison entre le profil plat théorique et expérimental du Zn.

2.2. Etude RBS

La figure 4.5 présente les spectres RBS d'échantillons ZnS: Mn 3% ayant subi un traitement thermique isochrone de 30 min pour des températures variant de 900°C jusqu'à 1100°C. Les spectres RBS ont été effectué avec une géométrie de 40°/20° et un faisceau d'hélium d'énergie 3.5 MeV. La figure montre qu'à 900°C le Zn commence à s'organiser en se concentrant en deux endroits, l'un près de la surface et l'autre près de l'interface. Cette réorganisation prouve qu'à 900°C on commence à former des nanocristaux de ZnS. En augmentant la température de 1000°C et à 1100°C, une perte significative de matière par exodiffusion a été observée. La perte atteint une valeur maximale de 62% pour un recuit à 1100°C pendant 30 min comme montre le tableau 4.2.

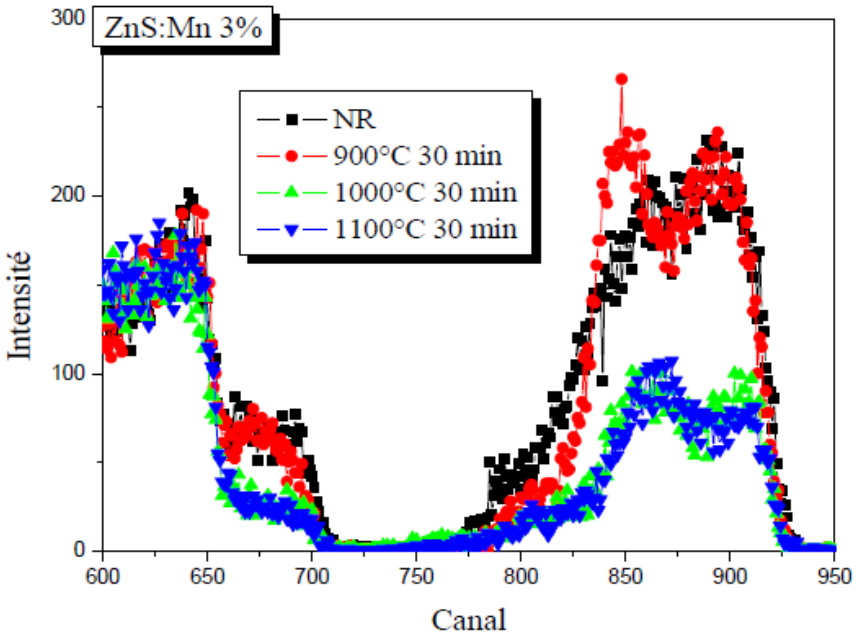

FIG. 4.5 – Spectres RBS de ZnS : Mn recuit à différents températures.

Budget Thermique	**Taux de perte**
900°C pendant 30 mn	4%
1000°C pendant 30 mn	61%
1100°C pendant 30 mn	62%

Tab. 4.2 – Taux de perte du Zn et du S en fonction de la température.

La figure 4.6 montre la simulation du spectre RBS recuit à 900°C pendant 30 min. Il existe un bon accord entre la simulation et le spectre expérimental lorsqu'on considère que le ZnS se redistribue en deux gaussiennes, l'une très large à 75 nm de la surface et l'autre nettement plus étroite à environ 160 nm de la surface.

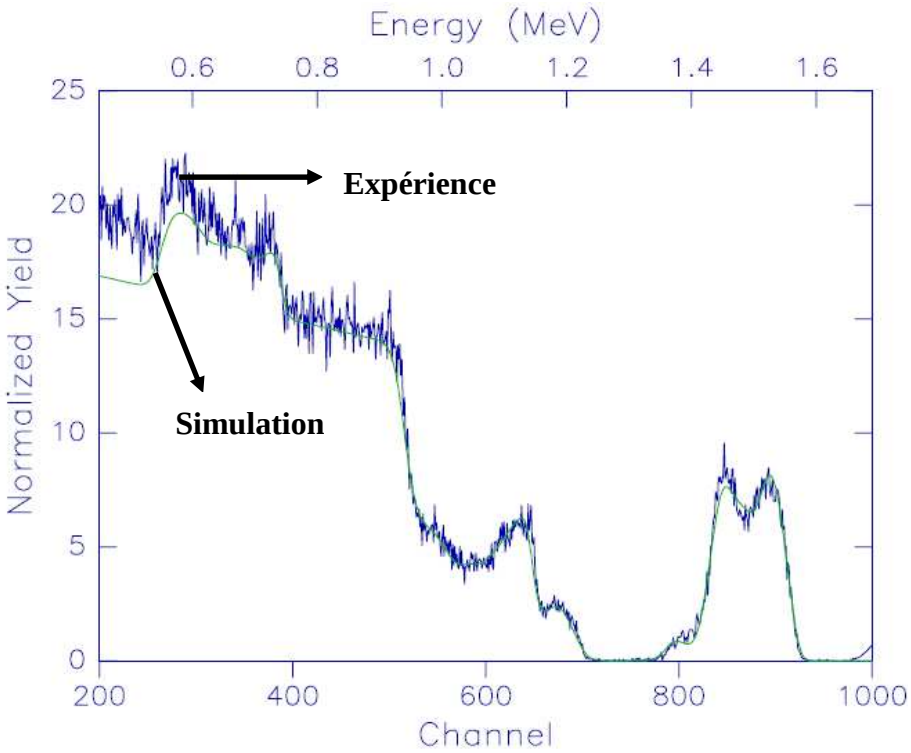

FIG. 4.6 – Comparaison entre l'expérience et la simulation des spectres RBS de ZnS : Mn recuit à 900°C pendant 30mn.

2.3. Etude TEM

Pour une étude structurale plus poussée, les échantillons ont été analysés également par TEM. Ici nous ne parlerons que de l'échantillon recuit à 900°C pendant 30 mn. La figure 4.7 montre l'analyse TEM effectuée sur cet échantillon. Deux types de régions se distinguent. La première région comporte des nanocristaux de petites tailles, presque depuis la surface et qui s'étale jusqu'à une profondeur de 140 nm, avec une taille moyenne aux alentours de 5nm comme illustré sur la figure 4.8. La deuxième région venant juste à la suite de la première région (à environ 160 nm conformément à ce qu'on observe en RBS), est caractérisée par des gros nanocristaux de taille moyenne comprise entre 20 et 40 nm. Ces images TEM expliquent donc les deux pics observés sur les spectres RBS. La figure 4.9 montre des images en haute résolution, on voit bien que ces nanocristaux ont une structure cristalline où les plans cristallographiques sont bien présents.

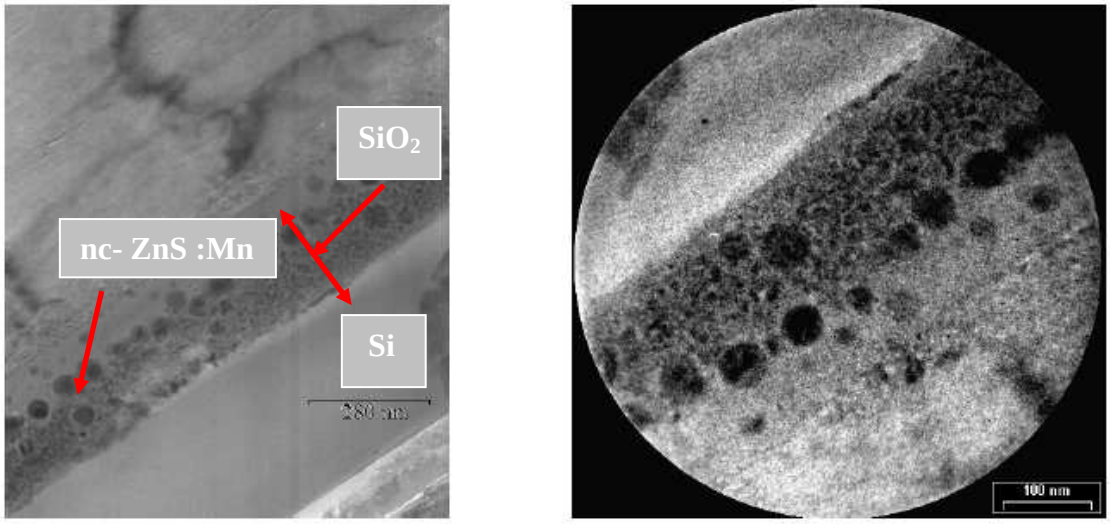

FIG. 4.7 – Images TEM de l'échantillon recuit à 900°C pendant 30 mn.

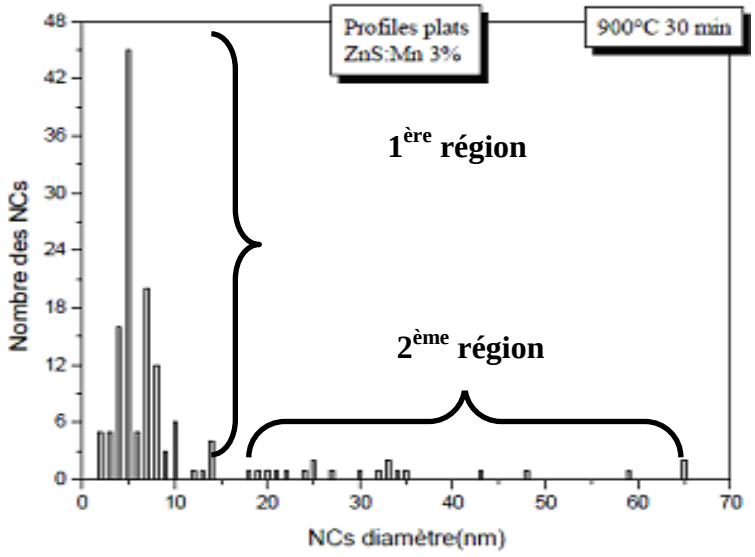

FIG. 4.8 – Distribution de tailles des nanocristaux.

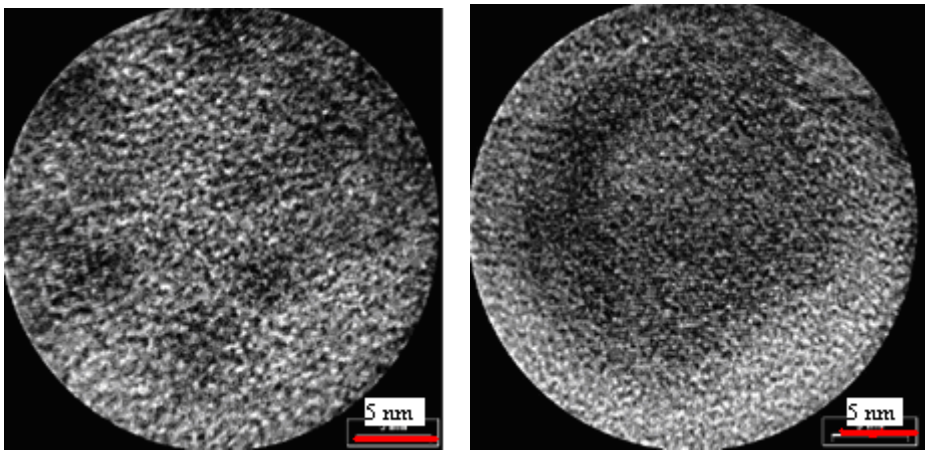

FIG. 4.9 – Images HRTEM de l'échantillon recuit à 900°C pendant 30 mn.

3. Caractérisation optique des nanocristaux ZnS : Mn par la technique de Photoluminescence

3.1. Principe

Lorsqu'un matériau semiconducteur (massif et sans défaut) absorbe un photon d'énergie supérieure à la valeur de son énergie de gap, il y a création d'une paire électron-trou. Cette paire électron-trou se recombine ensuite au niveau du gap par émission spontanée (PL), c'est à dire avec émission d'un photon d'énergie égale à l'énergie de gap (moins l'énergie de l'exciton, déplacement de Stokes). La figure 4.10 présente un schéma simplifié du processus de photoluminescence dans un semiconducteur à gap direct. Par contre dans un semiconducteur à gap indirect, comme c'est le cas du silicium, le processus est assisté par des phonons et l'efficacité de la photoluminescence est très faible.

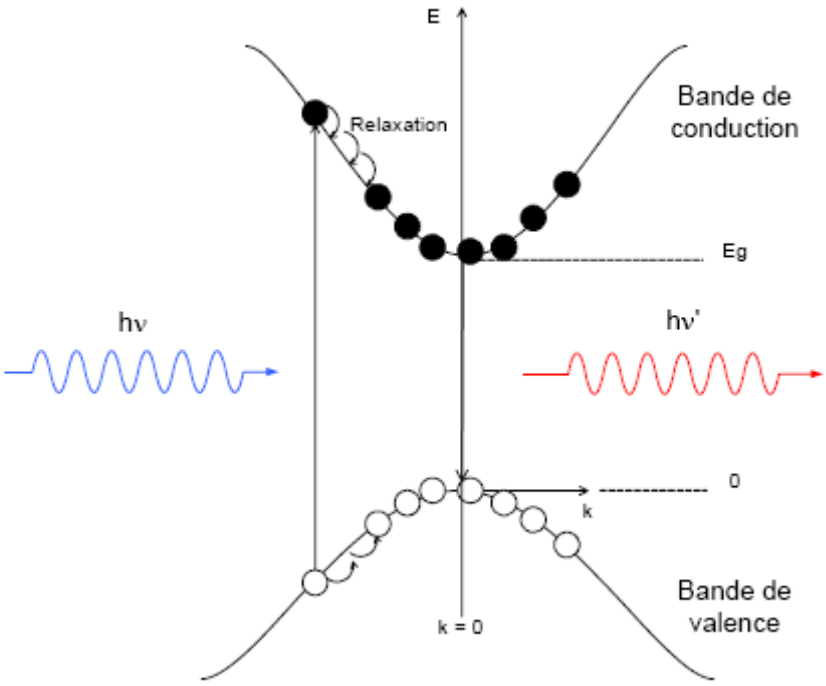

FIG. 4.10 – Processus de photoluminescence dans un semiconducteur à gap direct.

3.2. Etude par la PL

La figure 4.11 montre l'étude de photoluminescence de la série ZnS implanté à 3% de Mn puis recuite à différentes températures. Elle indique que la luminescence augmente en fonction de la température de recuit jusqu'à atteindre un maximum pour un recuit de 1100°C

pendant 30 min. La figure 4.12 illustre les spectres d'excitation pour une émission dans l'orange à 570 nm. On remarque un front à 334 nm (3.71 eV) ce qui est voisin du gap de ZnS (3.66 eV). La différence peut être attribuée à la taille des nanoparticules, ce qui sous-entend que ce sont essentiellement les petits nanocristaux, tels qu'on a pu les observer en TEM, sont luminescents. Rappelons que les spectres RBS de cette série montrent une grande perte des éléments Zn et S, de plus de 60%. Malgré cette perte, la luminescence est très intense, cela suggère un excellent rendement.

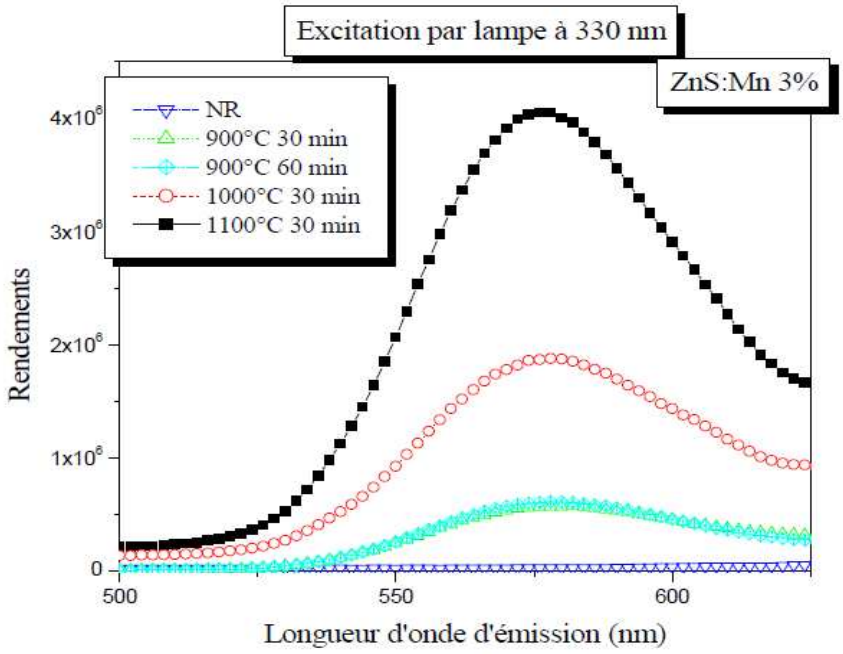

FIG. 4.11 – Spectres d'émission de ZnS : Mn en fonction des différentes températures et temps de recuit pour une excitation à 330 nm.

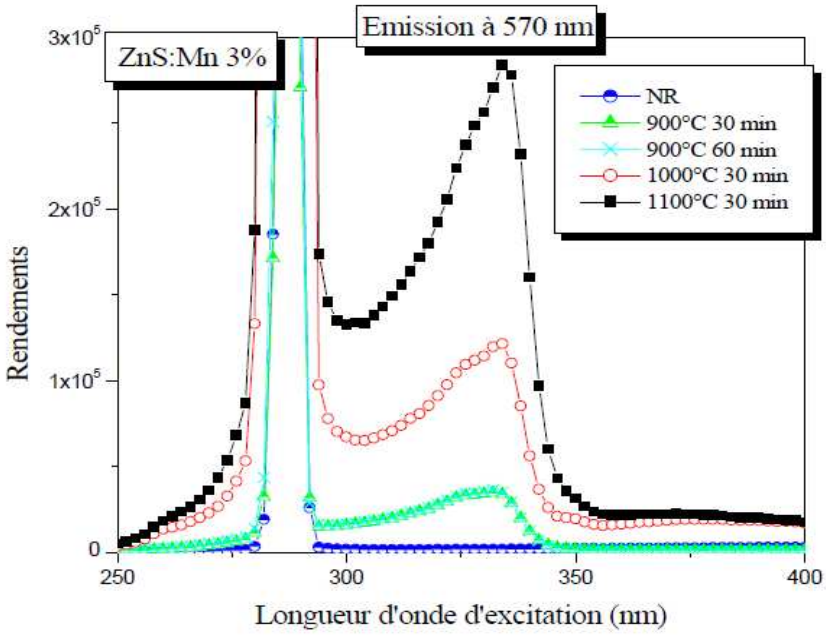

FIG. 4.12 – Spectres d'excitation de ZnS : Mn en fonction des différentes températures et temps de recuit pour une émission à 570 nm.

La figure 4.13 illustre la comparaison entre les nc-ZnS et nc-ZnS : Mn. Nous constatons que l'intensité de la photoluminescence est intense pour les nc-ZnS : Mn, probablement dû au dopage au Mn. Cela confirme que le pic à 570 nm est spécifique aux ions Mn^{2+} et non à ZnS.

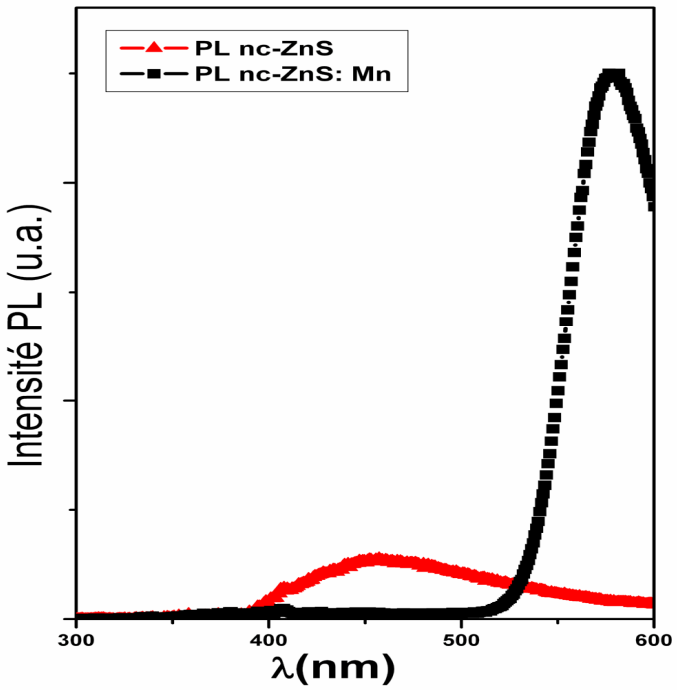

FIG. 4.13 – Comparaison de spectres de photoluminescence entre ZnS dopé et ZnS non dopé.

3.3. Résumé

Les spectres d'excitation ont montré un shift vers l'UV en raison de la présence des nanocristaux de petites tailles, qui induisent l'élargissement de l'énergie de gap. Plusieurs équipes ont rapporté ce shift vers l'UV [19, 28-32]. Selon Rossetti et *al.* [33], le décalage vers le bleu est dû à l'augmentation de l'énergie du gap optique. Cela peut être attribué à l'effet de confinement quantique. L'émission a été observée à 575 nm. Ce résultat est cohérent avec l'émission de Mn^{2+} dans les nanoparticules de ZnS rapportés dans la littérature [13, 14]. Selon Sookal et *al.* [34], les ions Mn^{2+} sont distribués en dehors des nanocristaux ZnS. La PL est totalement différent de celle de Mn^{2+} qui est intégrée dans les nanocristaux. Ge et *al.* [35] ont étudié le même matériau dopé à différentes concentrations de Mn^{2+}. Ils ont observé le niveau de concentration optimale de Mn^{2+} de l'ordre de 3% pour obtenir le maximum d'intensité. Comme l'a indiqué Bhargava et *al.* [13], cette émission est attribuée à la transition $^4T_1$ - $^6A_1$ de Mn^{2+}. Le mécanisme de cette luminescence est bien connu : (1) création d'une paire électron-trou dans ZnS par l'absorption d'un photon d'énergie au moins équivalente à celle du gap et (2) recombinaison de cette paire, non pas directement mais via deux sous niveaux de la bande 3d de Mn^{2+} qui se positionnent dans la bande interdite de ZnS. Il en résulte l'émission d'une

lumière orangée caractéristique comme le montre la figure 4.14. La bande d'émission est assez large à température ordinaire et il est difficile de discerner si le maximum d'émission se déplace en fonction de la taille des nanocristaux, c'est-à-dire en fonction des conditions de préparation.

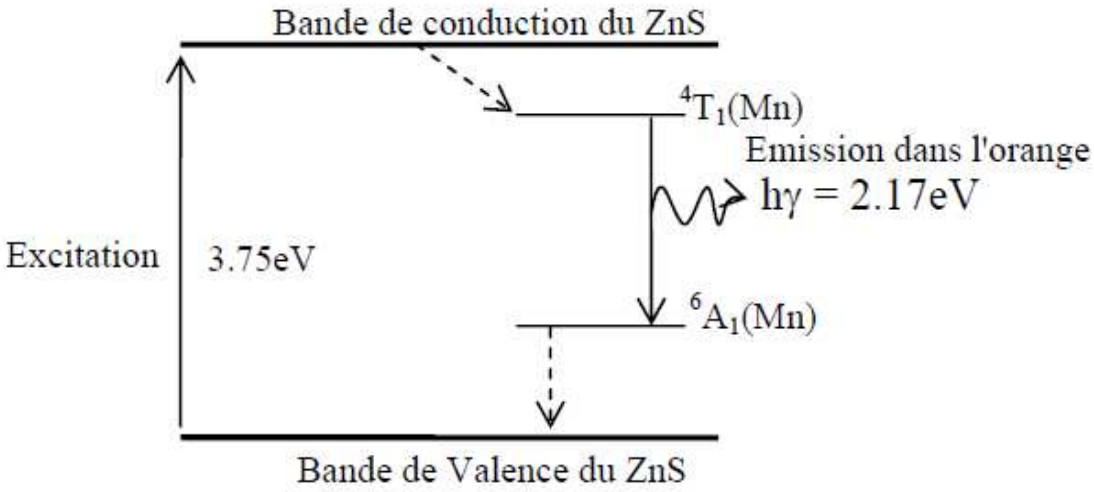

FIG. 4.14 – Schéma du mécanisme de la luminescence de ZnS : Mn

En principe, l'écart entre les deux sous niveaux de Mn^{2+} ne devrait pas bouger puisqu'ils résultent de la levée de la dégénérescence d'un même niveau sous l'effet du champ électrostatique des plus proches voisins de l'atome de manganèse, c'est-à-dire, si on admet que Mn vient substituer Zn, des quatre atomes de soufre du réseau cristallin de ZnS.

4. Caractérisation par ellipsométrie spectroscopique de nanocristaux de ZnS

La démarche que nous avons suivie pour l'étude de la couche de silice incrustée par les nanocristaux de ZnS est semblable à celle utilisée pour les nc-ZnTe. Comme pour les nc-ZnTe, l'analyse TEM permet de bien distinguer la position en profondeur de la couche composite de ZnS et d'avoir une idée sur les valeurs des épaisseurs des différentes sous-couches. Ces deux informations permettent de limiter le nombre d'inconnues à la fraction volumique des nc-ZnS et leur fonction diélectrique $\varepsilon_{nc\text{-}ZnS}$.

4.1. Mesures ellipsométriques des échantillons ZnS

Au cours de ce travail nous allons étudier deux échantillons de ZnS, ces échantillons correspondent à des matrices de silice contenant des nanocristaux de ZnS obtenus par multiples implantations ionique. La différence entre ces échantillons provient de la

température et du temps de recuit. Le premier échantillon est recuit à 900°C pendant 30 min, et le deuxième est recuit à 1000°C pendant 15 min. Le tableau 4.3 résume les conditions d'élaboration de ces derniers.

Echantillon	**Dose (at.cm^{-2})**		**Energie (keV)**		**Température de recuit**	**Temps de recuit**
	Zn	S	Zn	S		
ZnS_{900}	6.6×10^{16}	6.3×10^{16}	180	95	900°C	30 min
	2.1×10^{16}	2.2×10^{16}	80	45		
	1.1×10^{16}	1.2×10^{16}	35	20		
ZnS_{1000}	6.6×10^{16}	6.3×10^{16}	180	95	1000°C	15 min
	2.1×10^{16}	2.2×10^{16}	80	45		
	1.1×10^{16}	1.2×10^{16}	35	20		

Tab. 4.3 – Différents paramètres d'élaboration des trois échantillons.

Les premières mesures réalisées avaient pour objectif de savoir si l'ellipsométrie était sensible à la présence des nc-ZnS dans la couche de silice. Par conséquent, des mesures ellipsométriques comparatives entre les échantillons avant et après implantation étaient nécessaires. La figure 4.15 montre les spectres ellipsométriques mesurés avec un angle d'incidence $\theta = 70°$, de l'échantillon de référence (non implanté) et de l'échantillon ZnS_{900}.

Les mêmes observations concernant les nc-ZnTe sont valables pour les nc-ZnS. A savoir une grande sensibilité de l'ellipsométrie à la présence des nc-ZnS. Cela est plus marqué dans le domaine des grandes énergies.

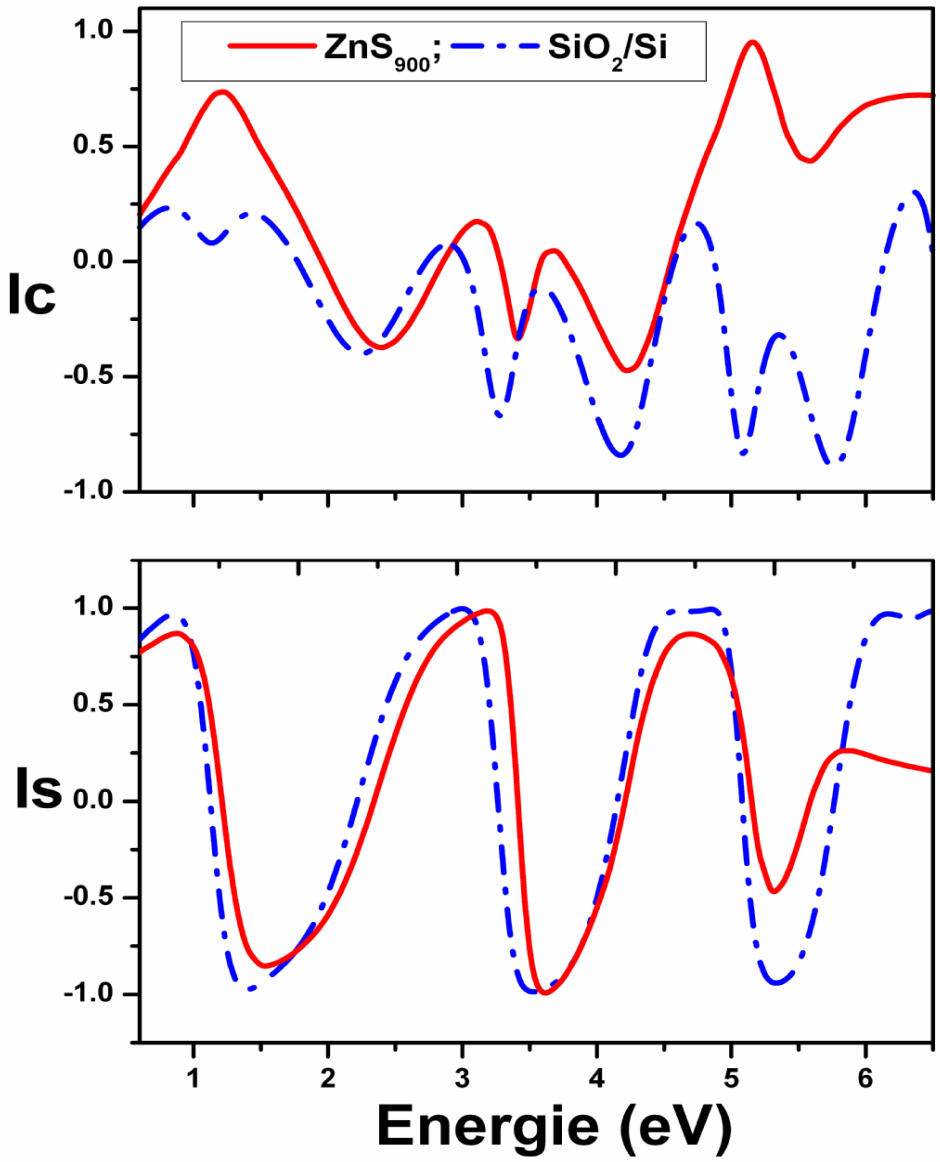

FIG. 4.15 – Comparaison des spectres ellipsométriques entre ZnS_{900} et SiO_2/Si (échantillon de référence).

Nous allons voir maintenant si la température et le temps de recuit ont une influence sur les réponses optiques, pour cela nous allons comparer les réponses optiques des deux échantillons de nc-ZnS. La différence du temps de recuit entre les deux échantillons est de 15 min, or ils ont un écart de 100°C de température. C'est pourquoi, il nous a semblé intéressant d'examiner ce dernier facteur afin de savoir son influence sur les propriétés optiques. La figure 4.16

représente les mesures ellipsométriques *Is* et *Ic* en fonction de la température de recuit et de l'angle d'incidence.

Nous constatons que les valeurs de *Is* et *Ic* diminuent légèrement lorsque la température d'implantation augmente et ceci indépendamment de l'angle d'incidence.

Cependant, on observe sur la figure 4.16 une petite différence entre les deux spectres ellipsométriques des échantillons recuits à 900°C et 1000°C. Cette différence, plus marquée dans les hautes énergies, témoigne une participation active des nanocristaux au phénomène d'absorption.

En revanche les spectres sont comparables sans décalage significatif des pics des oscillations, ce qu'on peut traduire par une faible variation de taille entre les deux échantillons.

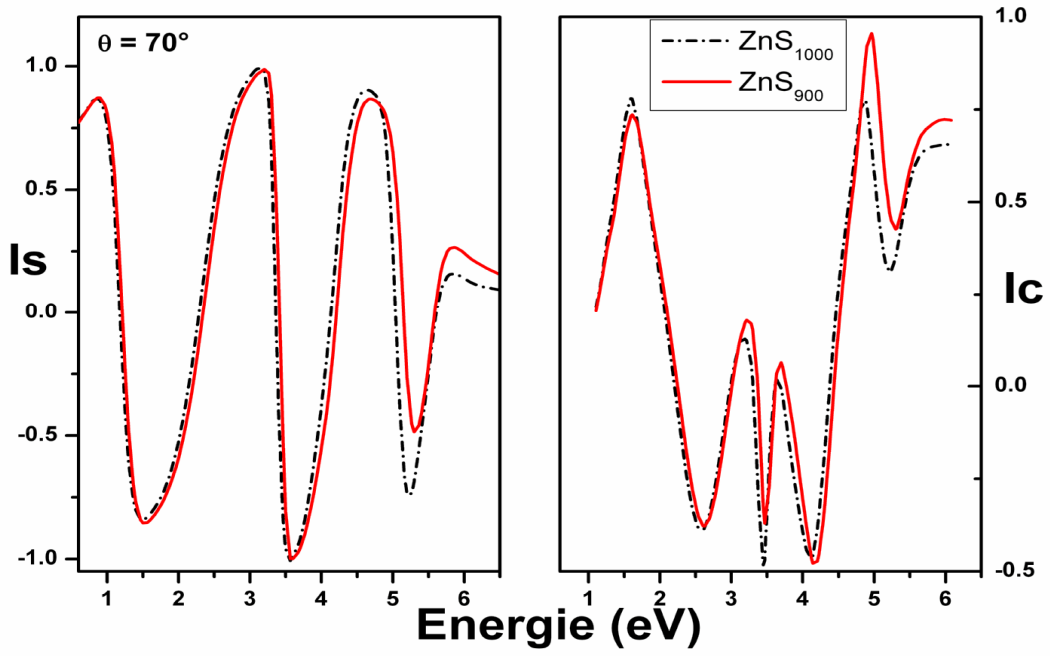

FIG. 4.16 – Mesures ellipsométriques de *Is* et *Ic* en fonction de l'angle d'incidence.

Dans le spectre visible, nous notons que les échantillons ont une certaine similitude dans le comportement et les positions énergétiques. La variation des amplitudes est faible à cause de la faible absorption des nc-ZnS dans cette gamme spectrale. En général, nous constatons une légère différence entre les deux échantillons. Cette légère différence est liée à la température d'implantation et à la durée de recuit, puisque ces sont les deux paramètres qui varient entre ces échantillons. Pour examiner le rôle de ces deux variables, l'extraction de la fonction

diélectrique des nc-ZnS dans les différents échantillons est nécessaire, ainsi que la corrélation entre ces fonctions diélectriques et les propriétés structurales.

4.2. Exploitation des spectres ellipsométriques

Nous avons vu dans le troisième chapitre que la mesure ellipsométrique est une réponse globale de l'échantillon considéré. Elle comprend celle du substrat, de la couche de silice, mais également des nanocristaux implantés. Par conséquent, la réponse optique locale des nc-ZnS est dissimulée dans la réponse globale de chaque échantillon. Pour extraire les fonctions diélectriques des nc-ZnS, une modélisation spécifique des spectres des échantillons est nécessaire.

Dans un premier temps, nous avons déterminé les épaisseurs des couches d'oxyde et des zones riches en nc-ZnS. Ensuite, nous avons déterminé les fonctions diélectriques de ces nanocristaux et trouvé une corrélation entre l'énergie de gap des nc-ZnS et la taille des nc-ZnS. L'exploitation des spectres ellipsométriques a été effectuée en utilisant un modèle physique basé sur la loi de dispersion d'Adachi [36-38] (CPs).

Avant de procéder à l'étude des propriétés optiques, il est judicieux d'exploiter les informations structurales concernant la formation et la taille des nc-ZnS obtenus par le TEM (figure 4.17). Les nanocristaux sont bien cristallisés et de forme sphérique avec une distribution de taille assez importante. Le diamètre des nc-ZnS varie entre 3 nm pour les petites particules et de 20 nm pour les plus larges.

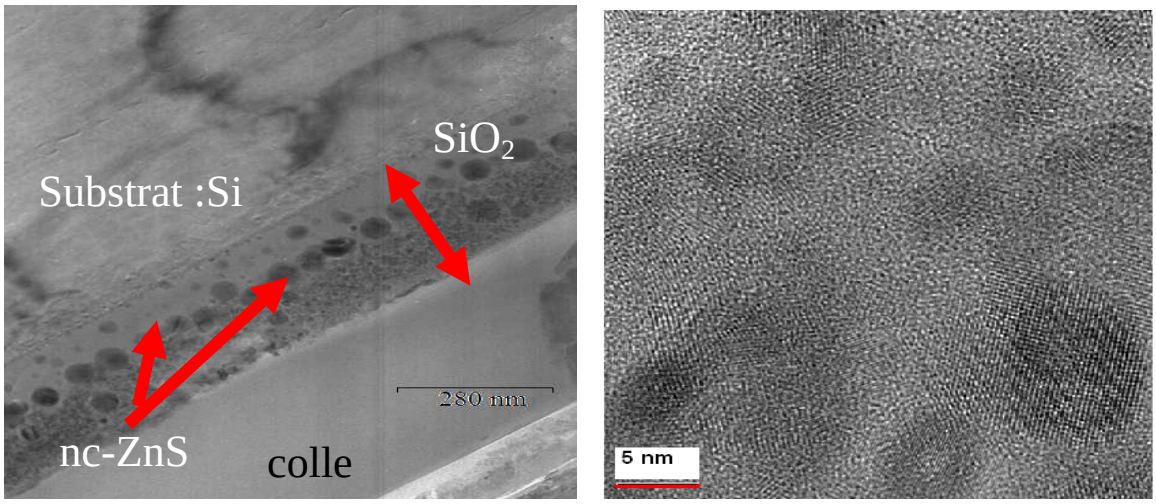

FIG. 4.17 – Image TEM et HRTEM de nc-ZnS.

Pour l'exploitation des spectres, nous avons testé plusieurs modèles physiques adaptés à chaque échantillon. Le modèle élaboré tient compte du caractère composite des couches

(mélange de silice et de nc-ZnS). La distribution en profondeur des nanocristaux de ZnS, obtenue par multiples implantations de doses et d'énergies différentes est constante dans toute la couche de silice. Cela limite notre modèle ellipsométrique en deux sous-couches. La première e_1 est située après l'interface SiO_2/substrat et la deuxième e_2 est située au voisinage immédiat de l'interface SiO_2/air. La couche e_2 est composée d'un mélange de nc-ZnS et de SiO_2 décrit par la théorie des milieux effectifs de Bruggeman. La figure 4.18 schématise une configuration typique du modèle utilisé dans la description des échantillons ZnS_{900} et ZnS_{1000} après le processus d'implantation et le recuit subséquent.

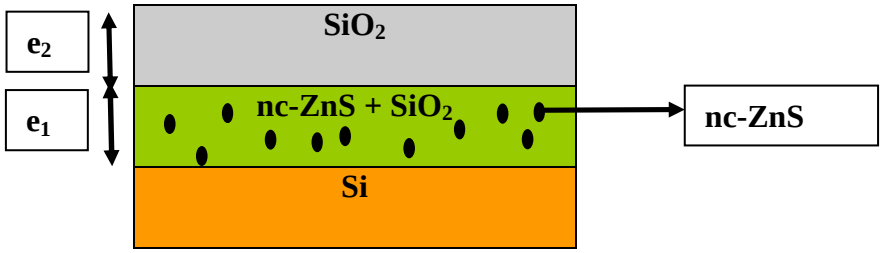

FIG. 4.18 – Modèle physique à deux couches.

La première étape de la modélisation consiste à ajuster les deux épaisseurs e_1 et e_2 et la fraction volumique des nc-ZnS. La reproduction des spectres est restreinte au domaine du visible (1.5-3.5 eV). Pour cela, nous avons substitué la fonction diélectrique de nc-ZnS par celle de ZnS massif dont le spectre est extrait de la référence [36]. La figure 4.19 montre la comparaison des spectres ellipsométriques (*Is*, *Ic*) mesurés et calculés à partir de ce modèle. Nous notons que la reproduction est satisfaisante dans l'ensemble de cette gamme pour les deux échantillons.

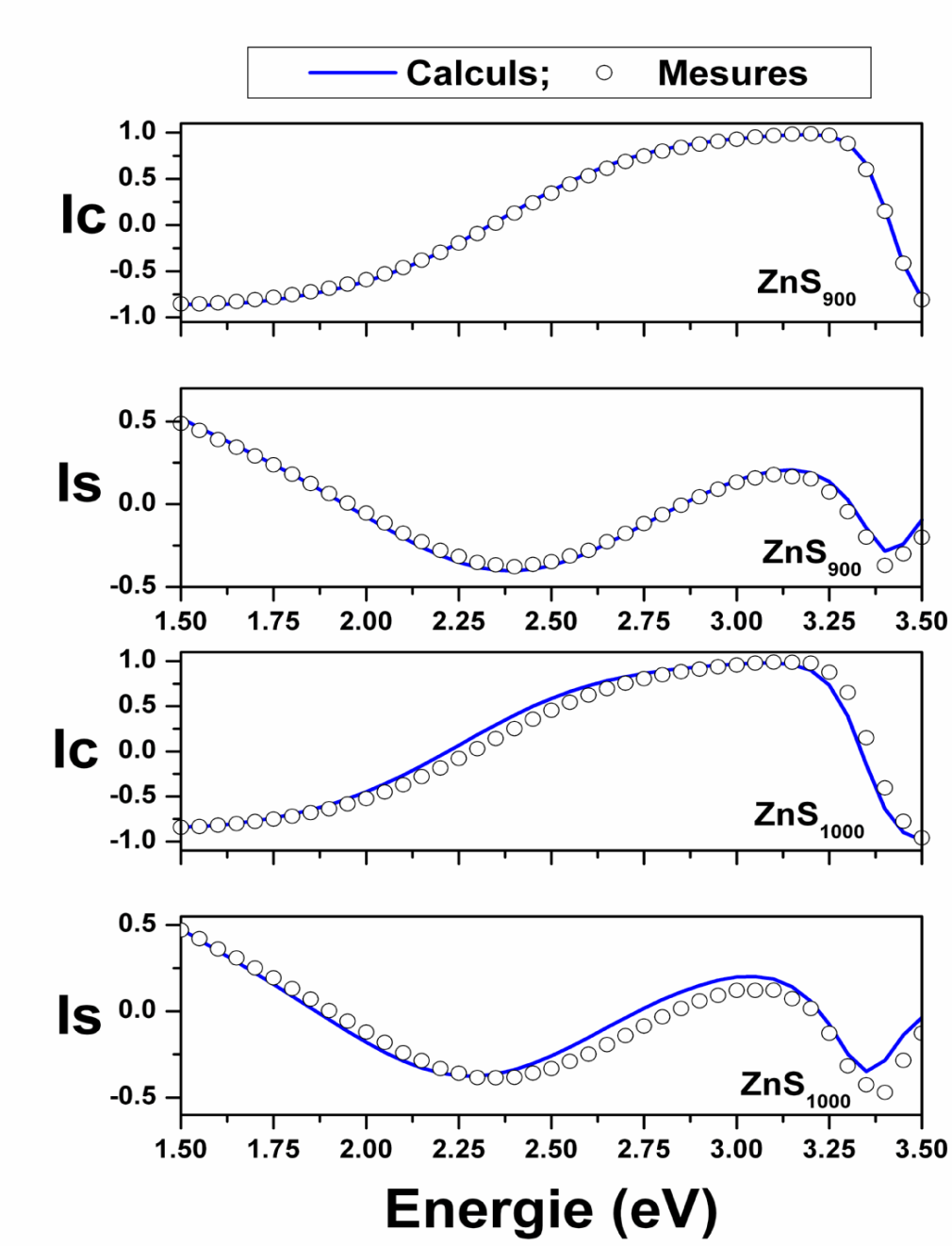

FIG. 4.19 – Comparaison entre les spectres ellipsométriques (*Is*, *Ic*) mesurés et calculés.

Tous les paramètres déterminés par la première étape de la modélisation sont reportés sur le tableau 4.4.

La couche	Epaisseur (nm)		Fraction volumique (%)
e_2	ZnS_{900}	37 ± 2	0.00
	ZnS_{1000}	45 ± 2	0.00
e_1	ZnS_{900}	154 ± 2	26.33 ± 0.18
	ZnS_{1000}	156 ± 2	27.75 ± 0.22
Epaisseur totale	ZnS_{900}	191	
	ZnS_{1000}	201	
χ^2	ZnS_{900}	1.5	
	ZnS_{1000}	2.13	

Tab. 4.4 - Valeurs des épaisseurs des sous-couches et les fractions volumiques des nc-ZnS des échantillons ZnS_{900} et ZnS_{1000}.

L'épaisseur totale de la couche de la silice est respectivement, de 191 nm et 201 nm pour les échantillons ZnS_{900} et ZnS_{1000}. Cette variation de l'épaisseur par rapport à sa valeur initiale avant implantation (206 nm) est probablement due à la pulvérisation plus forte dans ce cas en raison de l'implantation à multiples doses et énergies. Dans certains cas, on peut même observer une augmentation de l'épaisseur de la couche de silice, qui s'explique par d'autres phénomènes comme l'oxydation de la surface, des vapeurs d'eau résiduelle dans l'atmosphère de recuit. Ce modèle indique également un faible écart entre la fraction volumique des deux échantillons de ZnS de 26.33 % (pour ZnS_{900}) et de 27.75 % (pour ZnS_{1000}).

A ce stade de l'étude, le modèle a permis de calculer les valeurs de chaque épaisseur ainsi que la fraction volumique des nc-ZnS dans la deuxième couche.

Nous avons poursuivi la modélisation sur un domaine spectral plus large. La figure 4.20 présente les mesures ellipsométriques des échantillons ZnS_{900} et ZnS_{1000} sur une large gamme spectrale allant de 0.6 à 6.5 eV.

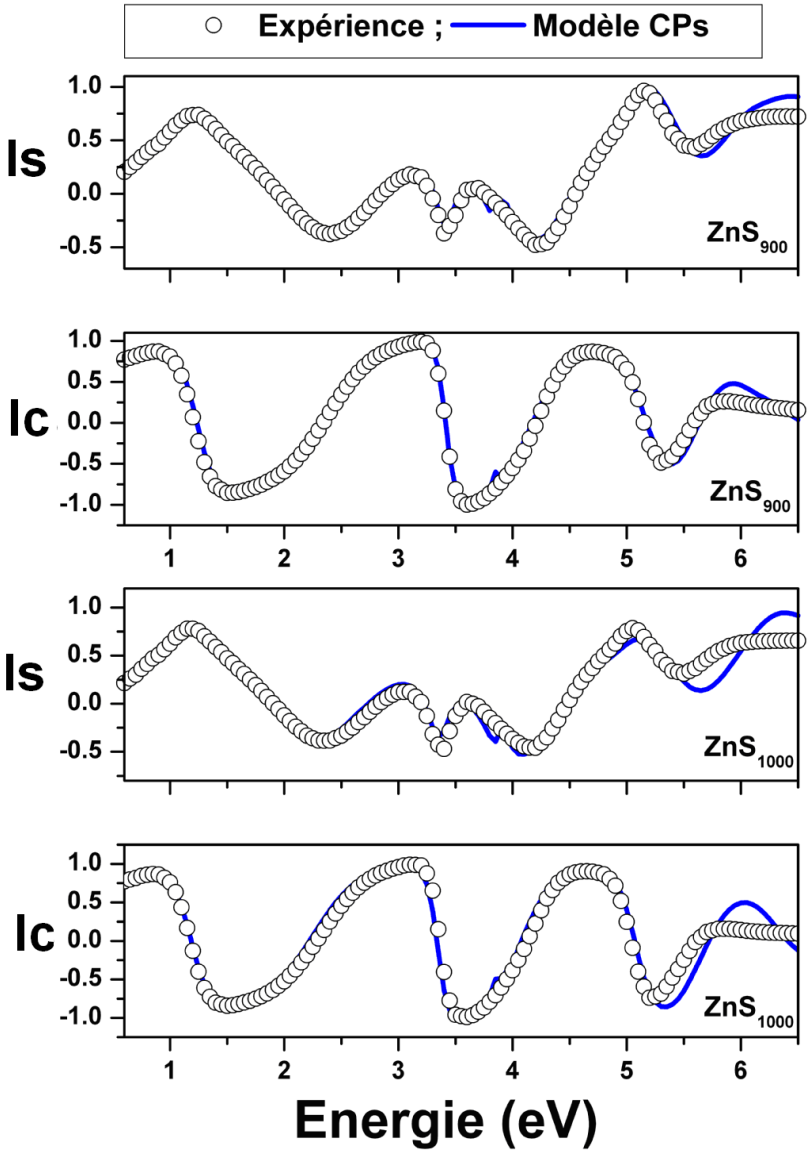

FIG. 4.20 – Mesures ellipsométriques des échantillons ZnS_{900} et ZnS_{1000}.

Nous observons des discordances entre l'expérience et le modèle CPs, surtout à partir de 5 eV. Le modèle proposé ne décrit pas correctement la réalité de l'échantillon. Cela nous a conduits à penser aux défauts étudiés dans le quatrième chapitre tels que les défauts de la matrice. En effet, nous savons que l'implantation multiple peut produire une augmentation de la densité de défauts radiatifs dans la silice. Cette augmentation est souvent caractérisée par un pic d'absorption assez large centré autour de 2.7 eV lié aux lacunes d'oxygène et la signature des centres non radiatifs *E'* autour de 5.8 eV. Nous n'avons pas observé pas des discordances autour de 2.7 eV mais à partir 5 eV. C'est pourquoi nous avons tenu compte des

défauts de la silice de type *E'*. C'est sur ce point que portera la suite de notre étude de modélisation des échantillons ZnS_{900} et ZnS_{1000}.

4.3. Modélisations des échantillons avec les nanocristaux de ZnS

4.3.1. Etude des spectres ellipsométriques dans le visible

Le nouveau modèle physique, qui tient compte des défauts de la silice est montré sur la figure 4.21.

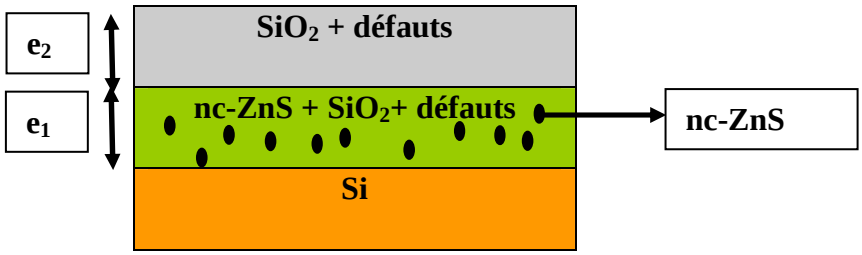

FIG. 4.21 – Modèle physique à deux couches contenant des défauts.

La modélisation de tels défauts n'est pas évidente. Nous avons fait le choix de modéliser ces défauts en ajoutant un oscillateur à la silice. Rappelons que l'oscillateur est défini par [40] :

$$\chi = \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0} \frac{f}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma}, \tag{4.1}$$

où f est la force d'oscillateur, ω_0 la pulsation de résonance, γ le facteur d'élargissement, m est la masse de l'électron et N est la densité d'atomes ou de molécules support de cette transition. Les explications concernant ces défauts sont détaillées dans le chapitre 3.

Le spectre de la nouvelle fonction diélectrique de SiO_2 qui tient compte des défauts de la silice pour ces échantillons est donné dans la figure 4.22.

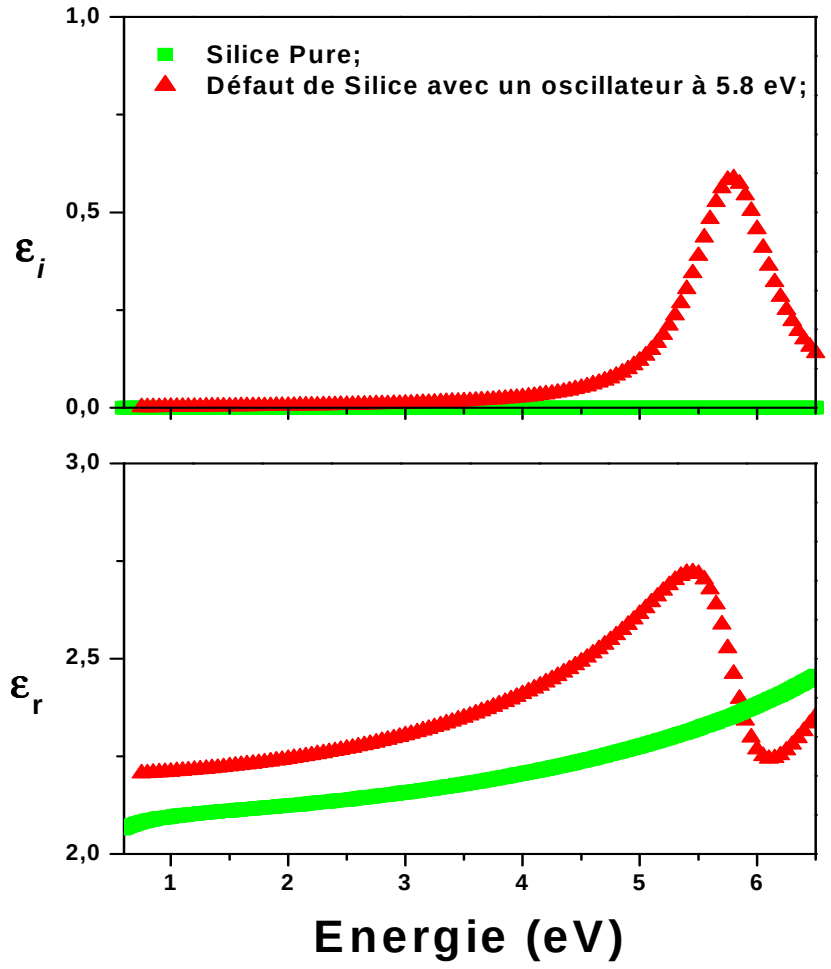

FIG. 4.22 – Fonction diélectrique de la silice pure et des constantes diélectriques de la silice endommagée à 5.8 eV.

En utilisant cette nouvelle fonction diélectrique de SiO_2, nous ferons une étude dans le visible 1.5-3.5 eV.

Les paramètres inconnus sont les valeurs des épaisseurs e_1 et e_2, la fraction volumique f des nc-ZnS (f_{nc}), la fraction des molécules endommagée k et la fonction diélectrique ε_{nc} des nc-ZnS.

La figure 4.23 montre une comparaison des spectres ellipsométriques (*Is*, *Ic*) mesurés et calculés des échantillons ZnS_{900} et ZnS_{1000} pour un angle d'incidence de 70°. Dans les deux cas nous obtenons un bon accord entre les mesures et les résultats de la modélisation.

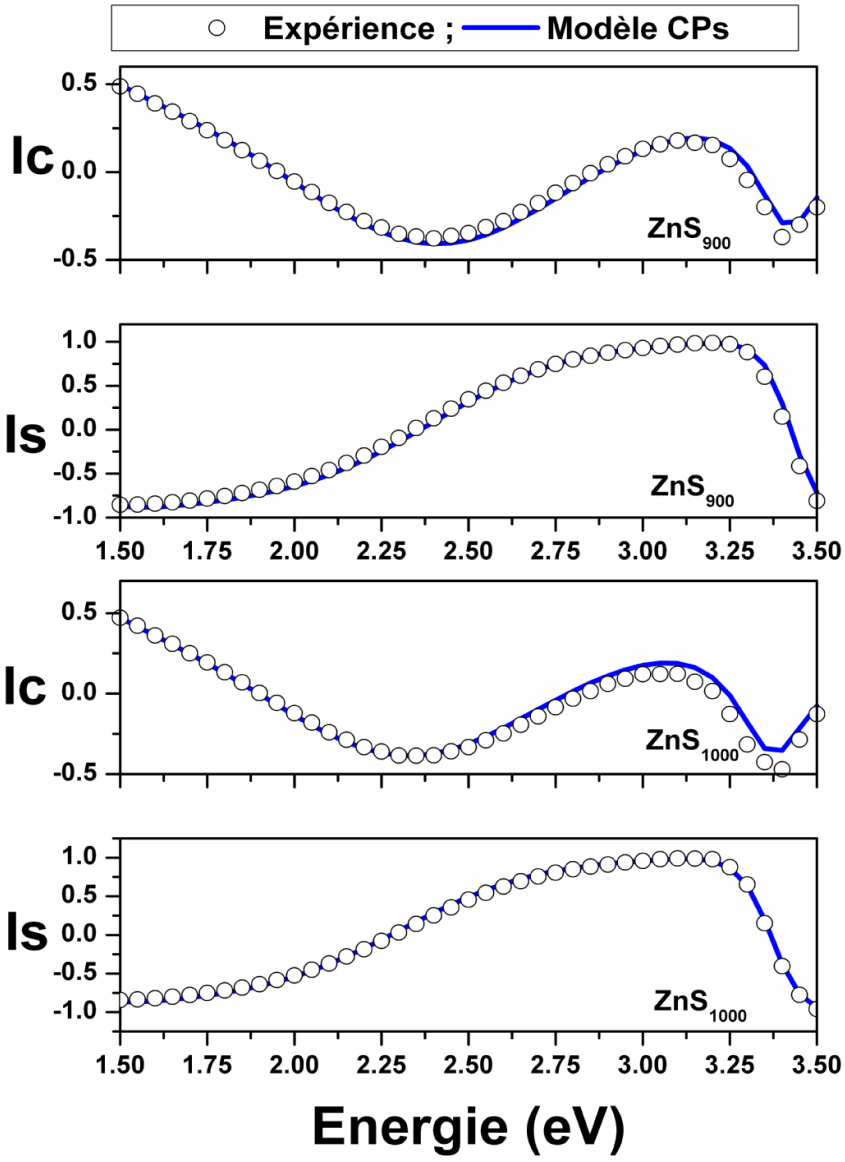

FIG. 4.23 – Comparaison entre les spectres ellipsométriques (*Is*, *Ic*) mesurés et calculés des échantillons ZnS_{900} et ZnS_{1000} à 70°.

Les paramètres déterminés par la première étape de la modélisation sont reportés sur le tableau 4.4.

La sous couche	Epaisseur (nm)		Fraction volumique (%)	Paramètre *k* de la silice endommagée
E_2	ZnS_{900}	37 ± 2	0.00	0.25
	ZnS_{1000}	43 ± 2	0.00	0.1
E_1	ZnS_{900}	152 ± 2	27.19 ± 0.12	0.01
	ZnS_{1000}	156 ± 2	26.55 ± 0.15	0.01
Epaisseur totale	ZnS_{900}	189		
	ZnS_{1000}	199		
χ^2	ZnS_{900}	0.62		
	ZnS_{1000}	1.06		

Tab. 4.5 - Valeurs des épaisseurs des sous-couches et les fractions volumiques des nc-ZnS des échantillons ZnS_{900} et ZnS_{1000}.

Ce tableau récapitule les résultats obtenus par la première étape de la modélisation. En tenant compte des défauts de la matrice, l'écart observé entre l'expérience et la théorie entre 5 et 6.5 eV (figure 4.20) devient négligeable (figure 4.25). En tenant compte des défauts, une description complète des échantillons dans un domaine spectral large est obtenue.

Concernant la fraction volumique des nc-ZnS, nous avons obtenu respectivement 27.19% et 26.55% pour ZnS_{900} et ZnS_{1000}. Le paramètre *k* de la silice endommagée, n'est pas le même pour la couche qui est proche de la surface et celle près de l'interface. Ce paramètre *k* est très faible pour la couche contenant les nc-ZnS. Ainsi il existe moins de défauts dans l'échantillon recuit à 1000°C que celui recuit à 900°C. L'augmentation de la température de recuit a réduit certains défauts. Ces résultats montrent que le modèle utilisé est approprié pour la détermination de la fonction diélectrique des nc-ZnS.

Comme on peut le constater dans les deux cas, le critère de validité de la modélisation, à savoir la fonction de minimisation χ^2, est faible. Par souci de vérification, nous allons confronter les résultats de la modélisation par ellipsométrie à ceux obtenus par une autre technique optique, la réflectance. Nous allons donc calculer la réflectance à partir des données du modèle ellipsométrique et ensuite, la comparer aux mesures de réflectances effectuées à

l'angle d'incidence de 23°. La figure 4.24 représente la comparaison entre les spectres de réflectance calculé et mesuré de l'échantillon ZnS_{1000}.

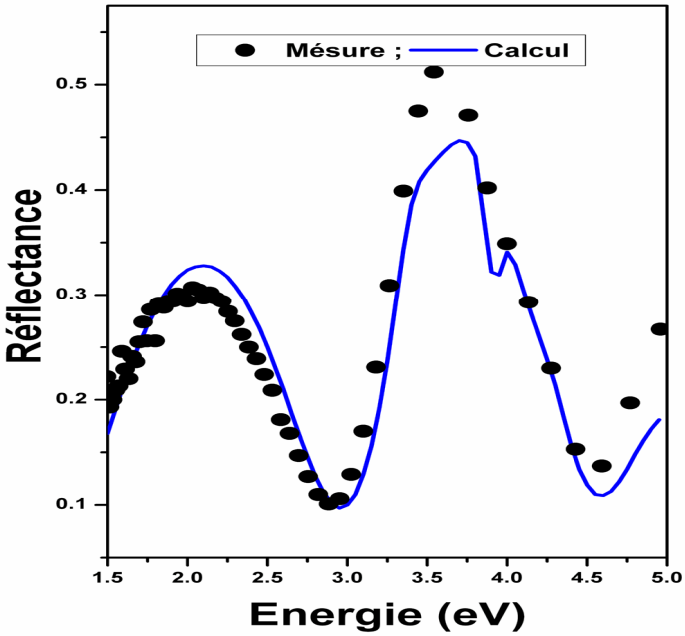

FIG. 4.24 – Comparaison entre les spectres de réflectance mesuré et calculé à θ = 23° de l'échantillon ZnS_{1000}.

Le spectre calculé présente la même allure que la réflectance mesurée sur la figure 4.24. Globalement la reproduction est satisfaisante, le désaccord est dû au fait que les mesures présentent des dispersions liées à la sensibilité de la mesure de réflectance aux fluctuations de la source. En effet, la réflectance est basée sur le rapport des flux lumineux réfléchi et incident. Par conséquent, elle est très sensible aux fluctuations de la source. Cette démonstration montre la pertinence de la méthode proposée.

4.3.2. Etude des spectres ellipsométriques dans toute la gamme spectrale

4.3.2.1. Etude des propriétés optiques des échantillons

Nous avons poursuivi la modélisation du film composite contenant les nc-ZnS à l'aide de la fonction de dispersion d'Adachi (CPs). Ce choix est motivé par l'utilisation de cette loi dans l'étude des propriétés optiques de ZnS massif et la largeur du domaine spectrale des mesures ellipsométriques permettant ainsi de rendre compte des transitions optiques à haute énergie. La figure 4.25 illustre une comparaison entre les spectres ellipsométriques (*Is*, *Ic*)

mesurés et calculés des échantillons ZnS_{900} et ZnS_{1000} par le modèle de CPs. Le critère de qualité χ^2 est donné par l'équation suivante :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N} \left(\left[\frac{Ic_{cal} - Ic_{mes}}{\delta Ic_{cal}} \right]^2 + \left[\frac{Is_{cal} - Ic_{cal}}{\delta Is_{cal}} \right]^2 \right), \qquad (4.2)$$

où les indices *cal* et *mes* désignent respectivement les entités calculées et mesurées. Nous constatons un bon accord entre le modèle et l'expérience dans toute la gamme spectrale.

L'accord entre l'expérience et le modèle de CPs atteste que les valeurs des épaisseurs des sous-couches et de la fraction volumique des nc-ZnS précédemment obtenues par le TEM sont satisfaisantes.

La comparaison entre les figures 4.20 et 4.25 permet de constater que les spectres calculés en tenant compte des défauts de la matrice reproduisent mieux les spectres mesurés en particulier dans le domaine des hautes énergies.

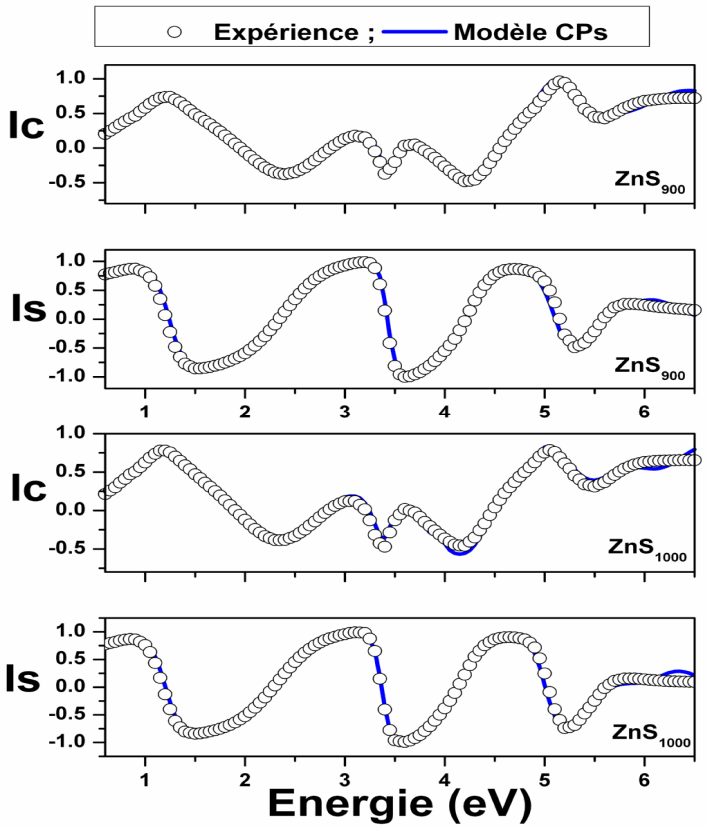

FIG. 4.25 – Comparaison entre les spectres ellipsométriques (*Is*, *Ic*) mesurés et calculés des échantillons ZnS900 et ZnS_{1000} par le modèle de CPs.

Fonctions diélectriques des nanostructures de ZnS

La figure 4.26 représente le comportement de la fonction diélectrique des nanocristaux ZnS_{900} et ZnS_{1000}, calculée par la loi de dispersion de CPs. Il apparaît clairement que les comportements des deux fonctions diélectriques sont semblables. Nous observons deux pics de transitions sur les deux échantillons. Il est donc nécessaire de déterminer les caractéristiques de ces transitions en utilisant les paramètres de la loi CPs.

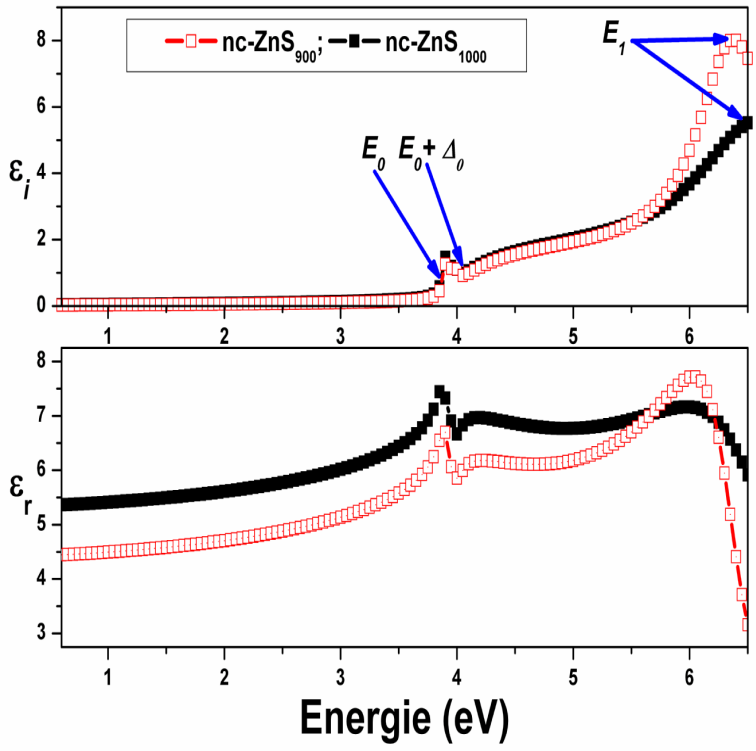

FIG. 4.26 (a) – Comparaison de la fonction diélectrique des nanocristaux de ZnS_{900} et ZnS_{1000}.

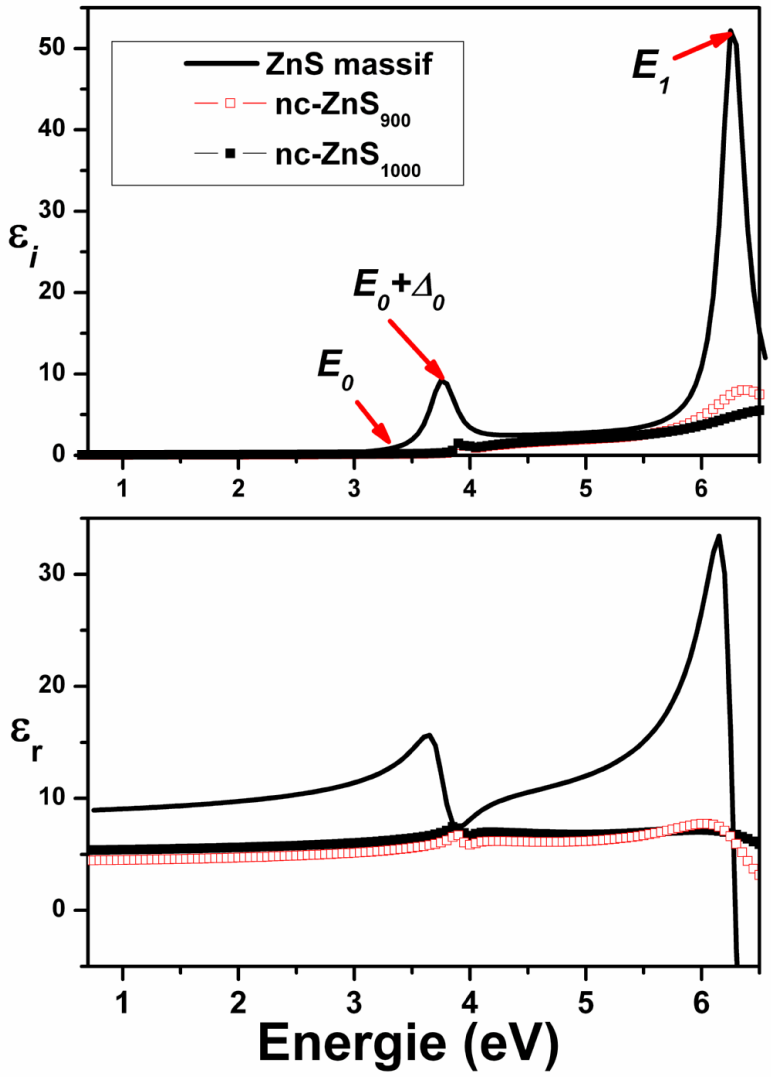

FIG. 4.26 (b) – Comparaison de la fonction diélectrique des nanocristaux ZnS_{900}, ZnS_{1000} et de ZnS massif.

L'amplitude de ε_i de nanoparticules ZnS dans la gamme d'énergie 0.6-3 eV est similaire à celle du massif. Tandis qu'à partir de 3 eV, elle est réduite par rapport à ZnS massif. La fonction diélectrique est directement proportionnelle à la densité d'états. La densité d'état des nanoparticules est plus faible que celle du matériau massif. Cela est dû au nombre réduit d'états électroniques disponibles en raison de la diminution de la petite taille. Il est prévu que la valeur de ε_i dans le cas des nanoparticules sera moindre en comparaison du matériau massif [30]. En outre, les effets de polarisation de surface due aux charges induites à l'interface nanoparticule/matrice permettent également de réduire ces valeurs [31]. Le modèle modifié de

Penn prévoit également une diminution de la constante diélectrique en fonction de la taille [32]. La réduction de l'amplitude est ainsi attribuée aux effets de taille, interprétée dans le cadre du modèle de confinement quantique [45].

Nous constatons une augmentation de l'énergie de gap E_0, cette augmentation de gap est observée par d'autres équipes [46-48].

Les positions énergétiques des points critiques ainsi que leurs décalages vers l'UV sont résumés dans le tableau 4.5.

Paramètres	E_0 **(eV)**	$E_0+\Delta_0$ **(eV)**	E_1 **(eV)**	**Décalage** E_0 **(eV)**	**Décalage** $E_0+\Delta_0$ **(eV)**	**Décalage** E_1 **(eV)**
ZnS massif	3.77	3.77	6.43	--	--	--
Nc-ZnS$_{900}$	3.88 ± 0.01	3.90 ± 0.01	6.52 ± 0.02	0.13	0.15	0.09
Nc-ZnS$_{1000}$	3.92 ± 0.01	3.92 ± 0.01	6.57± 0.01	0.15	0.15	0.14

Tab. 4.5 - Les valeurs des énergies des points critiques de ZnS massif en comparaison avec celle des nc-ZnS.

Les énergies E_0 et $E_0+\Delta_0$ se déplacent vers les hautes énergies avec un déplacement vers le bleu de 130 meV et 150 meV pour ZnS_{900} et de 150 meV (pour les deux transitions) pour ZnS_{1000}. Nous observons la même tendance en ce qui concerne la position de l'énergie du point critique E_1, le déplacement est alors de 90 meV pour ZnS_{900} et 140 meV pour ZnS_{1000}.

Il est important de mentionner que dans la littérature on retrouve des valeurs différentes pour les positions énergétiques des points critiques. Cela étant lié aux différentes méthodes de mesure comme la température ou les conditions d'élaboration de l'échantillon. Par exemple M. Aven et *al*. [51] ont obtenu respectivement 3.66, 3.76 et 5.79 eV pour E_0, $E_0+\Delta_0$ et E_1. Le calcul du décalage vers l'UV ne sera pas le même selon les valeurs des transitions énergétiques de ZnS massif pris en compte.

Dans le cas des nanoparticules, le confinement des porteurs de charge se traduit par un déplacement des transitions électroniques vers les hautes énergies, lorsque la taille de la particule est du même ordre de grandeur que le rayon de Bohr de l'exciton (2.5 nm pour le

ZnS[33]). Ceci peut être expliqué par l'évolution des niveaux électroniques de la particule avec la taille, et par un effet de confinement de l'exciton.

Les points critiques visibles sur la dérivée seconde du spectre ε_i correspondent aux énergies auxquelles la densité d'état montre une forte variation en fonction de l'énergie. Ces singularités ont été identifiées par la localisation de la valeur minimale négative de la dérivée seconde de ε_i. Sur la figure 4.27, nous présentons un exemple de cette dérivée pour l'échantillon ZnS_{900}. Nous observons trois minimas sur la dérivée seconde de la partie imaginaire qui correspondent aux transitions E_0, $E_0+\Delta_0$ et E_1. La valeur de Δ_0 de ZnS massif est faible, elle avoisine 70 meV [52-53]. Ici pour les nanocristaux, elle estimée à 20 meV.

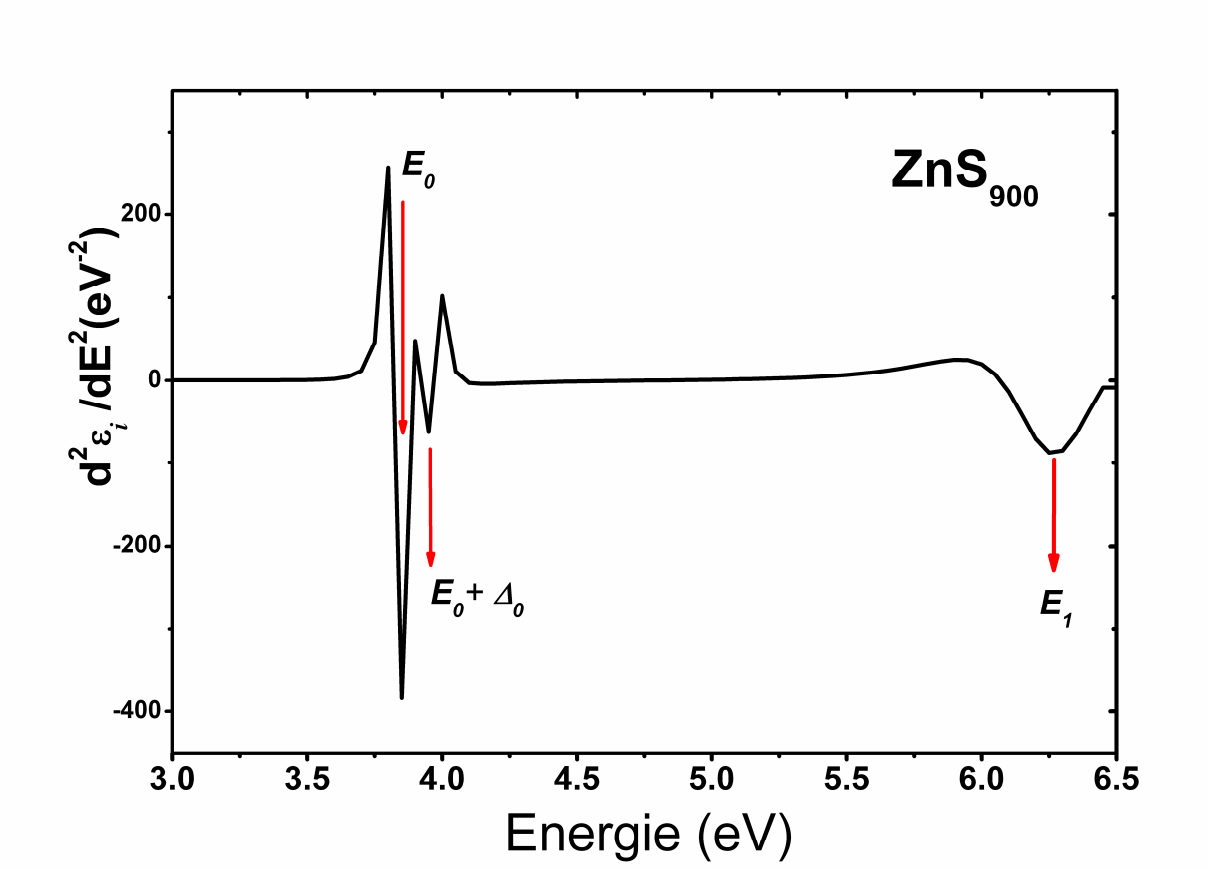

FIG. 4.27 – Dérivée seconde de la partie imaginaire de la fonction diélectrique pour l'échantillon ZnS_{900}.

Les transitions E_0 correspondent à $(\Gamma_8(\Gamma_{15}) \rightarrow \Gamma_6(\Gamma_1))$ et $E_0+\Delta_0$ $(\Gamma_7(\Gamma_{15}) \rightarrow \Gamma_6(\Gamma_1))$ le long de Γ. Les transitions le long de L sont respectivement, E_1 $(L_{4,5}(L_3) \rightarrow L_6(L_1))$ et $E_1+\Delta_1$ $(L_6(L_3) \rightarrow L_6(L_1))$. Une valeur de Δ_1 = 50 meV a été obtenue en théorie [54]. Dans le cadre de

la méthode *k.p*, le couplage spin-orbite Δ_0 au point Γ est d'environ une fois et demi plus grand que Δ_1 au point *L*, à savoir, $\Delta_0/\Delta_1 \sim 1.5$.

Pour ZnS massif, l'ensemble des transitions est visible sur la structure de bande calculée par Walter et al. [55] montrée à la figure 4.28.

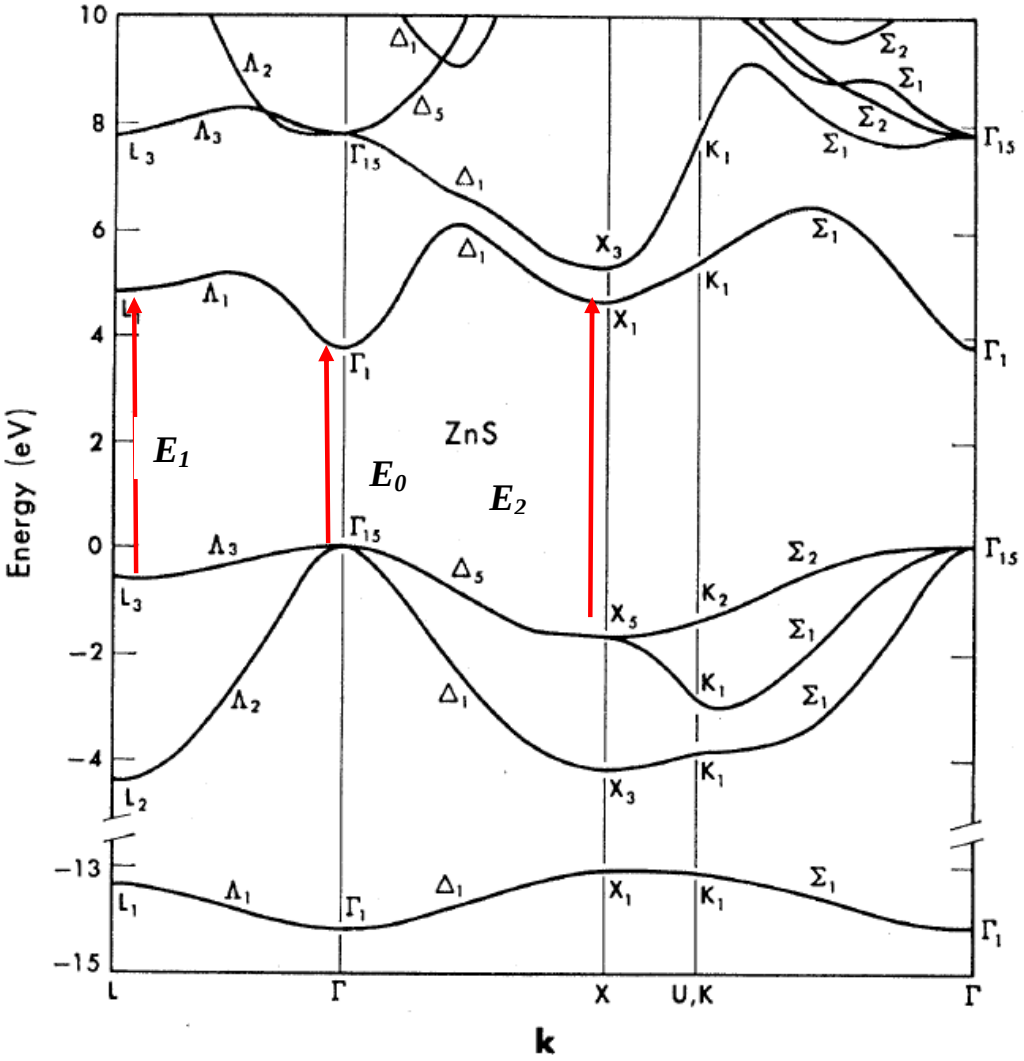

FIG. 4.28 – Structure de bande de ZnS massif [55].

4.4. Etude des propriétés optiques de nc-ZnS par la loi de dispersion Tauc- Lorentz

Contrairement aux nanocristaux de ZnTe, l'utilisation de la loi de dispersion Tauc-Lorentz pour déterminer les constantes optiques des nanocristaux de ZnS s'avère moins efficace. Même si les allures des fonctions diélectriques sont similaires à celles obtenues par la loi du CPs, les valeurs des énergies des transitions optiques déterminées par TL sont différentes est parfois inférieurs à celles du ZnS massif. Nous avons fait le choix de montrer ici un seul exemple d'application de cette loi à l'étude des propriétés optiques de l'échantillon

ZnS_{900}. Le résultat de la modélisation est donné sur la figure suivante et comparé aux les données extraites par le modèle de CPs et TL.

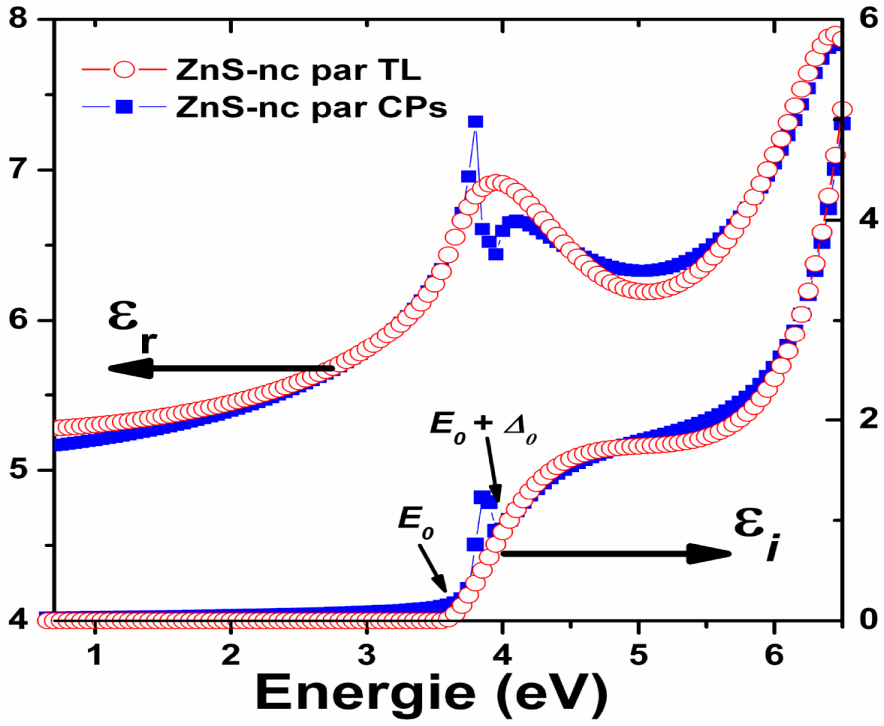

FIG. 4.29 – Fonctions diélectriques obtenues par TL et CPs pour l'échantillon ZnS_{900}.

En raison de la limite spectrale à 6.5 eV, seulement deux transitions peuvent être observées. Globalement, les deux modèles conduisent au même comportement optique. Cependant, la valeur du gap optique obtenue par le modèle CPs (3.88 eV) est plus réaliste que celle obtenue par le modèle TL (3.58 eV) inférieure à celle du ZnS massif (3.77 eV). Le Tableau 4.6 résume les valeurs obtenues par le modèle de TL.

Paramètres	E_0 (eV)	$E_0+\Delta_0$ (eV)
ZnS massif	3.77	3.77
nc-ZnS_{900} par TL	3.58	--
nc-ZnS_{900} par CPs	3.88	3.90

Tab. 4.6 - Valeurs des énergies des points critiques de ZnS massif en comparaison avec celles des nc-ZnS_{900} obtenues par les modèles de TL et CPs.

La transition $E_0+\Delta_0$ n'a pas pu être observée par le modèle de TL. Seul le modèle CPs permet d'identification de cette transition vers 3.90 eV.

Cette étude comparative montre, une fois encore, que le modèle CPs est mieux adapté pour la détermination des constantes optiques des nanocristaux semi-conducteurs II-VI. C'est pourquoi, pour la suite de l'étude concernant les propriétés optiques des nc-ZnS : Mn, nous donnons uniquement les résultats obtenus par le modèle CPs.

5. Caractérisation par ellipsométrie spectroscopique de nanocristaux de ZnS : Mn

Ces dernières années, les propriétés optiques des nanocristaux semiconducteurs dopés ont attiré beaucoup d'attention. Les états électroniques sont modifiés, les propriétés optiques des impuretés peuvent changer celle des nanostructures. Un phosphore favorable à cela est le nanoparticule ZnS dopé par Mn^{2+}. Pour les nanoparticules dopées, les résultats les plus intéressants sont l'exaltation de luminescence et le raccourcissement de la durée de vie de l'émission de Mn^{2+} [13] avec une taille décroissante. Mais pour les nanoparticules ZnS : Mn, beaucoup d'aspects au sujet de la physique sont peu clairs et demeurent controversés. Ici nous nous intéresserons à la caractérisation des propriétés optiques des nanocristaux ZnS : Mn principalement par la technique d'ellipsométrie spectroscopique.

5.1. Technique de modélisation des échantillons ZnS : Mn

La série d'échantillons étudiée au cours de cette partie correspond à des matrices de silice contenant des nanocristaux de ZnS dopé Mn (ZnS : Mn) obtenus par multiple implantation ionique. La couche de SiO_2 a une épaisseur de 206 nm. Les conditions d'élaboration des nc-ZnS : Mn sont récapitulées dans le tableau 4.7. L'étude concerne uniquement les échantillons dopés à 3 % de Mn.

Echantillon	**Dose (at.cm^{-2})**		**Dose (%)**	**Energie (keV)**			**Température de recuit**	**Temps de recuit**
	Zn	S	Mn	Zn	S	Mn		
ZnS: Mn_{30mn}	6.6×10^{16}	6.3×10^{16}	3	180	95	150	900°C	30 min
	2.1×10^{16}	2.2×10^{16}	3	80	45	70		
	1.1×10^{16}	1.2×10^{16}	3	35	20	30		
ZnS: Mn_{3H}	6.6×10^{16}	6.3×10^{16}	3	180	95	150	900°C	3 H
	2.1×10^{16}	2.2×10^{16}	3	80	45	70		
	1.1×10^{16}	1.2×10^{16}	3	35	20	30		
ZnS: Mn_{30H}	6.6×10^{16}	6.3×10^{16}	3	180	95	150	900°C	30 H
	2.1×10^{16}	2.2×10^{16}	3	80	45	70		
	1.1×10^{16}	1.2×10^{16}	3	35	20	30		

Tab. 4.7 – Différents paramètres d'élaboration des trois échantillons ZnS dopés Mn.

L'image TEM est montré sur la figure 4.30, on constate la formation des nanocristaux sphérique de ZnS : Mn (nc-ZnS : Mn). La distribution de taille est assez large, le diamètre des nanocristaux varie entre 5 nm pour les petites nanoparticules à 40 nm pour les plus larges. La densité des nanocristaux de large diamètre est plus importante réduisant ainsi la distance inter-nanoparticules. Ceci indique que le recuit à 900°C favorise la formation de nanocristaux de large diamètre au détriment de plus petits.

L'analyse TEM ne permet pas de voir la différence entre des échantillons dopés et non dopés. Par contre, nous distinguons la position en profondeur de la couche composite en ZnS : Mn qui permet d'obtenir une bonne estimation des épaisseurs des différentes couches.

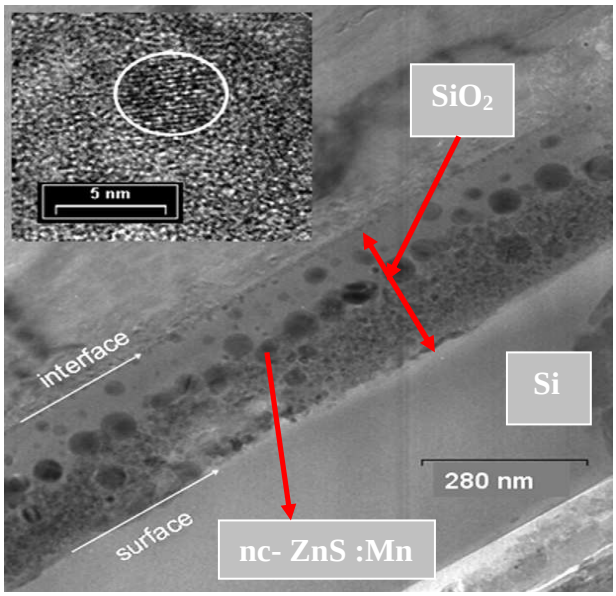

FIG. 4.30 – Image TEM de nc-ZnS : Mn.

La distribution en volume des nanocristaux ZnS : Mn (nc-ZnS : Mn) dans la couche de silice est répartie en trois régions. La première, située après l'interface SiO_2/substrat, d'épaisseur e_1 , et la troisième, d'épaisseur e_3, située au voisinage immédiat de l'interface SiO_2/air, sont constituées quasiment de silice pure. La région intermédiaire d'épaisseur e_2 est cependant, riche en nc-ZnS : Mn.

La démarche suivie pour l'étude de la couche de silice incrustée par les nanocristaux de ZnS dopé Mn (ZnS : Mn) est semblable à celle utilisée pour les nc-ZnS.

La figure 4.31 montre des spectres ellipsométriques mesurés à l'angle d'incidence $\theta = 70°$, de l'échantillon de référence (non implanté) et des trois échantillons dopés Mn à 900°C pendant 30 mn, 3 H et 30 H notés ZnS : $Mn30_{mn}$, ZnS : $Mn3_H$ et ZnS : $Mn30_H$. La réponse ellipsométrique liée à la présence des nanocristaux dans les couches de silice est manifeste en particulier en ce qui concerne *Ic*. La même remarque a été observée pour les nc-ZnS.

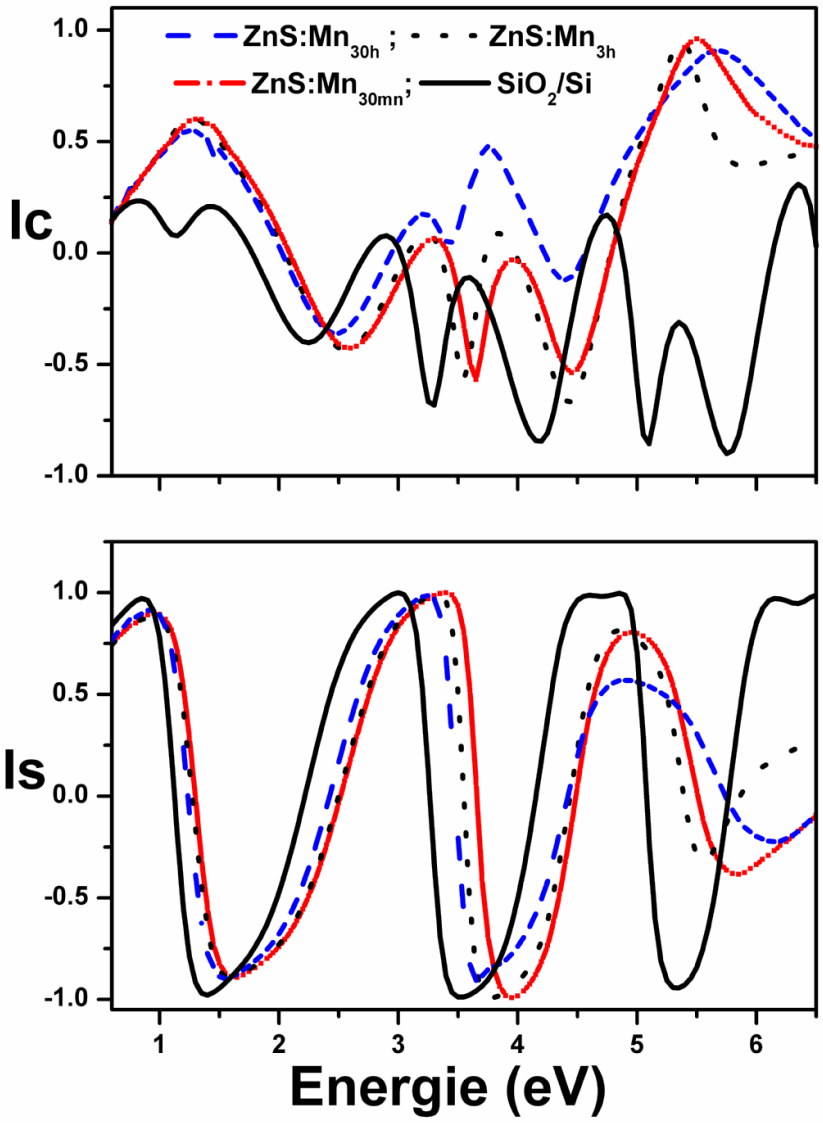

FIG. 4. 31 – Comparaison des spectres ellipsométriques mesurés à l'angle d'incidence $\theta = 70°$, de l'échantillon de référence (non implanté) et des trois échantillons dopés ZnS : $Mn30_{mn}$, ZnS : $Mn3_H$ et ZnS : $Mn30_H$.

Plus le temps de recuit augmente, plus les spectres s'éloignent de l'échantillon de référence. Cette différence est liée au temps de recuit puisqu'il est le seul paramètre qui varie entre ces échantillons.

5.2. Exploitation des spectres ellipsométriques

Avant de procéder à la détermination des différents paramètres des échantillons ZnS : Mn, il est important de rappeler les propriétés optiques des semiconducteurs dopés magnétiquement. D'après la littérature nous savons que, la structure cristalline et les diagrammes de bande des semi-conducteurs semi-magnétiques II-VI sont très proches de celle des semi-conducteurs hôtes pour des faibles pourcentages en manganèse [56]. Nous précisons que nous sommes dans le cas d'un faible dopage avec 3% de Mn. Les conditions d'élaboration de nc-ZnS : Mn sont les mêmes que celles de nc-ZnS à l'exception de l'introduction de Mn. Les procédures de modélisation sont alors similaires.

La première étape de la modélisation consiste à évaluer les valeurs des épaisseurs e_1, e_2 et e_3 ainsi que la fraction volumique de ZnS:Mn $f_{nc-ZnS:Mn}$. Comme dans le cas de la modélisation des nc-ZnS, la reproduction des spectres ellipsométriques est restreinte au domaine du visible (1.5 - 3.5 eV).

Pour l'exploitation des spectres, nous avons élaboré plusieurs modèles physiques adaptés à chaque échantillon. En effet, nous savons que les mesures de *Is* et *Ic* dépendent de la température d'implantation et du temps de recuit, autrement dit des propriétés structurales de chaque échantillon. Ces modèles tiennent compte des mélanges de silice et de nc-ZnS : Mn et des fractions volumiques des inclusions. Plusieurs modèles ont été testés mais seul celui qui tient compte des défauts permet d'obtenir de bons résultats. La figure 4.32 schématise un modèle physique typique des modèles utilisés dans la description des échantillons après le processus d'implantation et le recuit subséquent. Pour cela, dans un premier temps le modèle est un système à trois couches où la fonction diélectrique des nc-ZnS: Mn est substituée par celle de ZnS massif dont le spectre est extrait de la référence [36]. La figure 4.32 illustre le modèle physique des différents échantillons.

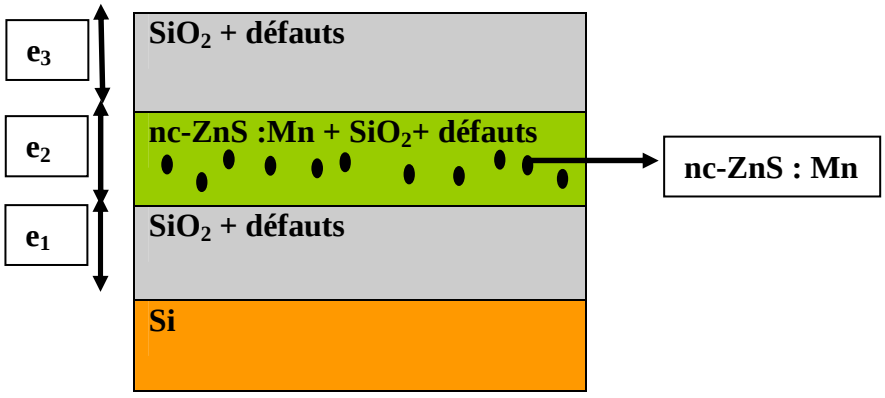

FIG. 4.32 – Modèle physique des échantillons dopés au Mn.

La couche intermédiaire est formée d'un mélange des nanocristaux ZnS : Mn et de SiO_2 contenant des défauts. L'utilisation de l'approximation de Bruggeman est justifiée par le chevauchement des nanoparticules et par la dose élevée des ions implantés.

Les paramètres à déterminer dans cette étape sont les valeurs des épaisseurs e_1, e_2 et e_3, la fraction volumique f des nc-ZnS : Mn ($f_{nc\text{-}ZnS:Mn}$) et la fraction des molécules endommagées k. Dans la deuxième étape de modélisation seule la fonction diélectrique ε_{nc} des nc-ZnS : Mn reste à déterminer.

La figure 4.33 compare les spectres (*Is* ; *Ic*) mesurés à ceux calculés à l'angle d'incidence 70°. On constate un bon accord entre les mesures et les résultats de la modélisation.

A l'examen des différentes courbes simulées, l'accord entre la théorie et l'expérience est plus manifeste lorsqu'on tient compte des effets des défauts dans la silice.

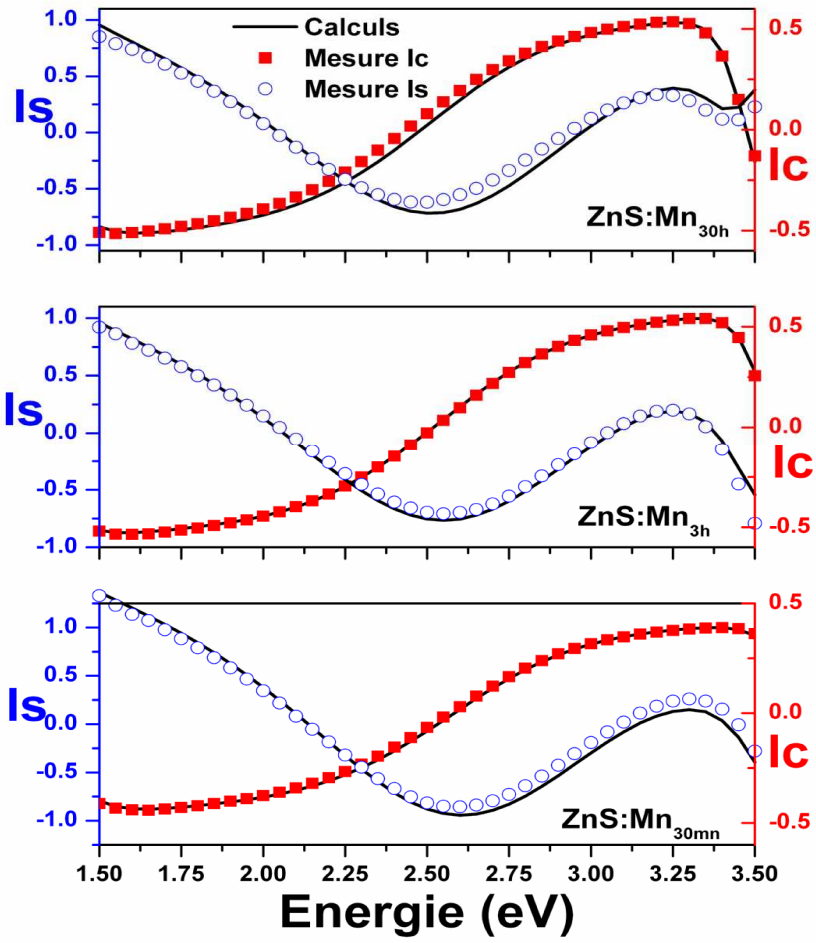

FIG. 4.33 – Comparaison entre les spectres ellipsométriques (*Is* ; *Ic*) mesurés et ceux calculés.

Les paramètres déterminés sont reportés sur le tableau 4.8. On note un bon accord entre les épaisseurs calculées à partir du modèle ellipsométrique des différents échantillons (191.17 nm, 189.13 nm et 190.37 nm) et celles déduites directement de l'analyse TEM (206 nm). Ce modèle indique également une valeur de la fraction volumique des nc-ZnS : Mn de moins de 30 %. Remarquons que la valeur de la fraction volumique pour l'échantillon recuit pendant 30 H est la plus faible dû à une perte de matière avec l'augmentation du temps de recuit.

Pour l'ensemble des échantillons le paramètre *k* est assez faible. Par contre, cette valeur est très grande pour l'échantillon ZnS : Mn_{30H}, cela proviendrait du temps de recuit très long (30 H) qui aurait endommagé la silice surtout dans la première couche.

Comme nous pouvons le constater, le critère de validité de la modélisation, à savoir la fonction de minimisation χ^2, est très faible. L'ensemble de ces résultats montre que le modèle utilisé est approprié pour la détermination de la fonction diélectrique des nc-ZnS : Mn.

La couche	**Echantillon**	**Epaisseur (nm)**	**Fraction volumique (%)**	**Paramètre *k* de la silice endommagée**
e_1	**ZnS : Mn_{30mn}**	38 ± 1	0.00	1
	ZnS : Mn_{3H}	7 ± 2	0.00	1
	ZnS : Mn_{30H}	38 ± 2	0.00	2
e_2	**ZnS : Mn_{30mn}**	106 ± 2	26.77 ± 0.18	0.02
	ZnS : Mn_{3H}	132 ± 2	25.45 ± 0.13	0.01
	ZnS : Mn_{30H}	144 ± 2	20.59 ± 0.45	0.02
e_3	**ZnS : Mn_{30mn}**	47 ± 2	0.00	0.01
	ZnS : Mn_{3H}	50 ± 2	0.00	0.01
	ZnS : Mn_{30H}	8 ± 2	0.00	0.02
Epaisseur totale (nm)	**ZnS : Mn_{30mn}**	191		
	ZnS : Mn_{3H}	189		
	ZnS : Mn_{30H}	190		
χ^2	**ZnS : Mn_{30mn}**	0.85		
	ZnS : Mn_{3H}	1.46		
	ZnS : Mn_{30H}	2.02		

Tab. 4.8 - Valeurs des épaisseurs des sous-couches et les fractions volumiques des nc-ZnS des échantillons ZnS : Mn_{30mn}, ZnS : Mn_{30H} et ZnS: Mn_{30H}.

5.3. Détermination de la fonction diélectrique

Dans la suite, nous avons poursuivi la modélisation des échantillons ZnS : Mn en utilisant la fonction de dispersion CPs de Adachi [36] dans tout le domaine spectral 0.6 – 6.5 eV. La figure 4.34 illustre une comparaison entre les mesures ellipsométriques et les simulations par la loi de CPs. Nous constatons un bon accord entre les calculs et les mesures, mais quelques désaccords subsistent à partir de 6 eV. Cela proviendrait de la difficulté d'enregistrer des spectres au-delà de 6 eV dû au faible flux de l'ellipsomètre dans le domaine spectral.

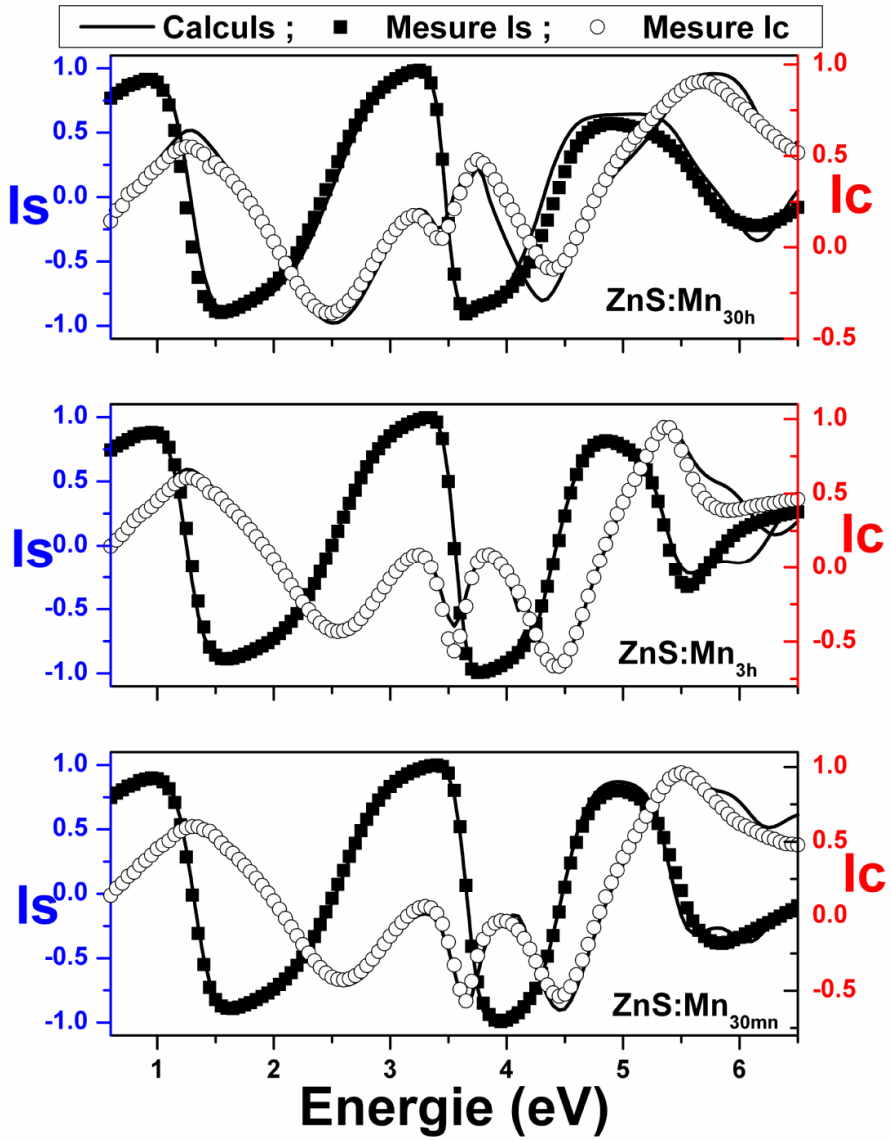

FIG. 4.34 – Comparaison entre les mesures ellipsométriques et les simulations par la loi de CPs (Adachi).

La figure 4.35 représente le comportement de la fonction diélectrique des trois échantillons en comparaison avec le ZnS massif.

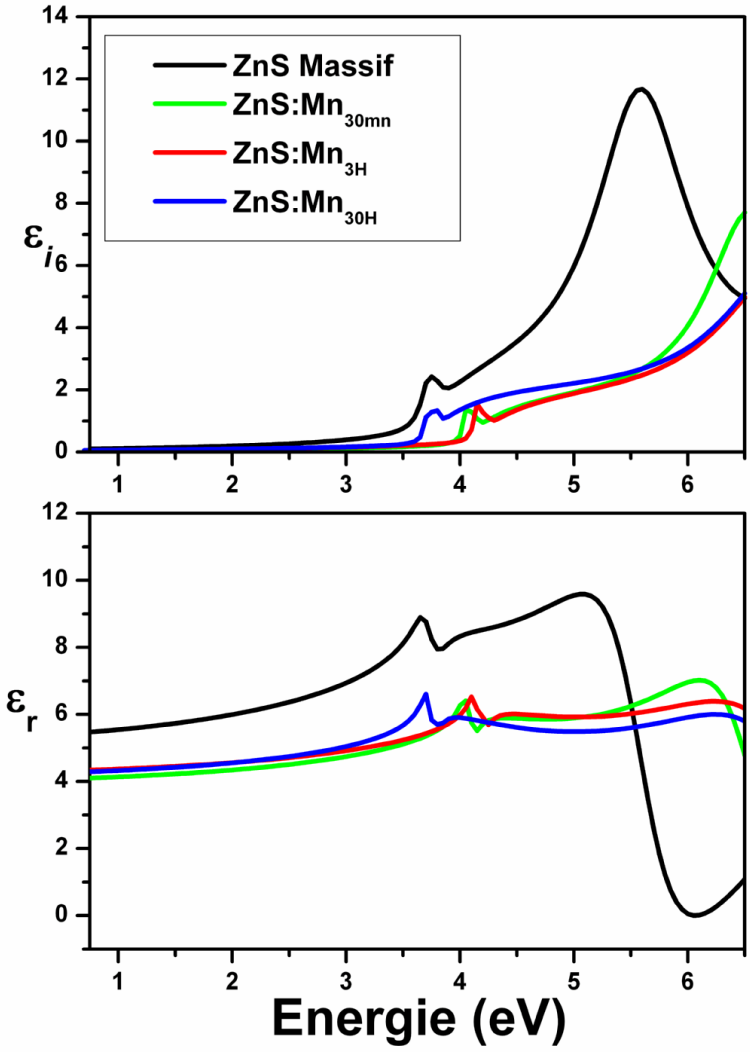

FIG. 4.35 – Comparaison entre les fonctions diélectriques des trois échantillons de nc-ZnS : Mn en comparaison avec le ZnS massif.

Les comportements des fonctions diélectriques sont similaires à celui du spectre de ZnS massif. Pour ce dernier, on observe deux pics à 3.66 eV et à 5.74 eV liés aux transitions E_0 et E_1. Les valeurs des différentes transitions observées pour ZnS et ZnS : Mn sont donnés dans le tableau 4.9.

.

Paramètres	E_0 **(eV)**	$E_0+\Delta_0$ **(eV)**	E_1 **(eV)**	**Décalage de** E_0 **(eV)**	**Décalage de** $E_0+\Delta_0$ **(eV)**	**Décalage de** E_1 **(eV)**
ZnS massif	3.77	3.77	6.43	--	--	--
nc-ZnS : Mn_{30mn}	4.10 ± 0.02	4.13 ± 0.02	6.52 ± 0.01	0.33	0.36	0.09
nc-ZnS : Mn_{3H}	4.18 ± 0.01	4.20 ± 0.015	6.57 ± 0.01	0.41	0.43	0.14
nc-ZnS : Mn_{30H}	3.75 ± 0.02	3.75 ± 0.01	6.57 ± 0.02	-0.02	-0.02	0.14

Tab. 4.9 - Les valeurs des énergies des points critiques de ZnS massif [36] en comparaison avec celles obtenues par les nc-ZnS avec la loi de CPs.

La seule transition visible dans toute la gamme spectrale étant la transition fondamentale, nous allons par la suite nous intéresser à cette transition et confronter les résultats obtenus pour les nc-ZnS et les nc-ZnS : Mn.

5.4. Discussion sur le gap optique de ZnS et de ZnS : Mn

La méthode la plus simple et la plus rapide à mettre en œuvre pour caractériser la présence de nanoparticules dans un semi-conducteur est l'absorption UV visible. Elle nous renseigne sur la taille et la dispersion des nanoparticules. En effet lorsque la taille de la nanoparticule atteint quelques nanomètres il y a un élargissement du gap optique. C'est l'effet de confinement quantique; qui peut être vu sous deux aspects :

- La diminution du nombre d'atomes dans un semi-conducteur induit une discrétisation des niveaux électroniques.
- L'effet de confinement de l'exciton est caractérisé par un rayon électrostatique (rayon de Bohr de l'exciton) dépendant du matériau. Pour ZnS, sa valeur est de 2.5 nm. Lorsque la taille des nanocristaux est supérieure à celle du rayon, il n'y a pas d'effet de confinement. En revanche lorsque le rayon de Bohr est du même ordre que celui des nanocristaux, voire plus petite, il y a un effet de confinement qui se traduit par une augmentation de l'énergie de gap.

Sur la figure 4.36 sont représentés les spectres du coefficient d'absorption pour les nanocristaux de ZnS : Mn.

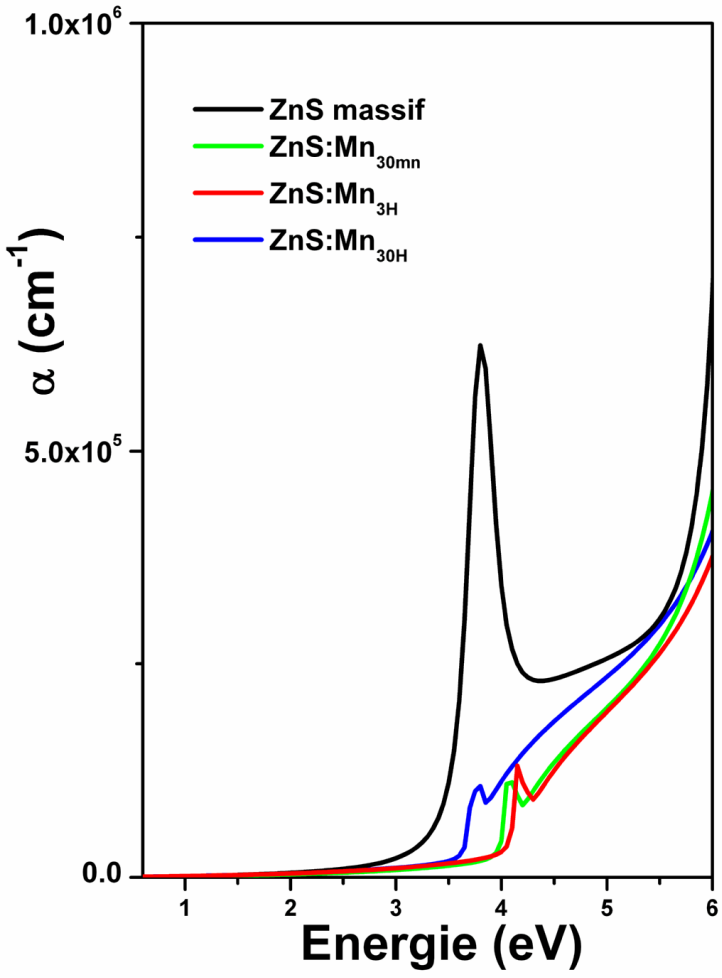

FIG. 4.36 – Spectres du coefficient d'absorption pour les particules de ZnS : Mn.

Le seuil d'absorption situé autour de 3.66 eV pour ZnS massif se déplace vers le bleu lorsque le temps de recuit augmente mais diminue pour des durées plus lentes (30 H). Cela signifie qu'une meilleure cristallisation des nanoparticules est obtenue avec l'augmentation de la durée de recuit. Cependant, prolonger le temps de recuit jusqu'à 30 H conduit à la formation de nanocristaux de taille importante. Quant au pic excitonique, (E_0+Δ_0) n'est pas affecté par la durée de recuit.

L'aspect le plus important de cette analyse est la démonstration d'une augmentation d'environ

410 meV du gap optique des nanocristaux de ZnS : Mn par rapport au ZnS massif et de 110 meV pour les nc-ZnS_{900} par rapport au ZnS massif. La figure 4.37 illustre la comparaison de ZnS_{900}, ZnS : Mn_{30mn} et de ZnS massif.

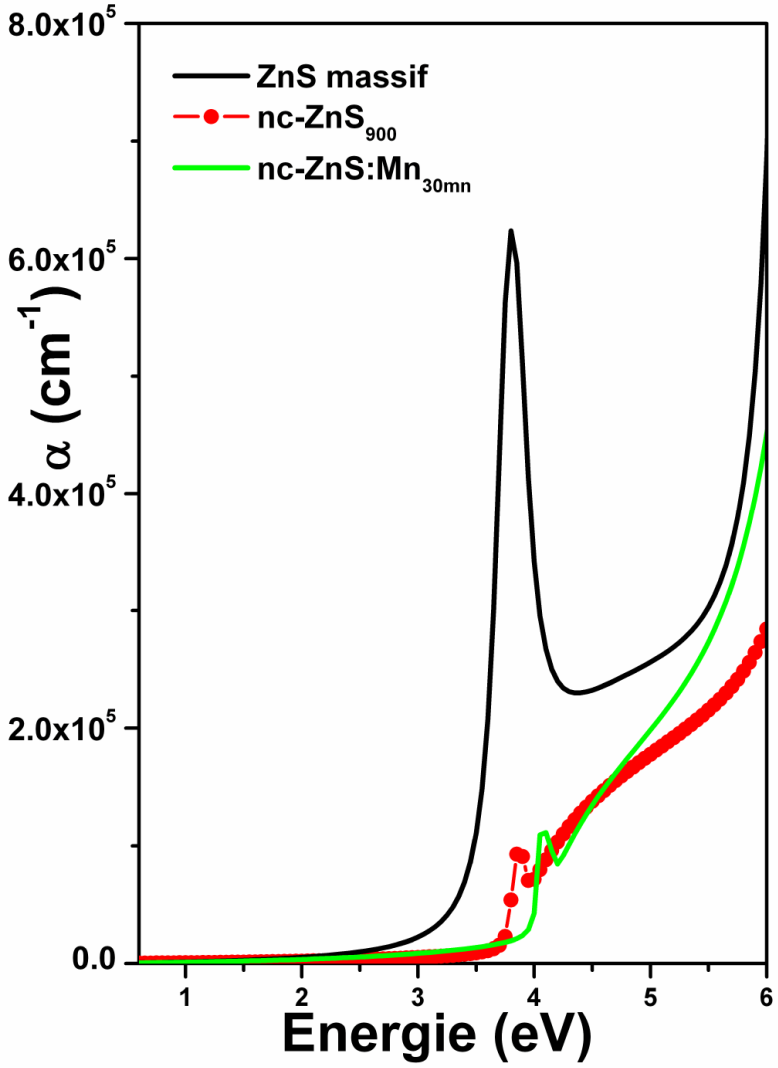

FIG. 4.37 – Comparaison du coefficient d'absorption entre les échantillons ZnS_{900}, ZnS : $Mn3_{0mn}$ et ZnS massif.

La concentration des nanocristaux de petite taille est plus importante dans les échantillons ZnS : Mn que ceux de ZnS, ceci peut expliquer ce décalage important observé dans le comportement de l'énergie de gap des nc-ZnS : Mn. Nous pensons également que le dopage aux ions Mn^{2+} conduit à des effets de confinement quantique plus intense qu'un matériau non dopé. Cela étant dû à la substitution des ions Zn^{2+} par les Mn^{2+} dans le réseau cristallin, même si la substitution n'est pas totale du fait du faible dopage (3 %).

Les ions manganèse n'ont pas comme seul effet de changer le diagramme de bande du semi-conducteur hôte, mais aussi celui d'introduire de nouvelles transitions. En effet le manganèse a une configuration électronique $3d^5 4s^2$: lorsqu'il est sous la forme d'ion Mn^{2+} sa configuration devient $3d^5 4s^0$ [57]. Dans le champ cristallin du semi-conducteur le manganèse se trouve en géométrie tétraédrique. L'état fondamental présente 5 spins alignés ($S = 5/2$) et sa notation spectroscopique est ${}^6S$ en symétrie sphérique et devient ${}^6A_1$ en symétrie tétraédrique noté ${}^4T_1$ ${}^4T_2$ ${}^4A_1$ et ${}^4E$. La figure 3.38 représente le diagramme de Tanabe et al [58] qui illustre toutes les symétries.

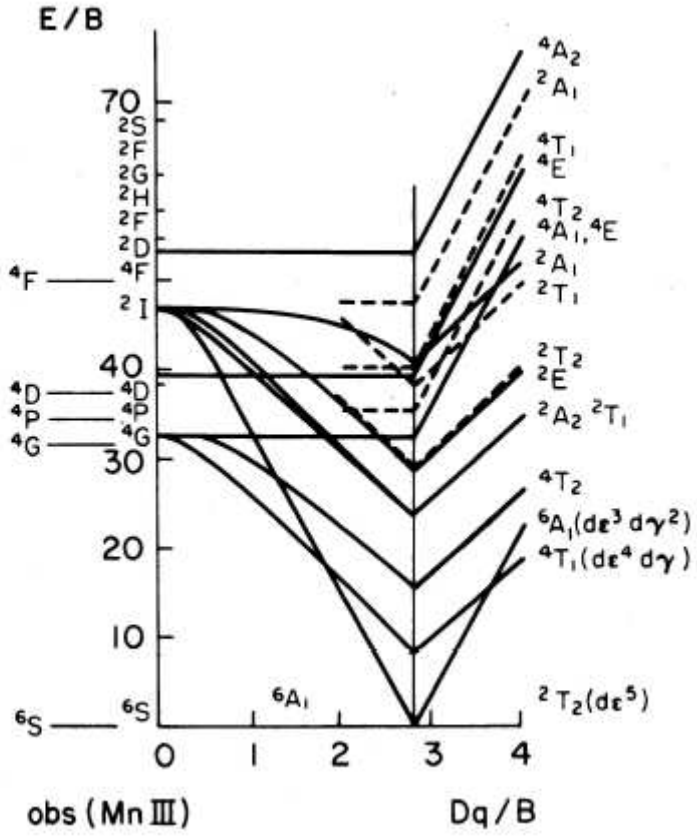

FIG. 4.38 – Diagramme de Tanabe et Sugano [58].

Ces transitions sont observables en absorption lorsque la concentration en manganèse est très importante, mais le plus souvent on n'observe que la transition la plus probable $({}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1)$ par spectroscopie de fluorescence [59]. L'énergie de cette transition est de 2.1 eV inférieure donc à celle de la bande interdite qui est de 3.66 eV du ZnS massif. La figure 4.39 illustre le schéma de recombinaison de ZnS : Mn.

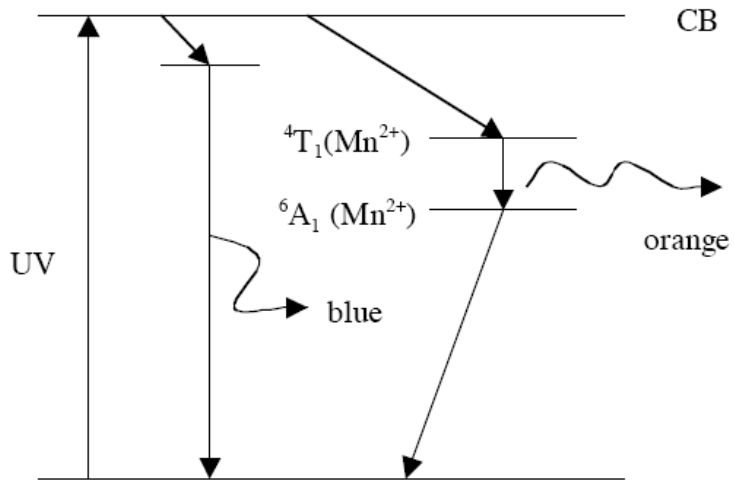

FIG. 4.39 – Mécanisme de recombinaison du système de ZnS : Mn [60].

6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés optiques des nanocristaux ZnS et ZnS : Mn. La différence majeure entre les échantillons des nc-ZnS et des nc-ZnS : Mn est le dopage par des ions Mn^{2+}. Dans un premier temps, nous avons mis l'accent sur l'élaboration des échantillons au sein du laboratoire InESS, les détails de cette partie se trouvent dans la thèse de R. Chemam [25]. Cette étude a permis d'optimiser les conditions de l'implantation ionique et du traitement thermique conduisant à la formation de nanocristaux ZnS : Mn dans la silice et une luminescence intense des ions Mn^{2+}. Les éléments de base du matériau choisis sont Zn et S, auxquels un activateur (Mn) a été ajouté à une concentration optimale de l'ordre de 3%. Il a été constaté qu'il existe un budget thermique optimum où l'émission lumineuse est la plus intense. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés aux nanocristaux ZnS élaborés aux températures de recuit de 900°C et 1000°C et aux nc-ZnS : Mn obtenus à 900°C. L'étude isotherme de la série ZnS: Mn (3%) a montré une perte progressive des dopants avec l'augmentation du temps de recuit.

Le but de cette étude est la modélisation des spectres ellipsométriques des échantillons de nanocristaux de ZnS et de ZnS : Mn selon le modèle d'Adachi. La structure géométrique des modèles ellipsométriques est basée sur les images TEM (modèle à trois couches sur un substrat). Ces informations étaient capitales dans la mesure où elles nous ont permis de réduire le nombre de paramètres et de contrôler les résultats de la modélisation. Nous avons déterminé l'épaisseur des couches qui est en bon accord avec les valeurs mesurées par

l'analyse TEM. La comparaison entre les résultats de l'ellipsométrie et les autres techniques (la réflectance) a renforcé l'approche que nous avons utilisée pour la détermination des propriétés optiques des nc-ZnS et nc-ZnS : Mn. La fraction volumique des nanocristaux incorporée dans la matrice est obtenue au moyen d'une modélisation basée sur l'approximation des milieux effectifs (EMA). Enfin les fonctions diélectriques nc-ZnS et nc-ZnS : Mn ont été déterminées par la loi de dispersion d'Adachi. Les comportements optiques des nc-ZnS et des nc-ZnS : Mn sont similaires. On note d'une part, la réduction de leurs amplitudes par rapport au ZnS massif. D'autre part, l'analyse des points critiques révèle le déplacement systématique des maximums d'absorption vers les hautes énergies excepté l'échantillon noté ZnS : Mn_{30H}, dû probablement à son temps de recuit trop long. Parallèlement, nous avons remarqué la différence du comportement optique entre la transition fondamentale E_0 et la transition E_1 au niveau des forces d'oscillateur associées à chaque transition. La réduction de l'amplitude de la partie imaginaire ε_i s'interprète par la diminution de la polarisation totale des nanocristaux ZnS. Ce comportement a également été observé dans le cas des nc-ZnTe. Quant au déplacement des transitions optiques, il pourrait résulter des effets de confinement quantique. Une photoluminescence très intense a été obtenue dans le cas de l'échantillon dopé au Mn^{2+} en comparaison de l'échantillon non dopé. Cette luminescence est due à la transition $^4T^1 \rightarrow {}^6A^1$ caractéristique de Mn^{2+}. Les échantillons dopés ont un décalage vers l'UV plus intense. Cependant le comportement des constantes optiques est similaire à celui du ZnS massif vu le faible dopage aux ions Mn^{2+} (3 %). Finalement nous pouvons dire que le dopage aux ions Mn^{2+} conduit à des effets de confinement quantique plus intense que dans un matériau non dopé. Cela étant dû à la substitution des ions Zn^{2+} par les Mn^{2+} dans le réseau cristallin, même si la substitution n'est pas totale en raison du faible taux de dopage (3 %).

7. Bibliographie du quatrième chapitre

[1] S.V. Gaponenko, Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals, Cambridge University, Cambridge, (1998).

[2] F. Himpsel, J.E. Ortega, G.J. Mankey, R.F. Willis, Adv. Phy. **47**, 511 (1998).

[3] A.D. Dinsmore, D.S. Hsu, H.F. Gray, S.B. Quadri, Y. Tian, B.R. Ratna, Appl. Phys. Lett. **75**, 80 (1999).

[4] R. Maity, K.K. Chattopadhyay, Nanotechnology **15**, 812 (2004).

[5] J. Tittel, W. Gohde, F. Koberling, Th. Basche, A. Kornowski, H.Weller, A. Eychmuller, J. Phys. Chem. B **101**, 3013 (1997).

[6] S. Mahamuni, K. Borgohain, B.S. Bendre, V.J. Leppert, S.H. Risbud, J. Appl. Phys. **85** , 2861 (1999).

[7] A.L. Rogach, Mater. Sci. Eng. B **69-70**, 435 (2000).

[8] Y. Changhui, F. Xiaosheng, Li Guanghai, Zhang Lide, Appl. Phys. Lett. **85**, 3035 (15) (2004).

[9] H.C. Warad, S.C. Ghosh, B. Hemtanan, C. Thaachayanont, J. Dutta, Sci Technol. Adv. Mater. **6**, 296 (2005)

[10] O.A. Korotchenkov, A. Cantarero, A.P. Shpak, Y.A. Kunitskii, A.I. Senkevich, M.O. Borovoy, A.B. Nadtochii, Nanotechnology **16**, 2033 (2005).

[11] G.F.J. Grlick, A.F. Gibson, J. Opt. Sos. Am. **39**, 935 (1949).

[12] I. Yu, M.K. Lu, D.R. Yuan, C.F. Song, S.W. Liu, X.F. Chag, J. Opt. Mater. **24**, 497 (2003).

[13] R.N. Bharagava, D. Gallager, T. Welker, J. Lumin.**60**, 275 (1994).

[14] N. Murase, R. Jagannathan, Y. Kanamatsu, M. Watanabe, A. Kurita, K. Hirata, T. Yazawa, T. Kushida, J. Phys. Chem. B **103**, 754 (1999)

[15] H. Hu, W. Zhang, Opt. Mater. **28**, 536 (2006).

[16] T. Igarashi, T. Isobe, M. Senna, Phys. Rev. B **56**, 6444 (1997).

[17] D. Denzler, M. Olschewski, K. Sattler, J. Appl. Phys. **84**, 2841 (1998).

[18] H. Yang, P.H. Holloway, B.B. Ratna, J. Appl. Phys. **93**, 586 V(2003)

[19] A.A. Bol, A. Meijerink, J. Phys. Chem. B **105,** 10197 (2001).

[20] S. Sapra, A. Prakash, A. Ghangrekar, N. Periasamy, D.D. Sarma, J. Phys. Chem. B **109**, (2005)1663.

[21] F.H. Su, Z.L. Fang, B.S. Ma, K. Ding, G.H. Li, S.J. Xu, J. Appl. Phys. **95**, 3344 (2005).

[22] A.S. Ethiraj, N. Hebalkar, S.K. Kulkarni, R. Pasricha, J. Urban, C. Dem, M. Schmitt, W. Kiefer, L. Weinhardt, S. Joshi, R. Fink, C. Heske, C. Kumpf, E. Umbach, J. Chem. Phys. **118**, 8945 (2003).

[23] K. Manzoor, V. Aditya, S.R. Vadera, N. Kumar, T.R.N. Kutty, Solid State Communications **135**, 16 (2005).

[24] J.F. Suyver, J.J. Kelly, A. Meijerink, J. Lumin. **104**, 187 (2003).

[25] R. Chemam, Etude de la formation de nanocristaux semiconducteurs composés ZnTe et ZnS :Mn par implantation ionique dans SiO_2, Thèse de doctorat, Universités de Strasbourg (France) et de Badji Mokhtar d'Annaba (Algérie), 2006.

[26] C. Sombuthawee, S.B. Bonsali, F.A. Hummel, J. Sol. Sta. Chem. **25**, 391 (1978).

[27] J.D. Mac Brayer, R.M. Swanson, T.W. Sigmon, J. Elec. Soc. Sol. Sta. Sci. Tec. **133**, 1242 (1986).

[28] Y. Wang, N. Herron, K. Moller, T. Bein, Solid Sate Commun. **77**, 33 (1991).

[29] R.N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko. Phys. Rev. Lett. **72**, 416 (1994).

[30] C. Jin, J. Yu, L. Sun, K. Dou, S. Hou, J. Zhao, Y. Chen, S. Huang, J. Lumin. **66**, 315 (1994).

[31] J.P. Yang, H. Gray, D. Hsu, S.B. Qadri, G. Rubin, B.R. Ratna, W.L. Warren, C.H. Seager, J. Soc. Inf. Disp**. 6**, 139 (1998).

[32] J. Yu, H. Liu, Y. Wang, W. Jia, J. Lumin. **79**, 191 (1998).

[33] R. Rossetti, R. Hull, J.M. Gibson, L.E. Brus, J. Chem.Phy. **82**, 552 (1985).

[34] K. Sookal, B.S. Cullum, S.M. Angel, C.J. Murphy, J. Phys. Chem. **100**, 4551 (1996).

[35] J. Ge, J. Wang, H. Zhang, X. Wang, Q. Peng, Ya Li, Adv. Funct. Mater. **15**, 303 (2005).

[36] K. Sato, S. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys. **32,** 5008-5013 (1993).

[37] S. Adachi, Phys. Rev. B **35**, 7454 (1987); Phys. Rev. B **38**, 12345 (1988); Phys. Rev. B **38**, 12966 (1988); Phys. Rev. B **39**, 12612(1989); Phys. Rev. B **41**, 1003 (1990); Phys. Rev. B **41**, 3504 (1990).

[38] S. Adachi S, J. Appl. Phys. **61**, 4869 (1987); J. Appl. Phys. **66**, 813 (1989); J. Appl. Phys. **66**, 3224 (1989); J. Appl. Phys. **66**, 6030 (1989); J. Appl. Phys. **67**, 6427 (1990); J. Appl. Phys. **68**, 1192 (1990); J. Appl. Phys. **69**, 7768 (1991).

[39] L. Skuja, J. Non-Cryst. Solids **239**, 16 (1998).

[40] C. Vassallo, Electromagnétisme classique dans la matière, Dunod (1980).

[41] J.P. Pérez, R. Carles, R. Fleckinger, Electromagnétisme, Fondements et applications,

Masson (1996).
[42] L.E. Brus, J. Quantum **22**, 1909 (1986).
[43] A. Zunger, L.-W. Wang, Appl. Surf. Sci. **102**, 350 (1996).
[44] R. Tsu, D. Babic, J. Ioriatti, J. Appl. Phys. **82**, 1327 (1997).
[45] L.-W. Wang, A. .Zunger, Phys. Rev. Lett. **73**, 1039 (1994).
[46] B. Bhattacharjee, D. Ganguli, S. Chaudhuri, A.K. Pal ; Thin solids films **422**, 98-103, (2002).
[47] W. Chen, J. appl. Phys **82**, 6 (1997);
[48] B. Bhattacharjee, D. Ganguli, K. Iakoubovskii, A. Stesmans, S. Chaudhuri,. Bull. Mater. Sci. **25**, 175 (*2002*).
[49] N.I. Kovtyukhova, Mater. Sci et Eng B **69-70**, 411-417 (2000).
[50] J.P. Borah, Chalcogenide Letters **5**, 201-208.
[51] M. Aven, D.T.F. Marple, B. Segall, J. Appl. Phys. Suppl. **32**, 2261 (1961).
[52] E. Matatagui, Phys. Rev **176**, 950 (1968).
[53] M. Fernandez, Phys Rev B **55**, 7660 (1997).
[54] S.N. Ekpenuma, J. Phys. Chem. Solids **51**, 93 (1990).
[55] J. P. Walter, M. L. Cohen, Phys. Rev. **183**, 3 (1969).
[56] F. Kossut, Diluted Magnetic Semiconductors, (1992).
[57] N. Pinna, Etude structrurale et propriétés optiques, Thèse de doctorat, Universités de Pierre et Marie Curie, Paris VI (France), 2001.
[58] Y. Tanabe, S. Sugano, Multiplets of transition metal ions in crystal (Academic Press, New York), (1970).
[59] A.S. Ethiraj, N. Hebalkar, S.K. Kulkarni, R. Pasricha, J. Urban, C. Dem, M. Schmitt, W. Kiefer, L. Weinhardt, S. Joshi, R. Fink, C. Heske, C. Kumpf, E. Umbach, J. Chem. Phys., **18**, 8945 (2003).
[60] Y. Axmann, Manganese doped doped ZnS nanoparticules : synthesis, particle sizing and optical properties, Thèse de doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, Lausanne (Suisse), 2004.

Conclusion générale

Ce travail de thèse apporte une contribution à l'étude des propriétés optiques et structurales des nanocristaux de ZnTe, ZnS et ZnS : Mn obtenus par implantation d'ions dans une matrice à gap élevé (silice thermique). Nous avons proposé l'ellipsométrie spectroscopique comme une autre alternative à la caractérisation des nanomatériaux. Notre approche est originale dans la mesure où elle permet à la fois d'estimer la fraction volumique de nanocristaux de ZnTe, ZnS ou ZnS : Mn mais aussi d'analyser leurs comportements optiques sans porter aucun dommage structural aux échantillons.

Tout d'abord, nous avons abordé l'étude des propriétés optiques des nanocristaux de ZnTe à différentes doses. La pertinence de la représentation des échantillons dans les modèles physiques sous forme de trois couches a été montrée en s'appuyant sur les images TEM. La première partie de cette étude a concerné les échantillons de nc-ZnTe à faible et moyenne doses. Nous avons déterminé la fonction diélectrique et les transitions optiques de nanocristaux ZnTe (nc-ZnTe) par ellipsométrie spectroscopique dans la gamme étendue de 0.6-6.5 eV. L'étude principale a porté donc sur la détermination des constantes optiques de nc-ZnTe à travers une modélisation spécifique de chaque échantillon. Les positions énergétiques des transitions optiques sont déterminées en utilisant deux modèles : le modèle des points critiques d'Adachi (CPs) [1] et la loi de dispersion de Tauc-Lorentz (TL) [2]. Ces deux lois permettent d'accéder au gap optique, mais aussi aux transitions optiques caractéristiques des points critiques de ZnTe. L'influence de la taille des nanocristaux sur les propriétés optiques et en particulier sur les transitions E_0, $E_0 + \Delta_0$, E_1, $E_1 + \Delta_1$ et E_2 de la fonction diélectrique a été montrée. Les réponses optiques des échantillons à faible et moyenne doses ont un comportement identique : une réduction de l'amplitude et un décalage vers les hautes énergies pour les pics caractéristiques des transitions. Des résultats similaires ont été trouvés par ces modèles. Mais la singularité du modèle CPs est qu'il a permis d'observer toutes les transitions possibles dans le domaine spectral de 0.6 à 6.5 eV. Seul le modèle CPs est capable de mettre en évidence l'existence d'une transition particulière $E_0 + \Delta_0$ qui est visible sur les spectres de la fonction diélectrique. L'énergie de gap des nc-ZnTe de taille comprise entre 4 à 17 nm varie entre 2.39 à 2.5 eV, montrant un élargissement du gap de 110 à 220 meV. Ce décalage est relativement faible à cause de la taille importante des nanocristaux par rapport au rayon de Bohr excitonique de ZnTe (5 nm) [3]. Par contre, pour les petites tailles allant de 2.1 à 2.7 nm, un large déplacement vers le bleu a été observé ; il est respectivement de l'ordre de 1310 meV et 530 meV [4]. Pour des nanoparticules ayant des

dimensions plus grandes que le rayon de Bohr excitonique, le confinement quantique est faible [5].

Ensuite, nous avons étudié le comportement optique de l'échantillon à forte dose. Nous n'avons pas pu déterminer les constantes optiques en utilisant le modèle appliqué aux échantillons à faible et moyenne doses. Un modèle physique incluant les effets liés à l'implantation ionique tel que les défauts relatifs à la silice a été développé [6]. L'ajout de cet effet a conduit à des résultats en accord avec l'expérience. Les différents oscillateurs utilisés, sont ceux des centres *E'* (5.8 eV), B_2 (5 eV), et d'autres défauts caractérisés avec des pics d'absorption autour de 2.7 eV, 4.4 eV et 4.8 eV.

Nous avons renforcé l'étude concernant les transitions optiques des nc-ZnTe par le calcul et l'étude de la dérivée seconde de la partie imaginaire de la fonction diélectrique obtenue par le modèle CPs. Des résultats proches de ceux de CPs ont été trouvés également en utilisant le modèle des bandes paraboliques basé sur les points critiques (CPPB) [7]. La validité du modèle CPPB peut être expliquée par la présence dans la couche de SiO_2 d'une concentration importante de nanocristaux de grandes tailles.

Dans le dernier chapitre, nous avons étudié les nanocristaux de ZnS non dopé (nc-ZnS) et dopé au manganèse (nc-ZnS : Mn). Cette étude a contribuée à l'optimisation des conditions de l'implantation ionique et du traitement thermique conduisant à la formation de nc-ZnS : Mn dans la silice thermique. Les éléments de base du matériau choisis sont Zn et S, auxquels un activateur (Mn) a été ajouté à une concentration optimale de l'ordre de 3%. Il a été constaté qu'il existe un budget thermique optimum où l'émission lumineuse est la plus intense. Dans des matrices de semi-conducteurs le plus souvent de type II-VI (ZnS) le cation (Zn) est remplacé par des cations magnétiques comme le manganèse. Dans ce type de matériau, le système d'électrons organisés en bandes est couplé au système d'ions magnétiques (caractérisés par leur moment magnétique) qui sont aléatoirement dispersés dans la maille cristalline du semi-conducteur hôte. Les deux systèmes interagissent fortement entre eux. Une bonne connaissance des propriétés optiques du semi-conducteur hôte est cependant indispensable. C'est pourquoi la première partie de ce chapitre concerne d'abord l'étude des propriétés optiques des nc-ZnS. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés aux nanocristaux ZnS élaborés aux températures de recuit de 900°C et 1000°C. L'approche que nous avons utilisée pour l'étude des nc-ZnS est identique à celle des nc-ZnTe. La structure géométrique des modèles ellipsométriques est basée sur les images TEM (modèle à deux couches sur un substrat). Ces informations étaient capitales dans la mesure où elles nous ont permis de réduire le nombre de paramètres et de contrôler les résultats de la modélisation.

Tout d'abord, nous avons déterminé les épaisseurs des couches et les fractions volumiques des inclusions. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec les valeurs mesurées par l'analyse TEM. La fraction volumique des nanocristaux incorporée dans la matrice est obtenue au moyen d'une modélisation fondée sur l'approximation des milieux effectifs. Cela a permis de décrire les spectres ellipsométriques et ainsi extraire la fonction diélectrique des nc-ZnS par la loi de dispersion CPs d'Adachi. L'analyse des réponses optiques a conduit à la localisation des valeurs des énergies des transitions optiques des nc-ZnS. Seules les transitions E_0, $E_0 + \Delta_0$ et E_1 ont été observées dans la gamme spectrale 0.6-6.5 eV. Comme pour les nc-ZnTe, une réduction des amplitudes des fonctions diélectriques suivies d'un décalage des transitions vers les hautes énergies a été également observée pour les nc-ZnS. La comparaison entre les résultats de l'ellipsométrie et les autres techniques (la réflectance) a renforcé l'approche que nous avons utilisée pour la détermination des propriétés optiques des nc-ZnS.

Nous avons procédé à une démarche similaire en appliquant la loi de dispersion de TL. Même si les allures des fonctions diélectriques sont similaires à celles obtenues par la loi du CPs, les valeurs des énergies des transitions optiques en appliquant la loi de dispersion de TL sont différentes et parfois inférieurs à celles du ZnS massif. La deuxième partie a porté sur l'étude des propriétés optiques des nc-ZnS : Mn. La concentration en ions magnétiques contribue au changement des propriétés optiques du semi-conducteur hôte. La procédure suivie pour la caractérisation des échantillons de nc-ZnS : Mn est la même que celle de nc-ZnS. Les fonctions diélectriques des échantillons de nc-ZnS : Mn ont été déterminées par la loi de dispersion d'Adachi. Les comportements optiques observées pour les nc-ZnS et nc-ZnS : Mn sont proches. On note d'une part, la réduction de leurs amplitudes par rapport au ZnS massif. D'autre part, l'analyse des points critiques révèle le déplacement systématique des maximums d'absorption vers les hautes énergies excepté l'échantillon de ZnS : Mn recuit pendant 30 H, dû probablement à son temps de recuit trop long. Nous avons également constaté une différence du comportement optique entre la transition fondamentale E_0 et la transition E_1 au niveau des forces d'oscillateurs associées à chaque transition.

La réduction des amplitudes de la partie imaginaire des fonctions diélectriques s'interprète par la diminution de la polarisation totale de nanocristaux de ZnTe, ZnS et ZnS : Mn. Quand au décalage des transitions optiques vers les hautes énergies, il pourrait résulter des effets de confinement quantique. En outre, la comparaison entre l'énergie de gap de nc-ZnS avec celle de nc-ZnS : Mn révèle l'existence d'un confinement plus important pour le matériau dopé. Ceci a été expliqué d'une part par la concentration des nanocristaux de petites

tailles plus importante dans les échantillons de ZnS : Mn, et d'une autre part à la substitution des ions Zn^{2+} par les Mn^{2+} dans le réseau cristallin.

Tout au long de ce travail de thèse, nous avons tenté de contribuer à la compréhension du processus d'absorption dans les nanocristaux de semi-conducteurs avec une technique non destructive capable de rendre compte des phénomènes liés à la réduction de la taille. Malgré le caractère indirect de l'ellipsométrie nécessitant une bonne connaissance de l'échantillon, nous avons démontré qu'elle est capable de déterminer plusieurs propriétés des nanocristaux (indice de réfraction complexe, coefficient d'absorption, énergie du gap, signatures des transitions optiques, excès de ZnTe, ZnS et ZnS : Mn, taille moyenne, épaisseurs des couches de silice et même de tenir compte des défauts liés au profil d'implantation).

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont donné lieu à quatre publications internationales [8-11].

Bibliographie de la conclusion générale

[1] K. Sato et S. Adachi, J. Appl. Phys. **73**, 926(1993).

[2] G. E. Jellison et F. A. Modine, Appl. Phys. Lett. **69**, 371 (1996).

[3] V V. Zaïtsev, V S. Bagaev et E E. Onishchenko, Phys. Solid. Stat. **41**, 4 (1999).

[4] Y W. Jun, C S. Choi et J. Cheon, Chem. Commun. **101** (2001).

[5] P. B. Dayal, B.R. Mehta et P.D. Paulson, Phys. Rev. B. **72**, 115413 (2005).

[6] L. Skuja, J. Non-Cryst. Solids. **239**, 16 (1998).

[7] M. Lautenschlager, M. Garriga, L. Viña et M. Cardona, Phys. Rev. B. **36**, 4821 (1987).

[8] F. Ahmed, A. En Naciri, J.J. Grob, M. Stchakovsky, L. Johann, Nanotechnology **20**, 305702 (2009).

[9] F. Ahmed, A. En Naciri, J.J. Grob, Phys. Solid. Stat. (c). **7,** 427 (2010).

[10] F. Ahmed, A. En Naciri, J.J. Grob, Phys. Solid. Stat. (a). **207,** 1619 (2010).

[11] A. En Naciri, F. Ahmed, M. Stchakovsky, Thin Solid Films. **519**, 2843 (2011).