



# THESE

Présentée par

**Ahmed Chouket**

En vue d'obtenir le grade de

**DOCTEUR EN PHYSIQUE**

**Sujet :**

*Elaboration et étude optique des nanocomposites à base de silicium poreux et des colorants lasers : Mise en évidence du transfert d'excitation par mémoire de polarisation.*

Soutenue le 10 Juin 2009 devant le jury composé de :

**M. H. BOUCHRIHA**

**Président**

**M. H. ZANGAR**

**Rapporteur**

**M. S. ROMDHANE**

**Rapporteur**

**M. H. EZZAOUIA**

**Examineur**

**M. H. ELHOUCHECH**

**Directeur de Thèse**

# Remerciements

Ce travail a été effectué au sein de l'Unité de Recherche « Spectroscopie Raman » du Département de Physique de la Faculté des Sciences de Tunis.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **Meherzi Oueslati**, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis et responsable de l'unité de Recherche spectroscopie Raman, de m'avoir accueilli dans son équipe, de m'avoir permis de réaliser ce travail.

Du point de vue d'un étudiant, la bonne réussite d'une thèse ne pourrait se faire sans des bons ingrédients: un bon sujet, un bon cadre de travail et surtout, un bon directeur de thèse. Dans les trois cas j'estime avoir fait un très bon choix : « le silicium poreux et les colorants lasers » est un sujet passionnant même s'il nous cache toujours quelque chose. Mais le meilleur choix est sûrement celui du directeur de thèse, Monsieur **Habib Elhouichet** Maître de Conférences. Il a su me transmettre l'amour pour la recherche, la passion, et une énorme quantité de connaissances. Sans oublier qu'il a toujours été disponible pour répondre à mes questions les plus diverses. Ses qualités humaines et son savoir faire dans son domaine, m'ont beaucoup aidé à mener ce travail dans les meilleures conditions. Ses précieux conseils ainsi que les discussions que nous avons eues m'ont beaucoup appris dans ce domaine. Je lui remercie pour sa disponibilité, ses conseils, et son grand intérêt pour ce travail. Je lui remercie pour son amitié et sa présence efficace qui m'ont permis de mener à bien cette recherche.

Je tiens à remercier Monsieur **Habib Bouchriha**, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis, pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse et Monsieur **Hatem Ezzaouia** Professeur à l'IRST Borj Cedria, pour avoir gentiment accepté d'y participer.

Mes vifs remerciements vont spécialement à Monsieur **Habib Zangar**, Professeur à la faculté des sciences de Tunis, pour avoir également accepté de juger ce travail en qualité de rapporteur.

Je remercie également Monsieur **Samir Romdhane**, Professeur à la faculté des sciences de Bizerte, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de juger le manuscrit en qualité de rapporteur.

Un grand merci à Monsieur **Bernard Gelloz** (*Graduate school of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan*) pour son aide précieuse durant toute cette période. Merci pour cette collaboration sans laquelle nous n'aurions pas avancés aussi vite. Je tiens à remercier particulièrement Monsieur **Hideki Koyama** (*Department of Science, Technology, and Human Life,*

*Hyogo University of Teacher Education, Japan*) pour cette collaboration. J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur **N. Koshida** (*Graduate school of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan*).

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur **Rabah Boukherroub**, chercheur au centre National de la recherche scientifique et responsable du groupe « Biointerfaces » à l'Institut de Recherche Interdisciplinaire (Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie, Villeneuve d'Ascq, France) pour son très bon accueil pendant un mois et demi et pour son soutien scientifique et morale durant toute ma thèse.

Que Monsieur **Joel Charrier**, chercheur au Laboratoire d'Optronique FOTON de Lannion - Université de Rennes 1 France soit remercié pour son très bon accueil au cours d'un stage de 3 semaines, pour son disponibilité et son aide pour la caractérisation des guides et les mesures des pertes optiques.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur **Lazhar Hajji**, Responsable du groupe Matériaux Nanostructurés et Photoniques de l'UMR FOTON de Lannion - Université de Rennes 1 ainsi que Monsieur **Mohammed Guandouz** chercheur au même groupe pour leur soutien.

Je dois aussi beaucoup aux encouragements et à la gentillesse de tous les membres de notre équipe de l'unité de recherche et j'exprime ma gratitude à tous par leur nom  
Que tous mes amis soient remerciés ici pour leurs amitiés et leurs aides depuis plusieurs années

# Sommaire

<b>Introduction Générale</b> .....	1
------------------------------------	---

## Chapitre 1 : Généralités sur le Silicium Poreux et les Colorants lasers

### **A- Le silicium Poreux**

<b>I) Généralités sur le silicium poreux</b> .....	4
--	---

1) Régime de Formation.....	4
-----------------------------	---

2) Caractéristiques des couches poreuses.....	5
---	---

<b>II) Les Propriétés optiques du silicium poreux</b> .....	5
---	---

1) Transmission Infrarouge.....	5
---------------------------------	---

2) Emission du Silicium Poreux.....	6
-------------------------------------	---

3) Modèles d'interprétation de l'émission visible du silicium poreux.....	6
---	---

4) Effet de l'oxydation sur la photoluminescence du silicium poreux.....	7
--	---

5) Photoluminescence du silicium poreux après oxydation par vieillissement .....	8
--	---

6) Mémoire de Polarisation : Dépendance de la photoluminescence en polarisation.....	8
--	---

<b>III) Applications du Silicium poreux</b> .....	10
---	----

1) Domaine de microélectronique.....	10
--------------------------------------	----

2) Domaine de la biochimie.....	10
---------------------------------	----

3) Domaine de l'optoélectronique .....	11
--	----

4) Cas des Guides d'ondes.....	11
--------------------------------	----

<b>B- Nanocomposites silicium poreux-colorant laser</b> .....	11
---	----

<b>I- Introduction</b> .....	11
------------------------------	----

1- Les conducteurs et les semi-conducteurs.....	12
---	----

2- Les terres rares.....	12
--------------------------	----

3- Les colorants lasers.....	13
------------------------------	----

<b>II- Généralité sur les colorants lasers</b> .....	13
1- Absorption et émission des colorants lasers.....	13
2- Propriétés de polarisation de l'émission des colorants lasers.....	14
<b>III) Choix du colorant</b> .....	15
<b>IV) Transfert d'énergie</b> .....	16
1- Transfert radiatif d'énergie.....	17
2- Transfert non radiatif d'énergie.....	17
<b>Bibliographie</b> .....	19

## **Chapitre II : Méthodes expérimentales**

<b>I- Conditions d'élaboration des couches poreuses</b> .....	24
1- Elaboration des échantillons.....	24
2- Imprégnation des échantillons dans la solution de colorant.....	26
3- Conditions d'oxydation des couches poreuses.....	26
<b>III- Spectroscopie infrarouge et mesure de Réflectivité</b> .....	27
1- Spectroscopie infrarouge.....	27
2- Mesures de Réflectivité.....	29
<b>IV- Imagerie par microscope optique et microscope électronique à balayage</b> .....	31
1- Microscope optique.....	31
2- Microscopie électronique à balayage: MEB.....	31
<b>V- Caractérisations optique des échantillons</b> .....	32
1- Mesure de la de photoluminescence.....	32
2- Sources d'excitation.....	35
3- Dispositif des mesures des pertes : Spectroscopie en champ proche.....	36

## **Chapitre 3 : Nanocomposites Silicium poreux-colorants lasers.**

<b>I- Caractérisation des Nanocomposites silicium poreux-rhodamine</b> .....	38
1- Elaboration des nanocomposites Rh/SP.....	38
2- Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	38
3- Etude par réflectivité.....	40
4- Observation par MEB.....	41
<b>II- La Photoluminescence</b> .....	42
1- Emission des nanocomposites Rh/SP.....	42
2- Effet de l'imprégnation sur la PL.....	43
3- Effet de la matrice sur la PL .....	44
<b>III- Facteurs dont dépend la photoluminescence de Rh/SPO</b> .....	45
1- Effet de la concentration et du temps d'imprégnation sur la PL intégrée de Rh/SPO.....	45
2- Effet de la raie d'excitation sur la PL de Rh/SPO.....	47
3- Effet du vieillissement sur la PL de Rh/SPO.....	48
V- Conclusion.....	48
<b>Bibliographie</b> .....	49

## **Chapitre 4 : Evidence du transfert d'énergie dans les Composites Silicium poreux /Colorant laser**

<b>I) Nanocomposite RhB/SP : Evidence de transfert d'énergie</b> .....	51
1) Préparation des échantillons.....	51
2) Etude de la Photoluminescence.....	51
3) Mémoire de polarisation des composites RhB/OSP : Evidence de transfert d'excitation.....	52
4) Cas de RhB/Silice poreuse.....	55
5) Effet de la matrice sur le transfert d'énergie.....	56
<b>II) Effet de la passivation sur le transfert d'énergie</b> .....	59
1) Introduction .....	59
2) Préparation des échantillons .....	59
3) Etude par spectroscopie Infrarouge.....	60
4) Etude de la Photoluminescence et de la Mémoire de Polarisation .....	60
5) Effet du traitement HWA après imprégnation du colorant.....	61
6) Effet de l'oxydation électrochimique .....	62
<b>III) Nanocomposite Rhodamine 6G/SP</b> .....	64
1) Préparation des échantillons.....	64
2) Etude de la Photoluminescence : évidence du transfert d'énergie.....	64
3) Etude du spectre de mémoire de la polarisation: évidence du transfert d'énergie.....	65
4) Effet du vieillissement.....	65
5) comparaison avec les composites RhB/SPO.....	67
<b>IV) Nanocomposite RhodamineB : Rhodamine 6G/SP</b> .....	69
1) Introduction.....	69
2) Etude de la Photoluminescence .....	70
3) Etude de la Mémoire de Polarisation.....	72
<b>V) Conclusion</b> .....	73
<b>Bibliographie</b> .....	75

## **Chapitre 5 : Etude des guides d'ondes à base de silice poreuse - Colorants lasers**

<b>A) Etude des monocouches RhB-Silice poreuse</b> .....	78
<b>I) Préparation des échantillons</b> .....	78
1) Conditions expérimentales de l'élaboration des échantillons.....	78
2) Oxydation du silicium poreux : La silice poreuse.....	79
<b>II) Morphologie des couches de silice poreuse</b> .....	80
1) Imagerie par Microscope à Balayage Electronique (MEB).....	80
2) Imagerie par Microscopie optique.....	80
<b>III-) Etude spectroscopique</b> .....	81
1) Spectre IR.....	81
2) Spectre de photoluminescence.....	81
3) Effet de la concentration.....	82
<b>IV) Caractérisation optique des monocouches oxydées et imprégnées</b> .....	83
1) Etude par réflectivité .....	83
2) Spectres de réflectivité de la silice poreuse (SiP).....	83
3) Effet de l'imprégnation sur la réflectivité.....	84
4) Détermination des indices et des épaisseurs des monocouches.....	85
5) Effet des colorants sur l'indice des monocouches.....	87
<b>B) Guides d'ondes optiques à base de SiP/colorant laser</b> .....	89
<b>I) Généralités sur le guidage optique</b> .....	89
1) Propagation guidée .....	89
2) Caractérisations optiques en géométrie guidée.....	90
3) Différents types de pertes optiques.....	90
4) Effet de l'oxydation.....	91
<b>II) Choix de l'épaisseur des couches et des longueurs d'ondes de la lumière guidée</b> .....	91
1) Choix de l'épaisseur des couches .....	91

2) Choix des longueurs d'ondes de la lumière guidée.....	91
<b>III) Caractérisation optiques des guides .....</b>	<b>91</b>
1) Imagerie par Microscope optique et MEB.....	91
2) Spectres de réflectivité des guides imprégnés.....	92
3) Photoluminescence des colorants dans le guide.....	93
<b>IV) Mesure des pertes optiques.....</b>	<b>94</b>
1) Observation en champ proche de la lumière IR guidée.....	95
2) Observation en champ proche de la lumière visible guidée.....	96
3) Mesure des pertes optiques.....	98
<b>V) Conclusion.....</b>	<b>99</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>100</b>
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>102</b>

# Introduction Générale

Le domaine des matériaux est depuis quelques années très imbriqué dans celui des "nanotechnologies". En optique, ceci c'est traduit par l'apparition de structures de petites tailles pour l'optique intégrée, de microsystèmes opto-mécaniques (MOMS), de structures à bandes interdites photoniques, de puits quantiques ... . La petite taille des structures peut également permettre la réalisation de multimatériaux combinant les propriétés de plusieurs constituants de base. Ceci fait déjà l'objet de nombreuses études dans le domaine de l'optique à travers de matériaux composites hybrides (organiques-inorganiques) pour l'optique non-linéaire. Les matériaux non-linéaires trouvent leur place dans la réalisation de lasers solides, dans le traitement du signal optique, l'amplification et/ou le traitement de l'information ou pour toute autre application nécessitant des propriétés optiques spécifiques.

La recherche sur les lasers solides à base de colorants a attiré beaucoup d'attention ces dernières années, en raison de leurs avantages techniques et économiques en comparaison des lasers classiques à base de solutions de colorants qui sont instables (problème de circulation du colorant, faible stabilité thermique, faible photostabilité) et coûteux. La recherche a été consacrée essentiellement aux matrices solides qui dispersent bien les molécules de colorant, et pour lesquelles l'efficacité et la photostabilité opérationnelle du laser sont élevées. Le piégeage de colorants organiques dans des matrices hybrides tel que la silice sert à produire des systèmes lasers impulsions et accordables en longueur d'onde, de l'ultraviolet au proche infrarouge. En quelques années, les lasers solides ont vu leur durée de vie considérablement accrue grâce à l'utilisation de ces matrices hybrides qui ont permis d'augmenter le rendement de fluorescence et la stabilité des molécules de colorant. En effet, dans les matrices hybrides, les molécules organiques subissent des faibles interactions entre elles et avec le milieu et elles conservent par ailleurs leurs propriétés de fluorescence. Le nombre de cycles absorption-émission de photons que la molécule peut effectuer avant de se dégrader a été augmenté.

Le silicium poreux (SP) est un matériau prometteur à ce genre d'applications. En effet, grâce à son intense émission dans le visible et à sa structure ouverte, ce matériau peut constituer une matrice hôte pour les matériaux organiques ou non organiques, émetteurs de lumière. En fait, il est générateur des processus de transfert d'excitation et il assure une très bonne dispersion des molécules ou espèces incorporées dans sa matrice. En plus, il peut conserver autant que possible les propriétés du système moléculaire en affaiblissant au maximum le couplage molécule-matrice, donc de limiter les interactions chimiques à des liaisons faibles de type Van der Waals. Prenant en compte tous ces aspects, le SP et les colorants lasers semblent être des matériaux compatibles pour la réalisation des nanocomposites stables et fortement luminescents.

Plus précisément le but de cette thèse est l'étude des propriétés de photoluminescence des molécules organiques (rhodamine B et rhodamine 6G) dans le SP et la silice poreuse. Les propriétés du guidage de la lumière dans les guides d'ondes à base de la silice poreuse et les mesures de pertes seront aussi étudiées.

Ce mémoire est structuré en cinq chapitres.

Le premier chapitre rappelle les principales propriétés structurales et optiques du silicium poreux et présente l'état de l'art sur les origines de la photoluminescence (PL) de ce matériau. Des généralités sur les nanocomposites à base de silicium poreux, les colorants lasers et le transfert d'énergie sont aussi présentés.

Le deuxième chapitre est consacré à une description des dispositifs, des méthodes et des conditions expérimentales que nous avons utilisées pour l'élaboration des échantillons et les techniques spectroscopiques de caractérisation (MEB, FTIR, Réflectivité et PL).

Dans le troisième chapitre, nous avons étudié la spectroscopie IR et les propriétés structurales et optiques des nanocomposites de rhodamine-SP. En particulier, nous avons discuté les effets de la matrice, de l'oxydation et de la concentration sur la photoluminescence des nanocomposites.

Le quatrième chapitre porte sur le transfert d'énergie dans les nanocomposites SP - colorants lasers. La mesure de mémoire de polarisation est utilisée pour mettre en évidence l'existence de transfert d'excitation dans les nanocomposites étudiés. Les effets de la passivation du SP sur ce processus est également étudié.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude optique des guides d'ondes de silice poreuse imprégnés dans les solutions de colorants. Il comporte deux parties. Dans la première, nous avons déterminé les caractéristiques optiques (épaisseur et indice de réfraction) des monocouches de silice poreuse (qui forment le guide d'onde) avant et après imprégnation de colorants lasers. Cette partie expose aussi une étude de la photoluminescence des monocouches imprégnées. La seconde partie est réservée à l'étude des propriétés de guidage optique dans le visible dans les guides plans de silice poreuse imprégnés aux colorants lasers. Les origines des pertes optiques dans ces guides sont discutées.

# **Chapitre 1 :**

## **Généralités sur le Silicium Poreux et les Colorants Lasers**

Les nanotechnologies sont reconnues comme l'une des directions les plus prometteuses du développement technologique pour le XXI<sup>ème</sup> siècle comme l'avait prédit Richard Feynman en 1959 [1]. C'est en 1970 que la première génération de nanocomposites est mise au point par le laboratoire de l'US Air Force en dispersant des simples molécules inorganiques dans un polymère grâce à la technique sol-gel. Dans ces systèmes, la phase inorganique peut être chimiquement liée ou non à la phase organique. La deuxième génération de nanostructures est apparue dans les années 1980 avec l'utilisation des minéraux. Quinze ans après, le même laboratoire de recherche a annoncé le développement d'une 3<sup>ème</sup> génération de nanocomposites basée sur des nanostructures de faible densité contenant du silicium. Ainsi, la nanotechnologie est devenue une discipline intégrée en bénéficiant du progrès dans l'organique, l'inorganique, le polymère, le colloïde, la chimie - physique, et la biochimie. Par suite la distinction entre la chimie organique et inorganique est éliminée.

## **A- Le silicium Poreux**

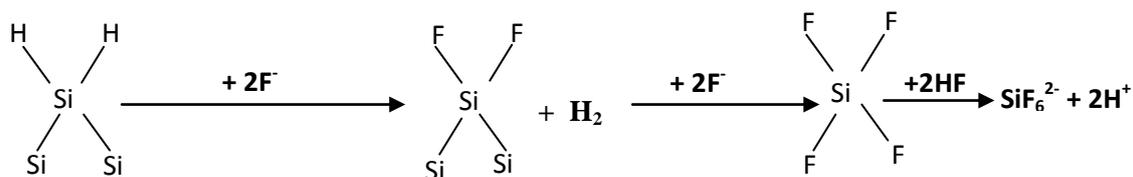
### **I- Généralité sur le silicium poreux (SP)**

En 1956, lors de l'étude de l'électropolissage du silicium monocristallin en milieu acide fluorhydrique (HF) concentré, Uhlir [2] a rapporté que sous certaines conditions d'anodisation, les surfaces présentaient un dépôt brun ou rouge insoluble. Le caractère poreux de ces films fut démontré en 1965 par Memming et Shawndt [3]. Sept ans plus tard, Theuissen [4] a montré que le SP a pour origine un phénomène de dissolution localisé. Ce n'est qu'en 1990 que L.T. Cahman [5] avec sa formidable découverte de l'émission dans le visible à température ambiante du SP; que ce dernier passera du stade des couches indésirable à celui de nouveau matériau aux applications prometteuses. Peu après l'électroluminescence du SP a été observée par Halimaoui [6]. Depuis, des dispositifs optoélectroniques ont été réalisés à partir du SP. Ces dispositifs sont non seulement capables d'émettre la lumière mais aussi de la guider, de la moduler ou de la détecter [7- 9].

### **1- Régime de Formation**

La formation du SP est le résultat d'une dissolution partielle d'un monocristal de Si qui s'effectue par voie électrochimique ou par une attaque purement chimique (Stain-Etching). L'obtention d'une couche poreuse ne peut se faire que dans certaines limites définissant les densités de courant et les concentrations de HF ( $C_{HF}$ ) [10]. Le SP présente une surface spécifique très grande. Il est constitué par des branches et des pores. Chang et al. [11] ont mis en évidence une propagation préférentielle des pores selon la direction (100). L'explication de ce phénomène a été donnée par Smith et al. [12] en se rapportant au fait que la valence de dissolution du silicium dans le régime de formation du SP est de l'ordre de 2. Le mécanisme exact de la formation des pores dans le substrat de Si est incertain. Lehmann a proposé un mécanisme de dissolution chimique qui peut expliquer le dégagement du gaz de  $H_2$  durant l'anodisation [13]. Lors de la formation de SP, la face arrière de

silicium se comporte comme une anode. La dissolution n'est possible que si le courant délivre des trous issus du matériau à l'interface : c'est la réaction d'anodisation [14].



*Mécanisme d'attaque de la couche de passivation Si-H par les ions F<sup>-</sup> et de la liaison Si-Si par HF*

Nous distinguons trois catégories de SP obtenues (voire Tableau I-1).

Type de SP	microporeux	mésoporeux	macroporeux
Diamètres des pores (nm)	≤ 2	2-50	≥ 50
<i>Tableau I-1 : Type de SP en fonction du diamètre des pores [15].</i>			

## 2- Caractéristiques des couches poreuses

Les caractéristiques de la couche poreuse telles que l'épaisseur, la porosité, la morphologie et la taille des pores obtenus par voie électrochimique dépendent de la densité de courant et de la concentration de l'acide fluorhydrique ainsi que du dopage de substrat de silicium utilisé. En effet, l'épaisseur de la couche formée varie linéairement avec la durée de l'électrolyse au cours de l'anodisation [16]. La porosité du silicium est donnée par le pourcentage d'air entre les cristallites de silicium variant de 10 à 95 % [17]. Elle dépend du couple courant d'anodisation-concentration d'acide fluorhydrique (HF). Ainsi, pour une concentration donnée d'acide, plus le courant est grand, plus la porosité est élevée. Pour une densité de courant fixe, la porosité diminue lorsque la concentration de l'électrolyte augmente. La porosité de la couche de SP peut être déterminée par gravimétrie.

## II- Les Propriétés optiques du SP

### 1- Transmission Infrarouge

Dès la découverte du SP ; des analyses spectroscopiques ont été menées pour déterminer les modes de vibration et caractériser les liaisons chimiques dans les cristallites de silicium.

La Figure I-1 (a) présente le spectre IR d'un échantillon de SP type (p) fraîchement préparé. Le spectre montre la présence de 3 bandes d'absorption relativement fortes pour lesquelles on peut distinguer clairement deux types de vibration de la liaison Si-H. La première centrée en 620 cm<sup>-1</sup> et la deuxième centrée en 2100 cm<sup>-1</sup>. La troisième bande est celle caractéristique de la vibration de la liaison Si-H dans le groupement SiH<sub>2</sub> occupant la position centrée en 904 cm<sup>-1</sup>. Après oxydation par vieillissement sous l'air de l'échantillon, on remarque l'apparition d'une bande large et intense centrée en 1060 cm<sup>-1</sup> (Figure I-1(b)) caractéristique de la vibration de valence de la liaison SiO dans le groupement O-SiO prouvant l'oxydation de la couche poreuse.

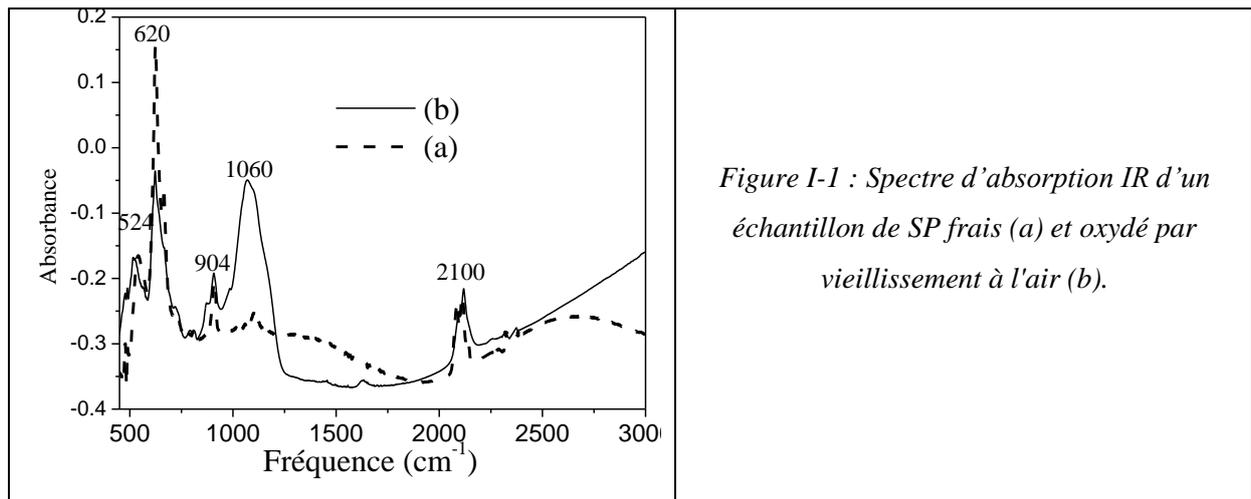


Figure I-1 : Spectre d'absorption IR d'un échantillon de SP frais (a) et oxydé par vieillissement à l'air (b).

## 2- Emission du SP

L'équipe de Canham a montré qu'il existe deux bandes de PL pour le SP [18]. Il s'agit d'une émission bleue (F : fast) en plus de l'émission rouge (S : slow). La bande bleue F est observée uniquement pour les échantillons oxydés, son origine est probablement due aux défauts d'oxydes [19]. L'activation de l'émission bleue par recuit dans la vapeur d'eau prouve un possible rôle majeur du groupement hydroxyle adsorbé dans le processus d'émission [20]. La position spectrale et l'intensité relative de la bande S dépendent de la porosité [21]. Sa photoluminescence n'est pas proportionnelle à la surface interne des couches mais il existe une porosité seuil qu'il faut dépasser pour avoir une luminescence acceptable [15]. C'est la bande la plus étudiée par les chercheurs du fait qu'elle la plus intense et elle peut être excitée électriquement.

## 3- Modèles d'interprétation de l'émission visible du SP

Dès la découverte de l'émission visible du SP [5], les physiciens ont consacré d'énormes efforts pour essayer de comprendre l'origine de cette PL. Deux types de modèles ont été proposés. Le premier est le confinement quantique des porteurs dans les nanocristallites qui détermine une augmentation de l'énergie de la bande interdite et la possibilité de la transformation de gap indirect du silicium cristallin en un gap direct [5, 14]. Le second considère les différentes contributions radiatives et non radiatives des états de surfaces [22-24].

### a- Modèle de confinement quantique

Le confinement quantique des porteurs de charge à l'intérieur des nanocristallites de silicium a été le principal argument avancé par L. T. Canham [5]. Le principe du confinement quantique est lié à l'existence d'un rayon de Bohr excitonique bien supérieur aux dimensions des nanocomposites qui les renferme. Dans le silicium ce rayon est de 5 nm, et toute réduction de la taille du cristal jusqu'à une valeur comparable ou inférieure résulte en un confinement de l'exciton.

Pour les semi-conducteurs à structure de bande interdite indirecte (essentiellement Si et Ge), les effets du confinement quantique ont été décrits à l'aide de procédés de calculs dits itératifs

provenant principalement de deux approches différentes. La première est qualifiée de semi empirique, il s'agit des méthodes de liaison fortes [25, 26] et de pseudo potentiels [27] qui s'appuient sur un potentiel dont les paramètres sont ajustés aux observations. La deuxième est l'approche dite *ab initio* [28, 29] qui consiste à résoudre l'équation de Schrödinger d'un système suffisamment grand.

En résumé, les études relatives aux effets de confinement quantique peuvent apporter une explication satisfaisante à deux traits marquants du silicium nanostructuré :

\* La largeur de la bande interdite augmente lorsque la taille des cristaux diminue.

\* Pour quelques auteurs la structure devient directe d'où une amélioration du rendement quantique.

#### **b- Effets des défauts de surface**

L'existence de certains défauts spécifiques pouvant être le siège d'une recombinaison radiative et donc être l'origine de certaines raies de photoluminescence observées dans les nanostructures de silicium a été proposé et débattue par nombre de chercheurs. Plusieurs types de ces défauts ont été cités dont le trait commun est l'implication de l'atome d'oxygène.

La liaison Silicium-Oxygène est de type radiatif de défauts et l'ensemble de la configuration est appelé *Non Briding Oxygen Hole Center (NBOHC : Si-O<sup>•</sup>)* dont Munekuni et al. [30] ont identifié trois types. Prokes et al. [31] ont retenu deux d'entre eux pour expliquer l'origine de photoluminescence du SP oxydé. Ces liaisons sont Si-O<sup>•</sup> et Si-O<sup>•</sup>-...-H-Si. Le deuxième type de liaison pendante sur l'oxygène est susceptible d'exister dans les échantillons contenant de l'hydrogène. Ainsi, le déplacement vers le bleu et l'augmentation de l'intensité de la luminescence constatée après vieillissement des échantillons s'explique par la diffusion dans les matrices poreuses de groupes OH de l'atmosphère et l'apparition de liaisons pendantes du deuxième type.

#### **4- Effet de l'oxydation sur la photoluminescence du SP**

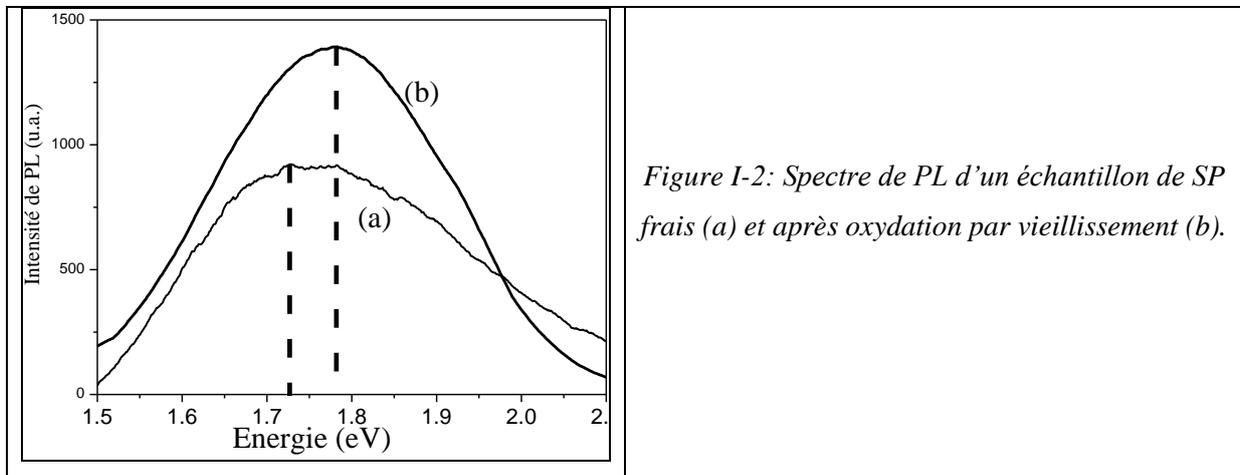
Il est apparu que l'intensité de la photoluminescence est très sensible à la présence de l'oxyde à la surface des nanocristallites de silicium. C'est pourquoi diverses approches d'oxydation du SP ont été menées visant à optimiser l'efficacité de luminescence. Des éventuels traitements post-anodisation sur le SP ont été développés pour différents buts. La conversion complète en silice était la première grande application du SP pour l'isolation diélectrique dans la microélectronique, mais beaucoup de traitements d'oxydation ont été employés récemment en tant que des moyens pour améliorer la photostabilité de luminescence du SP. Les données quantitatives existent seulement pour l'oxydation anodique et les traitements thermiques d'oxydation. Dans le procédé anodique d'oxydation, des couches poreuses de silicium sont oxydées uniformément, mais l'oxydation complète n'est pas réalisée car l'isolation électrique des couches de silicium se produit et empêche, davantage, le passage du courant [32]. Dans le cas de l'oxydation thermique, un traitement préliminaire de stabilité à 300 °C avant l'oxydation à hautes températures est nécessaire pour éviter la coalescence des pores. La teneur de l'oxygène à la fin du processus change avec le substrat, la température d'oxydation et la durée. L'autre approche d'oxydation consiste à immerger le SP dans des solutions riches en oxygène

traversées par un courant électrique. Cette oxydation électrochimique à été employée par Vial et al. [33].

## 5- Photoluminescence du SP après oxydation par vieillissement

Le SP fraîchement préparé possède une surface à liaison terminale Si - H qui est très réactive à l'air ambiant. Par conséquent sa composition chimique et ses propriétés évoluent continûment avec le temps de stockage. Ainsi, la fraction en oxygène dans le SP peut atteindre des valeurs importantes. La quantité d'oxyde peut être 50 % dans certains cas [34]. Cependant, le matériel fortement oxydé est encore susceptible du "vieillissement" atmosphérique et de contamination, simplement parce que la matrice d'oxyde est encore poreuse.

Sous l'effet d'un stockage en atmosphère à température ambiante, un déplacement vers les hautes énergies est observé dans la bande S des échantillons du SP (Figure I-2). L'effet du vieillissement sur la photoluminescence du SP semble être contradictoire en première vue. Si le décalage vers le bleu est, généralement, observé après vieillissement, alors l'intensité de photoluminescence augmente dans des cas [35] et diminue dans des autres [36]. Des tels effets sont expliqués par les phénomènes de passivation de surface et le confinement des porteurs [15]. En effet, le décalage vers le bleu est du à l'augmentation des effets de confinement des cristallites de Si alors que l'augmentation de l'intensité de PL est attribuée aux spectres de PL de  $\text{SiO}_x$  connus par leur émission importante.



## 6- Mémoire de Polarisation : Dépendance de la photoluminescence en polarisation

Rappelons qu'un dipôle oscillant émet, dans une direction donnée, une intensité proportionnelle au carré de la projection du dipôle dans le plan d'onde. Ainsi, si le dipôle émetteur est parallèle à l'axe z, on ne détecte aucune intensité se propageant suivant cette direction. Inversement si la détection se fait dans les directions x ou y, on peut détecter, pour chacune de ces configurations, de la lumière polarisée suivant la direction parallèle à la direction du dipôle, avec une intensité  $I_{//} = I_z$ . Si le dipôle émetteur a des composantes  $\perp$  à z, on peut observer, en plus de la composante  $I_{//}$ , les

composantes  $I_x$  et  $I_y$  suivant les directions d'observation  $y$  et  $x$ . La notion  $//$  ou  $\perp$  se réfère toujours à la direction de polarisation du champ incident. On appelle intensité de fluorescence totale la quantité  $I = I_{//} + (I_x + I_y) = I_{//} + I_{\perp}$ , bien que cette intensité de fluorescence totale ne soit pas détectée dans aucune des 3 directions de détection possible. La mesure du degré de polarisation se fait comme indique la figure I-3.

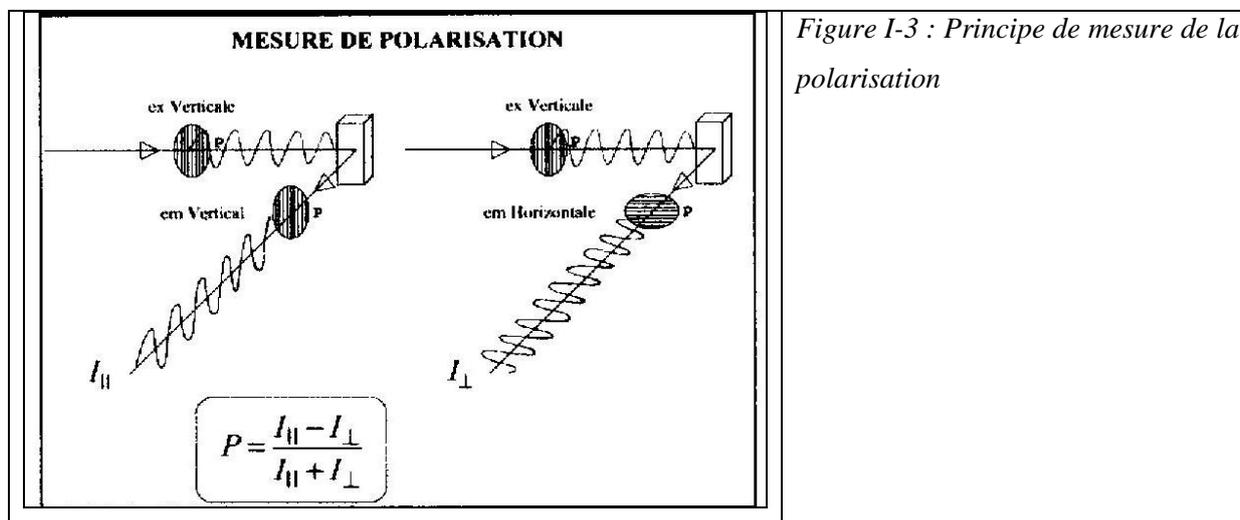


Figure I-3 : Principe de mesure de la polarisation

La plupart des études optiques du SP ont été concentrées sur la modification du confinement quantique de leurs états d'absorption et d'émission [37]. D'autres conséquences importantes de la réduction des dimensions sont la nonsphérisité des nanocristaux du SP. Les effets optiques les plus importants de cette nonsphérisité sont les phénomènes de mémoire de polarisation linéaires observés dans la photoluminescence visible des nanocristaux du SP. En effet, les résultats rapportés par Starukhin [38] et Andrianov [39] montrent que la photoluminescence visible du SP garde en mémoire la polarisation linéaire de la lumière d'excitation. Quand l'excitation laser est normale à la surface du SP, la photoluminescence est linéairement polarisée dans la direction parallèle à toute polarisation de laser. On lui a proposé que la polarisation observée puisse être expliquée phénoménologiquement si le SP est considéré comme un ensemble de dipôles aléatoirement orientés. En plus, si la photoluminescence est excitée dans les conditions de polarisation parallèle alors son intensité est toujours plus élevée que celle dans les conditions de polarisation perpendiculaire. Elle est toujours partiellement polarisée linéairement dans la direction parallèle à (100). Ainsi, Les nanocristaux asphériques absorbent et émettent préférentiellement la lumière qui est parallèlement polarisée à leur grand axe [40]. En 1995, Koyama et al [41] montrent que le degré de polarisation linéaire est indépendant de l'énergie d'excitation. Nos mesures du degré de polarisation (voir Figure I-4 a et b) confirme ce résultat. Par contre, ce degré de polarisation dépend de la direction de polarisation du champ électrique de l'onde excitatrice par rapport à l'orientation cristallographique de l'échantillon (Figure I-4-c).

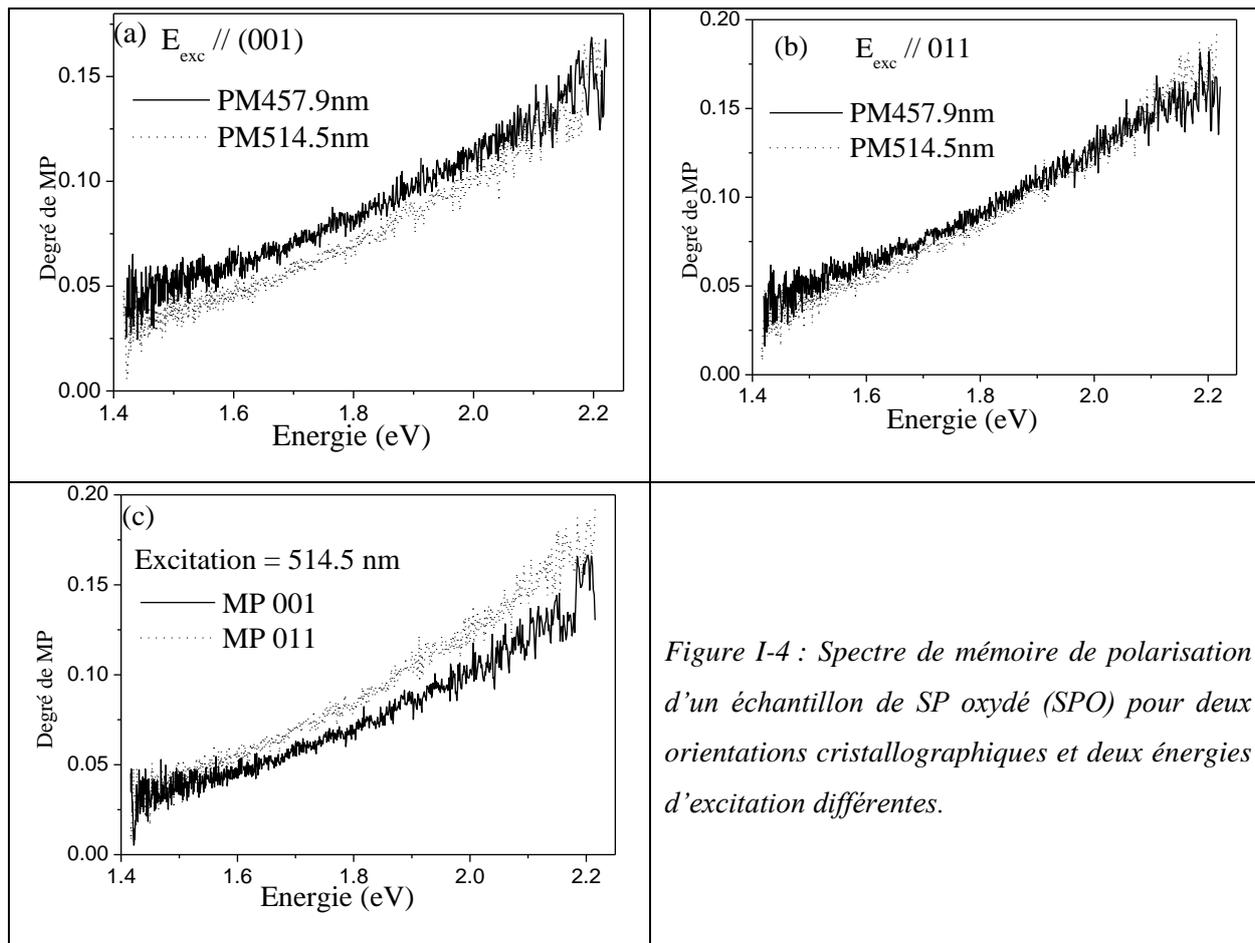


Figure I-4 : Spectre de mémoire de polarisation d'un échantillon de SP oxydé (SPO) pour deux orientations cristallographiques et deux énergies d'excitation différentes.

### III- Applications du SP

Les applications du SP sont étendues sur plusieurs domaines :

#### 1- Domaine de microélectronique :

La forte réactivité chimique du SP, et plus particulièrement son oxydation rapide, ont été exploitées pour des applications en microélectronique. L'obtention de couches épaisses (en quelques minutes de préparation), rendues oxydées, fut la principale utilisation dans les techniques d'isolation. Le SP a été aussi utilisé comme couche tampon dans les composantes hétérogènes à base de semi-conducteurs fabriqués par épitaxie. Le SP a été d'un grand apport dans le domaine du photovoltaïque. La texturisation et la passivation de la surface des cellules photovoltaïques au silicium cristallin à partir d'un seul et unique procédé, sont des atouts qui pourraient imposer son introduction à grande échelle dans l'industrie photovoltaïque [42].

#### 2- Domaine de la biochimie.

C'est encore Canham, dans un travail original, qui a montré que le SP, contrairement au silicium massif, peut être rendu bioactif. Par variation de la porosité du silicium, la couche poreuse bio-inerte se transforme en matériau bioactif [43,44]. Depuis, les travaux se sont multipliés pour l'introduction du SP dans le domaine biomédical.

### **3- Domaine de l'optoélectronique :**

L'introduction du SP dans le domaine de l'optoélectronique sera un grand enjeu économique puisque la technologie des circuits électroniques est bien maîtrisée. Par conséquent, plusieurs travaux ont été faits dans ce domaine en déposant plusieurs matériaux conducteurs et transparents. La première diode électroluminescente basée sur le SP fut réalisée par Richter [Richter (diode)]. Il s'agit d'une jonction de type Schottky avec un dépôt d'or sur une couche poreuse de type n. Une émission de lumière rouge est observée sous une tension de polarisation de 200V. Koschida [45] a obtenu de meilleurs résultats sur une couche de type p. La tension de polarisation fut abaissée jusqu'à 7V, mais le rendement de luminescence est resté faible, de l'ordre de  $10^{-5}$  %.

D'un point de vue technologique, les diodes de type Métal/SP sont facilement réalisables. Cependant, le rendement quantique externe de ces composants n'a jamais dépassé 0.01 % à cause de l'absorption de la lumière par la couche métallique et de la difficulté d'injecter des porteurs. Cette difficulté d'injection des porteurs a incité certains chercheurs à déposer un polymère conducteur en contact avec l'importante surface spécifique du SP, permettant ainsi d'améliorer l'injection des porteurs du métal vers le SP et vice-versa [46]. De même, la technique sol-gel a été utilisée pour remplir les pores du SP par des oxydes transparents conducteurs mais le rendement reste toujours faible.

### **4- Les guides d'ondes**

Les circuits photoniques intégrés à base du silicium exigent le guidage d'ondes par un matériau compatible avec la technologie de circuit intégré de silicium. Le SP dont l'indice de réfraction change avec sa porosité [48] est un bon candidat pour la technologie d'interconnexion optique. Beaucoup de résultats sur les propriétés optiques du SP oxydé ou non oxydé ont été rapportés et des guides d'ondes optiques ont été fabriqués et caractérisés [9,48, 49]. Il est utilisé comme guide d'onde dans le visible et l'infrarouge [48,50]. Evidemment, les propriétés les plus intéressantes des guides d'ondes à base du SP est dans le domaine du visible où le silicium n'a pas de propriétés de guidage. Il est possible de réaliser différentes couches de SP de porosités différentes sur le même substrat de silicium. En 1993, Bondarenko [51] a montré la faisabilité des guides optiques par oxydation thermique d'une seule couche de SP. Le contrôle du courant d'anodisation a permis la réalisation des guides d'ondes avec deux ou trois couches de SP [9].

## **B - Nanocomposites silicium poreux-colorant laser**

### **I- Introduction**

La recherche de colorants lasers à l'état solide a attiré beaucoup d'attention pendant les dernières années. La majorité de recherche a été consacrée aux matrices qui dispersent bien les molécules du colorant, et dans lesquelles l'efficacité et la photostabilité opérationnelle de ces colorants lasers sont élevées. Beaucoup de travail a été consacré à incorporer différents colorants dans les matrices solides, parmi lesquelles le silicium poreux (SP), afin d'obtenir une émission comme celle

des colorants lasers liquides classiques [52,53]. Les objectifs peuvent être la formation des composés ayant une photoluminescence (PL) plus importante et stable. Or, l'instabilité du SP, par exemple, dû à l'oxydation [54,55] qui a mené à la formation des centres de recombinaison non - radiatifs qui diminuent l'efficacité d'émission, empêche l'utilisation du silicium poreux. Par conséquent, la passivation de la surface poreuse de silicium par les molécules organiques [56-58], nanoparticules inorganiques [59] et l'oxydation du SP [60] ont été employées pour améliorer l'efficacité d'émission et la stabilité du SP.

La porosité et la très grande surface spécifique du SP sont à l'origine de l'idée d'introduire divers matériaux dans cette matrice. Les matériaux introduits sont très divers : des conducteurs ou des semiconducteurs pour la réalisation de contacts solides permettant d'avoir des diodes électroluminescentes, des colorants lasers ou des terres rares pour la réalisation de dispositifs optiques, ou encore des composés magnétiques et des cristaux liquides. L'utilisation de la matrice poreuse pour des applications biologiques a récemment vu le jour.

### **1- Les conducteurs et les semi-conducteurs**

Les meilleures efficacités d'électroluminescence ont été obtenues avec des électrolytes liquides, mais l'enjeu actuel est d'aboutir à la réalisation d'un dispositif électroluminescent en phase solide. Pour cela, il est donc nécessaire d'utiliser un matériau conducteur avec le silicium poreux, soit en tapissant la surface interne, soit en remplissant totalement le volume des pores. Diverses techniques sont utilisées telles que l'évaporation, l'infiltration des vapeurs chimiques, la déposition suivie de diffusion, mais les méthodes chimiques ou électrochimiques sont les plus efficaces. Des dépôts de Cuivre [61], d'Or, d'Argent [62], de Nickel, d'Indium [63], du Cobalt [64] et du Mn [65] dans la silice poreuse par la méthode de sol-gel ont été réalisés. L'incorporation de semi-conducteurs dans les couches constitue une autre approche. La première tentative a été le dépôt sous ultra vide de Germanium par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [66]. D'autres semi-conducteurs ont été déposés par voie électrochimique comme CdTe [67] ou ZnSe [68] ou chimique comme CdS [69]. Une autre voie est l'introduction de polymères tels que le polystyrène, le Polyamide et le PVC dans la structure poreuse [70].

### **2- Les terres rares**

Les ions de terres rares sont connus par leur importante et étroite émission qui s'étend de l'UV à l'IR. Celle-ci dépend de la matrice environnant ces ions. Les techniques d'incorporation dans les couches poreuses qui ont été testées sont: l'implantation ionique [71], le spin-on [72], le dépôt électrochimique [73] et la simple imprégnation [74]. Divers ions de terres rares ont été introduit parmi les quels : Tb<sup>3+</sup> [74], Eu<sup>3+</sup> [75-77], Er<sup>3+</sup> [78] et Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> [79]. Dans tous les cas, après une oxydation du matériau, une forte luminescence est observée à température ambiante.

### 3- Les colorants lasers

Les propriétés de luminescence de nombreuses espèces chimiques telles que les colorants lasers sont fortement dépendantes de la concentration et de l'environnement des molécules. En 1993, Canham a utilisé le silicium poreux comme matrice hôte des molécules du colorant (Coumarine, xanthène et oxazine) [80]. La technique d'imprégnation est très simple. Elle consiste à baigner l'échantillon dans une solution du colorant dans l'éthanol puis le sécher. Les rendements de luminescence obtenus sont supérieurs à 1% par pompage direct du colorant dans la matrice poreuse.

## II- Généralité sur les colorants lasers

La matière colorante se caractérise par sa propriété à absorber la lumière dans le visible (380 nm- 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée résulte d'une absorption sélective de l'énergie par certains groupements d'atomes appelés chromophores (Witt, 1876) ; la molécule colorante est appelée chromogène. Plus la facilité de donner un électron par le chromophore est grande plus sa couleur est intense. D'autres groupes d'atomes peuvent intensifier (effet hyperchromique) ou changer la couleur due aux chromophores : ces sont les auxochromes. Un auxochrome est un atome ou un groupement d'atome qui, une fois additionné à un chromophore cause un décalage bathychromique (décalage vers le rouge) et (ou) un décalage hypsochromique (décalage vers le bleu) dans une bande donnée, habituellement vers le rouge. Ces effets de décalage de la bande spectrale sont dus à l'influence de la substitution ou du changement de l'environnement.

### 1- Absorption et émission des colorants lasers

Les colorants sont des composés organiques non saturés. Leurs chaînes sont formées de liaisons conjuguées qui leur confèrent une forte absorption dans le visible ; c'est l'une de leurs caractéristiques principales. Les bandes d'absorption et d'émission d'un colorant s'étendent sur plusieurs dizaines de nanomètres. Les colorants sont potentiellement utilisés comme des milieux actifs (laser) en phase solide, liquide ou vapeur. Puisque la plupart des colorants forment des monocristaux, il semble attrayant de les utiliser directement sous cette forme. Il y a malheureusement deux inconvénients :

\* Le grand coefficient d'absorption des colorants qui empêche la lumière d'exciter plus de quelques micromètres d'épaisseur du colorant ;

\* La plupart des colorants sont très sensibles à la concentration. Si la concentration  $C$  du colorant reste en dessous d'une concentration critique  $C_0$ , l'intensité de luminescence augmente avec la concentration. Toutefois, dès que cette dernière dépasse la valeur  $C_0$ , l'intensité de luminescence commence à diminuer à cause d'un mécanisme d'autoextinction. Ce phénomène rend donc impossible l'utilisation des colorants sous forme cristalline. Cet inconvénient peut être contourné en utilisant des matrices dans lesquelles sont introduit de faibles quantités de colorant.

La figure I-5 représente le diagramme typique des niveaux d'énergie d'une molécule de colorant.

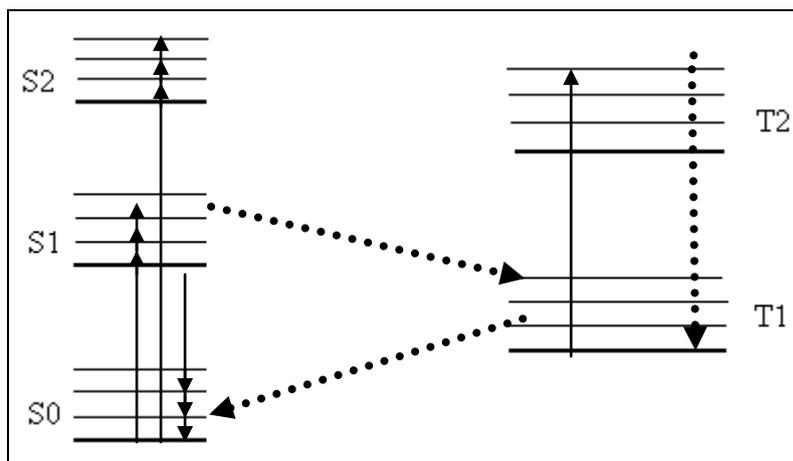


Figure I-5 : Niveaux d'énergies dans une molécule de colorant typique avec les transitions non radiatives (pointillés) et radiatives (traits pleins).

## 2- Propriétés de polarisation de l'émission des colorants lasers

Historiquement, la définition du degré de polarisation d'émission spontanée a été liée à la mesure des intensités de deux composants à 90°. Dans les études de la polarisation de la luminescence, la définition traditionnelle du degré de polarisation P donné par la formule suivante est généralement employée [81]:

$$P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$$

avec  $I_{\parallel}$  et  $I_{\perp}$  sont les intensités de deux composants linéairement polarisés à 90°. Le degré de polarisation P prend un signe positif ou négatif – la prétendue polarisation positive ou négative – selon l'angle entre les oscillateurs d'absorption et les oscillateurs d'émission.

Pour l'émission des colorants dans la solution liquide, le degré de polarisation dépend en grande partie des facteurs affectant la durée de vie de l'état excité des molécules de colorant. Dans ce sens, l'étude de la luminescence polarisée fournit des informations importantes sur la structure des molécules organiques [82]. Si on excite un échantillon avec une lumière polarisée (linéairement), la photoluminescence est, dans certains cas, également polarisée. La polarisation de l'émission se comprend facilement en considérant un seul atome excité. Si on considère un dipôle de transition orienté le long de l'axe (oz) il émet de la lumière polarisée le long du même axe avec une intensité proportionnelle à  $\cos^2\zeta$  où  $\zeta$  est l'angle entre la direction de propagation de l'émission et le plan perpendiculaire au dipôle (x-y dans notre cas). Si on excite un ensemble de molécules d'orientation totalement aléatoire avec de la lumière polarisée, alors, l'excitation polarisée résulte d'une photosélection des molécules selon leurs orientations. Par conséquent, la fluorescence émise par cet ensemble de molécules excitées et orientées est donc polarisée. Le déclin de polarisation peut avoir lieu par transfert d'énergie entre les molécules proches. Ce phénomène est illustré dans la figure I-6. L'énergie d'excitation initialement sur la molécule A (1) peut être transférée sur la molécule B (2), qui

est chimiquement identique mais orientée différemment. La fluorescence émise par B est polarisée différemment que celle émise par la molécule A. Si ce processus se répète avec d'autres molécules (3) la fluorescence est totalement dépolarisée.

La polarisation des molécules dans un champ électrique est produite par les trois types suivants d'interactions [83,84]:

- \* L'interaction entre une molécule seule, comme dipôle, et le champ externe.
- \* L'interaction entre deux dipôles produits par le champ externe.
- \* L'interaction entre la molécule comme diélectrique et l'autre molécule comme dipôle.

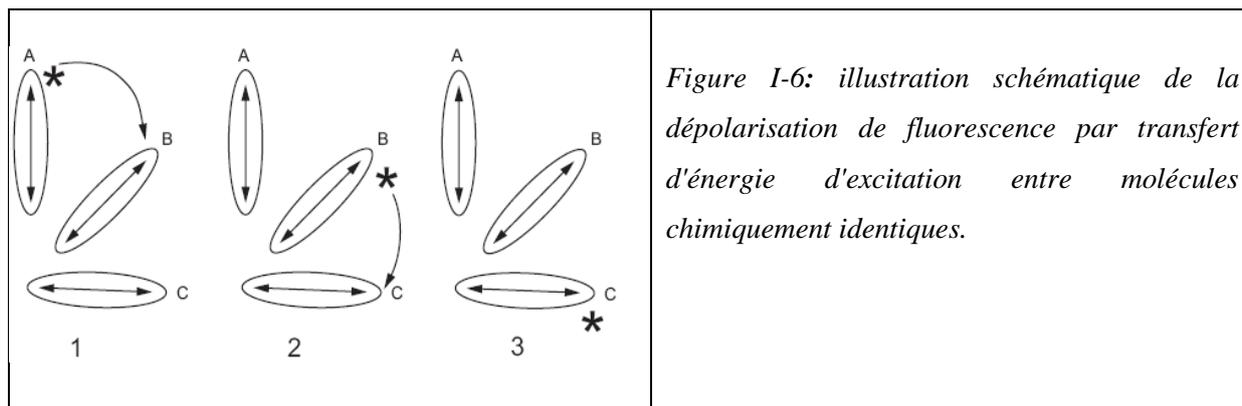


Figure I-6: illustration schématique de la dépolarisation de fluorescence par transfert d'énergie d'excitation entre molécules chimiquement identiques.

### III- Choix du colorant

Les propriétés optiques des colorants lasers offrent l'accès à une variété d'applications dans la spectroscopie, le système optique, et des lasers. Cependant, des problèmes surgissent lors de l'utilisation des matrices solides pour accueillir le colorant. En effet, la nature de la matrice affecte pratiquement toutes les caractéristiques du colorant. Des variations spectrales dans l'absorption ou l'émission, la photostabilité et la photoluminescence sont affectées. La rhodamine, une des classes importantes des colorants utilisés dans des lasers à colorants, tend à former des agrégats et des dimères en solution et les différentes matrices qui ont comme conséquences les changements spectraux.

Dans ce travail, le choix du colorant a été imposé par les propriétés optiques envisagées par l'élaboration de ces nanocomposites silicium poreux-colorants lasers. Le but de notre étude est d'obtenir des échantillons dont l'émission optique soit meilleure que celle du silicium poreux seul. Or, la qualité optique des structures est principalement déterminée par l'absorption du silicium poreux qui est l'une des causes majeures des pertes optiques. D'où, nous avons choisi un colorant dont le spectre d'émission est éloigné de la bande d'absorption du silicium poreux alors que sa bande d'absorption est proche du spectre d'émission du silicium poreux pour avoir un chevauchement tout en respectant un bon rendement quantique. Avec ce choix, la réabsorption de l'émission du colorant par la matrice en silicium poreux est minimale alors que celle de l'émission du silicium poreux par le colorant est maximale. C'est pour cette raison qu'on a choisit les colorants Rhodamine 6G et Rhodamine B. En effet, l'objectif de ce travail est d'obtenir des structures luminescentes à base du silicium poreux-

colorant laser tel que les diodes électroluminescentes, les guides d'ondes optiques et pourquoi pas des sources lasers si on peut obtenir une amplification de l'émission.

Les principales caractéristiques des colorants, utilisés dans ce travail, sont groupées dans le tableau I-2.

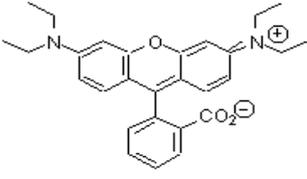
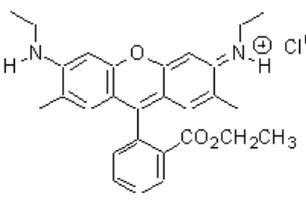
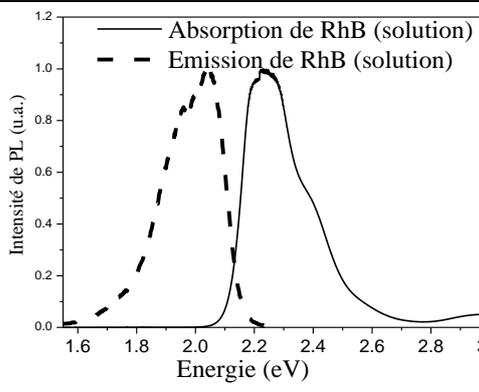
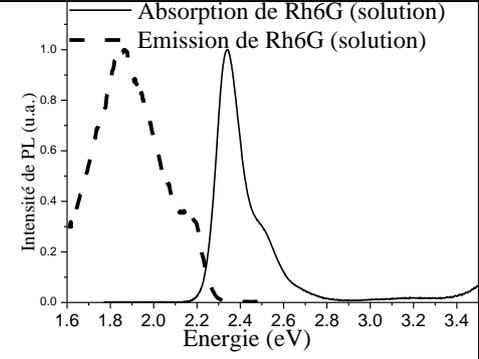
Colorant	Rhodamine B (RhB)	Rhodamine 6G (Rh6G)
Masse molaire (M) et Formule chimique	M = 479.02 g/mole 	M = 479.02 g/mole 
Spectre d'absorption et d'émission		
Dimension de la molécule	≈1nm <sup>2</sup> [85]	≈1nm <sup>2</sup> [85]

Tableau I-2: principales caractéristiques des colorants utilisés.

#### IV- Transfert d'énergie

L'excitation des colorants lasers par des procédés de transfert d'énergie fournit un des moyens d'augmenter la région « lasing » et d'améliorer le rendement quantique de la PL. Des lasers à colorants par transfert d'énergie (ETDLs : Energy Transfer dye Lasers) employant de nombreuses paires de colorant donneur-accepteur ont été rapportés par divers auteurs pendant les trois dernières décennies. En 1971, Moller et al. [86] ont obtenu un transfert efficace d'excitation de la rhodamine 6G (Rh6G) vers Cresyl Violet (CV). Le gain élevé des systèmes d'ETDL a été démontré dans d'autres paires donneur-accepteur telles que Rh6G:RhB [87]. (C'est un résultat d'une augmentation de la durée de vie de l'accepteur [88]). D'un point de vue phénoménologique, le terme « transfert d'énergie » est employé pour décrire le processus pour lequel une entité moléculaire absorbe la lumière provenant de l'état excité d'une autre entité moléculaire. Le donneur et l'accepteur peuvent être deux entités différentes: on parle d'un transfert d'énergie intermoléculaire. Si le donneur et l'accepteur sont la même entité moléculaire alors, le processus s'appelle un transfert d'énergie intramoléculaire.

Des mélanges de colorants ont été déjà employés en solution afin d'améliorer le rendement et de produire un laser multicolore [89-91]. Dans ce type de laser, les molécules du colorant donneur absorbent la lumière de pompage et sont ainsi optiquement excitées. Ces molécules excitées se relaxent en transférant l'énergie aux molécules du colorant accepteur qui se trouvent ainsi indirectement pompées par la source. De cette façon, les molécules du colorant accepteur peuvent agir en tant que source laser. La rhodamine B et la rhodamine 6G sont les deux colorants les plus utilisés puisqu'ils sont assez stables.

Le silicium poreux présente une bande d'émission entre 550 nm – 650 nm avec un maximum d'émission centré à 613 nm et une bande d'absorption entre 200 nm – 700 nm centrée à 350 nm (le silicium poreux absorbe essentiellement dans la gamme (300 – 450 nm)).

Les mécanismes principaux qui ont été proposés pour le transfert d'énergie sont [92,93]:

- Transfert d'énergie radiatif: l'absorption de l'émission de donneur par une molécule d'accepteur. Dans un processus radiatif de transfert d'énergie, la durée de vie de fluorescence des molécules du donneur et d'accepteur sont maintenues inchangée.
- Collision de diffusion et transfert d'énergie commandés: ce processus est non radiatif et dépend de la viscosité.
- Transfert d'énergie de résonance dû à l'interaction à longue portée de type dipôle- dipôle électrique.

Dans tous ces processus, l'émission du donneur diminue et celle de l'accepteur augmente.

Il y a deux types de transfert d'énergie: radiatif et non radiatif.

### **1- Transfert radiatif d'énergie**

Lors du processus de transfert radiatif d'énergie la molécule A réabsorbe la lumière émise par la molécule D :



Dans ce processus le niveau d'énergie de  $A^*$  est inférieur ou à la limite très proche du niveau de  $D^*$  et la durée de vie de fluorescence de  $D^*$  n'est pas influencée par A.

### **2- Transfert non radiatif d'énergie**

Il existe deux principaux mécanismes de transfert non radiatif d'énergie, le mécanisme de Dexter et celui de Förster. Les diagrammes des deux mécanismes sont présentés dans les figures I-3 et I-4 respectivement.

#### **a- Mécanisme de Dexter**

Transfert d'excitation se produisant en raison d'un mécanisme d'échange d'électron. Il exige un chevauchement des fonctions d'ondes d'énergie du donneur et d'énergie de l'accepteur. Il nécessite que  $D^*$  et A soit très rapprochés pour qu'il y aura un recouvrement spatial des orbitales.  $D^*$  transfère un électron vers le LUMO de A et, simultanément, A transfère un électron de son HOMO vers l'orbitale

correspondante de D. Naturellement, la différence d'énergie entre D et D\* doit être supérieure à celle entre A et A\* [94].

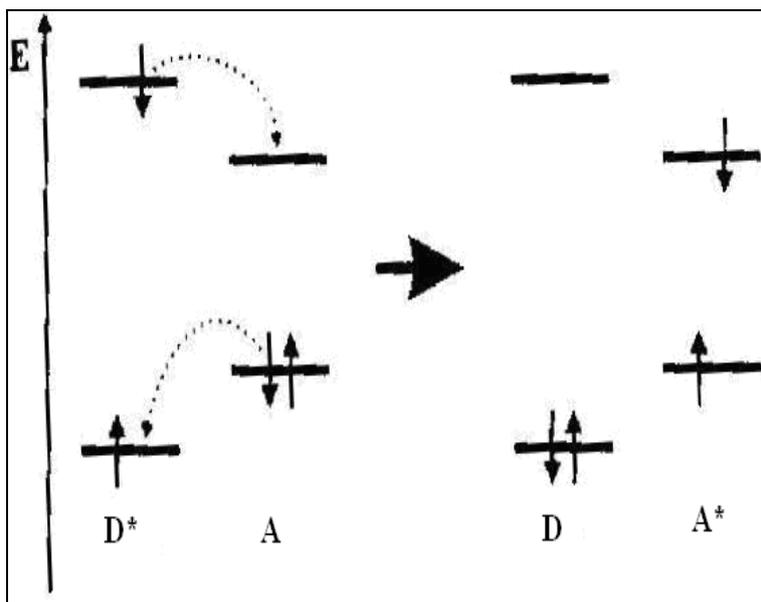


Figure I-7 : Mécanisme de transfert d'énergie selon Dexter.

#### b- Mécanisme de Förster.

Ce transfert d'énergie, dit coulombien, est dominé par une interaction dipôle-dipôle sur de longues distances, pouvant atteindre les 100Å. Ces interactions perturbent les structures électroniques du donneur et de l'accepteur d'énergie. Elles sont transmises par le champ électromagnétique des molécules D\* et A, où l'oscillation du dipôle de transition en D\* induit une oscillation correspondante du dipôle de transition en A [95]. C'est un mécanisme de transfert qui peut se produire entre les entités moléculaires séparées par des distances. Il est décrit dans la limite d'une interaction entre les moments de dipôle de transition.

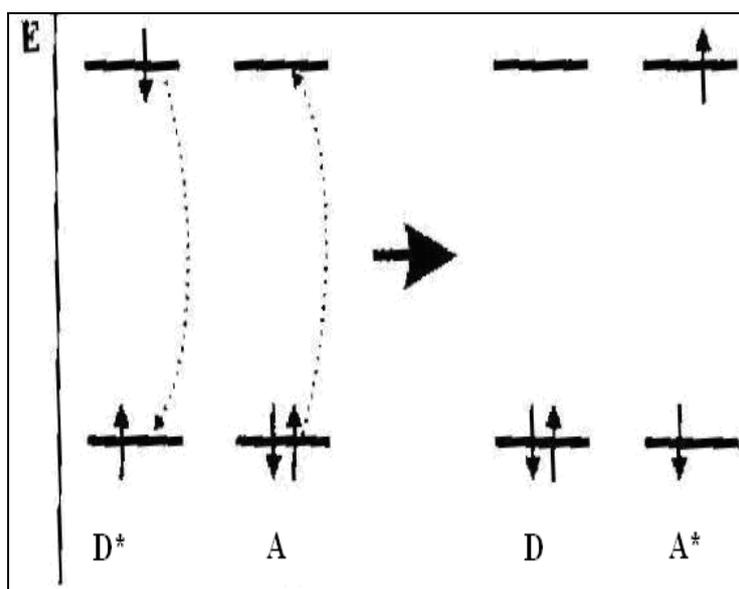


Figure I-8 : Mécanisme de transfert d'énergie selon Förster.

## Bibliographie

- [1] R. Feymann, proceedings of the annual meeting of the American Physical Society, California Institute of Technology, Pasadena, 29 December 1959.
- [2] A. Uhlir, Bell, Sys. Tech. J. 35 (1956) 333.
- [3] R. Memming and G. Schwandt, Surf. Sci. 4 (1965) 109.
- [4] M. J. J. Theunissen, Journal of Electrochemical Society 119 (1972) 351.
- [5] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 57 (10) (1990) 1046.
- [6] A. Halimaoui, G. Bomchil, C. Oules, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon and F. Muller, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 304.
- [7] L. T. Canham, T. I. Cox, A. Loni and A. J. Simons, Appl. Surf. Sci. 102 (1996) 436.
- [8] N. M. Kalkhoram, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 283 (1993) 365.
- [9] A. Loni, L. T. Canham, M. G. Berger, R. Arens-Fisher, H. Munder, H. Luth, H. F. Arrand and T. M. Benson, Thin Solid Films, 276 (1996) 143.
- [10] G. Zhang, S. D. Collins and R. L. Smith, J. Electrochem. Soc, 136 (5) (1989) 1561.
- [11] S. F. Chang, S. D. Collins and R. L. Smith, Appl Phys. Lett, 55 (1989) 7.
- [12] R. L. Smith and S. D. Collins, J. Appl Phys., 71 (1991) R1.
- [13] V. Lehmann, J. Electrochem. Soc., Vol 140 N° 10 (1993) 2836.
- [14] V. Lehmann and V. Coisele, Appl. Phys. Lett. 58 (8) (1991) 856.
- [15] A. G. Cullis, L. T. Canham and P. D. J. Calcott, J. Appl. Phys. 82 (3) (1997) 909.
- [16] C. Bertrand, Thèse INPG Grenoble (1986).
- [17] D. Bellet, L. T. Canham and G. Amato, Materials of the international conference, Mallorca (Spain) (1998) 27.
- [18] P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane and D. Brumhead, J. Phys. Condens. Matter, 5 (1993) L91.
- [19] L. Tsybeskov, Y. V. Vandyshev and P. M. Fauchet, Phys. Rev. B 49 (1994) 7821.
- [20] H. Koyama, Y. Matsushita and N. Koshida, J. Appl. Phys. 83 (1998) 1776.
- [21] P. M. Fauchet and J. von Behren, Phys. Stat. Sol. (b) 204 (1997) R7.
- [22] V. Pertov-Koch, T. Muschik, A. Kux, B. K. Meyer, F. Koch, Appl. Phys. Lett., 61 (1992) 943.
- [23] F. Koch, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 298 (1993) 319.
- [24] B. Hamilton, Semicond. Sci. Technol., 10 (1995) 1187.
- [25] S. Y. Ren and J. D. Dow, Phys. Rev. B 45, (1992) 6492.
- [26] C. Delerue, G. Allan and M. Lannoo, Phys. Rev. B 48 (1993) 11024.
- [27] J. Xia and K. W. Cheah, Phys. Rev. B 55 (1997) 15688.
- [28] B. Delley and E. F. Steigmeier, Phys. Rev. B 47 (1993) 1397.
- [29] A. M. Saitta, F. Buda, G. Fiumara and P. V. Giaquinta, Phys. Rev. B 53 (1996) 1446.

- [30] S. Munekuni, T. Yamanaka, Y. Shimogaichi, R. Tohmon, Y. Ohki, K. Nagasawa and Y. Hama, J. Appl. Phys. 68 (1990) 1212.
- [31] S. M. Prokes and O. J. Glembocki, Phys. Rev. B 49 (1994) 2238.
- [32] A. Bsiesy, A. Gaspard, R. Herino, M. Lingeon, F. Muller and J. C. Oberlin, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 3450.
- [33] J. C. Vial, A. Bseisy, F. Gaspar, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain and R. M. Makfarlane, Phys. Rev. B 45 (1992) 14171.
- [34] C. Pickering, M. I. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson and R. Greef, J. Phys. C 17 (1984) 6535.
- [35] T. Maruyama and S. Ohtani, Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 1346.
- [36] L. T. Canham, M. R. Houlton, W. Y. Leong, C. Pickering and J. M. Keen, J. Appl. Phys. 70 (1991) 422.
- [37] L. E. Brus, Al. L. Efros and T. Itoh, J. lumen. 70, ix (1996).
- [38] A. N. Starukhin, A. A. Lebedev, B. S. Razbirin, and I. M. Kapitonova, Sov. Tech. Phys. Lett. 18 (1992) 535.
- [39] A. V. Andrianov, D. I. Kovalev, N. N. Zinovev, I. D. Yaroshetskii, JETP Lett., 58 (1993) 427.
- [40] J. Diener, D. Kovalev, G. Polisski and F. Koch, Semiconduc, Quantum Electronic et Optoelectronics, V. 3, N° 4 (2000) 445.
- [41] H. Koyama and N. Koschnick, Phys. Rev. B 52 (1995) 2649.
- [42] S. Aouida, M. Saadoun, M. F. Boujmil, M. Ben Rabha, B. Bessaïs, Appl. Surf. Science, Volume 238, Issues 1-4, (2004) 193.
- [43] L. T. Canham, Brevet d'application N° GB96/01863, 3 Août 1995,
- [44] L.T. Canham, Adv. Mater., 7, N°12 (1995) 1033.
- [45] N. Koschida and H. Koyama, Appl. Phys. Lett 60 (1992) 347.
- [46] L. Zhang, J. Electrochem. Soc. 143 (1992) 42.
- [47] M. G. Berger, C. Dieker, M. Thonissen, L. Vescan, H. Luth, H. Munder, W. Theiss, M. Wernke and P. Grosse, J. Phys. D 27 (1994)1333.
- [48] G. Maiello, S. La Monica, A. Ferrari, G. Masini, V. P. Bondarenko, A. M. Dorofeev and N. M. Kazuchits. Thin Solid Films, 297 (1997) 311.
- [49] M. Araki, M. Takahashi, H. Koyama and N. Koshida, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 486 (1998) 107.
- [50] H. F. Arrand, T.M. Benson, P. Sewell, A. Loni, R.J. Bozeat, R. Arens-Fisher, M. K. Ruger and M. Th. Ronissen, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 4 (6) (1998) 975.
- [51] V. P. Bondarenko, V. S. Varichenko, A. M. Dorofeev, N. M. Kazyuchits, V. A. Labunov and V. F. stei'makh, Tech. Phys. Lett., 19 (7) (1993) 463.
- [52] M. Canva, J. P. Perelgritz, A. Brun, F. Chaput, J. P. Boilot, Appl. Opt. 34 (1995) 428.
- [53] K. S. Lam, D. Lo, Appl. Phys. B 66 (1998) 427.
- [54] J. M. Buriak, adv. Mater. 11, (3) (1999) 265.

- [55] J. H. Song, M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* 120, (1998) 2376.
- [56] J. Lara, P. Kathirgamanathan, *Synth. Met.* 110, (2000) 233.
- [57] W. Li, I. Andrienko, D. Haneman, *J. Appl. Phys.* 88 (1) (2000) 316.
- [58] B. Xia, S. Xiao, J. Wang, D. Guo, *Thin Solid Film* 474 (2005) 306.
- [59] A. Gokarna, N. R. Pavaskar, S. Sathaye, et autres. *J. Appl. Phys.* 92 (4) (2002) 2118.
- [60] Y. Zhoo, D. Yang, D. Li, M. Jiang, *Mater. Sci. Anglais. B* 116 (2005) 95.
- [61] Y. M. Huang, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 2855.
- [62] D. Andsager, J. Hilliard, J. M. Hetrick, L. H. AbuHassan, M. H. Nayfeh, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 4783.
- [63] A. Richter, W. Lang, P. Steiner, F. Kolzowski, H. Sandmaier, *Mat. Res. Soc.*, Edité par S. S. Iyer, R. T. Collins et L. T. Canham, (1994) 209.
- [64] V. Musat, E. Fortunato, A.M. Botelho do Rego, R. Monteiro, *Thin Solid Films* 516 (2008) 1499.
- [65] O. A. Yeshchenko, I. M. Dmitruk, A. A. Alexeenko, A. M. Dmytruk, *Applied Surface Science* 254 (2008) 2736.
- [66] A. Halimaoui, Y. Campidelli, P. A. Badoz, D. Bensahel, *J. Appl. Phys.* 78 (5) (1995) 3428.
- [67] L. Montès, F. Muller, F. Gaspard, R. Hérino, *Thin Solid Film* 297 (1997) 35.
- [68] R. Hérino, M. Gros-Jean, L. Montès, D. Lincot, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 452 (1997) 467.
- [69] M. Gros-Jean, R. Herino, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, D. Lincot, *Materials Science and Engineering B* 69 (2000) 77.
- [70] S. P. Dattagupta, P. M. Fauchet, X. L. Chen, S. A. Jenekhe, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 452 (1997) 473.
- [71] F. Namavar, F. Lu, C.H. Perry, A.Cremins, N.M. Kalkhoran, J.T. Daly, R.A. Soref, *Mat. Res. Soc.Symp.Proc.*358 (1995) 375.
- [72] A. M. Dorofeev, N.V. Gaponenko, V.P. Bondarenko, et al., *J.Appl.Phys.*77 (1995) 2679.
- [73] T. Kimura, A.Yokoi, H.Horiguchi, R.Saito, T.Ikoma, A.Sato, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 983.
- [74] H. Elhouichet, A.Moadhen , M.Oueslati, M. Ferid, *J. of Luminescence* 97 (2002) 34.
- [75] A. Moadhen, H. Elhouichet, M. Oueslati, M . Ferid, *J. of Luminescence* 99 (2002) 13.
- [76] T. Kimura, K. Ueda, R. Saito, K. Masaki, H. Isshiki, *Optical Materials* 27 (2005) 880. [28] L. Liu, S. K. Gill, Y. Gao, L. J. Hope-Weeks, K. H. Cheng, *Forensic Science International* 176 (2008) 163.
- [78] H. A. Lopez, P.M. Fauchet, *Materials Science and Engineering B*81 (2001) 91.
- [79] V. V. Filippov, P. P. Pershukevich, V. V. Kuznetsova, V. S. Homenko, *J. of Lum.*, 99 (2002) 185.
- [80] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* 63 (3) (1993) 337.
- [81] P. P. Foefilov, *The Physical Basis of polarized emission* 1961.
- [82] I. Nagata and T. Nakaya, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 6, (1973).
- [83] G. A. Askar'yan *Zh. éksp. teor. Fiz* 3, (1966) 166.
- [84] A. Piekara and S. Kielich *Proc. 3rd Int. Cong. on Quantum Electronics*, (1964) 1603.

- [85] B. Meier, T. Werner, I. Klimant, O. S. Wolfbeis, *Sens. Actu.B*, 29 (1995) 240.
- [86] C. E. Moller, C. W. Verber, K. H. Adelman, *APPL. Phys. Lett* 13 (1971) 278.
- [87] J. P. Sebastian, K. Sathyanandan, *Opt. Commun* 35 (1980) 113.
- [88] T. Urisu, K. Kajiyama, *J. App. Phys.* 47 (1976) 3563.
- [89] S. A. Ahmed, J. S. Gergely, D. Infante, *J. Chem. Phys.* 61 (1979) 1584.
- [90] E. G. Marason, *Opt. Commun*, 40 (1982) 212.
- [91] M. B. Ahmed, P. K. Palanisamy, *OPT. Commun.* 213 (2002) 67.
- [92] M. Ali, S. A. Ahmed, K. Mittwally, *App. Opt.* 28 (1989) 3709.
- [93] R. Ghazy, S. A. Zim, M. Shaheen, F. El-Mekawey-Mekawey, *Opt. Laser. Technol.* 34 (2002) 99.
- [94] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* 21, (1953) 836.
- [95] T. Förster, *Discuss. Faraday Soc*, 27, (1959) 7.

## **Chapitre 2 :**

# **Méthodes expérimentales**

## I- Conditions d'élaboration des couches poreuses

### 1- Elaboration des échantillons

Le silicium poreux (SP) est élaboré par anodisation électrochimique, à densité de courant constante, des substrats de silicium monocristallin dans une solution de HF. La fabrication se fait usuellement dans l'obscurité pour empêcher la photogénération de courants contribuant au processus de formation.

L'anodisation s'effectue de la façon suivante (figure II-1) : l'échantillon de silicium constitue l'anode de la cellule d'électrolyse et un courant constant est appliqué entre l'échantillon et la contre électrode qui constitue la cathode. Le passage du courant entraîne la formation du silicium poreux sur l'anode. Ce courant provoque une dissolution non homogène du silicium, localisée en des nombreux points, progressant dans le silicium en créant ainsi un réseau de canaux sur une épaisseur proportionnelle à la charge faradique transférée et qui peut atteindre plusieurs micromètres.

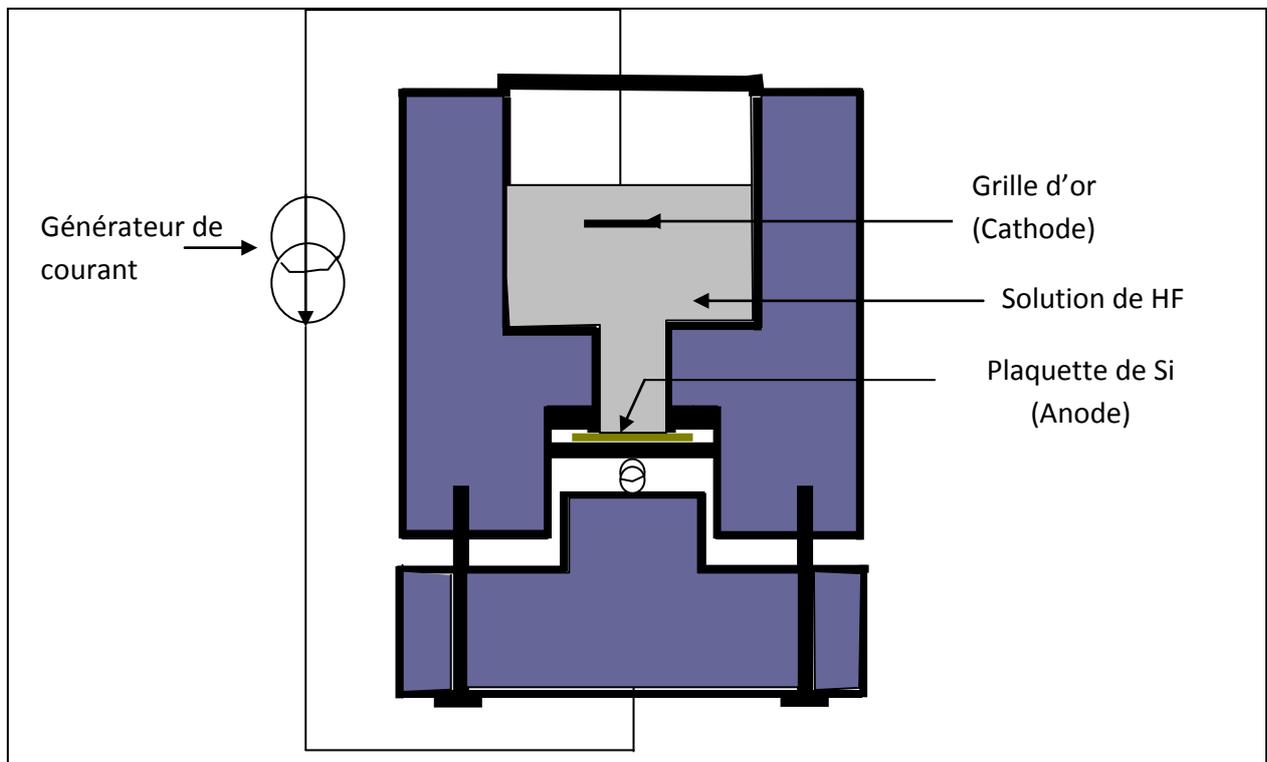


Figure II-1 : Cellule électrochimique d'élaboration des couches de silicium poreux.

Les substrats utilisés dans l'élaboration des échantillons sont de silicium de type p de résistivité de l'ordre de quelques  $\Omega.cm$  ( $1-4 \Omega.cm$ ) et de type  $p^+$  de résistivité de l'ordre de  $10^{-3} \Omega.cm$  ( $10^{-3}-10^{-2} \Omega.cm$ ). L'orientation cristallographique est suivant la direction (100) pour les deux types des substrats.

La solution d'électrolyte est un mélange de HF (40%), eau et éthanol dans les proportions volumiques sont respectivement (2 : 1 : 1).

Les conditions d'élaboration varient selon le type du substrat et l'échantillon souhaité. Ainsi, pour les échantillons du silicium poreux type p notés SP(p), on applique une densité de courant de  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$  pendant 5 mn. Les couches élaborées ont une porosité de l'ordre de 60-65 % et une épaisseur de  $1 \mu\text{m}$  environ.

Certaines couches poreuses de silicium ont été traitées par HWA (High-pressure water-vapor annealing) à une pression de vapeur d'eau de 2 ou 3 MPa à la température  $260^\circ \text{C}$  et pendant une durée du temps de 1-2 h. Après traitement HWA, D'autres échantillons ont subi une oxydation électrochimiques avec une solution d'acide sulfurique avant le traitement HWA. Cette oxydation électrochimique et traitement HWA ont été réalisés par le docteur **B. Gelloz** au sein du laboratoire du professeur **N. Koshida** (Graduate school of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan).

Pour les monocouches du silicium poreux type  $p^+$  notés SP ( $p^+$ ), on applique une densité de courant de  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$  pendant 4 mn. La porosité est estimée à 50% et l'épaisseur à  $3 \mu\text{m}$ .

L'élaboration des guides monomodes, dans le visible, à base de silice poreuse se fait par fabrication de bicouche de silicium poreux  $p^+$  en deux étapes successives. La première consiste à élaborer la couche guidante avec une densité de courant de  $50 \text{ mA.cm}^{-2}$  pendant 32 secondes. Dans la deuxième étape, une couche de confinement est élaborée avec une densité de courant de  $80 \text{ mA.cm}^{-2}$  pendant 114 secondes.

Afin d'assurer l'homogénéité de la surface des échantillons (au cours de l'élaboration des guides optiques planaires à base de la silice poreuse), on a procédé une gravure avec un flux de plasma  $\text{SF}_6$  pour une durée de 30 secondes sous puissance de l'ordre de 50 watt. Cette gravure enlève une couche d'épaisseur de l'ordre de 200 nm. Pour ce but, on a utilisé un appareil Nextral NE 110.

L'élaboration des guides multimodes de silice poreuse se fait par fabrication de bicouche de silicium poreux type  $p^+$  en deux étapes successives : la première consiste à élaborer la couche guidante avec une densité de courant de  $50 \text{ mA.cm}^{-2}$  pendant 240 secondes suivie de la deuxième étape pour la couche de confinement avec une densité de courant de  $100 \text{ mA.cm}^{-2}$  pendant 140 secondes.

Les caractéristiques des différents échantillons élaborés sont résumées dans le tableau II-1.

Type de l'échantillon	Nombre de couche	Densité de courant (mA.cm <sup>-2</sup> )	Durée d'anodisation (en seconde)	Porosité (%)	Epaisseur (µm)
SP (p)	1	10	300	60-65	1.15
SP (p <sup>+</sup> )	1	20	240	50	3
SP (p <sup>+</sup> )	1	50	32	60	0.9
SP (p <sup>+</sup> )	1	80	114	70	5
SP (p <sup>+</sup> )	2	50	32	60	0.9
		80	114	70	5
SP (p+)	1	50	240	64	13.4
SP (p+)	1	100	140	85	15.54
SP (p+)	2	50	240	64	13.4
		100	140	85	15.54

Tableau II-1 : caractéristiques des échantillons élaborés.

## 2- Imprégnation des échantillons

Après élaboration, les échantillons ont été imprégnés dans une solution d'un colorant dissout dans l'éthanol.

Les colorants lasers utilisés dans ce travail sont la rhodamine B et la rhodamine 6G. A titre comparatif, dans l'étude des guides plans de silice poreuse, le rouge congo a été utilisé.

L'imprégnation a été faite dans des solutions de différentes concentrations en colorant et pour différents temps d'imprégnation.

Après l'imprégnation, les échantillons ont subi un séchage pour supprimer les films résiduels de colorant formés sur la surface externe des échantillons.

Les colorants (rhodamine B, rhodamine 6G et rouge congo) utilisés dans ce travail sont fournis par le docteur **R. Boukherroub** (Institut de Recherche Interdisciplinaire Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie, Villeneuve d'Ascq, France).

## 3- Conditions d'oxydation des couches poreuses

Pour l'élaboration des guides d'ondes à base de silicium poreux, nous avons intérêt à oxyder le matériau pour le transformer en silice poreuse à fin de minimiser les pertes optiques. Or, le silicium poreux présente une instabilité vis-à-vis des traitements thermiques et son oxydation requiert des précautions. Il est donc nécessaire d'effectuer une étape de stabilisation de la structure poreuse de nos échantillons avant l'oxydation. La méthode classique de stabilisation pour les traitements à hautes températures est une étape de préoxydation à 300°C pendant une heure.

Ainsi, l'oxydation des couches poreuses que nous avons réalisées est composée d'une première étape de pré-oxydation sèche à 300°C pendant une heure et une deuxième étape d'oxydation sèche à 1000°C pendant une heure.

Les deux étapes d'oxydation ont été effectuées dans un four à chauffage par effet Joule commandé.

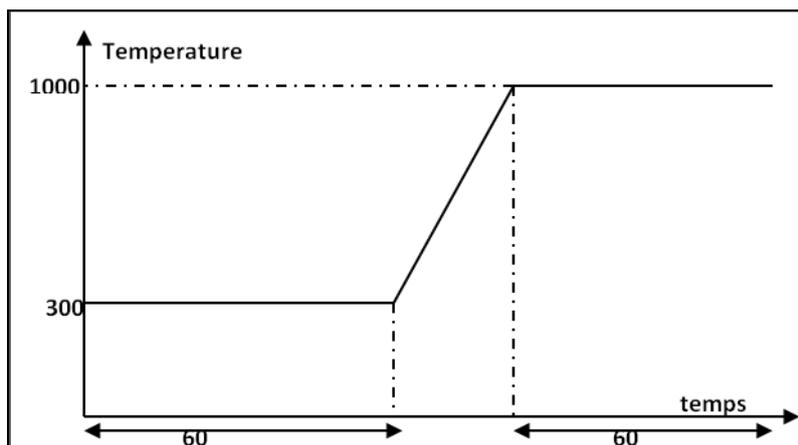


Figure II-2 : Représentation schématique des étapes d'oxydation.

### III- Spectroscopie infrarouge et Mesure de Réflectivité

#### 1- Spectroscopie infrarouge

##### a- Introduction

Dès la découverte du SP des analyses spectroscopiques ont été menées pour déterminer les modes de vibration et caractériser les liaisons chimiques de la surface interne du SP.

Le principe de l'étude repose sur les changements d'énergie d'un système par absorption d'une onde électromagnétique (source infrarouge). Les phénomènes vibratoires résultant sont accompagnés d'un transfert d'énergie lorsque la fréquence de l'onde est égale à la fréquence propre de la liaison atomique (condition de résonance). Dans le cas de vibrations moléculaires, les fréquences propres sont situées dans la gamme infrarouge (2-10  $\mu\text{m}$ ).

L'analyse infrarouge est utile pour la détermination qualitative des espèces chimiques présentes dans le silicium poreux. Dans les échantillons de SP on s'attend à avoir des liaisons de type Si-O, Si-O-Si, O-Si-H, Si-H<sub>x</sub>. En effet, après un vieillissement de la couche poreuse à l'air, les liaisons Si-H (surtout SiH<sub>2</sub>) sont remplacées par des liaisons Si-O.

Dans notre cas les types de liaisons sont connus ainsi que les composites utilisés (silicium poreux, silice poreuse et colorant). Par suite, la spectroscopie IR est utile pour prouver la pénétration des molécules du colorant dans la matrice poreuse.

Les différents modes et fréquences de vibration qui peuvent exister dans un échantillon de silicium poreux oxydé sont regroupés dans le tableau I-2 suivant :

Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Mode de vibration
624	Si-H dans Si <sub>3</sub> -SiH	vibration de déformation sans cisaillement
661	Si-H	vibration de déformation avec cisaillement
799	Si-OH ou SiO-H	vibration de valence ou vibration de déformation sans cisaillement
847	O <sub>3</sub> Si-H	vibration de déformation avec cisaillement
880	Si-O-Si	vibration de déformation sans cisaillement
908	SiH <sub>2</sub>	vibration de cisaillement
937	SiH <sub>3</sub>	vibration de déformation sans cisaillement
1080	O-SiO	vibration de valence antisymétrique
1170	O-SiO	vibration de valence symétrique
2082	SiH dans Si <sub>3</sub> -SiH	vibration de valence
2112	SiH dans Si <sub>2</sub> H-SiH	vibration de valence
2138	SiH dans Si <sub>2</sub> O-SiH	vibration de valence
2202	SiH dans SiO <sub>2</sub> -SiH	vibration de valence
2257	SiH dans O <sub>3</sub> Si-H	vibration de valence
3610	OH in Si-OH	vibration de valence

Tableau II-2 : Tableau récapitulatif des fréquences et des modes de vibration des principales liaisons hydrogène et oxygène présentes à la surface du silicium poreux.

### b- Principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm<sup>-1</sup> et 400 cm<sup>-1</sup> (2.5 – 25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure II-3 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier. Le spectromètre utilisé est à transformée de Fourier de type Bruker IFS 66 v/s de résolution 4 cm<sup>-1</sup>.

Toutes les mesures spectroscopiques IR ont été réalisées avec les moyens du Laboratoire spectroscopie IR à l'ENSET.

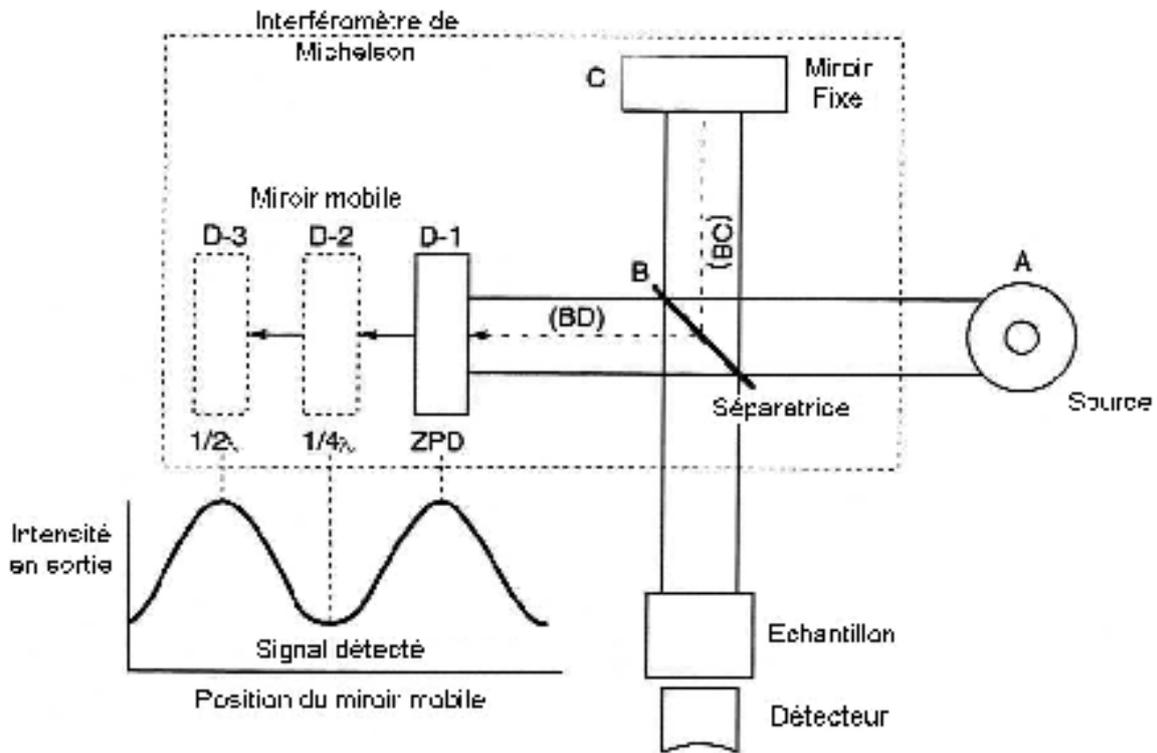


Figure II- 3: Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (l'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau), c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

## 2- Mesure de Réflectivité

La photoluminescence, bien qu'elle soit un test très important pour nous renseigner sur l'imprégnation du SP, ne donne pas d'informations sur l'homogénéité de la distribution en profondeur des molécules dans la matrice. Pour cette raison, nous avons réalisé des mesures de réflectivité. En effet, si l'échantillon est imprégné de façon homogène, les spectres de réflectivité peuvent être simulés avec un modèle de couche simple. Dans le cas contraire, pour pouvoir reproduire correctement les

spectres de réflectivité, il faudrait utiliser un modèle qui tienne compte de la présence de deux ou plusieurs couches différentes. En plus, à partir des mesures de réflectivité on peut tirer les différentes caractéristiques optiques de la couche réalisée tel que l'indice moyen, l'épaisseur de la couche et ainsi sa porosité en utilisant un modèle approprié.

Dans le cas de la silice poreuse, en plus de l'homogénéité de l'incorporation des molécules, ces spectres sont utilisés pour déterminer les différentes caractéristiques des monocouches et des bicouches avant et après oxydation et avec ou sans colorant.

Les mesures des spectres de réflectivité sont des mesures de FTIR en mode réflexion. Ce mode nous permet de déterminer la porosité d'une couche. Son principe est représenté sur la figure II-4. Des interférences constructives ou destructives entre le faisceau réfléchi à l'interface air/SP et SP/Si monocristallin peuvent être clairement observées sur les couches d'épaisseur  $d \leq \lambda_{\text{réfléchi}}$ . L'indice de la couche  $n$  est déterminé à partir de spectre de réflectivité, en considérant la différence du chemin optique entre deux faisceaux réfléchis. Les conditions pour les maximums d'interférences d'ordre  $k$  et  $k+N$  peuvent être ainsi écrites  $2nd = k\lambda_k$  et  $2nd = (k + N)\lambda_{k+N}$

où  $k$  et  $N$  sont des nombres entiers.  $N$  est le nombre des maximums d'interférence entre  $\lambda_k$  et  $\lambda_{k+N}$   
 $\lambda_k$  est la longueur d'onde correspondante au maximum de l'ordre  $k$ ,

Ainsi on aura: 
$$n = \frac{N}{2d} \left( \frac{1}{\lambda_{k+N}} - \frac{1}{\lambda_k} \right)^{-1}$$

La porosité moyenne peut être estimée à partir des mesures de l'indice de réfraction par le modèle de Bruggeman [Bruggeman D. A.G, ann. Phys., 1925, vol. 24, p. 636]

$$(1 - P) \frac{(n_{Si}^2 - n^2)}{(n_{Si}^2 + 2n^2)} + P \frac{(1 - n^2)}{(1 + 2n^2)} = 0$$

où  $P$  est la porosité moyenne d'une couche de silicium poreux et  $n_{Si}$  est l'indice de réfraction du silicium monocristallin.

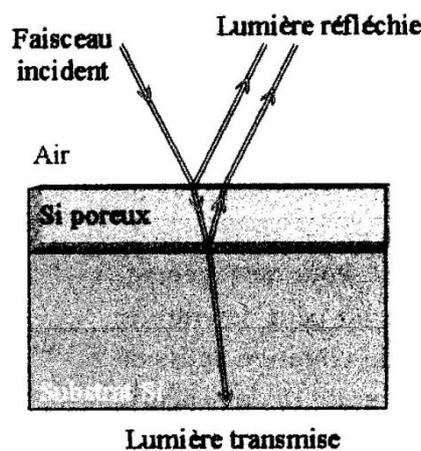


Figure II- 4: Interférence d'un faisceau infrarouge sur une couche de silicium poreux.

Toutes les mesures spectroscopiques de réflectivité ont été réalisées avec les moyens du Laboratoire d'Optronique FOTON de Lannion - Université de Rennes 1 - France avec le spectromètre LAMBDA 900 Perkin Elmer équipé d'un module spéculaire de réflectivité fixé à un angle égal à  $6^\circ$ .

#### **IV- Imagerie par Microscope optique et MEB**

L'imagerie des échantillons (MEB et Microscope Optique) ont été réalisées avec les moyens du Laboratoire d'Optronique FOTON de Lannion - Université de Rennes 1 France. L'observation des échantillons élaborés a été réalisée par :

##### **1- Microscope optique**

Les images optiques des échantillons sont obtenues avec le microscope optique Reicher-Jung.

##### **2- Microscopie électronique à balayage: MEB**

Un microscope électronique à balayage (MEB) fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié (Figure II-5).

Le principe général de fonctionnement d'un MEB consiste à balayer successivement, ligne par ligne, la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons puis à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau électronique incident.

Le système du MEB est constitué d'une enceinte sous vide secondaire où les électrons émis par un filament de tungstène porté à une température de l'ordre de  $2000^\circ\text{C}$  dans un canon d'électrons (figure II- 5).

Les électrons primaires, issus du canon à électron, frappent la surface de l'échantillon. Certains électrons sont diffusés de manière élastique, ces sont les électrons dits rétrodiffusés. Les autres, au cours du choc, cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes, provoquant l'ionisation de l'atome par éjection d'un électron dit secondaire. L'énergie de ces derniers est faibles (de quelques dizaines d'eV), donc seuls les électrons des couches superficielles ressortent de la matière. L'atome ainsi ionisé se désexcite. Un électron d'une couche supérieure descend pour occuper la place laissée vide, ce qui produit soit l'émission d'un photon X (émission secondaire), soit d'un électron Auger. Des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique. Le taux d'électrons arrivant au détecteur dépend de la morphologie de la surface.

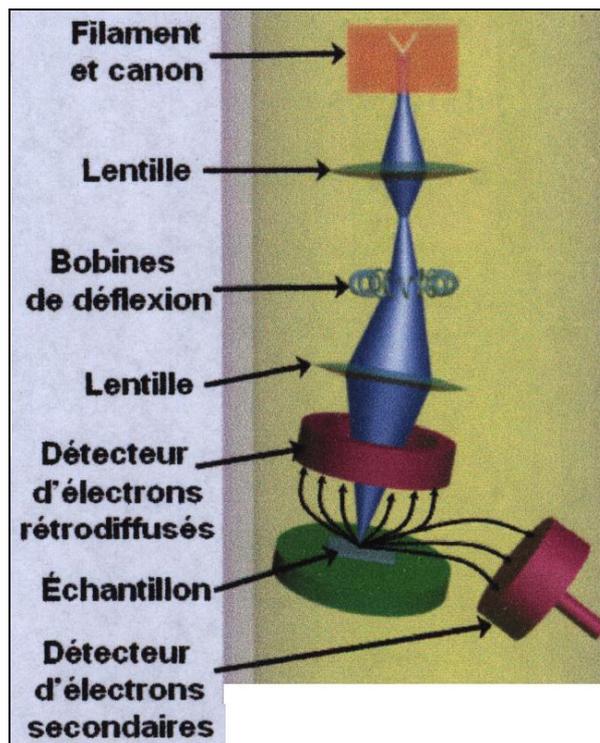


Figure II-5 : Schéma de fonctionnement d'un MEB.

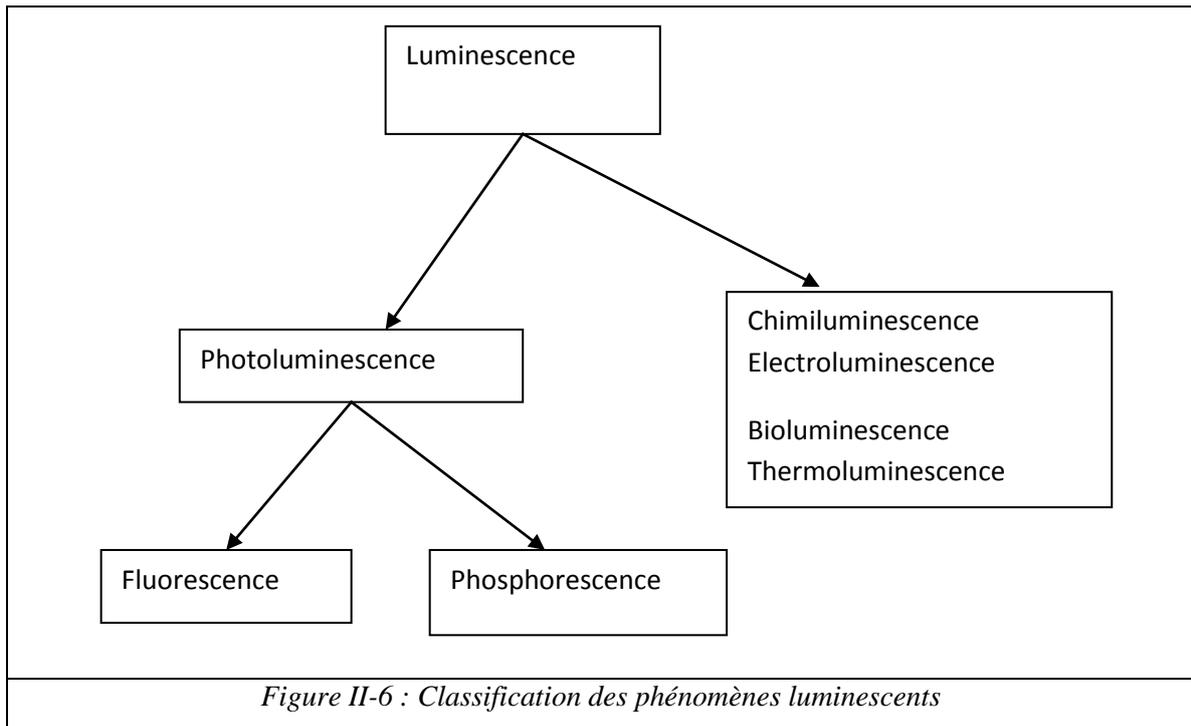
L'appareillage utilisé pour l'observation MEB des échantillons en surface et en tranche est le Scanning Electron Microscope **Hitachi** avec EDXS Turret Controller de type **Link Analytical**.

## V- Caractérisations optique des échantillons

### 1- Mesures de la photoluminescence (PL)

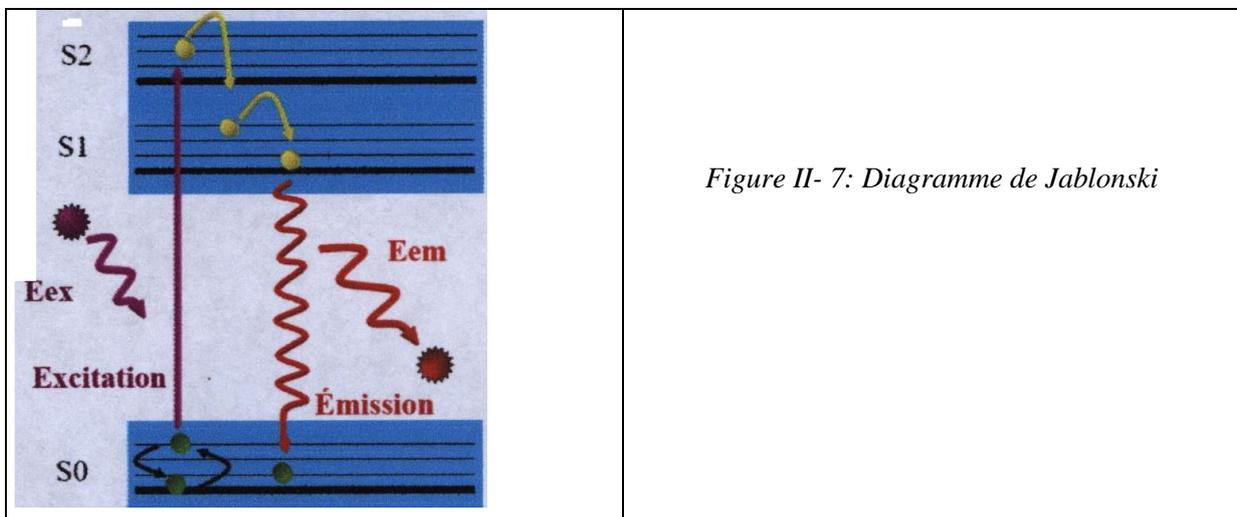
Une molécule, un atome ou un solide (donc un système) peut absorber de l'énergie à partir de diverses sources : rayonnement électromagnétique, réarrangements électroniques, réaction chimique exothermique, etc. Il est alors dans un état excité instable et son retour à l'état fondamental peut se produire de différentes façons : luminescence, transfert d'énergie intramoléculaire ou intermoléculaire, quenching...

La luminescence résulte du retour du système excité vers un état fondamental par émission d'un photon. Il existe de nombreux types de luminescence qui se distinguent par la source d'activation du système (figure II- 6)



D'après le diagramme de Jablonski, le phénomène de photoluminescence peut se résumer en trois étapes (Figure II- 7) :

- 1) Un photon d'énergie  $E_{ex}$ , fourni par une source lumineuse externe (un laser dans notre cas) est absorbé par le système, permettant ainsi le passage d'un état énergétique fondamental  $S_0$  à un état excité  $S_2$
- 2) La durée de vie de cet état excité est généralement très court ( $10^{-8} - 10^{-10}$  s). Pendant ce temps le système subit des changements et il est soumis à de multiples interactions avec son environnement. L'énergie de  $S_2$  est alors partiellement dissipée et le système possède l'énergie  $S_1$  ( $S_1 < S_2$ ).
- 3) Le retour à l'état fondamental  $S_0$  se fait par émission d'un photon (et d'un phonon, dans le cas d'un semiconducteur à gap indirect) avec l'énergie  $E_{em}$ . Du fait de la dissipation d'énergie pendant l'état excité, l'énergie du photon réémis est plus faible que celle du photon absorbé.



Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure II-8. Il est composé de quatre parties principales: la source lumineuse d'excitation, une plaque de platine comme porte échantillon, le système dispersif et le système de détection, ainsi que d'autres éléments annexes. La source lumineuse excitatrice est un laser à argon ionisé **Spectra Physics 2017** qui émet en continu jusqu'à 5 Watts. Les raies d'émissions spontanées du plasma sont filtrées par un prémonochromateur à quatre prismes. L'angle d'incidence sur l'échantillon est de Brewster. Nous avons fait ce choix pour minimiser la réflexion sur la surface. Le faisceau lumineux est focalisé sur l'échantillon par une lentille  $L_1$ .

Le porte échantillon est monté sur un support à trois degrés de liberté (x, y, z). Ce système permet de déplacer l'impact du rayon laser sur l'échantillon. La lumière diffusée est recueillie sur la fente d'entrée du spectromètre à l'aide d'une lentille  $L_2$ .

Le spectromètre utilisé est un triple monochromateur dans la limite inférieure en nombre d'onde est  $11100 \text{ cm}^{-1}$ . Il permet d'assurer une haute résolution et un fort taux de réjection de la lumière parasite.

Le signal de sortie est amplifié puis transmis à un compteur de photons puis envoyé en signal numérique vers un micro-ordinateur qui commande au même temps la rotation de réseaux de spectromètre.

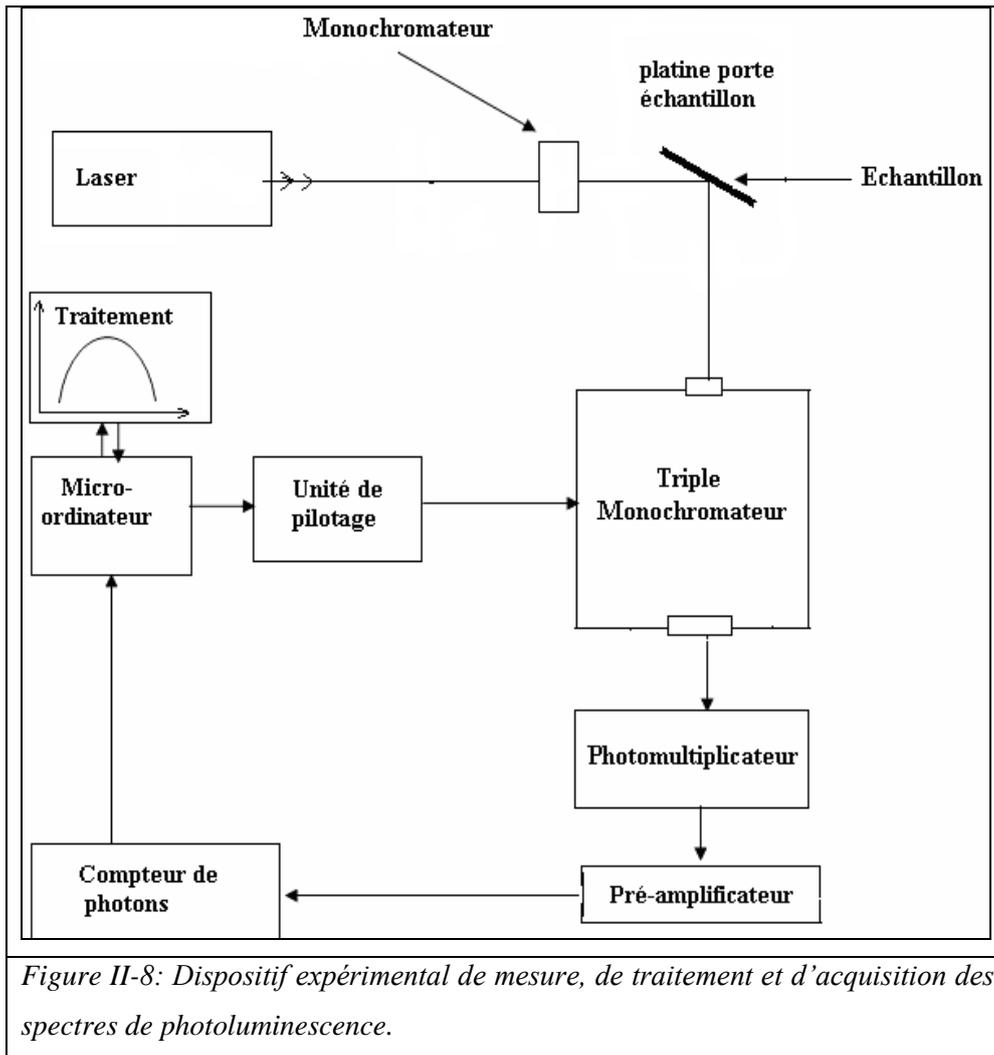
Les spectres de PL ont été réalisés dans les conditions expérimentales suivantes :

\* la puissance laser est fixée à 40 mW si n'y a pas étude de l'effet de la puissance.

\* les largeurs des fentes d'entrée du spectromètre sont fixées entre 100 et 300  $\mu\text{m}$ .

Les raies du laser  $\text{Ar}^+$  sont regroupées dans le tableau suivant :

Laser $\text{Ar}^+$								
$\lambda(\text{nm})$	514.5	501.7	496.5	488.0	476.5	472.7	465.8	457.9
$\sigma(\text{cm}^{-1})$	19436	19926	20135	20487	20981	21150	21463	21831
E (eV)	2.41	2.47	2.49	2.54	2.6	2.62	2.66	2.71



## 2- Sources d'excitation

Les principales sources d'excitation de la photoluminescence, de la mémoire de polarisation ainsi que les sources d'excitation de propagation des guides d'ondes dans le visible sont indiquées dans les tableaux ci-dessous:

Type de l'excitation	Laser He-Ne	Diode laser	Diode laser	Diode laser
$\lambda$ (nm)	632.8	632.8	445	410
$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	15802	15802	22472	24390
E (ev)	1.96	1.96	2.78	3.02

Toutes les mesures de mémoire de polarisation et les mesures de la photoluminescence avec la diode laser (410 nm) ainsi que quelques mesures de PL avec les excitations 514.5 nm et 457.9 nm sont réalisées en collaboration avec les docteurs **B. Gelloz** et **N. Koshida** (Graduate school of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan) et le docteur **H. Koyama** (Department of Science, Technology, and Human Life, Hyogo University of Teacher Education, Japan).

### 3- Dispositif de mesures des pertes : Spectroscopie en champ proche

La spectroscopie en champ proche fait appel au couplage de la lumière dans un guide, à partir d'une fibre optique. Elle consiste à injecter une onde lumineuse monochromatique par une extrémité du guide, et à visualiser le profil du signal transmis lors de sa sortie à l'autre extrémité.

La lumière monochromatique, émise par une diode laser ( $\lambda = 633 \text{ nm}$  ou  $\lambda = 445 \text{ nm}$ ), est guidée par une fibre optique monomode vers le guide dans lequel elle est injectée. La qualité du couplage entre la fibre et le guide est assurée par micropositionnement de la fibre dans les trois directions de l'espace. En sortie du guide, un objectif grossissant permet de focaliser l'image du champ proche sur une caméra qui détecte dans le visible. Le traitement informatique de cette image fournit alors les profils d'intensité des modes guidés.

Pour un couplage optimal de la lumière dans le guide, la mise en oeuvre de cette technique nécessite des échantillons avec des arêtes de grande qualité optique. Ce critère essentiel est obtenu pendant la préparation de l'échantillon lors de la découpe et du polissage des arêtes.

Le dispositif expérimental des mesures de pertes optiques des guides d'ondes dans le visible est donné dans la figure II-9. Il comporte les éléments suivants :

- Un support porte échantillons dans lequel la position de ce dernier est ajustable de l'ordre du micromètre.
- Un objectif qui permet de récupérer l'énergie sortante du guide.
- Un camera numérique qui permet l'ajustement de la position de l'échantillon en observant le faisceau sortant du guide.
- Une fibre optique d'excitation qui permet l'injection de la lumière dans le guide.
- Un appareil photo pour la photographie de l'énergie sortante.

Les mesures des pertes optiques ont été réalisées avec les moyens du Laboratoire d'Optronique FOTON de Lannion - Université de Rennes 1 France.

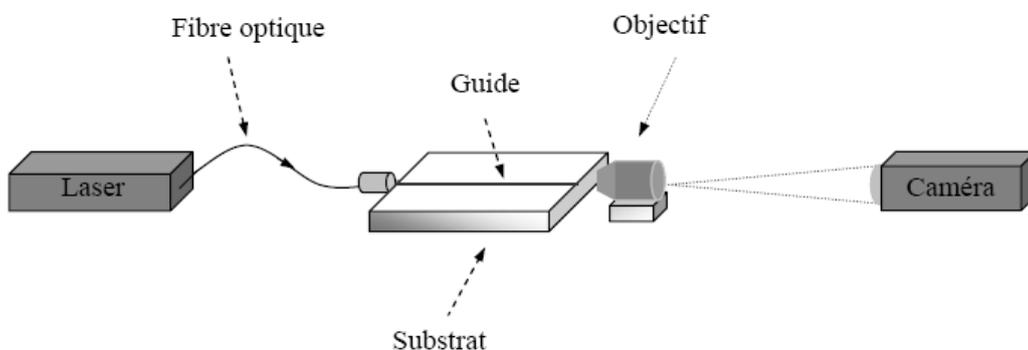


Figure II-9 : Représentation schématique d'un montage de champ proche et mesure des pertes.

## **Chapitre 3 :**

### **Nanocomposites**

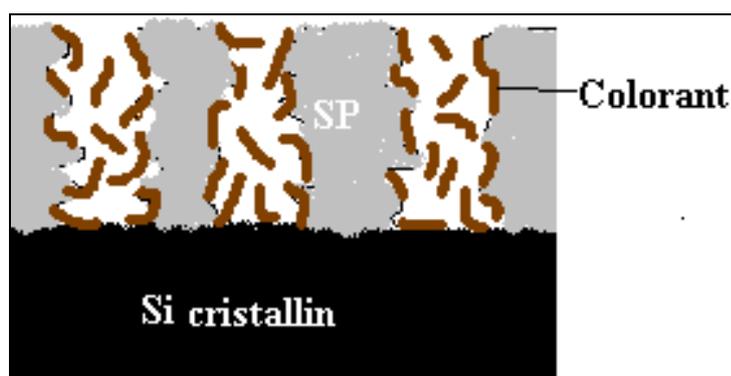
### **Silicium poreux-Colorants lasers.**

## I- Caractérisation des Nanocomposites silicium poreux-rhodamine B (RhB/SP) et silicium poreux-rhodamine 6G (Rh6G/SP)

### 1- Elaboration des nanocomposites Rh/SP

Les couches de silicium poreux (SP) ont été obtenues par anodisation électrochimique, à densité de courant constante, des substrats de silicium type p orientés suivant la direction cristallographique (100) et de résistivité (1 – 4  $\Omega\text{cm}$ ). La solution d'anodisation est formée d'un mélange d'acide fluorhydrique (40%), d'éthanol et d'eau de proportions volumiques HF : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH : H<sub>2</sub>O = 2:1:1. La porosité et l'épaisseur de la couche sont environ 65% et 1,15  $\mu\text{m}$ , respectivement. La taille de pore est de l'ordre de  $\sim 5$  nm. Les échantillons de SP sont oxydés par vieillissement à l'air pendant plus que deux mois. Après, ils sont imprégnés dans des solutions éthanoïques de rhodamine B (RhB) ou de rhodamine 6G (Rh6G) de différentes concentrations.

La figure III-1 montre un schéma représentatif d'une couche de silicium poreux oxydé (SPO) imprégnée dans une solution d'un colorant. Vu que la taille de la molécule de rhodamine est de l'ordre de 1 nm alors sa pénétration dans les pores de la couche est possible.



*Figure III-1: Schéma représentatif de la couche poreuse imprégnée dans une solution de colorant.*

### 2- Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La figure III-2 montre les spectres FTIR des composés de RhB/PSO et Rh6G/SPO. Les bandes relativement larges et intenses à 860  $\text{cm}^{-1}$  et à 1100  $\text{cm}^{-1}$  sont liées aux vibrations Si-O et montrent l'oxydation des cristallites de silicium. La présence de la bande à 614  $\text{cm}^{-1}$ , relative à la liaison Si-H, est la preuve que l'oxydation naturelle du SP n'engendre pas une disparition de l'hydrogène. Les bandes centrées à 1370  $\text{cm}^{-1}$ , 1460  $\text{cm}^{-1}$  et 1730  $\text{cm}^{-1}$  sont relatives aux molécules de colorants. Elles sont caractéristiques des modes de vibration du C-N, -CH<sub>2</sub>- et de C=O, respectivement. Leur présence dans les spectres est une indication de la pénétration des molécules de rhodamine dans les pores du SP.

Pour les mêmes types de liaisons des molécules de rhodamine, le léger décalage observé entre les bandes caractéristiques des composites RhB/SPO et Rh6G/SPO est due à l'effet de l'environnement sur le spectre d'absorption des molécules. En effet, si l'environnement d'une liaison

chimique change alors il se produit un décalage dans la bande d'absorption vers le bleu ou vers le rouge. Un tel résultat est très connu en spectroscopie IR

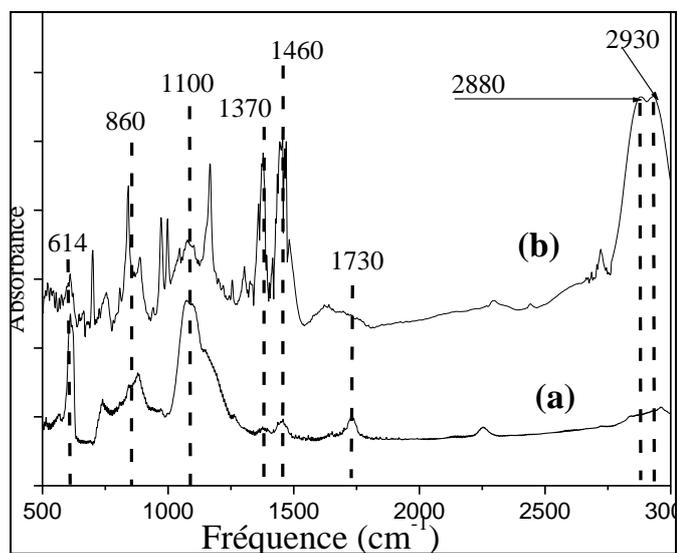


Figure III-2: Spectres FTIR de RhB/SPO (a) et Rh6G/SPO (b).

La comparaison des deux spectres FTIR de la figure III-3, dans la gamme 2800 – 3000 cm⁻¹, prouve l'effet de la concentration de la solution sur la quantité de rhodamine incorporée dans la matrice poreuse de silicium. En fait, l'intensité est directement liée à la quantité de molécules de colorant ayant pénétrées dans le SP. La quantité de rhodamine infiltrée dans la matrice augmente donc avec la concentration de la solution. Ce résultat confirme aussi l'incorporation des molécules du colorant dans les pores de la matrice.

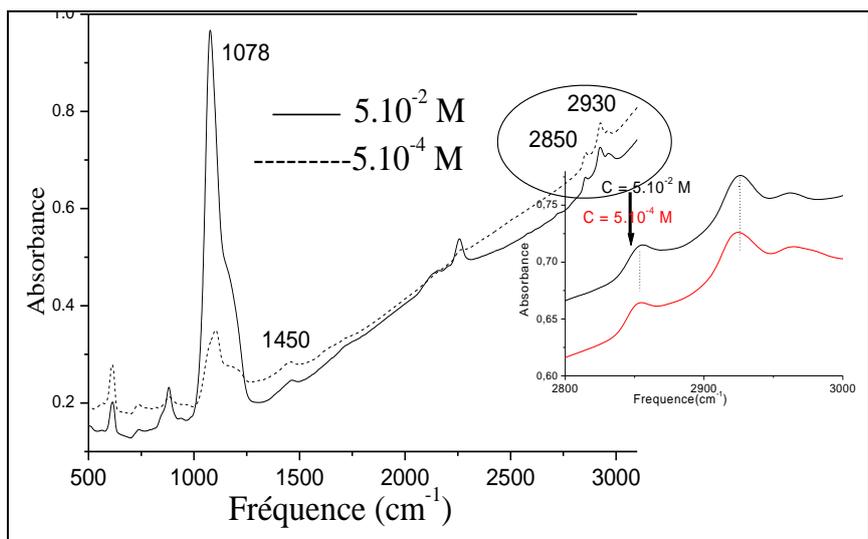


Figure III-3: Effet de la concentration sur les spectres FTIR de RhB /SPO.

### 3- Etude par réflectivité

La spectroscopie infrarouge, bien qu'elle soit un test très important pour renseigner sur l'imprégnation du SP, ne donne pas d'informations sur l'homogénéité de la distribution en profondeur des molécules dans la matrice. Pour cette raison, nous avons réalisé des mesures de réflectivité. En effet, si l'échantillon est imprégné de façon homogène, les spectres de réflectivité peuvent être simulés avec un modèle de couche simple tout en tenant compte de l'absorption supplémentaire due au colorant, en plus des paramètres propres à la couche de SP (indice optique, absorption et épaisseur). Dans le cas contraire, c'est-à-dire pour une imprégnation non homogène, pour pouvoir reproduire correctement les spectres de réflectivité, il faudrait utiliser un modèle qui tienne compte de la présence de deux ou plusieurs couches différentes.

La figure III-4 montre le spectre de réflectivité d'un échantillon de SPO après imprégnation dans une solution de RhB de concentration  $5.10^{-4}$  M. La couche est d'épaisseur  $1,15 \mu\text{m}$  et de 46% de porosité après l'imprégnation. Il est possible de remarquer les franges d'interférences dues à l'épaisseur de la couche. Toutefois, ces franges sont mieux contrastées dans l'IR que dans le visible. En effet la diminution du contraste des franges dans le visible est due à l'absorption du colorant dans cette gamme et en particulier pour les longueurs d'ondes inférieures à 600 nm. Ce résultat confirme aussi l'incorporation des molécules du colorant dans les pores du SPO.

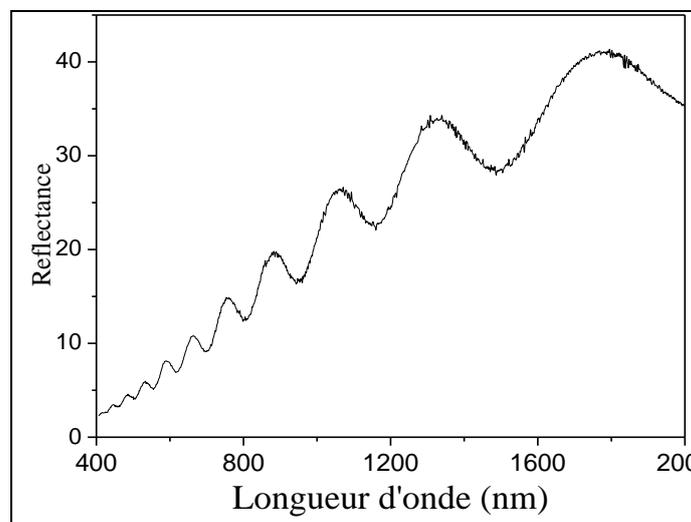


Figure III-4 : Spectres de réflectivité pour un échantillon RhB/SPO.

La Figure III-5 montre la simulation du spectre de réflectivité de la couche de SPO imprégnée. L'accord entre le spectre théorique et le spectre expérimental montre que l'échantillon est bien imprégné sur toute l'épaisseur et qu'on peut adopter le modèle de la monocouche, en première approximation, pour tirer les caractéristiques de l'échantillon (épaisseur et porosité).

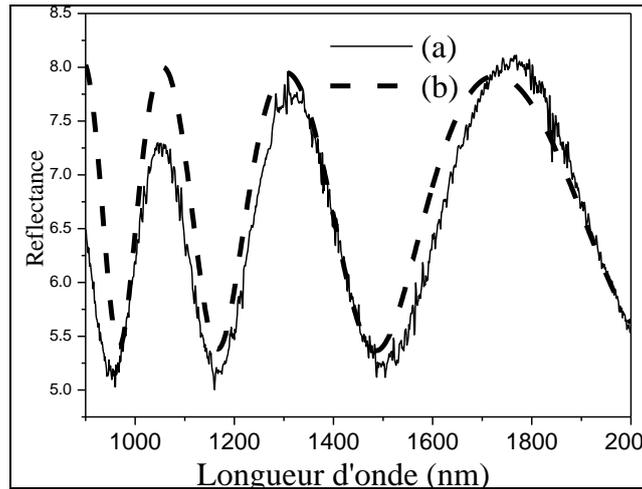


Figure III-5: Spectres de réflectivité expérimental (a) et théorique (b) pour un échantillon RhB/SPO.

#### 4- Observation par MEB

L'observation de la couche poreuse imprégnée dans la rhodamine par microscopie électronique à balayage en surface montre que les pores sont quasi-sphériques (figure III-6). L'observation en tranche (figure III-7) montre que par variation de contraste, l'épaisseur de la couche peut être estimée. Celle-ci est de l'ordre de 1,2  $\mu\text{m}$  et elle est en bon accord avec celle trouvée par les mesures de réflectivité.

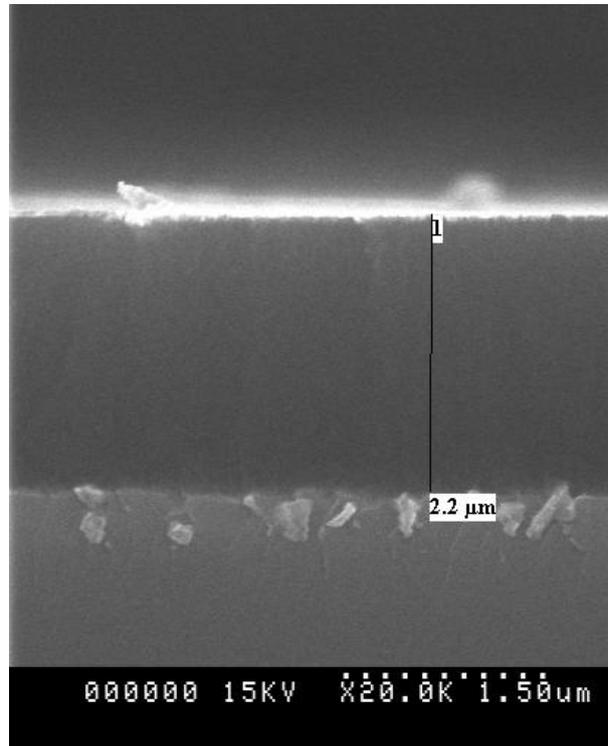
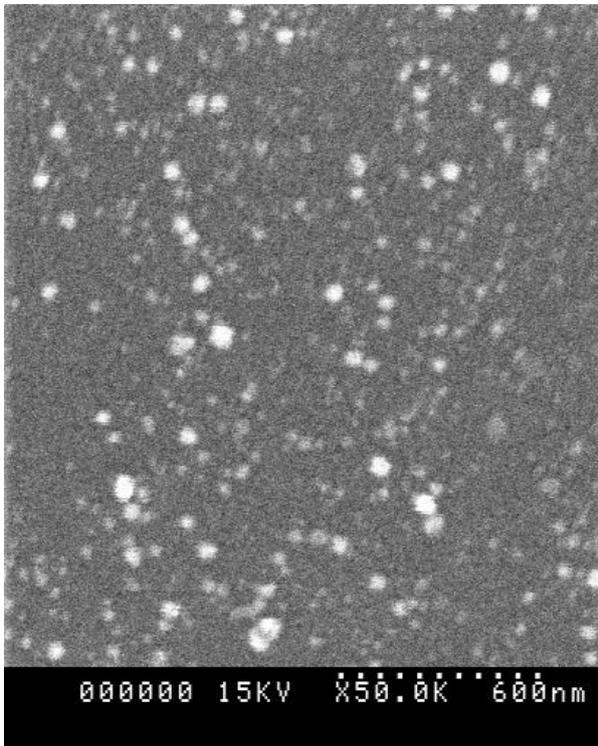


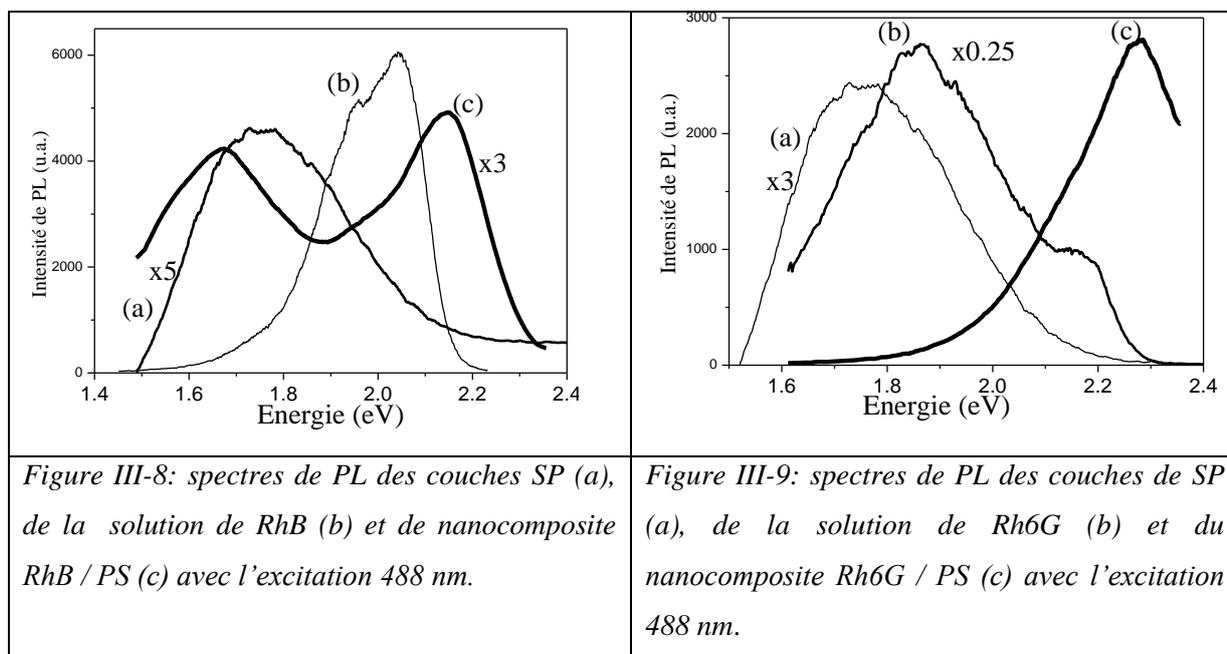
Figure III-6 : Vue en surface de la couche de SPO imprégnée dans une solution de rhodamine B.

Figure III-7 : Vue en tranche de la couche de SPO imprégnée dans une solution de rhodamine B.

## II- La Photoluminescence

### 1- Emission des nanocomposites Rh/SP

Sur la figure III-8 (respectivement figure III-9), nous présentons les éventuelles intensités de photoluminescence (PL) du SP (a), de la solution rhodamine B (RhB) (b) (respectivement de la solution Rh6G) et du nanocomposite RhB/SP (c) (respectivement du nanocomposite Rh6G/SP). Dans les deux spectres, l'émission de Rh/SP (Rh/SP correspond à RhB/SP ou Rh6G/SP) est plus intense que celle du SP. Ainsi, la PL du nanocomposite n'est pas due au colorant seul ni au SP seul. Ceci indique que les molécules du colorant pénètrent dans les pores du SP. En effet, il est connu que les molécules des colorants lasers émettent faiblement à l'état solide. Leur émission dépend principalement de leur dispersion. Nous pouvons vérifier ce résultat par une simple expérience : si nous mesurons l'intensité de PL d'une goutte de solution d'un colorant déposée sur du silicium monocristallin, nous remarquons que celle-ci décroît avec l'évaporation du solvant, sous l'effet de l'excitation laser, jusqu'à extinction totale. Ainsi l'intense émission du nanocomposite Rh/SP est une indication de la bonne dispersion des molécules des colorants dans la matrice poreuse.



Le spectre (c) prouve que la PL de Rh/SP est en grande partie décalée vers les hautes énergies comparées à celles du SP seul et de la solution de Rh seule. Cet effet peut être attribué à l'augmentation des interactions intermoléculaires dans le solide et à la nature purement moléculaire du colorant une fois dispersé dans le liquide [1]. En fait, on a signalé que les interactions entre les molécules de colorant et la matrice mènent à l'augmentation dans les bandes interdites des états excités [2]. Par conséquent, la bande de PL de Rh dans le SP présente un bleushift comparé à celle observée pour la Rh en solution.

La dépendance à l'égard de la matrice poreuse et la stabilité dans le temps des propriétés spectrales des molécules de colorant adsorbées sont étudiées. En fait, le SP dopé par le colorant

contient en soi son indicateur interne du caractère physique et chimique de la structure de la matrice, puisque les propriétés optiques des colorants enfermés dépendent des interactions chimiques avec les groupes de silanols et des interactions physiques avec les surfaces des pores (surfaces internes de la matrice) [3]. En plus, le SP possède une structure éponge ouverte et sa surface est, naturellement, de terminaison OH. Différents espèces de OH à signaler : groupement silanol (SiOH) et les molécules d'eau adsorbées. Ainsi, les groupements hydroxyles jouent un rôle important dans l'adsorption physique et chimique des espèces. De plus, le caractère polaire du SP due à la présence des hydroxyles à la surface peut aider à expliquer le déplacement vers les hautes énergies du spectre de PL du nanocomposite colorant laser/ SP par rapport à celui du colorant en solution [4]. Ceci est une indication que les molécules de la rhodamine sont bien dispersées dans les pores du SP oxydé.

## **2- Effet de l'imprégnation sur la PL**

Avec une bonne solubilité de la rhodamine dans l'éthanol, la solution formée présente la propriété de bien mouiller le SP [5]. La première remarque qu'on peut signaler est que les molécules du colorant peuvent s'incorporer dans les pores du SP et sont suffisamment dispersées pour qu'elles émettent de la lumière. Par conséquent, le colorant ne peut pas être confiné seulement à la surface externe de la couche, car dans ce cas, ses molécules forment des agrégats sur la surface après évaporation du solvant et il n'y aurait pas de luminescence. De plus, on doit tenir compte de la taille des molécules pour quelles puissent s'incorporer dans les pores de la couche poreuse de dimension de quelques nanomètre. Dans ce travail, on essayé d'étudier l'effet du colorant sur les propriétés optiques et électriques des nanocomposites silicium poreux-colorants en choisissant comme colorant le rhodamine B (RhB) et le rhodamine 6G (Rh6G).

Les études sur l'imprégnation du SP avec la rhodamine 700 [6] ont montré que si la surface des cristallites est couverte par un oxyde thermique, l'imprégnation se révèle plus efficace que dans le cas d'échantillons fraîchement préparés. Nous avons remarqué le même phénomène dans le cas de la rhodamine B et la rhodamine 6G. Si les couches sont oxydées alors la luminescence est plus forte que dans le cas des échantillons fraîchement préparés. On peut interpréter ces résultats par la présence d'une quantité plus importante de molécules de colorant dans l'échantillon oxydé.

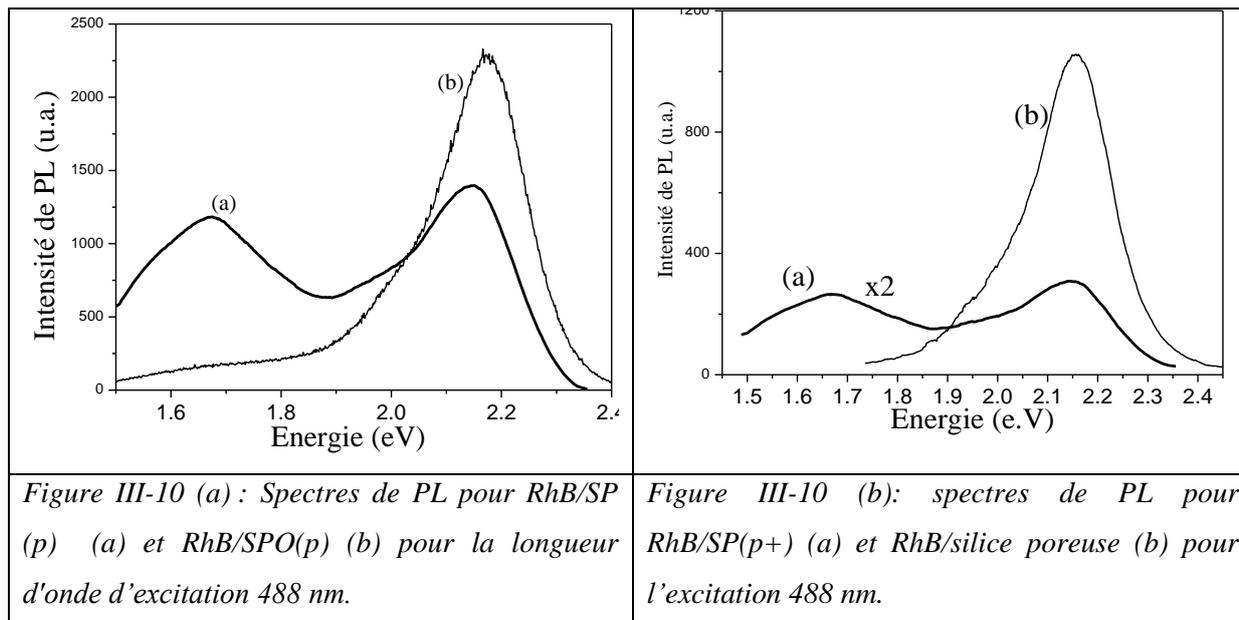
Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour expliquer le rôle de la couche d'oxyde dans l'imprégnation. Un premier argument, que l'on retrouve dans plusieurs publications, est que le mouillage est plus favorable sur les couches oxydées. Malheureusement, cette explication ne peut être vraie que si le colorant est utilisé en solution aqueuse ce qui n'est pas le cas pour ce travail (le solvant utilisé est l'éthanol qui pénètre sans aucun problème dans les pores). L'interprétation de ce phénomène pourrait se baser sur les comportements chimiques différents des deux matrices de SP, dû aux différentes interactions entre les sites chargés des molécules de colorant et les différentes couvertures de surface des atomes d'hydrogène et d'oxygène. En effet, selon Gorbounova [7], l'explication pourrait

venir de la forte affinité des colorants cationiques avec l'oxyde et des colorants anioniques avec l'hydrogène.

### **3- Effet de la matrice sur la PL**

La rhodamine B est un colorant cationique qui préfère les interactions avec les groupements anioniques. Or, comparé au SP frais de terminaison Si-H, le SP oxydé par vieillissement sous air ambiant peut être considéré comme riche en terminaison Si-O et Si-OH, en plus des groupements OH dus à la présence des molécules d'eau infiltrées à l'intérieur des pores de la matrice. Ainsi, les molécules de la RhB interagissent mieux avec une matrice de silicium poreux oxydé qu'avec une matrice de SP frais. De plus, à cause de la présence des groupements luminescents SiO<sub>x</sub> et de la passivation de la surface interne, la PL du SP oxydé est plus intense que celle du SP frais. Par suite, on s'attend à avoir une émission plus intense de la RhB dans le SP oxydé que dans le SP frais. En fait, comme la RhB est un colorant cationique, il interagit préférentiellement avec les sites "O" qui dominent la surface du SP après oxydation [8]. Ceci soulève la possibilité d'un transfert de charge entre la surface de silicium et le colorant selon la théorie de Dexter [9]. Pour une excitation avec 488 nm, la PL de RhB/OSP est essentiellement due à l'émission des molécules de RhB (figure III-10 (a)). Pour le SP frais imprégné, la PL des cristallites de Si est comparable à celle des colorants.

La figure III-10 (b) montre le spectre de PL de la rhodamine B dans une matrice de SP (type p+) fraîchement préparée et dans une matrice de silice poreuse. On remarque l'apparition de la bande de PL du SP. On note aussi que l'émission du SP(p+) est moins importante que celle du SP (p). L'émission de la silice est négligeable devant celle du SP n'ayant pas subi un traitement thermique. Dans les deux spectres, on observe la bande relative à l'émission des molécules de la rhodamine. Dans la silice, l'émission est pratiquement celle du colorant. La différence d'intensité de la PL de RhB entre les deux spectres peut être due à l'affinité de RhB de s'interagir avec une matrice riche en oxygène (silice) [10]. En effet, l'intensité de PL des molécules de RhB dans le SP augmente avec le degré d'oxydation du substrat. D'ailleurs, la silice poreuse possède une structure poreuse colonnaire. De plus, le caractère polaire des cristallites dans la silice poreuse dû à la présence des groupes extérieurs d'hydroxyle peut expliquer le décalage vers le bleu des spectres de PL relatifs aux colorants dans la matrice poreuse comparés à ceux du colorant dans la solution [4].



### III- Facteurs dont dépend la PL de Rh/SPO

#### 1- Effet de la concentration et du temps d'imprégnation sur la PL intégrée de Rh/SPO

Un laser He-Ne est utilisé comme source d'excitation pour n'exciter que le colorant du fait que l'absorption du SPO est négligeable à cette longueur d'onde (632.8 nm).

La figure III-11 (a) (respectivement la figure III-11 (b)) montre l'évolution de l'intensité intégrée de PL du nanocomposite RhB/SPO (respectivement du nanocomposite Rh6G/SPO) en fonction de la concentration C de la solution de RhB (respectivement de la solution Rh6G). L'intensité de PL augmente avec la concentration de RhB (respectivement de Rh6G) et atteint son maximum pour  $C = 3.10^{-4}$  M (respectivement pour la concentration  $C = 3.10^{-3}$  M), puis elle diminue. Les résultats obtenus suivent la tendance prévue. En effet, les molécules de la rhodamine émettent seulement quand elles sont suffisamment dispersées.

Pour une concentration de RhB  $C \leq 3.10^{-4}$  M (respectivement  $C \leq 3.10^{-3}$  M pour Rh6G), le comportement de l'intensité de PL est linéaire avec l'augmentation de C. Ceci prouve la participation de toutes les molécules du colorant incorporées dans le processus de l'émission. Ainsi, pour ces concentrations, les molécules de rhodamine sont suffisamment dispersées et il n'y a pas formation d'agrégats. Par ailleurs, l'augmentation l'intensité de PL du RhB/SPO (respectivement la PL de Rh6G/SPO) avec l'augmentation de la concentration de RhB (respectivement de Rh6G) peut être attribuée à l'existence de la conjugaison  $\pi$  dans la molécule de rhodamine. En effet, l'augmentation de la concentration diminue la distance entre les molécules voisines. Ce rapprochement des molécules favorise le déplacement des électrons non liés qui constituent la liaison  $\pi$ . D'où c'est l'augmentation de la conjugaison qui entraîne l'amélioration de l'intensité de PL. En plus, le transfert d'excitation des cristallites de silicium aux molécules de rhodamine semble être une autre raison. Il est bien connu que la luminescence du SP ait été liée non seulement au confinement quantique [11] mais également aux

états de surfaces [12] qui sont les pièges des porteurs. Par conséquent, après la couverture des cristallites de silicium par les molécules du colorant, l'émission du SP a été fortement affectée. Ainsi, les réactions entre les états de surface et les molécules de rhodamine ont fourni des intermédiaires de recombinaison non radiative qui ont alors transféré une partie d'énergie d'excitation du SP vers ces molécules. En outre, avec l'augmentation de la concentration, la quantité de transfert d'excitation augmente également; ce qui se traduit par une amélioration de l'intensité de PL.

En conclusion, la faible taille des pores ( $\sim 5$  nm) limite la quantité de molécules de rhodamine (de taille  $\sim 1.4$  nm<sup>2</sup>) incorporée dans le SP et la grande surface spécifique favorise la dispersion de ces molécules.

Pour une concentration du colorant comprise entre  $3.10^{-4}$  M et  $3.10^{-3}$  M pour la solution de RhB (respectivement pour une solution de Rh6G de l'ordre de  $3.10^{-3}$  M), l'intensité intégrée de PL est quasi constante. L'autoextinction empêche l'augmentation de l'intensité. On peut dire que des agrégats de molécules de Rh commencent à se former. Par suite, pour les fortes concentrations, on prévoit la formation d'agrégats et on observe l'autoextinction de l'émission [4]. Nos résultats montrent clairement l'existence d'une concentration critique ( $C > 3.10^{-4}$  M pour RhB et  $C > 3.10^{-3}$  M pour Rh6G).

L'intensité intégrée de la PL du nanocomposite RhB/SPO augmente pour atteindre une saturation. En fait, la faible autoextinction observée après l'augmentation de la concentration peut être due à l'importante surface spécifique du SP qui implique l'augmentation de la quantité d'agrégats formés et par suite l'observation de la saturation de la photoluminescence des nanocomposites.

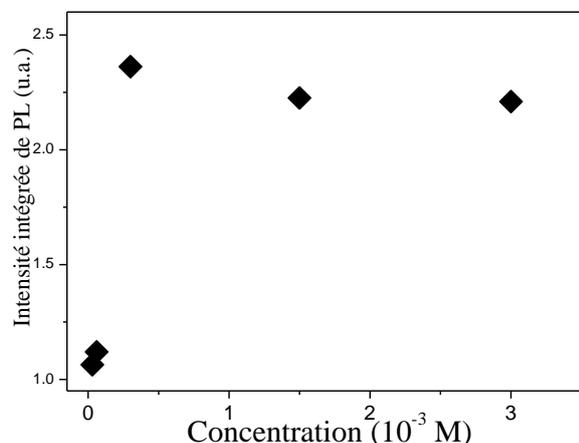


Figure III-11(a): Effet de la concentration de RhB sur l'intensité totale intégrée de PL des nanocomposites RhB/SPO.

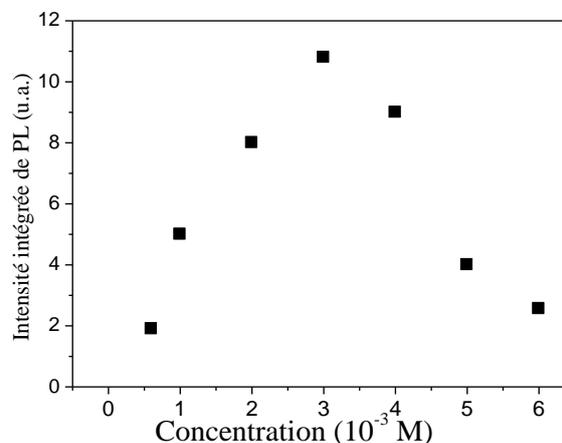
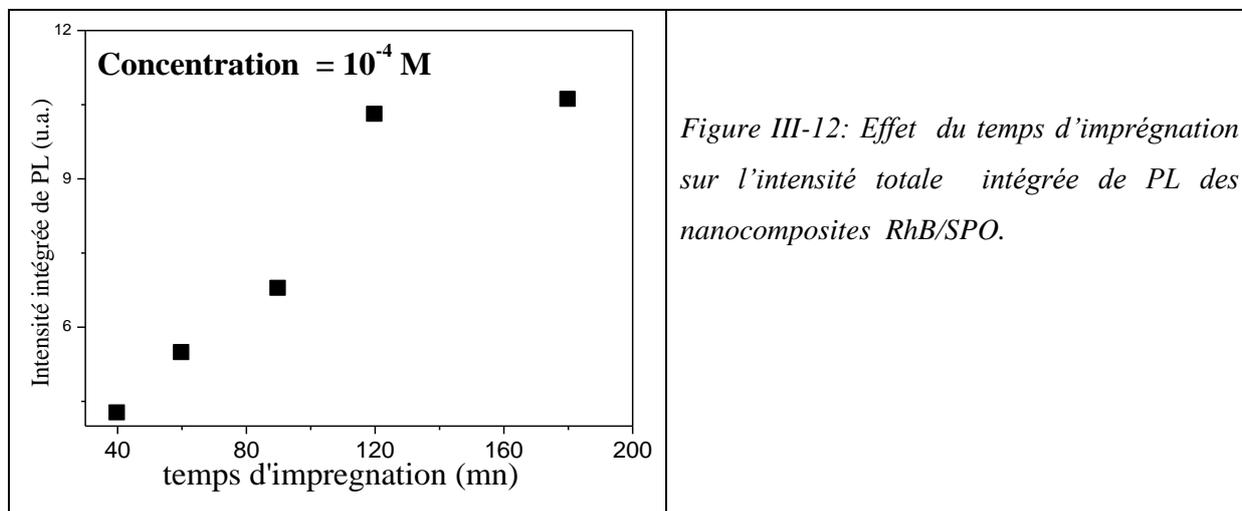


Figure III-11(b): Effet de la concentration de Rh6G sur l'intensité totale intégrée de PL des nanocomposites Rh6G/SPO.

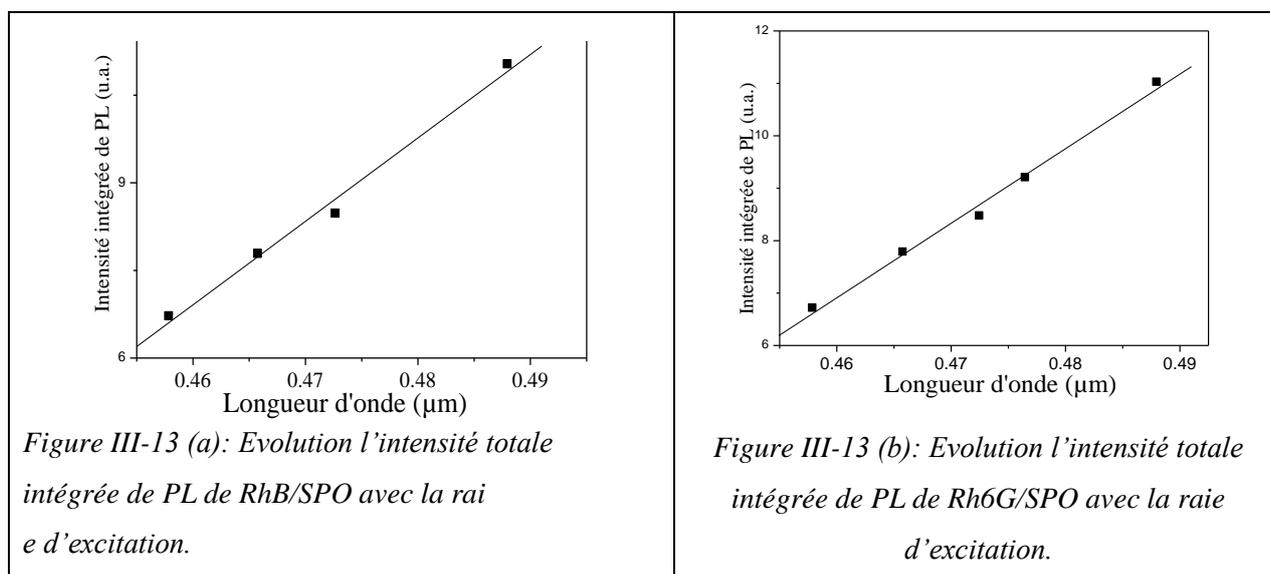
Avec la concentration la plus convenable (maximum de luminescence) de la solution de RhB ( $C = 3.10^{-4}$  M), on a étudié l'effet du temps d'imprégnation sur l'intensité intégrée de la PL (figure III-12). On constate que pour les faibles temps d'imprégnation l'intensité intégrée de la PL augmente

linéairement. Au delà de 120 minutes d'imprégnation, l'intensité demeure constante sous l'effet de l'autoextinction. Ce résultat est attendu. En effet, la diffusion de particules est un phénomène non linéaire ce qui ne permet pas d'atteindre le temps d'imprégnation donnant la dégradation de la PL rapidement par comparaison à l'effet de la concentration où on observe la PL intégrée diminuer.



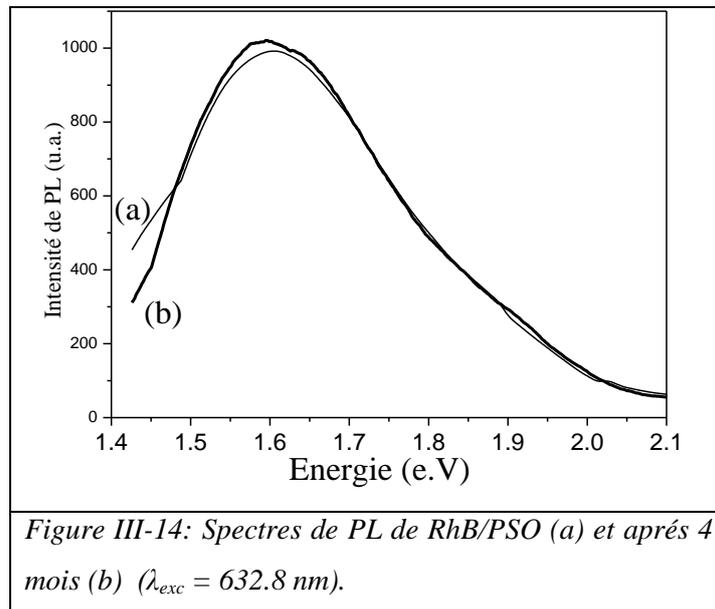
## 2- Effet de la raie d'excitation sur la PL de Rh/SPO

L'effet de la raie d'excitation montre une PL efficace du composé formé (figure III-13) même pour la raie 457.9 nm pour laquelle l'absorption de la rhodamine B (respectivement de Rh6G) est très faible (chapitre 1). Les molécules de colorants sont donc excitées par une autre voie vu que les conditions de transfert d'énergie dans les nanocomposites sont satisfaites. En fait, le SPO joue le rôle d'un donneur et la rhodamine est un accepteur d'excitation. Ainsi la lumière émise par le SPO peut être absorbée par les molécules de rhodamine incorporées dans la matrice. Même conclusion pour le cas de l'imprégnation dans une solution de Rh6G.



### 3- Effet du vieillissement sur la PL de Rh/SPO

L'effet du vieillissement sur le PL montre une bonne stabilité de l'émission de nanocomposites de RhB/PSO, ceci prouve la saturation des molécules d'eau diffusées après une durée suffisante de l'exposition à l'air libre. Le spectre de PL des nanocomposites RhB/PSO n'a pas changé d'intensité et de forme après 4 mois de vieillissement à l'air (figure III-14). Ceci prouve une bonne stabilité dans le temps des propriétés chimiques et physiques des composites à l'intérieur des pores. Donc, par rapport à la couche de SPO seule, l'intensité de PL s'intensifie largement et le spectre garde une stabilité avec le temps après incorporation des molécules de RhB : il s'agit d'une fonctionnalisation chimique de la surface de SPO par les molécules de RhB. Dans d'autres travaux [13], il a été démontré aussi que la fonctionnalisation chimique est possible avec les molécules organiques.



### V- Conclusion

L'incorporation des molécules du colorant laser dans les pores d'une couche de SPO est prouvée par des mesures spectroscopiques (IR et PL). Les nanocomposites obtenus montrent des émissions intenses et stables dans le temps. L'intensité de la PL des nanocomposites est optimisée par des études de l'effet de la concentration et du temps d'imprégnation sur les propriétés d'émission. L'amélioration considérable de la PL du colorant dans la matrice poreuse de silicium nous amène à penser au phénomène de transfert d'énergie entre les cristallites de silicium et les molécules de rhodamine. En effet, toutes les conditions d'un tel phénomène sont satisfaites. Ce processus de transfert d'excitation fait l'objet du chapitre 4.

## Bibliographie

- [1] S. Anita et al J. lumin. 114, (2005) 15.
- [2] C.Xu, Q.Xue, Y.Zhang, Y.Cui, L.Ba, B.Zhao, N.Gu, Nanotechnology 13, (2002) 47.
- [3] G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, B. van Duffel, R. A. Schoonheydt, Microp. Mesop. Mater. 51, (2002) 93.
- [4] A. Anedda, C. M. Carbonaro, F. Clemente, R. Corpino, P.C. Ricci, S. Rossini, Mat. Sc. and Engin. C 25, (2005) 641.
- [5] A. Halimaoui, édité par J.C. Vial et J. Derrin, les éditions de physique Springer (1994) 33.
- [6] S. Létant, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I, septembre 1998.
- [7] O. Gorbounova, A. Mejristski, A.Torres-Filho, J. of Appl. Phys. 77 (9) (1995) 4643.
- [8] H. Elhouichet, M. Oueslati, Mat. Sci. Eng. B 79 (1) (2001) 27.
- [9] D. L. Dexter, J. Chem. Phys. 21 (5), (1953) 836.
- [10] O. Gorbounova, A. Mejristski, A.Torres-Filho, Journal of Applied Physics, 77 (9), (1995) 4643.
- [11] L. T. Canham, APPL. Phys. Lett. 57 (10) (1990) 1046.
- [12] F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Nikolov, V. Gavrilenko, en P. M. Fauchet, et autres. (Eds), Semi-conducteurs Microcristallins : Science des matériaux et dispositifs, démarches de MME colloque, Pittsburgh, PA, (1993) 197.
- [13] R. Boukherroub, D. D. M. Wayner, J. Lockwood, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 601.

## **CHAPITRE 4 :**

### **Evidence du transfert d'énergie dans les nanocomposites**

### **Silicium poreux - Colorants lasers**

## I- Nanocomposites RhB/SP : Evidence de transfert d'énergie

### 1- Préparation des échantillons

Les couches du silicium poreux (SP) ont été obtenues par anodisation électrochimique. Le substrat de silicium utilisé est de type p, orienté dans la direction cristallographique (100) et de résistivité (1 – 4  $\Omega\text{cm}$ ). La solution d'électrolyte est formée d'un mélange de HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:H<sub>2</sub>O dans les proportions volumiques sont respectivement (2:1:1). La porosité et l'épaisseur des couches sont environ de 65% et 1.5  $\mu\text{m}$ , respectivement. La taille de pore est de l'ordre de 5 nm. Certaines échantillons sont frais (SP) et d'autres sont oxydés (SPO) par vieillissement à l'air libre durant plus que deux mois. Les échantillons ont été imprégnés dans une solution de rhodamine B (RhB) de concentration  $5.10^{-4}$  M pendant une heure.

### 2- Etude de la Photoluminescence

La Figure IV-1 montre le spectre d'absorption d'une solution de rhodamine B dans l'éthanol (C =  $5.10^{-4}$  M) et le spectre d'émission du SP oxydé (SPO). L'émission du SPO est essentiellement dans le rouge et correspond à la bande S. On peut noter l'existence d'un recouvrement spectral entre l'émission des nanocristallites du SPO et l'absorption des molécules de la rhodamine B en solution d'éthanol. Un tel recouvrement reste sensiblement le même dans une matrice solide. En effet, l'absorption des molécules du colorant dans une matrice solide est semblable à celle de ces molécules en solution [1].

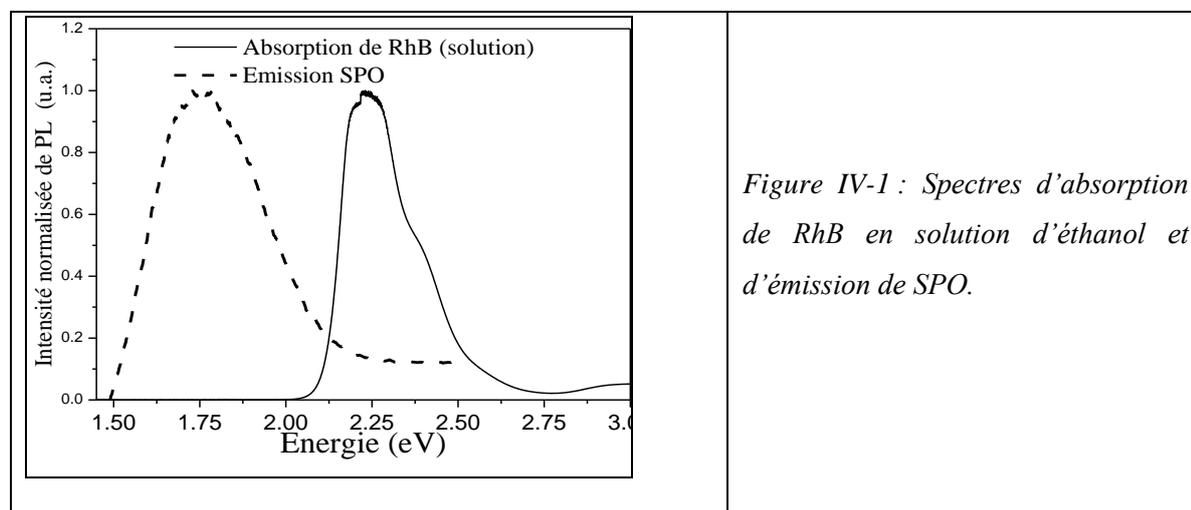


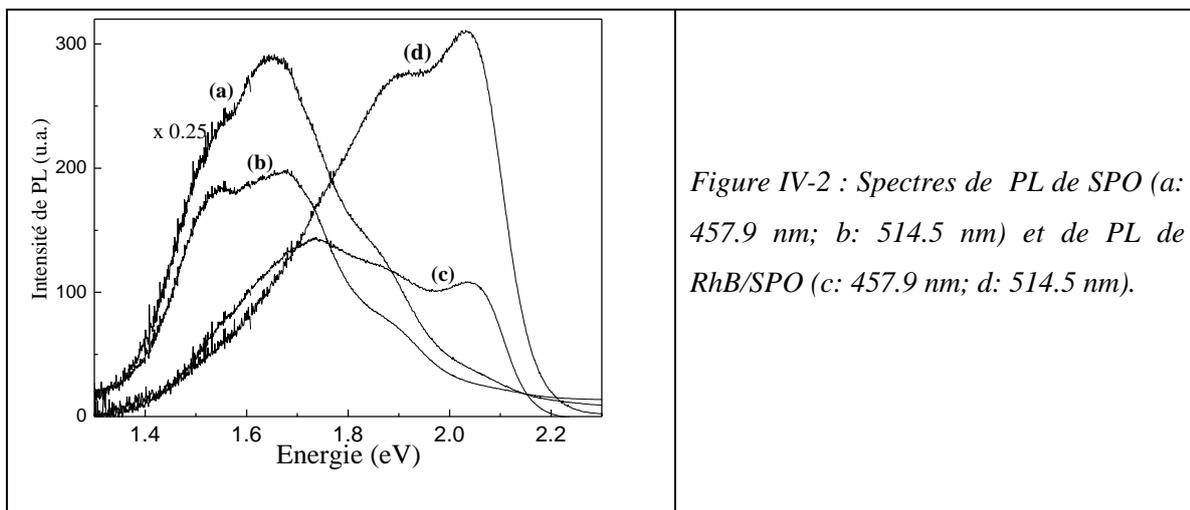
Figure IV-1 : Spectres d'absorption de RhB en solution d'éthanol et d'émission de SPO.

La figure IV-2 montre les spectres de photoluminescence de SPO et RhB/SPO excités par les raies 457.9 nm et 514.5 nm.

Pour l'excitation 457.9 nm, le spectre de photoluminescence de RhB/SPO montre une forme intermédiaire entre le spectre de PL du silicium poreux oxydé et celui de PL de rhodamine B. L'émission de la rhodamine B (en particulier autour 1.8-2.2eV) est relativement forte malgré sa faible

absorption à cette raie d'excitation. Par conséquent, l'émission du colorant ne peut pas être due à uniquement l'excitation directe des molécules. Il y a une forte possibilité d'un transfert d'énergie de silicium poreux oxydé vers les molécules de rhodamine B. Ceci est soutenu par le fait que la bande d'émission du silicium poreux oxydé présente un chevauchement avec la bande d'absorption de rhodamine B (figure IV-1). En effet, le silicium poreux oxydé agit en tant que donneur et les molécules de RhB en tant qu'accepteurs. Ainsi, la lumière émise par le silicium poreux oxydé peut être absorbée par les molécules de RhB incorporées dans les pores. En outre, nous notons que le transfert d'excitation peut être favorisé par l'interaction dipolaire entre les molécules de RhB et les espèces chimiques de la matrice [2, 3]. Le transfert d'excitation peut expliquer l'émission importante des nanocomposites RhB/ SPO pour l'excitation 457.9 nm.

Pour l'excitation 514.5 nm, l'intensité de PL est deux fois plus importante que celle pour l'excitation 457.9 nm (figure IV-2 (d)). Dans ce cas, en plus du transfert d'excitation, les molécules de RhB sont directement excitées par la raie 514.5 nm.



### 3) Mémoire de polarisation des composites RhB/OSP : Evidence de transfert d'excitation

A fin de prouver le transfert d'énergie entre les molécules de RhB et les cristallites de Si, nous avons analysé les spectres du degré du mémoire de polarisation (MP) des nanocomposites RhB/SPO.

Lorsque les molécules sont excitées par une lumière polarisée linéairement, la probabilité d'absorption de ces dernières dépend de leur orientation par rapport à la direction de polarisation de la lumière. Pendant leur durée de vie, ces molécules excitées peuvent ou non se réorienter. Selon la nature de la substance et la cohésion du milieu, on peut avoir une émission définie par deux paramètres : le degré de polarisation P et l'anisotropie r. On rappelle que la définition traditionnelle du degré de polarisation est donnée par :

$$P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp}).$$

Quand une molécule est excitée avec une lumière polarisée linéairement, la lumière émise est polarisée dans des directions qui dépendent de :

- \* la direction d'observation (par rapport à la direction de la lumière incidente)
- \* l'éventuelle différence d'orientation entre dipôles d'absorption et d'émission
- \* l'orientation initiale, la rotation et / ou la déformation de la molécule pendant le temps qui sépare l'absorption de l'émission.
- \* la possibilité de transfert d'excitation de la molécule initialement excitée vers une molécule accepteuse.

Plusieurs facteurs peuvent influencer le niveau de dépolarisation. On peut citer :

- le mouvement de la molécule absorbante,
- le transfert d'énergie comme celui se produisant entre les molécules.

Le transfert d'énergie entre chromophores, résulte du fait que, quoique la résonance d'énergie de transfert ait lieu avec une forte probabilité entre molécules ayant des dipôles parallèles, il a également lieu même quand ils ne le sont pas, avec une dépolarisation qui en résulte. Parce que l'efficacité du transfert d'énergie décroît d'un facteur six avec la distance entre le donneur et l'accepteur, ce type de dépolarisation est très dépendant de la concentration.

Le transfert d'énergie entre deux molécules fluorescentes dépend:

- \* Du taux de recouvrement du spectre d'émission du donneur avec le spectre d'absorption de l'accepteur.
- \* De l'orientation respective des 2 molécules.
- \* De la distance entre les 2 molécules.

L'interaction entre les deux molécules par transfert d'énergie se traduit par la diminution de la durée de vie de l'émission du donneur.

Si on excite un ensemble de molécules d'orientation totalement aléatoire avec de la lumière polarisée alors la photoluminescence émise par cet ensemble de molécules excitées et orientées est polarisée. Par contre, si l'énergie d'excitation initialement sur une molécule peut être transférée vers une deuxième molécule, qui est chimiquement identique mais orientée différemment, alors la PL émise par la deuxième est polarisée différemment que celle émise par la première. Si ce processus se répète avec d'autres molécules alors l'émission est totalement dépolarisée. Le déclin de polarisation peut avoir lieu par transfert d'énergie entre les molécules proches.

Sur les figures IV- 3 et IV-4, nous présentons le degré de MP pour RhB/SPO relatif aux deux raies d'excitation 479, 5 nm et 514, 5 nm. La direction du champ électrique de l'onde excitatrice est prise parallèle à l'orientation cristallographique [001] ou [011].

La figure IV-3 montre la variation des spectres de MP de RhB/SPO avec l'énergie d'excitation. On peut remarquer que le taux de diminution du degré de polarisation est plus grand avec de l'énergie d'excitation 457.9 nm que celui avec l'énergie d'excitation 514.5 nm. En effet, pour l'énergie d'excitation 457,9 nm, l'absorption de la rhodamine est faible et les molécules sont

principalement excitées par transfert d'énergie du SP. Par conséquent, la réduction du degré de polarisation est plus significative comparée à celle pour la raie 514.5 nm. Pour cette dernière raie; en plus du transfert; les molécules de la RhB peuvent être partiellement excitées directement par la lumière de laser. La comparaison entre les spectres de MP du SP (figure I-7) et celui de RhB/SPO prouve l'existence d'un transfert d'énergie. En fait, la diminution du degré de MP de RhB/SPO est observée pour la gamme qui coïncidente avec la bande spectrale d'émission de RhB. Ce résultat constitue une preuve directe du transfert d'excitation à partir du silicium poreux aux molécules de RhB. En fait, le déclin de la MP est directement lié à l'excitation transférée et/ou aux interactions. Ainsi, les interactions entre les molécules de RhB et les espèces d'oxyde dans le silicium poreux sont considérées de type dipolaire [3]. Elles mènent à la diminution de la MP.

La présence d'une certaine mémoire de polarisation dans la gamme d'énergie 1.4-1.8 eV, une fois excité par la raie 457.9 nm, peut être attribuée à la PL du silicium poreux lui-même.

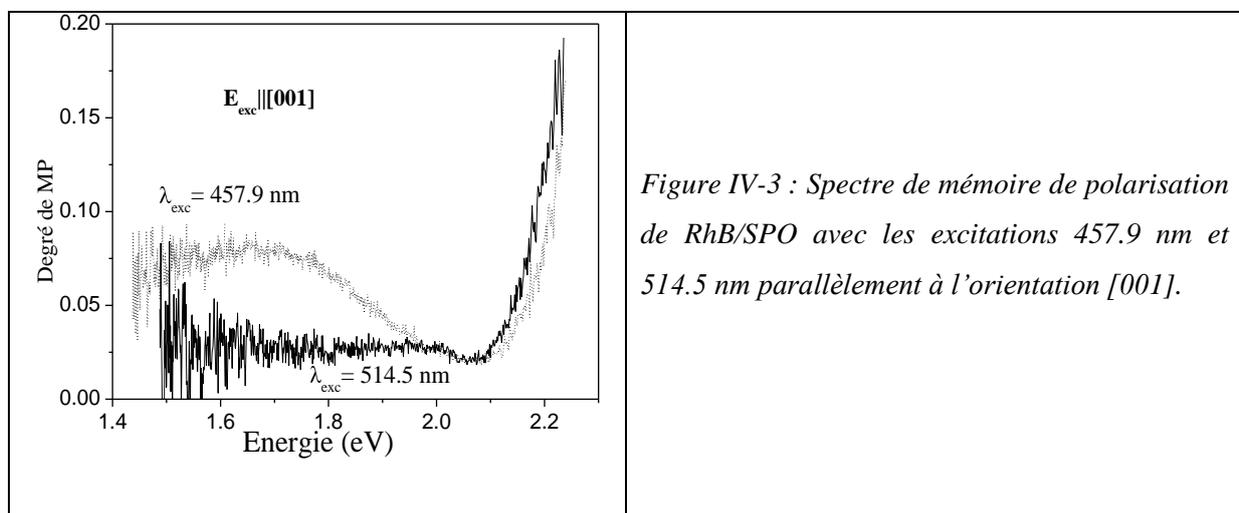


Figure IV-3 : Spectre de mémoire de polarisation de RhB/SPO avec les excitations 457.9 nm et 514.5 nm parallèlement à l'orientation [001].

La figure IV-4 montre que, pour le RhB/SPO, le degré de MP semble être indépendant de la direction du champ électrique par rapport à l'orientation cristallographique du substrat. Toute fois, il change avec l'énergie d'excitation contrairement au cas du silicium poreux où la mémoire de polarisation (PM) est indépendante de l'énergie [4]. L'existence du degré de polarisation est due à la structure anisotrope du matériau, ainsi, l'incorporation de molécules de rhodamine dans les pores de SP entraîne la diminution de ce caractère. En effet, les molécules de rhodamine sont dispersées et aléatoirement orientées dans les pores. En plus, les interactions des molécules avec la surface de la matrice environnante rendent ces molécules figées et donnent une MP indépendante de l'orientation cristallographique. Par suite, pour la même raie d'excitation, on n'observe aucune différence entre le degré de PM de RhB/SPO pour  $\mathbf{E}_{exc} || [011]$  et  $\mathbf{E}_{exc} || [001]$ .

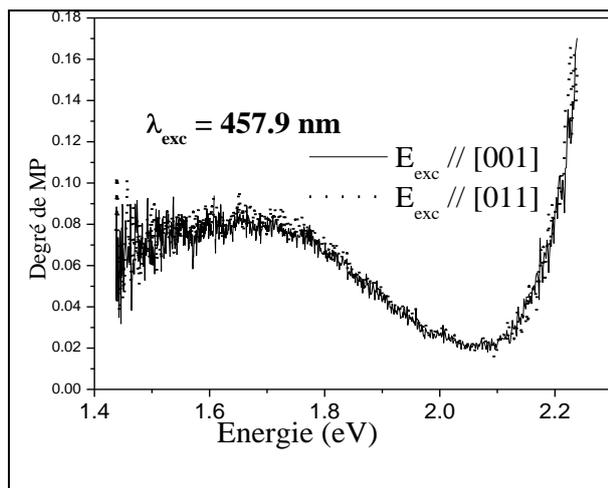


Figure IV-4: Spectre de mémoire de polarisation de RhB/SPO avec l'excitation 457.9 nm parallèlement aux orientations [001] et [011].

#### 4- Cas de RhB/Silice poreuse

A titre de comparaison et afin de prouver le transfert d'excitation par mesure du degré de polarisation, la même étude est faite pour des nanocomposites à base de RhB incorporée dans la silice poreuse.

La PL des couches de la silice poreuse est très faible (Figure IV-5-a). Donc l'émission des nanocomposites RhB/Silice poreuse est essentiellement due à l'excitation directe des molécules du colorant. En effet, pour les deux longueurs d'ondes d'excitation 457,9 nm et 514,5 nm, les spectres de PL ont la même forme (Figure IV-5) et ne diffèrent que par l'intensité qui est directement liée à l'absorption du colorant. Ainsi, aucun transfert d'énergie ne peut être observé dans ce cas.

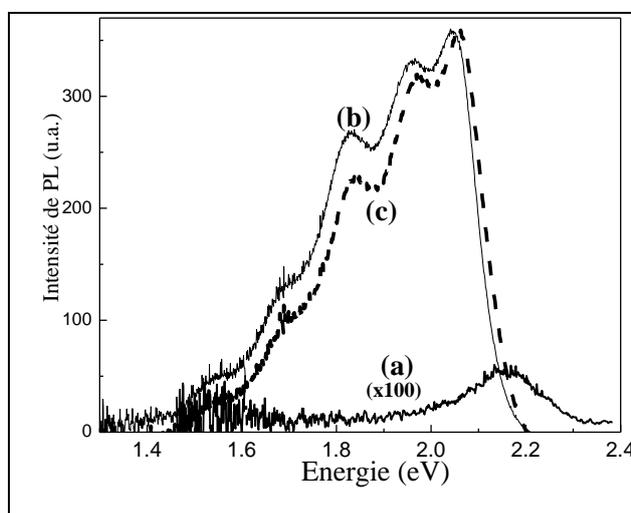


Figure IV-5: Spectres de PL de la Silice poreuse (a: 514.5 nm) et de RhB/Silice poreuse (b: 457.9 nm; c: 514.5 nm).

Pour ces composites, en absence du phénomène de transfert d'énergie, le degré de MP n'a subi aucune diminution (Figure IV-6). En effet, dans la silice poreuse, les molécules de rhodamine sont fortement isolées et adsorbées dans les pores ce qui rend la rotation des molécules difficile [5]. De plus, les couches de SP( p+) ont des pores colonnaires dont la taille est réduite après oxydation thermique et ne dépasse pas quelques nanomètres [6]. Ainsi, les molécules de rhodamine dans la silice

porouse sont bien orientées et le processus du transfert d'énergie ne peut pas se produire. Par conséquent le degré de MP ne diminue pas.

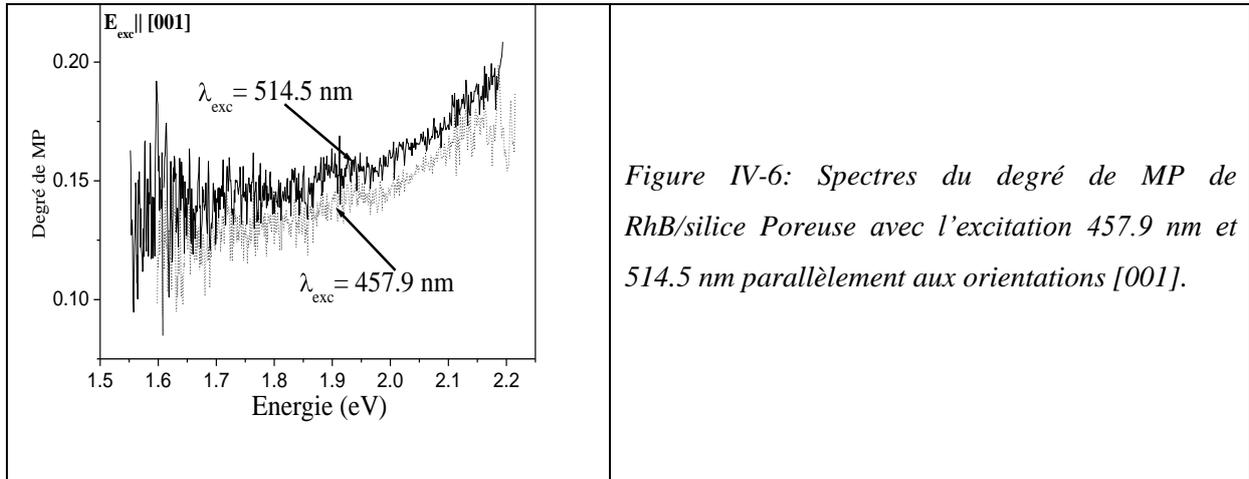


Figure IV-6: Spectres du degré de MP de RhB/silice Poreuse avec l'excitation 457.9 nm et 514.5 nm parallèlement aux orientations [001].

### 5- Effet de la matrice sur le transfert d'énergie.

Pour étudier l'effet des interactions dipolaires dans le mécanisme du transfert d'énergie, on a examiné l'effet de la matrice. En effet, la rhodamine B est connue comme un colorant laser cationique qui préfère interagir avec des liaisons de terminaison « O » plus tôt qu'avec celles de terminaison « H ». Les matrices choisies sont le SP frais (dont la surface a une terminaison Si-H) et le SP oxydé (SPO) dont la surface est plus riche en « O ». Nous avons imprégné ces deux matrices (SP et SPO) dans une solution de RhB de même concentration et pendant la même durée du temps.

La figure IV-7 montre les spectres de PL du nanocomposite RhB/SP excité par les longueurs d'ondes 514.5 nm; 457.9 nm et 410 nm. D'après la figure, la contribution du colorant dans l'émission du nanocomposite n'est importante et distinguable que pour l'excitation par 514.5 nm. L'absence ou les faibles émissions relatives à la RhB pour les excitations 457.9 nm et 410 nm sont liés aux faibles absorptions du colorant à ces longueurs d'ondes. Les deux spectres de PL sont caractéristiques de l'émission des cristallites de silicium. Ainsi, dans le SP frais, l'émission de la RhB est liée à son absorption.

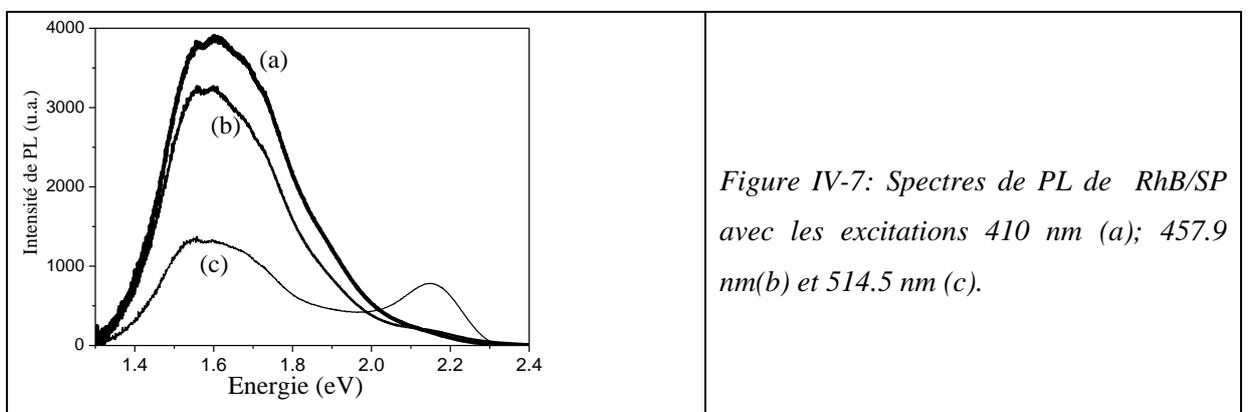
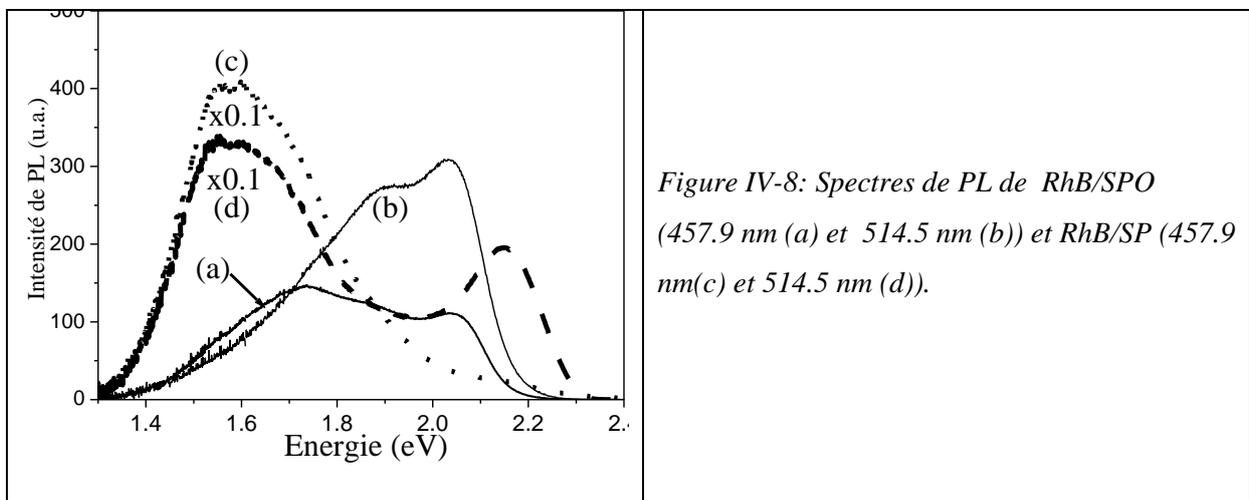


Figure IV-7: Spectres de PL de RhB/SP avec les excitations 410 nm (a); 457.9 nm (b) et 514.5 nm (c).

L'excitation du nanocomposite RhB/SPO par la longueur d'onde 457,9 nm montre que les intensités des bandes de PL relatives aux molécules de RhB et au SPO sont comparables (figure IV-8). L'augmentation de l'émission de RhB, dans la matrice de SPO, prouve clairement qu'un processus de transfert d'excitation des cristallites oxydés de silicium aux molécules de RhB peut avoir lieu [7]. Comparé au SP frais, l'oxydation favorise des interactions dipolaires entre les molécules de rhodamine et les sites d'oxygène de la surface de la matrice poreuse. Ces interactions sont de type dipôle – dipôle électriques ou dipôle – quadripôle électrique d'après la théorie de Dexter. En plus, on sait que l'oxydation des couches de SP produit un bleu shift de la bande de PL du SP. Ce décalage vers les hautes énergies augmente la surface de chevauchement entre la bande d'émission du donneur (SPO) et la bande d'absorption de l'accepteur (molécules RhB). D'où le transfert d'énergie de cristallites de silicium vers les molécules de RhB est plus important dans le cas de SPO que dans le cas du SP frais.



La figure IV-9 montre le degré de MP dans les échantillons de RhB/SP obtenu avec une excitation polarisée suivant la direction cristallographique (001). Pour l'excitation 514.5 nm (2.41 eV), la décroissance du degré de MP de l'émission de RhB est très faible. Ceci implique que la plupart des molécules de RhB sont excitées directement par la raie laser 514.5 nm. Cependant, le degré de MP, dans la même gamme d'énergie d'émission des molécules de RhB, présente une décroissance pour l'excitation 410 nm. Ce résultat soutient la présence de la quantité significative de transfert d'énergie à partir de SP aux molécules de RhB. Ce résultat peut être attribué aux raisons suivantes :

- \* Un recouvrement entre l'émission rouge du SP (qui peut être excitée avec toutes les raies d'excitation) et les spectres d'absorption de RhB.
- \* Pour toutes les longueurs d'onde d'excitation de excepté la 410 nm, on observe, seulement, la bande rouge de photoluminescence du SP. En outre, si on excite avec  $\lambda_{exc} = 410$  nm, il est possible d'avoir la bande d'émission bleue du SP (bande F centrée en 470 nm).
- \* Une interaction dipolaire entre les molécules de la rhodamine (sites cationiques) et les cristallites du silicium poreux (sites anioniques).

Nous pensons que le recouvrement entre les spectres de ces émissions et l'absorption de RhB est possible et il est responsable du transfert d'excitation. Il est démontré par l'extinction remarquable du degré de MP pour la raie 410 nm. Ce même résultat est prouvé par l'augmentation du degré de PM avec l'absorption du colorant. En conclusion, le transfert d'énergie à partir du SP aux molécules de RhB est prouvé par la coïncidence entre la gamme de décroissance du degré de MP avec la bande d'émission des molécules de RhB.

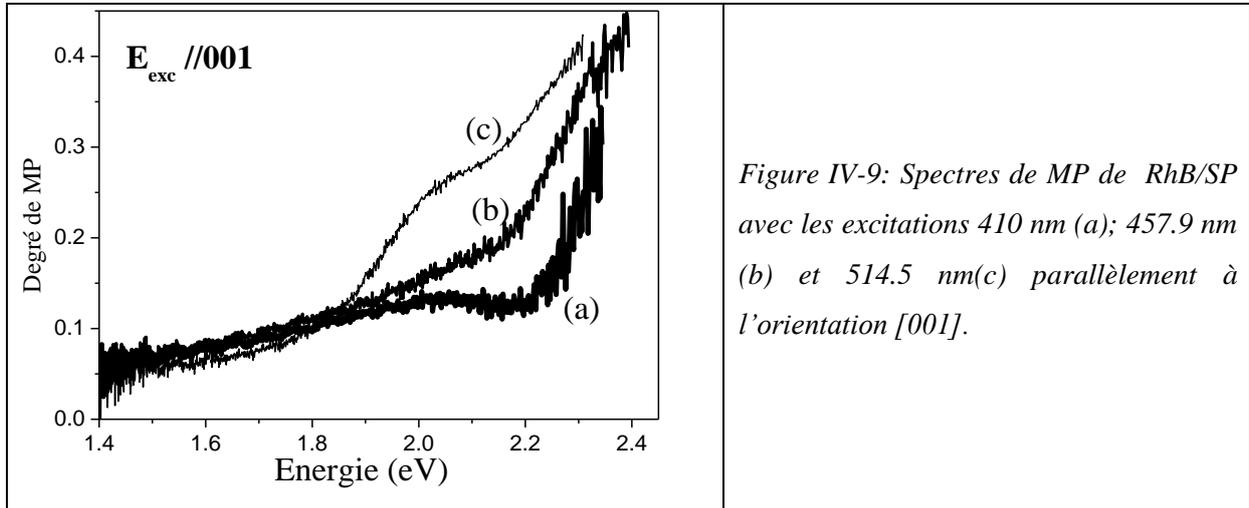


Figure IV-9: Spectres de MP de RhB/SP avec les excitations 410 nm (a); 457.9 nm (b) et 514.5 nm (c) parallèlement à l'orientation [001].

La figure IV-10 présente les spectres du degré de mémoire de polarisation pour les nanocomposites RhB/SP et RhB/SPO excités par la raie 457.9 nm. La diminution du degré de MP est plus remarquable pour RhB/SPO que pour RhB/SP. Ce résultat prouve que le transfert d'énergie entre les molécules de RhB et les cristallites de Si augmente avec l'oxydation. En effet, après oxydation, la PL du SP est intensifiée et décalée vers le bleu [8]. Ceci augmente la bande de recouvrement entre la bande d'absorption de RhB et la bande d'émission du SPO. Par conséquent, l'énergie transférée à partir du SPO aux molécules de RhB devient plus importante. En plus, l'enrichissement de la surface par l'oxygène favorise l'interaction entre les molécules du colorant laser RhB et les sites anioniques de SiO<sub>x</sub> présentés dans la surface de SP. Ainsi, le transfert d'énergie à partir du silicium poreux oxydé aux molécules de RhB sera plus important que celui observé du silicium poreux fraîchement préparé aux molécules de RhB. Ce qui est conforme aux résultats rapportés précédemment [7].

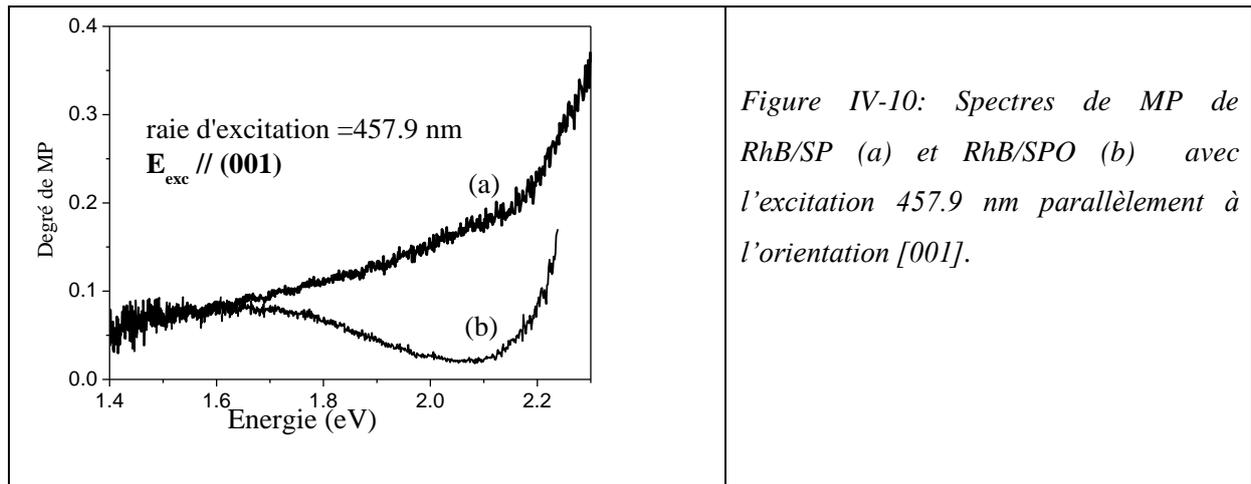


Figure IV-10: Spectres de MP de RhB/SP (a) et RhB/SPO (b) avec l'excitation 457.9 nm parallèlement à l'orientation [001].

## II- Effet de la passivation sur le transfert d'énergie.

### 1- Introduction

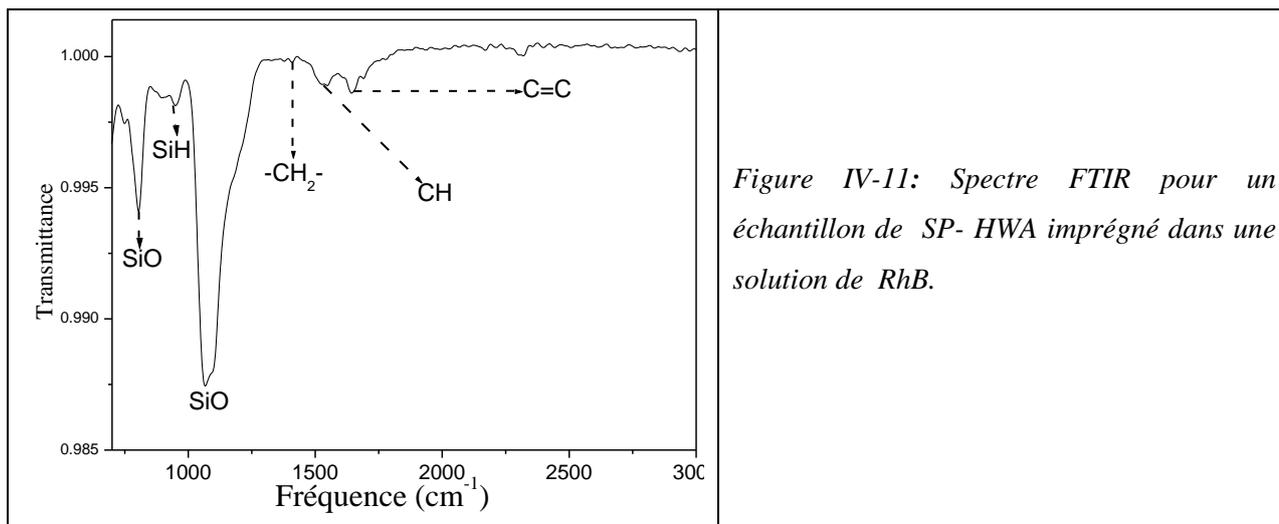
Le traitement sous pression du vapeur d'eau (High-pressure water-vapor annealing) (HWA) est une méthode très efficace pour stabiliser et augmenter l'émission des nanocristallites de silicium dans le silicium poreux (SP). En effet, La photoluminescence (PL) des couches de SP peut être efficacement stabilisée par ce traitement HWA [9]. Ce traitement est utilisé pour produire des couches de SP avec des surfaces de meilleur-qualité en termes de passivation. L'intensité de la PL peut également augmenter par traitement HWA. Le SP HWA-traité est donc un candidat prometteur pour les systèmes stables et efficaces de composites de RhB/SP. Dans ce travail, nous allons étudier les propriétés de PL et de mémoire de polarisation (MP) dans le SP- HWA-traité et imprégné dans la rhodamine B.

### 2- Préparation des échantillons

Les couches poreuses de silicium ont été préparées avec le même substrat et en utilisant la même solution électrolytique que précédemment. La densité de courant est de  $50 \text{ mA/cm}^2$  pendant 250 s. Les échantillons de SP étaient alors traités par HWA à une pression de vapeur d'eau de 2 ou 3 MPa à la température  $260^\circ \text{C}$  et pendant une durée du temps de 1-2 h. Après traitement HWA, ces échantillons ont été immergés dans une solution de rhodamine B (RhB) ( $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) pendant une heure. Afin d'examiner l'effet de passivation par traitement HWA, nous avons préparé, dans les mêmes conditions, quelques échantillons témoins de SP qui ont été imprégnés dans la solution de RhB pendant la même durée du temps avant qu'ils soient traités par HWA. En plus, quelques autres échantillons de SP ont été oxydés par voie électrochimique avant traitement HWA et avant l'imprégnation. L'oxydation électrochimique de SP a été effectuée, dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1M), avec une densité de courant de  $50 \text{ mA/cm}^2$  jusqu'à ce que le potentiel chute brusquement [10].

### 3- Etude par spectroscopie Infrarouge

La figure IV-11 montre le spectre FTIR d'un échantillon de SP imbibé des molécules de RhB après traitement HWA. La passivation de la surface de la couche poreuse est marquée par la présence des bandes larges et intenses relatives à la liaison Si-O centrées à  $804\text{ cm}^{-1}$  et à  $1070\text{ cm}^{-1}$ . D'après cette figure, on peut noter la présence des bandes d'absorption à  $1400\text{ cm}^{-1}$ , à  $1533\text{ cm}^{-1}$  et à  $1642\text{ cm}^{-1}$ . Elles caractérisent les modes de vibrations des liaisons  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}-\text{H}$  et de  $\text{C}=\text{C}$  dans la molécule de RhB, respectivement. Ce résultat confirme l'incorporation des molécules de RhB dans les pores de la couche.



### 4- Etude de la Photoluminescence et de la Mémoire de Polarisation

La figure IV-12 montre les spectres de PL d'un échantillon de SP imbibé des molécules de RhB après HWA traitement. On peut observer les contributions des molécules de RhB et des nanocristallites de silicium dans l'émission. Chaque spectre se compose d'une large bande centrée vers 1.8 eV originaire des nanocristallites de silicium et d'une bande étroite vers 2.1 eV représentant l'émission des molécules de RhB. Cette dernière devient dominante pour l'excitation à 514.5 nm (2.41 eV). En effet, pour cette raie, l'absorption des molécules de RhB est importante. Par contre, pour la raie 410 nm (3.02 eV), elle est très faible. Ceci signifie que la bande d'émission de RhB obtenue avec l'excitation 410 nm ne peut pas être attribuée à une excitation directe des molécules de colorant. La plupart des photons émis résultent, donc, du processus du transfert d'énergie à partir des nanocristallites de silicium aux molécules de RhB. En fait, les conditions nécessaires, pour un tel transfert d'énergie prévu par la théorie de Forster-Dexter, sont satisfaites puisque le chevauchement entre la bande d'émission du SP -HWA et la bande d'absorption des molécules du colorant existe toujours.

Nous avons montré précédemment [7] que le transfert d'énergie peut avoir lieu des nanocristallites de silicium vers les molécules de RhB dans les échantillons de SP non traité HWA.

La présence du transfert d'énergie a été démontrée en étudiant le comportement du degré de MP. Les émissions dues à un transfert d'énergie sont caractérisées par des faibles valeurs de  $P$ .

Le degré de MP obtenu pour le même échantillon que celui de la figure IV-12 est montré dans la figure IV-13. Dans cette figure, nous montrons seulement les résultats obtenus dans des conditions expérimentales telles que la lumière d'excitation est polarisée le long de la direction d'orientation cristallographique [001]. En effet, nous n'avons obtenu aucune dépendance du MP avec la direction de polarisation de la lumière d'excitation. Avec l'excitation 514.5 nm (2.41 eV), le degré de MP pour l'émission des molécules de RhB est très importante ( $\sim 0.4$ ). Ceci implique que la plupart de molécules de RhB sont excitées directement à cette longueur d'onde. Cependant, le degré de PM diminue remarquablement quand l'échantillon est excité avec la raie 410 nm (3.02 eV). Ce résultat prouve que le processus d'excitation des molécules de RhB est assuré entre autre par un transfert d'énergie. En effet, après passivation, l'enrichissement de la surface en oxygène et l'augmentation de la PL favorisent ce transfert par interactions dipolaires entre les molécules de RhB et les sites d'oxygène.

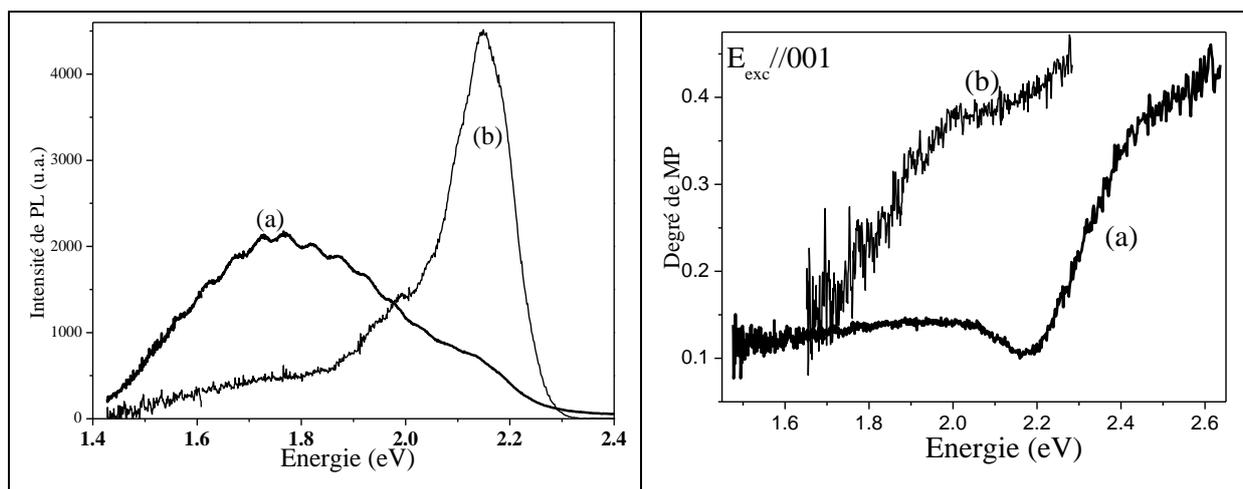


Figure IV-12: Spectres de PL pour RhB-HWA-SP avec les excitations 410 nm (a) et 514.5 nm (b).

Figure IV-13: Spectres de MP de RhB-HWA-SP avec les excitations 410 nm (a) et 514.5 nm (b).

## 5- Effet du traitement HWA après imprégnation du colorant

Les figures IV-14 et IV-15 exposent les spectres de PL et de PM d'un échantillon de SP soumis à un traitement HWA après imprégnation dans une solution de RhB. Pour la comparaison, nous montrons également les spectres correspondants à l'échantillon ayant subi un traitement HWA avant imprégnation. Comme il est montré dans la figure IV-14, l'émission du premier échantillon est moins efficace. En particulier, la contribution des nanocristallites de silicium à l'émission est très faible. Ceci peut être attribué à la création d'une quantité significative de centres de recombinaison non-radiatifs produits sur les surfaces des nanocristallites de silicium par le procédé de passivation en présence des molécules du colorant. Ces centres non-radiatifs devraient diminuer la durée de vie des porteurs photoexcités, provoquant une diminution de la probabilité du transfert d'énergie qui est

prouvée dans les résultats du MP montrés dans figure IV-15. En fait, il n'apparaît qu'une petite diminution du degré de MP. En plus, la température de fusion de la rhodamine B est de 165°C, ainsi les molécules du colorant peuvent être endommagées après traitement avec HWA. Par suite l'émission des molécules du colorant est réduite d'un facteur de 100.

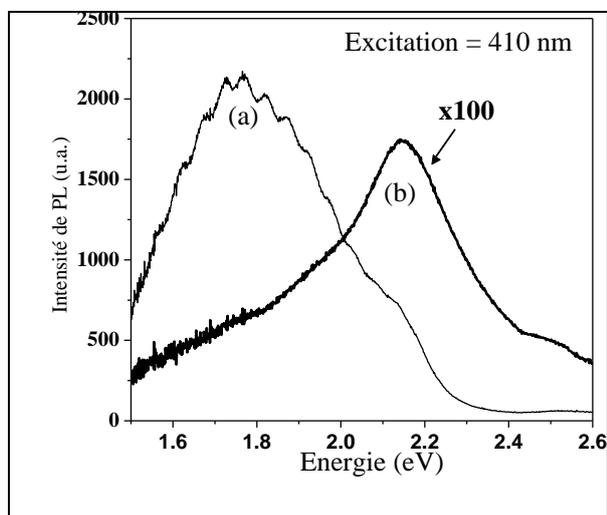


Figure IV-14: Spectres de PL des échantillons SP imprégné dans une solution de RhB après traitement HWA (a) et avant traitement HWA (b) avec l'excitation 410 nm.

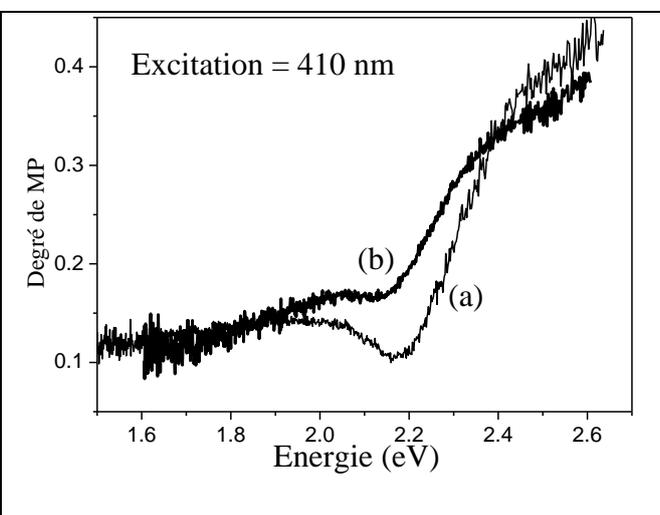


Figure IV-15: Spectres de MP des échantillons SP imprégné dans une solution de RhB après traitement HWA (a) et avant traitement HWA (b) avec l'excitation 410 nm.

## 6- Effet de l'oxydation électrochimique

Un échantillon de SP a subi une oxydation électrochimique avant traitement HWA. Il est ensuite imprégné dans une solution de RhB. La bande de PL provenant des nanocristallites de silicium (~ 1.6 eV) est légèrement décalé vers le rouge comparée à celle de l'échantillon n'ayant pas subi une oxydation électrochimique (figure IV-12). Ce déplacement a été observé même avant imprégnation [10]. Le décalage vers le rouge entraîne une diminution du chevauchement entre la bande d'émission rouge du SP et la bande d'absorption de RhB. D'où la contribution des molécules de RhB dans l'émission de l'échantillon n'est observable que pour l'excitation 514.5 nm. En conclusion, on peut dire que l'oxydation électrochimique diminue le transfert pour l'émission rouge mais elle le fait apparaître pour l'émission bleue du SP.

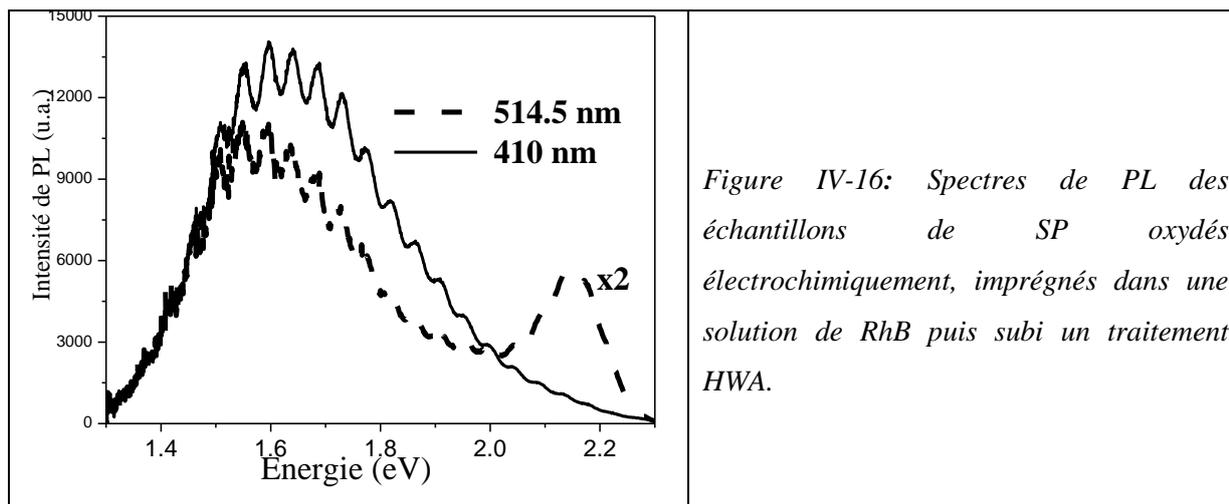


Figure IV-16: Spectres de PL des échantillons de SP oxydés électrochimiquement, imprégnés dans une solution de RhB puis subi un traitement HWA.

Le degré de MP dans cet échantillon est montré dans la figure IV-17. Nous pouvons remarquer que, pour la raie 410 nm, le degré de MP diminue mettant ainsi en évidence la présence du transfert d'énergie des nanocristallites de silicium électrochimiquement oxydés et traités HWA- aux molécules de RhB. D'après la figure IV-17-b, cette décroissance est plus petite que celle obtenue pour l'échantillon de SP non oxydé électrochimiquement. Ceci peut être attribué au fait que l'énergie moyenne des paires électron-trou photoexcités est abaissée. Cet abaissement est lié au déplacement vers le rouge de la bande de PL des nanocristallites de silicium réduisant ainsi le chevauchement entre l'émission du donneur et l'absorption de l'accepteur. Ce qui provoque la diminution du transfert d'énergie aux molécules de RhB.

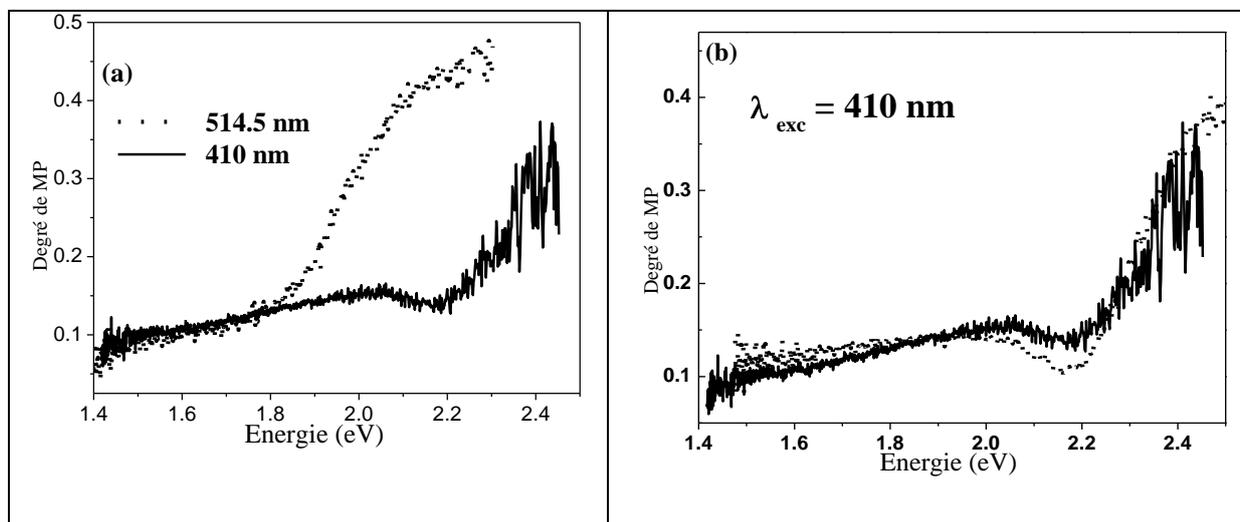


Figure IV-17 (a) : Spectres de MP de SP oxydé électrochimiquement, traité par HWA et imprégné dans RhB pour les excitations 514.5 nm et 410 nm.

Figure IV-17(b) : Spectres de MP de SP oxydé électrochimiquement, traité par HWA et imprégné dans RhB (trait continu) et de SP non oxydé, traité par HWA et imprégné dans RhB (trait pointillé).

### III- Nanocomposite Rhodamine 6G/SP

#### 1- Préparation des échantillons

Certains échantillons de SP frais sont imprégnés dans une solution de rhodamine 6G (Rh6G) de concentration  $5.10^{-4}$  M pendant une heure. D'autres échantillons sont oxydés par vieillissement à l'air libre pendant plus que deux mois avant l'imprégnation dans la même solution de Rh6G.

Les échantillons de SP frais imprégnés dans une solution de Rh6G sont notés par Rh6G/SP

#### 2- Etude de la Photoluminescence : évidence du transfert d'énergie

La figure IV-18 montre les spectres de photoluminescence pour les composite Rh6G/SP excités par différentes longueurs d'ondes. D'après ces spectres, on peut identifier les différentes bandes d'émission des molécules de Rh6G et des cristallites de SP. La bande d'émission de Rh6G est centrée vers 2.2 eV alors que le maximum d'émission du silicium poreux est situé au voisinage de 1.7 eV. On observe une importante photoluminescence liée aux molécules de la rhodamine 6G pour l'excitation 514.5 nm qui correspond à une forte absorption du colorant. Ainsi, pour cette raie d'excitation, l'émission du composite Rh6G/SP est principalement due aux molécules du colorant.

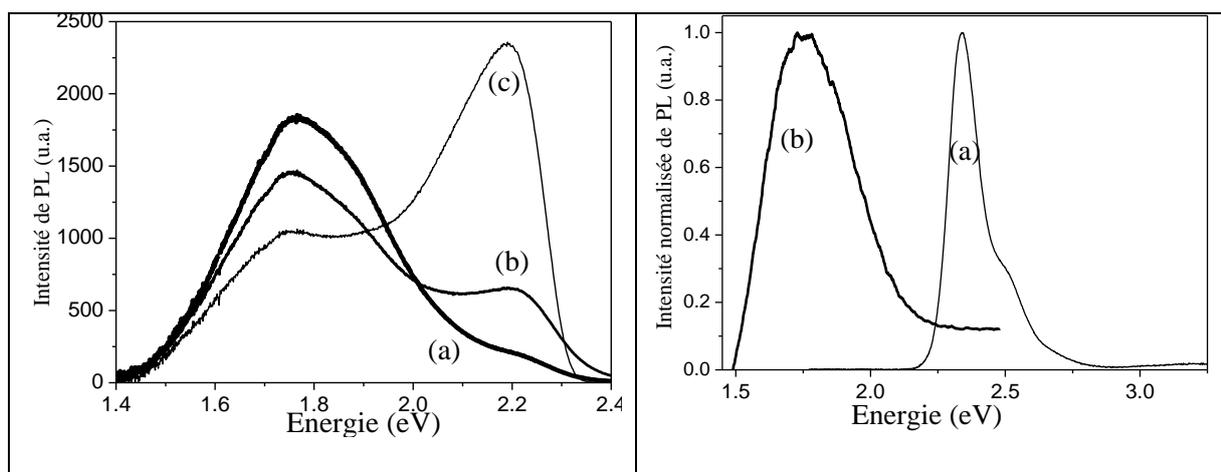


Figure IV-18 Spectres de PL de Rh6G/SP avec les excitations 410 nm (a); 457.9 nm (b) et 514.5 nm (c).

Figure IV-19 : Spectres d'absorption d'une solution de Rh6G ( $C = 5.10^{-4}M$ ) (a) et d'émission de SP (b).

Pour les autres excitations, où l'absorption du colorant est très faible (457.9 nm et 410 nm), l'émission est dominée par celle du silicium poreux. Ainsi, la participation du colorant dans l'émission prouve que la PL des nanocomposites n'est pas due uniquement à une excitation directe par les raies laser mais aussi à un possible transfert d'excitation du silicium poreux aux molécules du colorant. En effet, la bande d'absorption de la rhodamine 6G et la bande d'émission du silicium poreux présentent un chevauchement appréciable (figure IV-19). Donc, les conditions de transfert

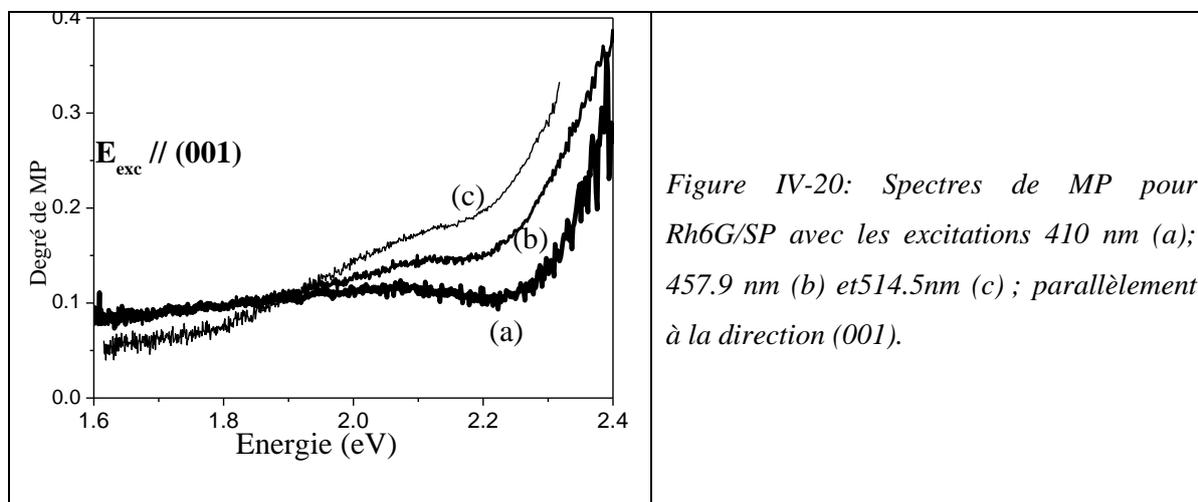
d'excitation sont remplies. En plus, comme la rhodamine 6G est un colorant cationique alors les interactions dipolaires entre les sites cationiques des molécules du colorant et les sites anioniques des cristallites de silicium poreux sont possibles et favorisent le transfert d'excitation.

Pour prouver le transfert d'énergie entre les cristallites de Si et les molécules de Rh6G, on fait appel à des mesures du degré de mémoire de polarisation qui constitue une preuve efficace de l'existence de ce processus.

### 3- Etude du spectre de mémoire de la polarisation: évidence du transfert d'énergie

La figure IV-20 montre le degré de MP pour les échantillons de Rh6G/SP obtenu avec une excitation polarisée suivant la direction cristallographique (001). Les raies d'excitations utilisées sont 514.5 nm, 457.9 nm et 410 nm.

Pour l'excitation 514.5 nm, la décroissance du degré de MP de l'émission de Rh6G est faible. Ceci implique que la plupart de molécules du colorant sont excitées directement par la raie laser. Cependant, le degré de MP, dans la même gamme d'énergie d'émission, des molécules de Rh6G diminue remarquablement si l'absorption du colorant décroît. Ces observations soutiennent fortement la présence d'une quantité significative de transfert d'énergie du SP aux molécules de Rh6G. On pense que le recouvrement entre l'émission des cristallites de silicium et l'absorption de Rh6G est possible. Ce phénomène est responsable de l'existence du transfert d'excitation.



### 4- Effet du vieillissement

Pour étudier l'effet du vieillissement sur le transfert d'énergie des cristallites du silicium poreux aux molécules de Rh6G, on a imprégné pendant une heure des échantillons de silicium poreux oxydés dans une solution de Rh6G de concentration  $5 \cdot 10^{-4}$  M. L'effet de la matrice poreuse est étudié par spectroscopie optique en mesurant l'intensité de la PL et le degré de MP. Les composites ainsi obtenus sont désignés par Rh6G/SPO.

La figure IV-21 montre les spectres de photoluminescence des composite Rh6G/SPO pour les excitations 514.5 nm, 457.9 nm et 410 nm. Pour les trois raies d'excitation, le spectre de PL est dominé par la bande d'émission du colorant. Ce résultat montre l'existence d'un important transfert d'énergie entre les cristallites du silicium oxydé et les molécules du colorant. Comparés au cas du silicium poreux frais, le transfert d'excitation est amélioré par oxydation. Un tel résultat est attendu vu que le vieillissement sous air ambiant augmente l'intensité de la PL et engendre un décalage vers le bleu dans l'émission ce qui augmente la surface de chevauchement entre l'absorption du colorant (accepteur) et l'émission des cristallites (donneurs). D'autre part l'oxydation enrichie la surface de la matrice poreuse en oxygène ce qui favorise l'interaction dipolaire entre les molécules de la rhodamine 6G (accepteurs : sites cationiques) et les liaisons Si-O (donneurs : sites anioniques).

L'effet du vieillissement sur le transfert d'énergie est prouvé par la mesure du degré de MP. Il est démontré par l'importante perte de la polarisation après oxydation de la matrice pour toutes les raies d'excitation (figure IV-22). De même, le transfert est prouvé par la décroissance du degré de PM avec la diminution de l'absorption du colorant. La grande partie de l'émission sera donc attribuée à un transfert d'énergie. En effet, ce phénomène est amélioré par un enrichissement de la surface en oxygène par oxydation. Ainsi, la gamme de décroissance du degré de mémoire de polarisation coïncide avec la bande d'émission des molécules de Rh6G. Le transfert d'énergie à partir de SPO aux molécules de Rh6G est prouvé et la comparaison des spectres du degré de MP des Rh6G/SPO et Rh6G/SP montre que le transfert d'excitation est amélioré par oxydation.

Pour les composites Rh6G/SPO le degré de MP est indépendant de l'orientation cristallographique du champ électrique mais il dépend évidemment de l'énergie de l'excitation suite à la variation de l'absorption du colorant en fonction des longueurs d'ondes d'excitation.

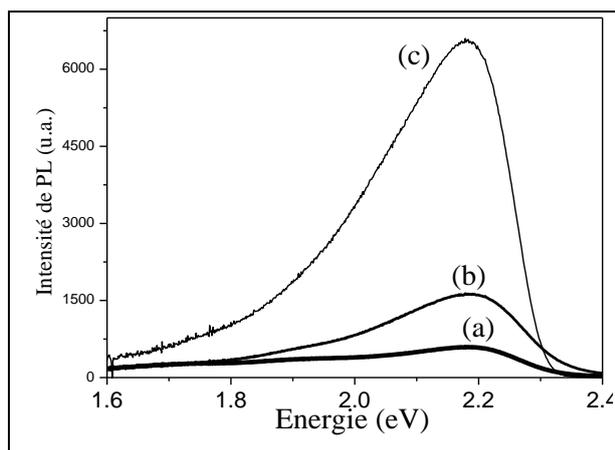


Figure IV-21: Spectres de PL pour Rh6G/SPO avec les excitations 410 nm (a); 457.9 nm (b) et 514.5nm (c).

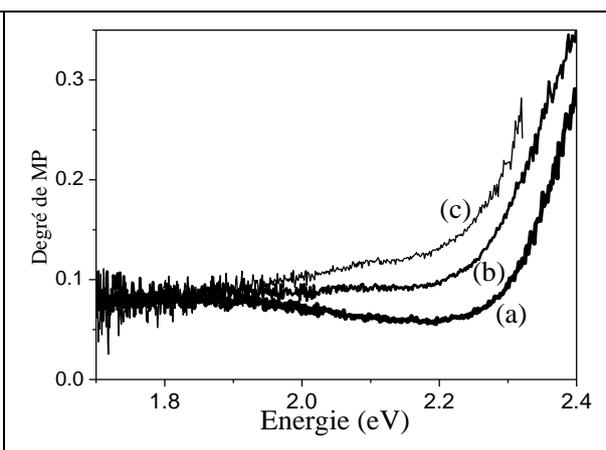
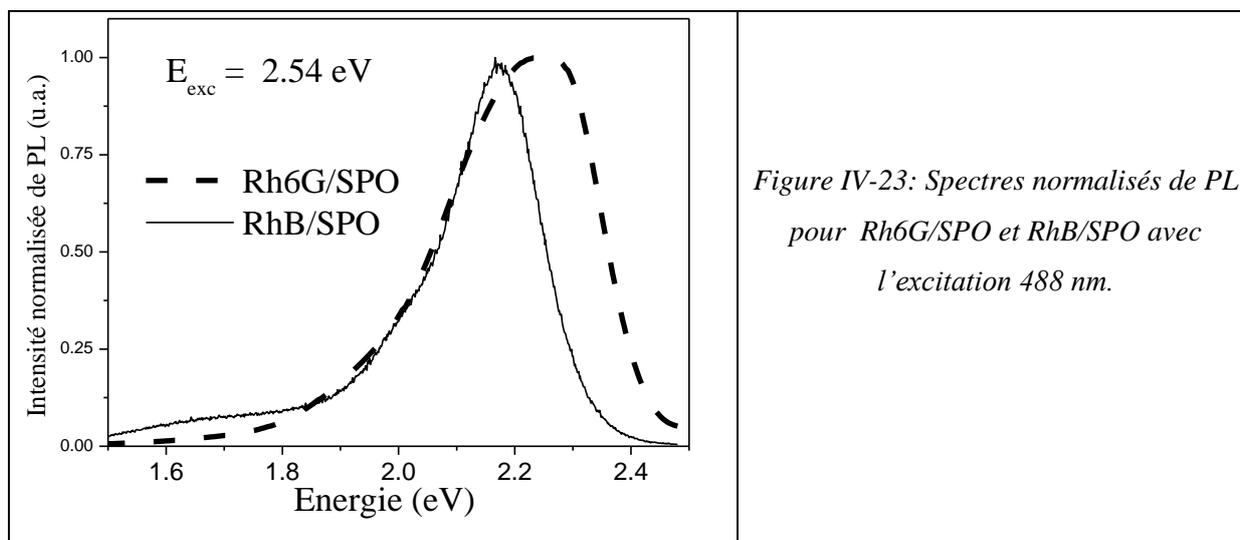


Figure IV-22: Spectres de MP de Rh6G/SPO avec les excitations 410 nm (a); 457.9 nm (b) et 514.5nm (c) ; parallèlement à la direction (001).

## 5- Comparaison avec les composites RhB/SPO

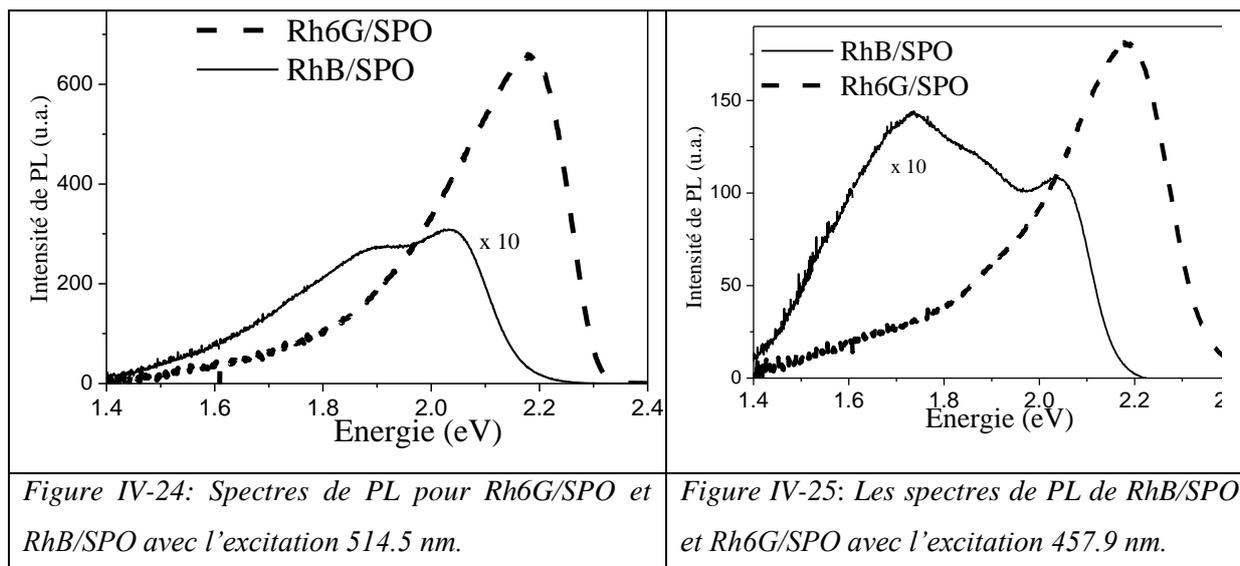
La rhodamine B et la rhodamine 6G sont deux colorants caractérisés par une bande d'absorption relativement large et une émission importante dans le visible. Les deux colorants ont des propriétés semblables. En particulier, les deux sont des colorants cationiques, absorbent dans la même zone spectrale. Ils sont utilisés comme des colorants lasers vu leurs émissions importantes et leurs rendement quantiques élevés.

La figure IV-23 présente les spectres de photoluminescence normalisée des nanocomposites RhB/SPO et Rh6G/SPO avec l'excitation 488 nm. On remarque que la bande de PL du Rh6G présente un décalage vers le bleu par rapport à celle du RhB. En effet, L'émission de RhB/SPO est centrée vers 2.1 eV alors que le pic de l'émission de Rh6G/SPO est situé au voisinage de 2.2 eV.



La figure IV-24 montre les spectres de PL de RhB/SPO et Rh6G/SPO avec l'excitation 514.5 nm. L'émission de Rh6G/SPO est plus importante que celle de RhB/SPO (il y a un facteur de 10 entre les deux émissions). En plus, on peut remarquer que la bande d'émission des molécules de Rh6G est plus large et décalée vers le bleu par rapport à celle de molécules RhB.

La figure IV-25 montre les spectres de photoluminescence de RhB/SPO et Rh6G/SPO avec l'excitation 457.9 nm. On remarque que la participation des molécules de rhodamine B dans l'émission des composites est moins prononcée que celle des molécules de Rhodamine 6G. La bande d'émission des cristallites est bien observable. La contribution des molécules de RhB est comparable à celle de SPO et elle est décalée un peu vers le rouge (< 2.1 eV). La grande partie de l'émission de RhB peut être due à un transfert d'énergie de SPO vers le RhB et non à une excitation directe des molécules par la raie 457.9 nm. Donc le transfert d'énergie des cristallites du silicium poreux vers les molécules de RhB est plus grand que celui du SP vers Rh6G.



En conclusion, l'émission de Rh6G est décalée vers le bleu par rapport à celle de la RhB. Ceci implique que l'absorption de Rh6G est décalée vers le bleu par rapport à celle de la RhB. Ainsi, la bande d'émission du SP présente un recouvrement spectral avec la bande d'absorption de la RhB plus important que celui avec la bande d'absorption de Rh6G. Par suite, on pense que le transfert d'énergie des cristallites du PS aux molécules de RhB est plus remarquable que celui entre SP et les molécules de Rh6G.

La figure IV-26 présente les spectres de MP pour les nanocomposites de Rh6G/SPO et RhB/SPO avec l'excitation 457.9 nm parallèlement à la direction (001). Les minimums du degré de MP sont situés au voisinage de 2.1 eV et 2.2 eV pour les composites RhB/SPO et Rh6G/SPO respectivement. On remarque, ainsi, un faible décalage vers le rouge du minimum du degré de PM de RhB/SPO par rapport à celui de degré de PM de Rh6G/SPO. En effet, le minimum du degré de MP correspond au maximum d'émission qui est lié au maximum d'absorption. Un tel résultat est en accord avec les résultats de PL.

La comparaison des résultats de PM pour les deux composites RhB/SPO et Rh6G/SPO nous renseigne sur la quantité d'énergie transférée des cristallites de silicium poreux vers les molécules du colorant. En effet, dans la figure IV-26, on remarque que la diminution du degré de PM est plus prononcée dans le cas de RhB que dans le cas de Rh6G. Par suite, on peut dire que le transfert d'énergie du silicium poreux vers les molécules de rhodamine B est plus important que celui vers les molécules de Rh6G. Cette variation de la quantité d'énergie transférée peut être attribuée à la différence entre les deux surfaces de recouvrement entre l'émission du SPO et les bandes d'absorption des deux colorants. En effet, la bande d'émission de RhB présente un léger décalage vers le rouge par rapport à celle de Rh6G. Ainsi, l'absorption de RhB ne peut être que décalée vers le rouge par rapport à celle de Rh6G. Un tel décalage de l'émission peut être dû à l'effet de la matrice (interaction dipolaire et interaction avec l'environnement).

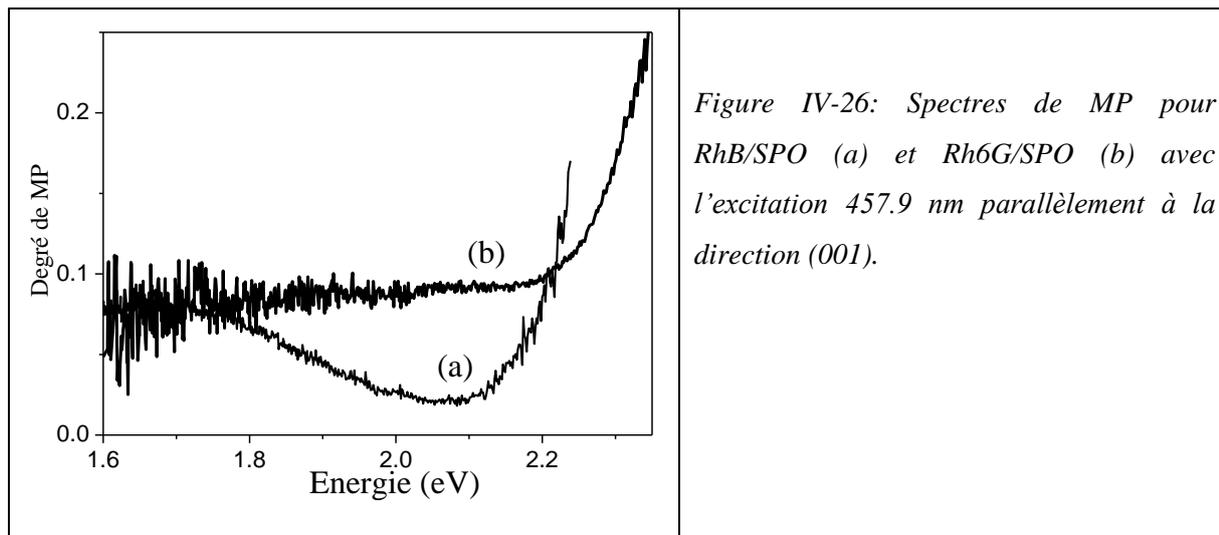


Figure IV-26: Spectres de MP pour RhB/SPO (a) et Rh6G/SPO (b) avec l'excitation 457.9 nm parallèlement à la direction (001).

#### IV- Nanocomposite Rhodamine B-Rhodamine 6G/SP

##### 1-) Introduction

Pendant des décennies, le transfert d'énergie entre des colorants lasers en utilisant de nombreux paires donateurs (d) - accepteurs (a) a été démontré [12-16]. Des mélanges de colorants ont été déjà employés dans les solutions afin d'améliorer le rendement et produire des lasers multicolores [15, 17-23]. Dans ce cas, un type de molécule de colorant, qui est désigné sous le nom du donneur, absorbe la lumière de pompage et est ainsi excité optiquement. La molécule de colorant donneur excitée se relaxe (désexcite) en transférant l'énergie aux molécules de l'autre type de colorant, désigné sous le nom du colorant accepteur. Par suite, la molécule du colorant accepteur est indirectement excitée par la source de pompage. De cette façon, les molécules de colorant accepteur peuvent agir en tant que source d'excitation.

Dans cette partie, on s'est intéressé au mélange des colorants RhB et Rh6G incorporés dans une matrice de silicium poreux. Nous sommes intéressés aux propriétés optiques des nanocomposites RhB :Rh6G/SP par mesure de PL et du degré de MP afin de prouver un possible transfert d'énergie entre la matrice et les colorants ou entre les colorants. En effet, quand l'énergie émise par une molécule est transférée à une autre molécule d'orientation physique différente, la MP initiale d'excitation sera perdue [24]. Les mesures de MP sont efficaces pour confirmer l'hypothèse du transfert d'énergie dans RhB :Rh6G/PS.

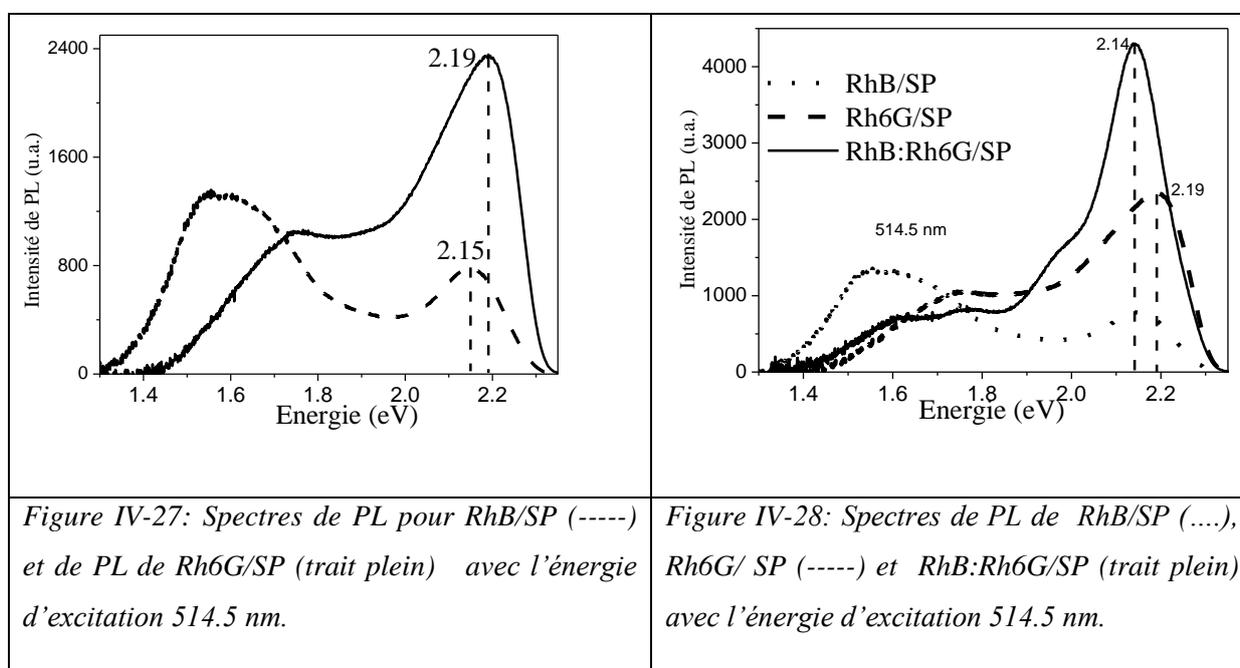
L'émission de Rh6G est décalée vers le bleu par comparaison avec l'émission de RhB. Ceci implique que l'absorption de Rh6G est décalée par rapport à l'absorption de RhB. Ainsi, le recouvrement entre la bande d'absorption des molécules de RhB et la bande d'émission de Rh6G est possible. Donc, on s'attend à avoir un transfert d'énergie des molécules de Rh6G vers les molécules de RhB en plus du transfert d'énergie à partir du SP aux molécules de RhB déjà démontré [7]. Afin de

confirmer cette hypothèse, on a préparé des échantillons de silicium poreux co-dopés par les colorants RhB et Rh6G.

Tous les échantillons ont été imbibés dans une solution d'éthanol de RhB:Rh6G pendant une heure. Les nanocomposites formés sont, enfin, rincés avec l'éthanol pour enlever toutes les molécules de colorants résiduelles sur les surfaces des échantillons.

## 2) Etude de la Photoluminescence

La figure IV-27 représente les spectres de photoluminescence de RhB/SP et de Rh6G/SP excités par la raie 514.5 nm. On remarque que la contribution de Rh6G dans PL de Rh6G/SP est plus intense que celle de RhB dans la PL de RhB/SP. En plus, l'émission de Rh6G présente un décalage vers les hautes énergies comparée à celle de RhB. En effet, le pic relatif à RhB est situé au voisinage de 2.15 eV alors que celui de Rh6G occupe la position 2.19 eV.



La figure IV-28 montre les spectres de photoluminescence de RhB/SP, de Rh6G/SP et de RhB:Rh6G/SP excités par la raie 514.5 nm. Cette figure montre que le spectre des composites RhB:Rh6G/SP n'est pas une simple superposition des spectres de PL de RhB/SP et de Rh6G/SP. La bande la plus intense est caractérisée par un maximum situé au voisinage de 2.14 eV. La position de ce pic est pratiquement celle du pic de RhB. Le décalage du maximum d'émission du colorant montre l'effet de l'environnement sur l'émission du colorant. En effet, en plus de l'effet du confinement quantique sur la photoluminescence (décalage vers le bleu) [2], on retrouve l'effet bathochromique due à l'interaction dipolaire des molécules des colorants RhB et Rh6G entre elles et avec la matrice poreuse de silicium. Cette position prouve que la participation de Rh6G est moins importante que celle de RhB dans l'émission du composite RhB:Rh6G/SP. L'émission de RhB a subi une forte

augmentation dans le silicium poreux codopé comparé à son émission dans SP alors que celle de Rh6G est sévèrement dégradée. Ce phénomène est à priori lié à un transfert d'excitation des molécules de Rh6G aux molécules de RhB.

La figure IV-29 montre les spectres de photoluminescence d'un échantillon RhB : Rh6G/SP excité avec les longueurs d'ondes 514.5nm ; 457.9 nm et 410 nm. Pour les différentes longueurs d'ondes d'excitation, l'intensité et la forme du spectre de PL ne sont pas les mêmes. En fait, quand les molécules de RhB et de Rh6G sont directement excitées (énergie d'excitation 514.5 nm), l'émission est dominée par celle du colorant. Pour les autres raies d'excitation (457.9 nm et 410 nm), les différentes contributions sont de même ordre. Ainsi, en plus de l'excitation directe et du transfert d'excitation provenant du SP, il semble qu'un transfert d'énergie des molécules de Rh6G vers les molécules de RhB est possible.

L'effet de l'excitation montre les rôles de l'absorption et du transfert d'énergie dans l'émission des nanocomposites. En effet, le maximum de la photoluminescence des composite RhB : Rh6G/SP, centré à 2.14 eV, est attribué habituellement à l'émission de RhB. L'importante émission de RhB ne peut pas être due uniquement à l'excitation directe des molécules de RhB par le laser et au transfert d'énergie des cristallites de silicium. Puisque dans ces conditions, la PL de RhB sera plus faible que la PL des molécules de Rh6G qui sont excitées de la même façon. Il est déjà démontré que, dans les mêmes conditions, la rhodamine 6G est plus luminescente que la rhodamine B. Ainsi, la différence entre les contributions de RhB et Rh6G dans la PL de RhB : Rh6G/SP ne peut être expliquée que par l'existence du transfert d'excitation de Rh6G vers la RhB. Ce transfert provoque une augmentation de l'émission des molécules de RhB et une diminution de celle des molécules de Rh6G. Ainsi, on pense que les molécules de Rh6G jouent le rôle de centres donneurs et les molécules de RhB constituent les centres accepteurs. Un résultat identique a été avancé pour une matrice de PMMA dopée par RhB :Rh6G [25]. En effet ce transfert est possible puisque ses conditions nécessaires et suffisantes sont accomplies. En particulier, l'existence d'un chevauchement entre la bande d'absorption de RhB et la bande d'émission de Rh6G est possible. Ainsi, après incorporation des molécules dans la matrice, un tel transfert est favorisé par l'existence d'une large bande d'émission de Rh6G et par l'effet de l'environnement qui provoque un décalage de l'émission de RhB vers le rouge qui est accompagné obligatoirement par un décalage vers le rouge de l'absorption de RhB. Ce décalage vers le rouge est connu en chimie sous le nom de Décalage bathychromique (effet). Il s'agit d'un décalage de la bande spectrale vers les plus basses fréquences (décalage vers le rouge) dû à l'influence de la substitution ou du changement de l'environnement. D'où l'augmentation du chevauchement entre la bande d'émission de Rh6G et la bande d'absorption de RhB.

Afin de prouver le transfert d'énergie des molécules de Rh6G vers les molécules de RhB, donc entre les deux colorants, nous avons montré les spectres de PL relatifs à RhB/PS, Rh6G/PS et RhB:Rh6G/PS à l'excitation 457.9 nm (figure IV-30). Excepté la bande relativement à l'émission de silicium poreux, le spectre de PL de RhB:Rh6G/PS est semblable à celui de RhB/PS. L'augmentation

importante de l'émission de RhB, malgré sa faible émission lorsqu'il est seul dans le silicium poreux, ne peut être expliqué que par un transfert d'énergie des molécules de Rh6G vers les molécules de RhB. Par conséquent, la participation de RhB dans l'émission de RhB :Rh6G/SP augmente alors que celle de Rh6G diminue. Ceci suggère que les molécules de Rh6G jouent le rôle d'un centre radiatif intermédiaire afin de transférer l'excitation aux molécules de RhB. En fait, l'absence de la bande d'émission de Rh6G indique que le RhB est le colorant accepteur et le Rh6G est le colorant donneur. C'est une preuve de transfert d'excitation à partir des molécules de Rh6G aux molécules de RhB.

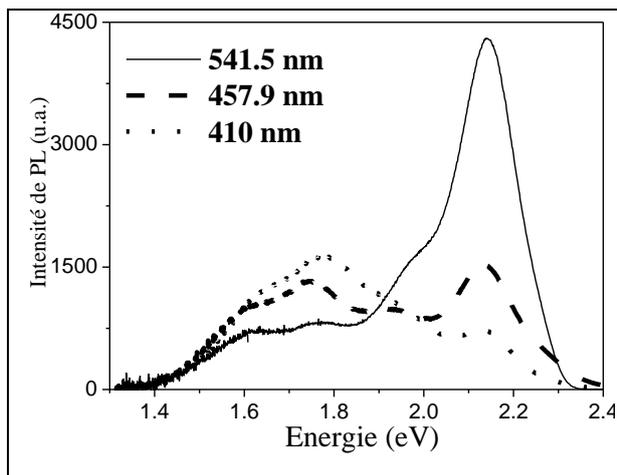


Figure IV-29: Spectres de PL du RhB:Rh6G/SP pour les excitations 514.5 nm; 457.9 nm et 410 nm.

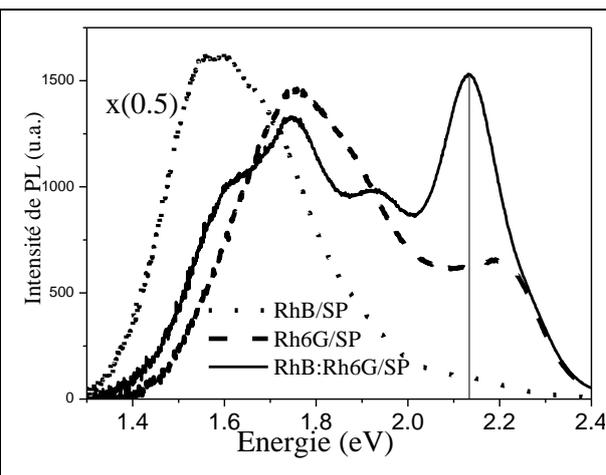
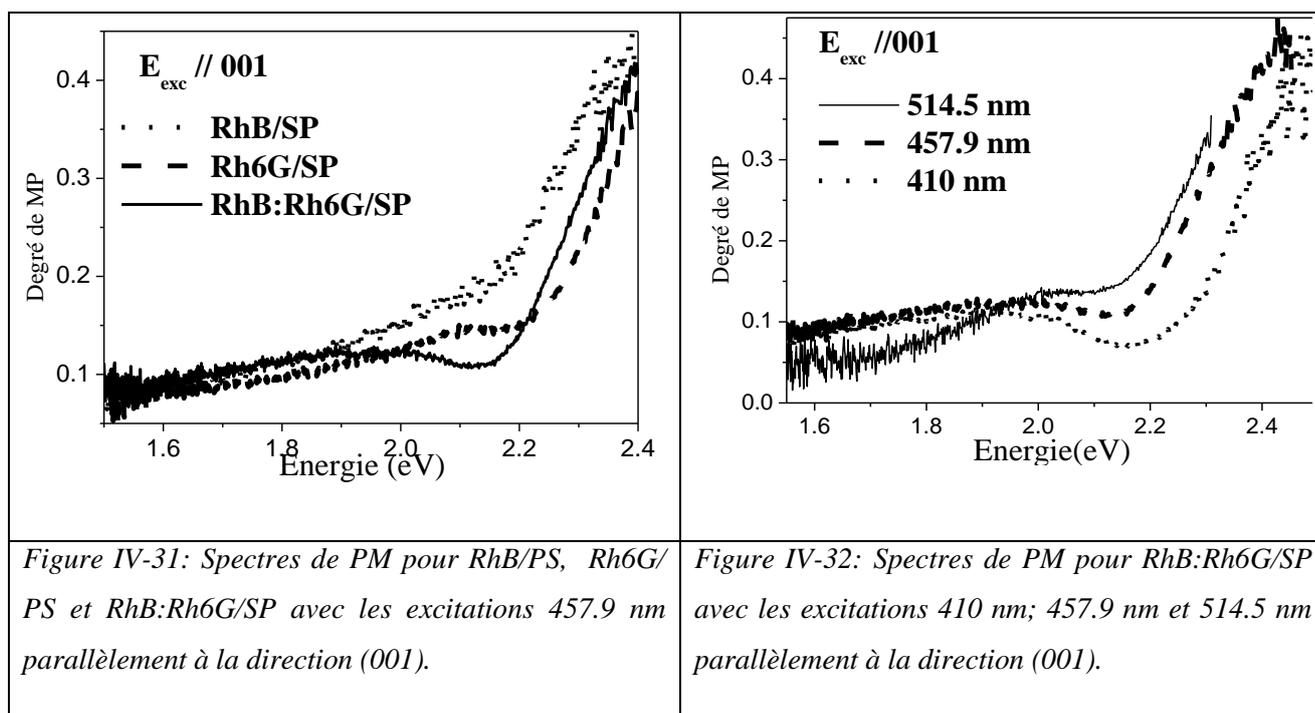


Figure IV-30: Spectres de PL de RhB/SP, Rh6G/SP et de RhB:Rh6G/SP avec l'excitation 457.9 nm.

### 3) Etude de la Mémoire de Polarisation

Afin d'accentuer des phénomènes de transfert d'énergie dans des composés de RhB:Rh6G/PS, le spectre de MP de RhB:Rh6G pour les mêmes concentrations des deux colorants de laser incorporés dans les matrices poreuses de silicium a été exécuté. La figure IV-31 montre les spectres de MP de RhB/PS, Rh6G/PS et RhB:Rh6G/PS à l'excitation 457.9 nm. On remarque que la bande décroissante du MP pour RhB:Rh6G/PS coïncident bien avec celle de RhB/PS. En plus, la diminution du degré de MP pour RhB:Rh6G/PS est plus importante que celle pour RhB/PS et pour Rh6G/PS. La diminution du degré de MP se tend sur toute la région d'émission de RhB et Rh6G (2 eV-2.3 eV). La décroissance la plus importante du degré de MP (le minimum de MP) coïncide avec le maximum d'émission de RhB. En tenant compte que la PL de Rh6G est plus importante que la PL de RhB lorsqu'on s'intéresse à RhB/SP et Rh6G/SP, on peut penser à l'existence d'un transfert d'énergie appréciable des molécules de Rh6G vers les molécules de RhB en plus du transfert provenant des cristallites de silicium. En effet, toutes les conditions de ce transfert sont satisfaites et en particulier la présence du recouvrement entre la bande d'absorption de RhB et la bande d'émission de Rh6G. Ceci implique que le transfert d'énergie entre les molécules de RhB et les molécules de Rh6G dans la matrice de silicium poreux est possible.

La figure IV-32 montre les spectres de MP de RhB:Rh6G/SP avec les excitations 410 nm, 457.9 nm et 514.5 nm. On remarque une décroissance du degré de MP lorsque l'absorption des colorants diminue. Ce résultat prouve la présence du transfert d'excitation entre les molécules des deux colorants. Dans notre cas la rhodamine 6G joue le rôle du donneur alors que la rhodamine B est l'accepteur. En effet, le degré de MP diminue lorsque l'excitation de l'émetteur est due à un transfert d'énergie.



## Conclusion

Des couches de silicium poreux ont été imprégnées dans des solutions de rhodamine B, rhodamine 6G et un mélange des deux colorants. Les spectres de PL et du degré de MP mettent en évidence l'existence du phénomène du transfert d'énergie des cristallites de silicium aux molécules du colorant. Ce transfert est d'autant plus remarquable que l'absorption du colorant est plus faible. Le transfert d'énergie de cristallites de silicium vers les molécules de rhodamine B est plus important que celui vers les molécules de rhodamine 6G. Après vieillissement (exposition à l'air) des couches de silicium poreux suivi d'une imprégnation, le transfert semble être plus efficace. On conclut que la passivation augmente le transfert entre les cristallites de silicium et les molécules de rhodamine. En effet, en plus du chevauchement entre la bande d'émission du SP et la bande d'absorption du colorant, l'interaction dipolaire joue un rôle important dans un tel transfert. Il est bien connu que la rhodamine est un colorant cationique qui préfère interagir avec les sites anionique (Si-O) de la couche SP oxydé. Pour prouver l'effet de la passivation sur le transfert d'énergie on a traité certains échantillons sous

pression de vapeur d'eau. L'oxydation des couches poreuse par traitement HWA est prouvée par spectroscopie infrarouge. Après passivation, l'enrichissement de la surface en oxygène et l'augmentation de la PL favorisent ce transfert par interactions dipolaires entre les molécules de rhodamine et les sites d'oxygène. Pour les échantillons qui ont subi une oxydation électrochimique, on a montré que le décalage vers le rouge de la PL du SP après passivation diminue le transfert d'excitation entre les cristallites de SP et les molécules du colorant. L'imprégnation des échantillons de silicium poreux dans une solution de rhodamine B et rhodamine 6G conduit à la formation des nanocomposites RhB :Rh6G/SP. Les mesures de photoluminescence et du degré de mémoire de polarisation prouvent l'existence d'un transfert d'énergie des molécules de rhodamine 6G vers les molécules de rhodamine B en plus du transfert, déjà mentionné, de SP vers chacun des deux colorant.

## Bibliographie

- [1] X. M. Han, J. Lin, R. B. Xing, J. Fu, S. B. Wang, *Materials Letters* 57 (2003) 1355.
- [2] A.Chouket, H.Elhouichet, R.Boukherroub, M.Oueslati, *Phys. stat. sol. (a)* 204, No. 5, (2007) 1518.
- [3] H. Elhouichet, M. Oueslati, *Mat. Sci. Eng. B* (79) 1 (2001) 30
- [4] H. Koyama and N. Koshida, *Phys. Rev. B* 52, (1995) 2649
- [5] G. Qian, Minquan Wangl, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 246.2- (1999) 2466
- [6] P.Pirasteh, J.Charrier, A.Soltani, S.Haesert, L.Haji, C.Godon, N.Errien, *Appl. Surf. Sc.* (2006).
- [7] A. Chouket, H. Elhouichet, M. Oueslati, H. Koyama, B. Gelloz, N. Koshida, *Appl. Phys. Lett.* 91, (2007) 211902.
- [8] T. Maruyama and S. Ohtani, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 1346.
- [9] B. Gelloz, A. Kojima and N. Koshida, *Appl. Phys. Lett.* 87, (2005) 031107.
- [10] B. Gelloz and N. Koshida, *Thin Solid Films* 508, (2006) 406.
- [11] H. Koyama and MP Fauchet, *Appl. Phys. Lett.* 77, (2000) 2316.
- [12] P. J. Sebastian, K. Sathyanandan, *Opt. Commun.* 26 (1978) 81.
- [13] T. Urisu, K. Kajiyama, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 3563.
- [14] D. Mohan, S. Sanghi, R. D. Singh, K. Mahendiratta, A. gaur, *J. photochem. photobiol. A* 68 (1992) 77.
- [15] G. A. Kumar, N. V. Unnikrishnan, *J. Photochem. Photobiol. A* 144 (2001) 107.
- [16] L. Tharejja, K. Sharma, R. D. Singh, *Opt. Commun.* 26 (1978) 81.
- [17] C. E. Moeler, C.M. Verber, A.H. Adelman, *Appl. Phys. Lett.* 18 (1971) 278.
- [18] S. A. Ahmed, J.S. Gergely, D. Infante, *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 1584.
- [19] P. Burlamacchi, H.F.R. Sandoval, *Opt. Commun.* 31 (1979) 185.
- [20] Y. Kusumoto, H. Sato, K. Maeno, S. Yahiro, *Chem. Phys. Lett.* 53 (1978) 388.
- [21] E. G. Marason, *Opt. Commun.* 40 (1982) 212.
- [22] S. Sinha, A.K. Ray, S. Kundu, Sasikumar, T.B. Pal, S.K.S. Nair, K. Dasgupta, *Appl. Opt.* 41 (2002) 7006.
- [23] M. B. Ahamed, P.K. Palanisamy, *Opt. Commun.* 213 (2002) 67.
- [24] H. Michl, E. W. Thulstrup, *Spectroscopy with Polarized Light* (VCH, New York, 1986) 7.
- [25] G.A. Kumar, V. Thomas, G. Jose, N.V. Unnikrishnan, V.P.N. Nampoori, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 153 (2002) 145.

## **Chapitre 5 :**

# **Etude des guides d'ondes à base de Silice poreuse - colorants lasers**

Plus vite, plus loin. Tels pourraient être résumés en quelques mots les progrès spectaculaires accomplis durant toute la seconde moitié du XX<sup>e</sup> siècle dans le domaine des sciences et techniques de l'information. Et ce n'est qu'un début. A l'aube de ce nouveau siècle, l'enjeu économique (et politique) est colossal et rien ne semble pouvoir arrêter cette troisième révolution industrielle : La vitesse et la capacité des ordinateurs continuent de suivre la loi de Moore [1] (prévoit un dédoublement de la capacité des microprocesseurs tous les 18 mois environ). Sur ce dernier aspect, l'optique occupe une place de choix. En particulier, les guides d'ondes optiques qui sont l'un des composants les plus élémentaires dans les circuits photoniques intégrés. Ils jouent un rôle important dans la propagation de la lumière et dans le raccordement des éléments optoélectroniques (lasers, détecteurs ...). Le silicium a été déjà utilisé par combinaison avec SiO<sub>2</sub> pour produire des guides d'ondes [2,3]. Une autre manière de produire les guides d'ondes optiques est d'utiliser des couches de silicium poreux. L'anodisation électrochimique de substrat silicium permet l'obtention d'une large gamme des porosités et des indices de réfraction. En utilisant ce principe, différents types de guides d'ondes de SP ont été fabriqués. La couche de guidage se compose d'une couche de SP avec une faible porosité (indice de réfraction élevé) et la couche de confinement est également une couche de SP mais de porosité plus élevée (faible indice de réfraction) [4-6]. Une fois obtenus, les guides d'ondes ont été oxydés pour développer la gamme de fonctionnement dans le spectre visible de longueurs d'ondes. Pour optimiser des structures en SP qui puissent agir sur la lumière, il faut tenir compte des pertes optiques propres au matériau, dues à la rugosité de l'interface SP-substrat de Si et à l'absorption. Il est possible de limiter ces pertes, en contrôlant la température d'anodisation dans le cas de la rugosité d'interface, et en réalisant une oxydation thermique dans le cas de l'absorption. Les propriétés optiques de la couche de SP changent après son oxydation: l'indice optique et le coefficient d'absorption tendent vers ceux de la silice ( $n = 1,4$ ). Les propriétés des guides d'ondes peuvent être modifiées en remplissant les pores par d'autres matériaux tels que les liquides, les colorants ou les polymères. Selon les propriétés du polymère ou du colorant incorporé, de tels composés ont pu être utilisés dans les composants optiques pour des télécommunications optiques ou des sondes.

Le SP fabriqué par anodisation électrochimique est un matériau attractif pour réaliser des guides optiques vue la facilité avec laquelle les couches peuvent être obtenue sur de grandes surfaces. La porosité des couches et par conséquent l'indice de réfraction peut être facilement contrôlé en variant la densité de courant durant l'anodisation. Ce contrôle a permis de réaliser des guides d'ondes à base de SP [4,7]

Les guides à saut d'indice ont été réalisés en variant brusquement la densité de courant [4]: une faible densité de courant est appliquée pour obtenir la couche guidante (porosité faible donc  $n$  élevé) tandis qu'une densité de courant plus élevée est ensuite imposée pour réaliser la couche de confinement (grande porosité donc  $n$  faible). L'épaisseur de la couche est fixée par la durée d'anodisation.

## A- Etude des monocouches RhB-Silice poreuse

### I- Préparation des échantillons.

#### 1- Conditions expérimentales de l'élaboration des échantillons

L'étude consiste à utiliser les couches de SP pour la réalisation des guides de lumière. La structure d'un guide optique est constituée d'une couche guidante, d'indice de réfraction  $n_g$  élevé et d'une couche ayant un indice de réfraction  $n_c$  plus faible qui sert à confiner la lumière. Le SP dont l'indice de réfraction varie de façon significative en fonction de la porosité est un bon candidat pour cette application [4,8]. Pour avoir des guides transparents, on préfère utiliser des substrats type (p+).

Les échantillons de SP ont été fabriqués par anodisation électrochimique d'un substrat de silicium type (p+) (de résistivité  $10^{-3} - 10^2 \Omega\text{cm}$ ) et d'orientation cristallographique (100). L'électrolyte est un mélange de HF (40 %), d'eau et d'éthanol dans les proportions volumiques sont respectivement (2.1.1). En changeant la densité de courant de l'anodisation, des couches de différents indices de réfraction ont été obtenues. L'épaisseur de la couche dépend de la durée du temps d'anodisation. Dans le but d'étudier des guides d'ondes plans à base de la silice poreuse, deux densités de courant différentes ont été successivement appliquées aux couches de guidage et de confinement respectivement. La durée d'attaque électrochimique dépend de l'épaisseur voulue pour chaque couche.

Les conditions électrochimiques ont été adaptées afin d'obtenir des monocouches et des bicouches de SP de caractéristiques bien déterminées. En effet, des couches de SP nommées A, B et A-B sont formées pour obtenir des guides d'ondes dans le visible et l'infrarouge tout en respectant les conditions de propagation. Les conditions de préparation d'autres couches de SP nommées C, D ainsi que C-D sont choisies pour avoir une épaisseur de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$  pour la couche de guidage, alors que la couche de confinement est réalisée afin d'obtenir une épaisseur de l'ordre de  $5 \mu\text{m}$  afin qu'elle peut être assimilée à un milieu infini par rapport à la couche guidante. Avant oxydation, ces dernières couches ont subi une gravure plasma ( $\text{SF}_6$ ) pendant 30 secondes sous une puissance de 50 mW pour supprimer environ 200 nm de son épaisseur dans le but d'avoir des guides monomodes dans le visible et qui ne conduisent pas dans l'infrarouge. En effet, les guides d'ondes de lumière visible doivent avoir une couche guidante dont l'épaisseur est de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière à propager.

Les conditions expérimentales des différentes couches de SP (monocouches et bicouches) élaborées sont résumées dans les deux tableaux suivants (Tableau V-1 et V-2).

Monocouche	A	B	C	D
Densité de courant ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	50	100	50	80
Durée d'anodisation (secondes)	240	140	32	114

*Tableau V-1 : Conditions de préparation des monocouches*

Bicouche	A-B	C-D
Densité de courant (mA.cm <sup>-2</sup> )	50-100	50-80
Durée d'anodisation (secondes)	240-140	32-114
<i>Tableau V-2 : Conditions de préparation des bicouches</i>		

## 2- Oxydation du SP : la silice poreuse

Le SP fraîchement préparé est instable à l'air ambiant. Une passivation stable et contrôlée de sa surface est nécessaire pour une meilleure reproductibilité des propriétés optiques du matériau. L'oxydation thermique permet de stabiliser le SP et de rapprocher ses propriétés optiques de celles de la silice notamment dans le visible.

Dans le cas du SP, l'oxygène peut pénétrer dans toute l'épaisseur de la couche par l'intermédiaire du réseau des pores interconnectés. L'oxydation s'effectue dans tout le volume très rapidement grâce à la faible taille des cristallites de silicium. Ainsi, les molécules d'oxygène diffusent instantanément dans le réseau des pores et l'oxydation est réalisée simultanément dans tout le volume de la couche. L'oxydation du SP n'est pas aussi simple car celui-ci est instable lors de tout traitement thermique ce qui exige un protocole opératoire d'oxydation. En effet, il a été démontré que les propriétés du SP sont modifiées de façons significatives lors du recuit thermique sous vide [9,10]. La microstructure du SP peut être stabilisée lors d'un recuit à haute température en couvrant la surface interne d'une fine couche de SiO<sub>2</sub> qui est thermiquement stable. Une telle couche est obtenue par une pré-oxydation à 300°C pendant une heure. L'oxydation complète est obtenue ensuite à haute température (900-1000°C) sans changement significatif de la texture poreuse. Ainsi, les couches obtenues ont été oxydées avec un recuit rapide à l'air ambiant. Donc, l'oxydation des couches de SP que nous avons réalisées est composée de deux étapes :

- \* une étape de pré-oxydation sèche à 300°C pendant une heure;
- \* une étape d'oxydation sèche à 1000°C pendant une heure.

Quand le SP est entièrement oxydé, il devient un SiO<sub>2</sub> poreux, perdant ainsi les propriétés d'émission mais devenant transparent dans le visible. En outre, la porosité diminue après l'oxydation due à la transformation de la cristallite de silicium en une cristallite de silice qui est accompagnée d'une expansion de volume. Cependant, la silice obtenue conserve sa structure poreuse et on aura ainsi une couche poreuse de SP oxydé. C'est une matrice de silice poreuse (SiP).

Après oxydation, les guides A-B sont imprégnés dans des solutions de RhB et de rouge Congo (RC) alors que les guides C-D sont imprégnés dans des solutions de RhB et Rh6G de différentes concentrations. L'imprégnation est réalisée aussi pour les différentes monocouches afin de caractériser l'effet du colorant sur leurs propriétés optiques (indice, porosités, pertes et propagation).

## II- Morphologie des couches de silice poreuse (SiP)

### 1- Imagerie par Microscope à Balayage Electronique (MEB)

La figure V-1 montre les images par MEB d'une couche de SiP. La vue en surface montre que la couche est formée par des cristallites de silice. Les pores sont de dimensions nanométriques avec une distribution presque homogène. On remarque que les pores sont de forme colonnaires dont la direction des colonnes est celles des lignes de courant électrique appliqué lors de l'anodisation (figure V-1(b)).

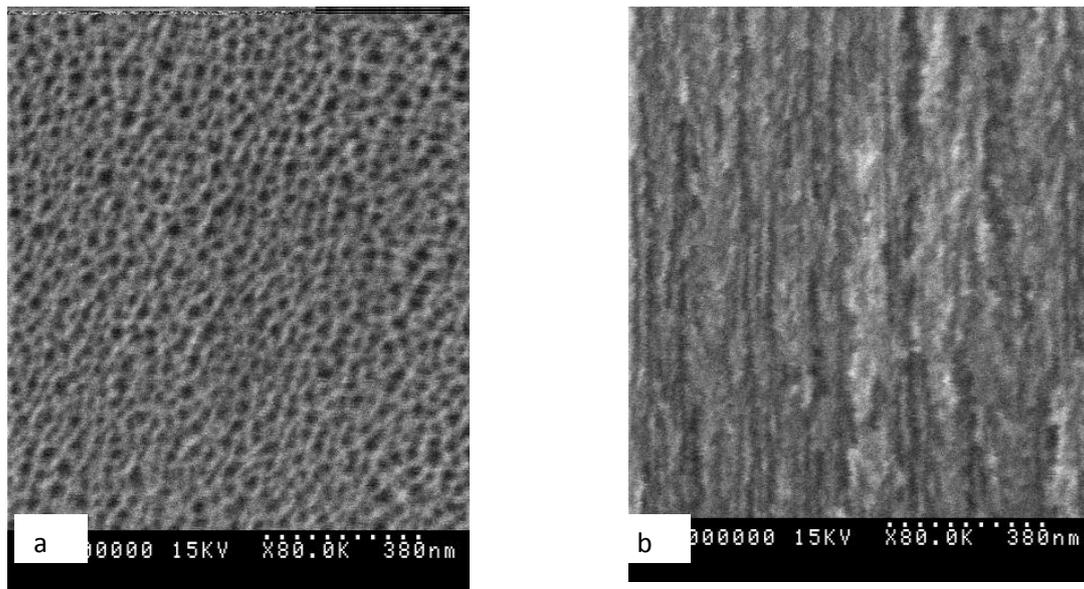


Figure V-1: Vues en surface (a) et par tranche (b) d'une couche de SiP (Couche D).

### 2- Imagerie par Microscopie optique

La figure V-2-a montre l'image en coupe transverse par microscopie optique d'une couche de SiP. Son épaisseur est estimée à 5  $\mu\text{m}$ . Cette couche a été utilisée comme couche de confinement dans la structure du guide d'onde. La figure V-2-b représente l'image d'une couche de guidage dont l'épaisseur est de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ . La différence de contraste résulte de la différence de porosité entre les deux couches.

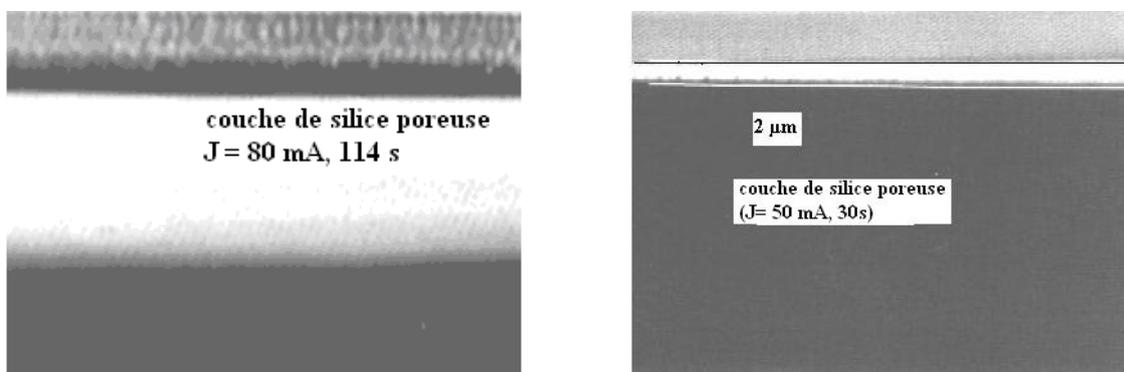


Figure V-2 (a) : Vue par tranche d'une couche de SiP (Couche D).

Figure V-2 (b) : Vue par tranche d'une couche de SiP (Couche C).

### III- Etude spectroscopique

#### 1- Spectre IR

La figure V-3 montre les spectres FTIR de deux échantillons de SiP imprégnés dans deux solutions de RhB de concentration différentes. Les bandes larges et intenses centrées en  $800\text{ cm}^{-1}$  et en  $1050\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des vibrations de la liaison Si-O présente dans la SiP. L'absence de tout signal de vibration caractérisant la liaison Si-H entre  $600\text{ cm}^{-1}$  et  $700\text{ cm}^{-1}$  est un argument de l'oxydation quasi-totale de la couche et de sa transformation en SiP. Les bandes de vibration centrées en  $1340\text{ cm}^{-1}$ ,  $1468\text{ cm}^{-1}$  et  $1590\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques respectivement des modes de vibration des liaisons C-N-,  $-\text{CH}_2-$  et C=C présentes dans les molécules de RhB. Elles prouvent l'incorporation de ces molécules dans les pores de la matrice. La comparaison de deux spectres dans la gamme  $1300 - 1650\text{ cm}^{-1}$  montre que la quantité de rhodamine infiltrée dans les pores augmente avec l'augmentation de la concentration.

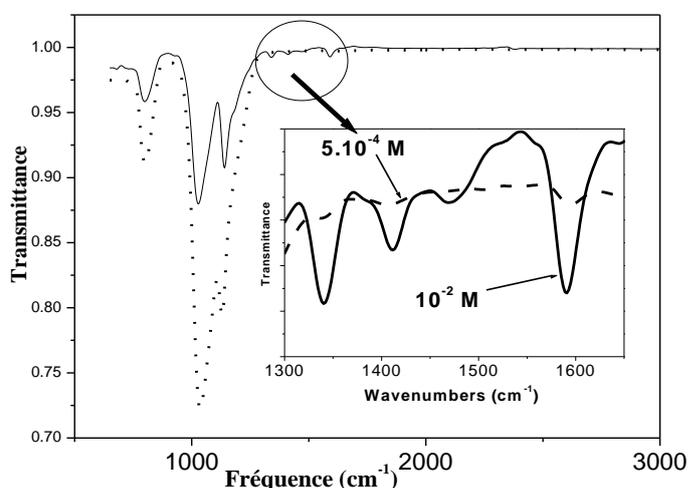


Figure V-3:  
spectres FTIR de RhB/SiP  
pour les concentrations  
 $C = 5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$  (trait pointillé)  
et  $C = 10^{-2}\text{ M}$  (trait plein).

#### 2- Etude de la PL

La figure V-4 montre les spectres de PL d'une couche de SiP (SiP) (a), de la solution de RhB dans l'éthanol de concentration  $5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$  (b) et d'une couche de SiP imprégnée dans la solution précédente (RhB/SiP) (c).

Le spectre de PL de la couche RhB/SiP est largement décalé vers les hautes énergies par rapport aux spectres de la solution et de la silice. Ce résultat met en évidence l'effet du confinement quantique sur la PL des molécules. De plus, ce décalage peut être attribué à l'augmentation des interactions intermoléculaires dans la matrice solide. En fait, il a été signalé que les interactions entre les molécules du colorant et la matrice mènent à une augmentation de l'énergie du gap des états excités [11]. Vu que, la nature du colorant est purement moléculaire une fois dispersé [12]. L'importante intensité de PL de RhB/SiP comparée à celle de SiP prouve la pénétration et la bonne dispersion des molécules de RhB dans les pores de la matrice solide. En effet, les molécules du colorant, en phase solide, n'émettent que lorsqu'elles sont dispersées [13].

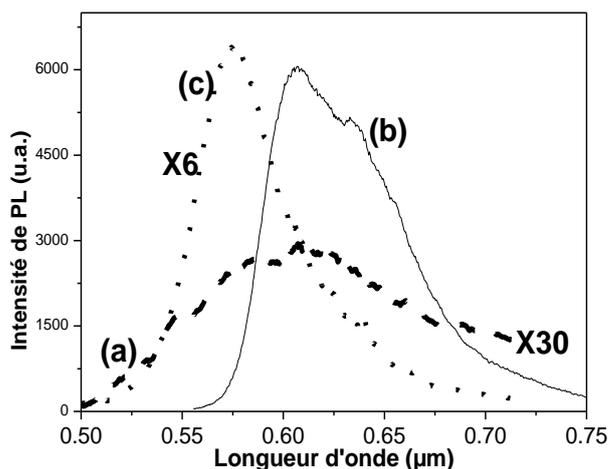


Figure V-4: spectres de PL de SiP (a), solution de RhB (b) et RhB/SiP (c) ( $\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$ ).

### 3- Effet de la concentration: PL antistockes

La figure V-5 montre l'évolution de l'intensité intégrée de PL du nanocomposite RhB/SiP en fonction de la concentration  $C$  de la solution en RhB pour la longueur d'onde d'excitation de 632,8 nm d'un laser He-Ne. L'intensité de PL augmente avec la concentration  $C$  de RhB et atteint son maximum pour  $C = 3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , puis elle diminue rapidement.

Pour  $C \leq 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , l'intensité de PL augmente linéairement avec la concentration du colorant. Pour ces concentrations, les molécules de RhB sont suffisamment dispersées et ne forment aucun agrégat. Quand la concentration du colorant varie entre  $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  et  $4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , l'intensité intégrée de PL est quasi constante et on peut dire que des agrégats commencent à se former et par suite l'auto-extinction empêche l'augmentation de la PL. En effet, pour les fortes concentrations, la distance entre les molécules du colorant dans la matrice poreuse devient suffisamment faible pour qu'elle permet le transfert non radiatif entre les molécules du colorant [14]. Notre étude prouve la présence d'une concentration critique  $C_0 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  pour la formation d'agrégats.

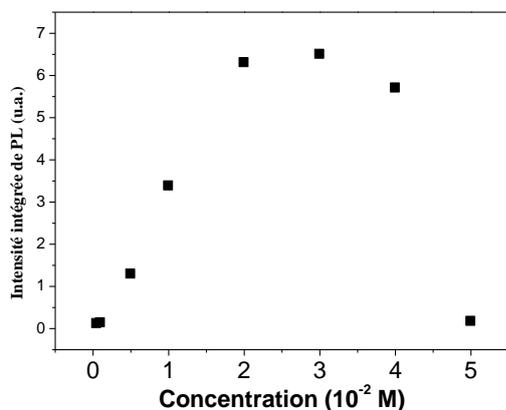


Figure V-5: Evolution de l'intensité intégrée de PL du nanocomposite RhB/SiP en fonction de la concentration en RhB.

## IV- Caractérisations optiques des monocouches oxydées et imprégnées

### 1- Etude par réflectivité

Il est connu que l'indice de réfraction de la couche poreuse est inférieur à celui du substrat. Ainsi, l'intensité de la lumière réfléchie par la couche ne peut pas atteindre une valeur plus grande que celle du substrat (de l'ordre de 0,35). D'autre part, le minimum de réflectivité dépend de l'indice de réfraction efficace de la couche poreuse. Ce minimum est compris entre 0,35 (celui du substrat) et 0 (celui du vide). Par suite, l'indice de réfraction de la couche poreuse est compris entre 3,4 (celui du silicium) et 1 (celui du vide) [15].

Les spectres de réflectivité des deux couches C et D de SP montrent la présence des franges d'interférences (figure V-6). Ces franges sont dues à la discontinuité d'indice de réfraction à l'interface SP-substrat de silicium. En effet, les propriétés d'absorption du SP sont proches de celles du silicium massif: comportement relativement métallique pour les énergies élevées (au delà du vert), et plutôt diélectrique dans le proche infrarouge (IR). Ainsi, les franges d'interférences sont plus claires dans l'IR et leur contraste augmente avec la longueur d'onde. La différence entre les valeurs des interfranges est due à la différence de l'épaisseur entre les deux couches. En effet, il est connu que pour une lame à faces parallèles, l'interfrange est inversement proportionnel à l'épaisseur de la lame.

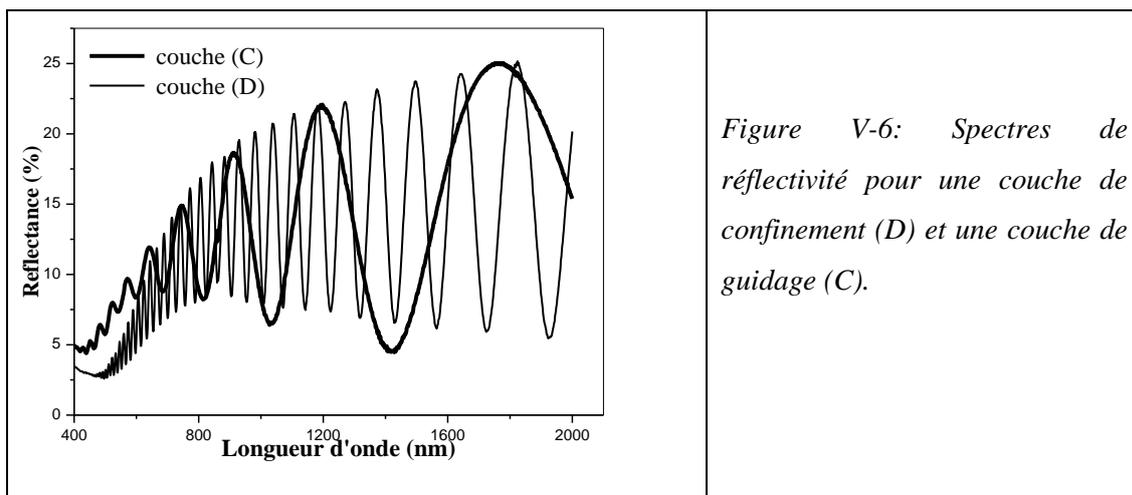


Figure V-6: Spectres de réflectivité pour une couche de confinement (D) et une couche de guidage (C).

### 2- Spectres de réflectivité de la SiP

La figure V-7 montre deux spectres de réflectivité d'une couche de SP (couche D) avant et après oxydation thermique. La comparaison entre les deux spectres prouve la transformation du SP en SiP. En effet, l'apparition des franges (l'amélioration du contraste) dans le visible montre que la couche poreuse devient transparente après recuit. Ainsi, après oxydation thermique, les cristallites de silicium se transforment en cristallites de silice et la couche reste toujours poreuse. Cette transformation est accompagnée par des changements des propriétés optiques et en particulier l'indice de réfraction et le domaine d'absorption optique. La porosité et la transparence de la matrice nous permettent de fabriquer des guides d'ondes optiques avec des émetteurs internes dans le visible. Ces émetteurs peuvent être des colorants lasers.

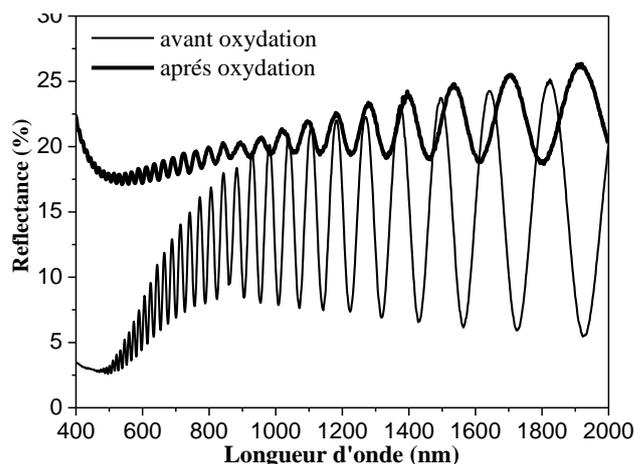
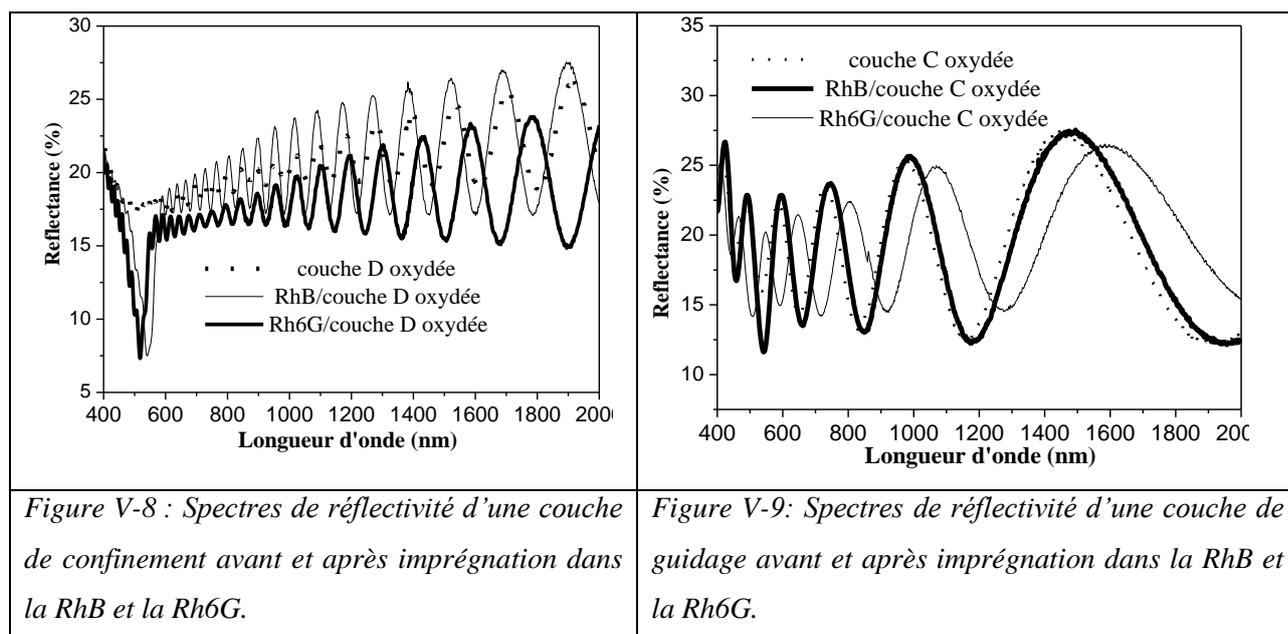


Figure V-7 : Spectres de réflectivité d'une couche de confinement (D) avant et après oxydation.

### 3- Effet de l'imprégnation sur la réflectivité

La Figure V-8 montre les spectres de réflectivité d'une couche de SiP (D) avant et après imprégnation dans des solutions de RhB et de Rh6G. La couche considérée constitue la couche de confinement dans le guide. Pour les différents spectres, il est possible d'observer les franges d'interférence dues à l'épaisseur de la couche. Après l'imprégnation, nous pouvons remarquer un déplacement des franges vers les petites longueurs d'ondes, ce qui prouve l'incorporation des molécules du colorant dans la matrice poreuse. La persistance des franges d'interférence prouve que l'imprégnation est homogène. La réduction du contraste dans le visible est due à l'absorption du colorant. De même, l'intensité de la lumière réfléchie présente une chute dans une gamme qui coïncide avec la bande d'absorption du colorant dans la silice. Il est à noter que la bande d'absorption du colorant dans une matrice solide est semblable à sa bande d'absorption en solution [16].

Des résultats similaires sont obtenus pour la couche de guidage (C) après imprégnation (figure V-9).



#### 4- Détermination des indices et des épaisseurs des monocouches

##### a- Indice de réfraction de la SiP: Approximation de Bruggeman

L'indice de réfraction peut être mesuré soit par éllipsométrie soit par la méthode de couplage prisme-échantillons par onde évanescente (mesures m-lines). L'indice de réfraction  $n$  d'une couche peut être déterminé aussi à partir de son spectre de réflectivité, en considérant la différence du chemin optique entre deux faisceaux réfléchis. Les conditions pour les maxima d'interférences d'ordre  $k$  et  $k+N$  peuvent être ainsi écrites.

$$2nd = k\lambda_k \quad \text{et} \quad 2nd = (k + N)\lambda_{k+N},$$

avec  $d$  est l'épaisseur de la couche de SP.

Ainsi on aura 
$$n = \frac{N}{2d} \left( \frac{1}{\lambda_{k+N}} - \frac{1}{\lambda_k} \right)^{-1}$$

La porosité moyenne peut être estimée par le modèle de Bruggeman (EMA) [17]:

$$(1 - P) \frac{(n_{Si}^2 - n^2)}{(n_{Si}^2 + 2n^2)} + P \frac{(1 - n^2)}{(1 + 2n^2)} = 0$$

La connaissance de la porosité  $P$  nous permet de déduire l'indice de réfraction relatif  $n$  du milieu. La SiP est un matériau hétérogène (mélange d'air, de Si et de cristallites de  $\text{SiO}_2$ ). Par ailleurs, l'indice de réfraction de la SiP qui constitue le mélange effectif peut être prédit par le modèle de Bruggeman [17] en tenant compte l'existence de trois milieux (air, Si et  $\text{SiO}_2$ ). Connaissant la constante diélectrique de  $\text{SiO}_2$  et du Si pour différentes longueurs d'ondes et en résolvant l'équation du modèle de Bruggeman, on peut déduire la variation théorique de l'indice de réfraction de la SiP en fonction de la porosité et de la longueur d'onde.

Pour une température d'oxydation thermique de  $1000^\circ\text{C}$ , l'indice de réfraction du SP décroît très rapidement et atteint une valeur limite au cours du temps d'oxydation. On dit que l'oxydation du SP est complète. Expérimentalement, on montre que l'évolution de l'indice de réfraction de la couche du SP au cours de l'oxydation est directement liée à l'évolution de la fraction volumique de silice, grandeur qui est déterminée par gravimétrie.

La variation de l'indice de réfraction du SP oxydé en fonction de  $C_{\text{SiO}_2}$  peut être simulée par le modèle de Bruggeman avec 3 milieux : air, silicium et la silice, d'où l'équation du modèle est

$$C_{\text{air}} \times \left( \frac{\mathcal{E}_{\text{air}} - \mathcal{E}}{\mathcal{E}_{\text{air}} + 2\mathcal{E}} \right) + C_{\text{Si}} \times \left( \frac{\mathcal{E}_{\text{Si}} - \mathcal{E}}{\mathcal{E}_{\text{Si}} + 2\mathcal{E}} \right) + C_{\text{SiO}_2} \times \left( \frac{\mathcal{E}_{\text{SiO}_2} - \mathcal{E}}{\mathcal{E}_{\text{SiO}_2} + 2\mathcal{E}} \right) = 0$$

avec  $C_{\text{air}} + C_{\text{Si}} + C_{\text{SiO}_2} = 1$  et  $\mathcal{E}$  est la constante diélectrique du milieu effectif : SP oxydé

Pendant l'oxydation, une fraction du SP est transformée en silice. Soit  $C$  cette fraction, donc pour le silicium la fraction volumique sera  $(C_{\text{Si}} - C)$ . De plus, lors de la transformation du silicium en silice, on doit tenir compte de l'expansion de la silice qui correspond à une augmentation de volume égale à  $2,27 C$  alors que la fraction volumique de l'air  $C_{\text{air}}$  (porosité) diminue de  $1,27 C$  d'où l'équation de Bruggeman devient :

$$(C_{air} - \tau \times C) \times \left( \frac{\mathcal{E}_{air} - \varepsilon}{\mathcal{E}_{air} + 2\varepsilon} \right) + (C_{Si} - C) \times \left( \frac{\mathcal{E}_{Si} - \varepsilon}{\mathcal{E}_{Si} + 2\varepsilon} \right) + (1 + \tau) \times C \times \left( \frac{\mathcal{E}_{SiO_2} - \varepsilon}{\mathcal{E}_{SiO_2} + 2\varepsilon} \right) = 0$$

avec  $C_{SiO_2} = (1 + \tau) C$ ,  $\tau = 1,27$  et  $C$  varie de 0 à  $C_{Si}$

En résumé, lorsque la durée de l'oxydation croît, la fraction volumique de silice augmente et atteint une valeur constante plus faible que 1. Parallèlement, l'indice de réfraction diminue jusqu'à ce que toutes les cristallites de silicium soient transformées en silice ( $C = C_{Si}$ ).

## b- Résultats

Afin de caractériser les propriétés optiques des guides d'ondes, des mesures de réflectivité ont été effectuées. De ces mesures, il est possible d'extraire l'indice de réfraction et l'épaisseur des couches [9]. Ces résultats sont rapportés dans les tableaux V-3 et V-4. Après oxydation, l'indice de réfraction de chaque couche a diminué et sa valeur est plus basse que celle de la silice. Ainsi, les couches oxydées sont aussi poreuses. D'ailleurs, après oxydation, l'épaisseur d'une couche a augmenté en raison de la transformation du silicium en silice ce qui mène à une expansion de volume [18]. Pour les monocouches oxydées, l'indice de réfraction semble indépendant de la longueur d'onde. Un tel résultat n'est qu'une approximation.

La Figure V-10 montre les spectres théoriques et les spectres expérimentaux de la réflectivité de la couche de SP oxydée et non oxydée. Le bon accord entre le spectre expérimental et le spectre théorique de la monocouche montre que l'oxydation est complète et homogène.

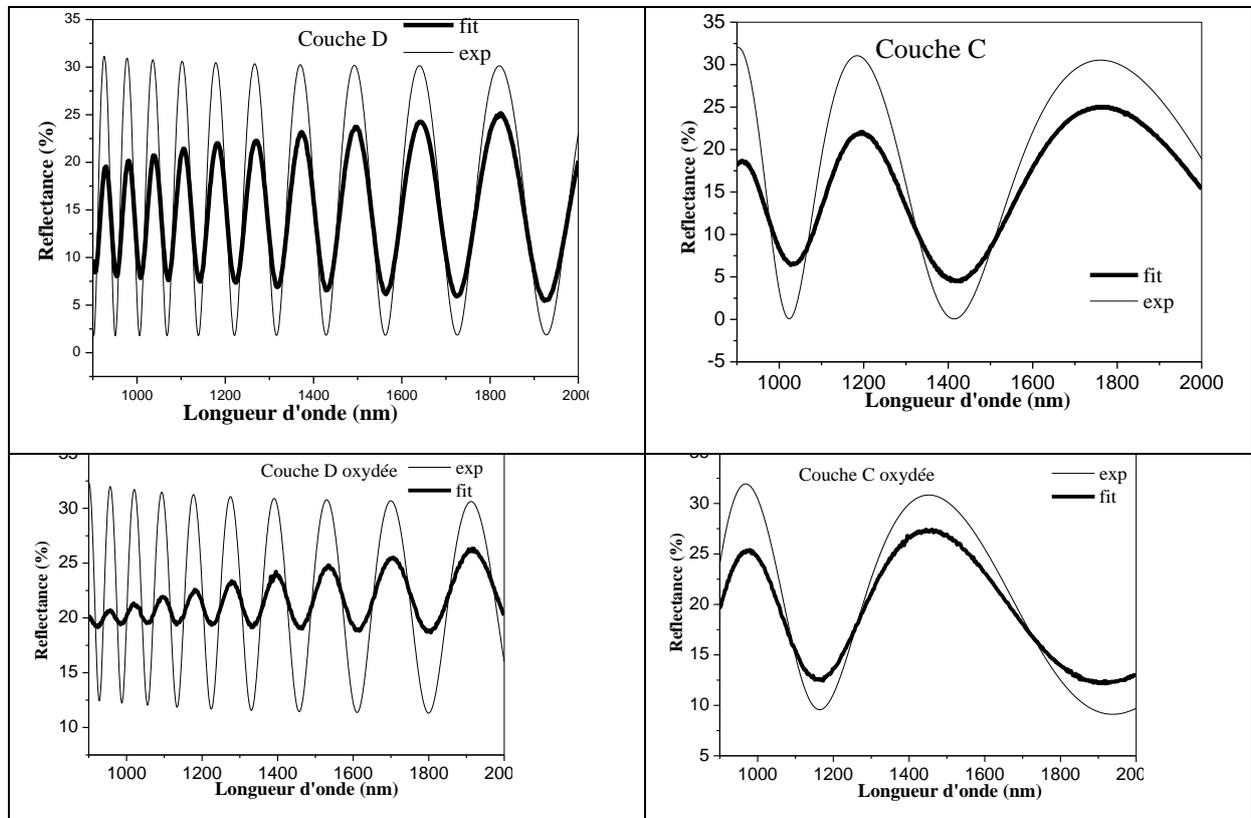


Figure V-10 : Spectres théoriques et expérimentaux de la réflectivité des monocouches oxydées et non oxydées.

Dans les Tableaux V-3 et V-4 on a résumé les différentes caractéristiques des monocouches oxydées et non oxydée aux longueurs d'ondes 445 nm et 633 nm.

à 445 nm	Indice de réfraction	Porosité %	Epaisseur (µm)
Couche C	2.2	58	0.93
Couche C oxydée	1.37	18	1.07
Couche D	1.78	68	5.1
Couche D oxydée	1.32	29	5.8
<i>Tableau V-3 : caractéristiques des monocouches oxydées et non oxydées à la longueur d'onde 445 nm.</i>			

à 633 nm	Indice de réfraction	Porosité %	Epaisseur (µm)
Couche A oxydée	1.15	64	13.4
Couche B oxydée	1.06	85	15.54
Couche C	2.03	58	0.93
Couche C oxydée	1.37	18	1.07
Couche D	1.69	68	5.1
Couche D oxydée	1.32	29	5.8
<i>Tableau V-4 : caractéristiques des monocouches oxydées et non oxydées à la longueur d'onde de propagation 633 nm.</i>			

### 5) Effet des colorants sur les indices des monocouches

La figure V-11 montre les spectres de réflectivités théoriques et expérimentaux des couches de SiP imprégnées dans une solution de RhB ou une solution de Rh6G. Le bon accord entre le spectre expérimental et le spectre théorique de la monocouche oxydée et imprégnée montre une répartition homogène des molécules du colorant sur toute l'épaisseur de la couche. Les spectres de réflectivité des monocouches imbibées ont été ajustés avec un modèle relatif à une seule couche. Par suite, le profil de colorant était supposé homogène dans chaque couche [19].

Les indices de réfraction des différentes couches sont légèrement augmentés après imprégnation ce qui confirme l'infiltration du colorant dans les couches poreuses. Il est à noter que l'augmentation de l'indice de réfraction de la couche de confinement est plus prononcée puisque la quantité de colorant incorporée est plus importante (car sa porosité est supérieur à celle de la couche de guidage). Toute fois, les conditions de guidage sont toujours conservées : l'indice de réfraction d'une couche de guidage, après imprégnation, est plus important que celui d'une couche de confinement. Les résultats de l'indice de réfraction, à quelques longueurs d'ondes, des monocouches

oxydées après imprégnation ont été groupés dans le tableau V-5. Pour ces monocouches, l'indice de réfraction semble indépendant de la longueur d'onde. Un tel résultat n'est qu'une approximation.

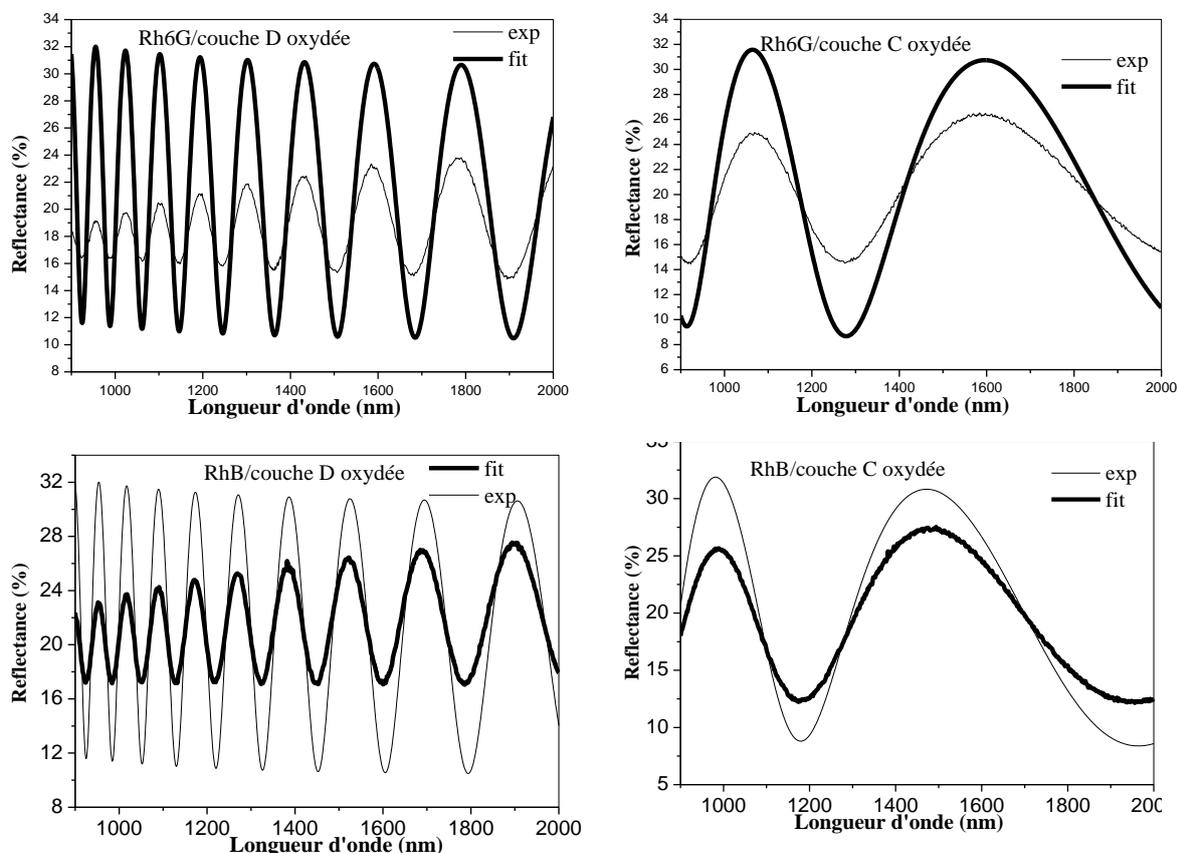


Figure V-11 : Spectres expérimentaux et spectre théorique de réflectivité des monocouches oxydées et imprégnées dans des solutions de colorants lasers.

Indice de réfraction	445 nm	633 nm	1550 nm
Couche A oxydée +RhB	-	1,18	1,18
Couche B oxydée +RhB	-	1,11	1,11
Couche C oxydée +RhB	1.39	1.39	-
Couche C oxydée +Rh6G	1.39	1.39	-
Couche D oxydée + RhB	1.34	1.33	-
Couche D oxydée +Rh6G	1.34	1.33	-

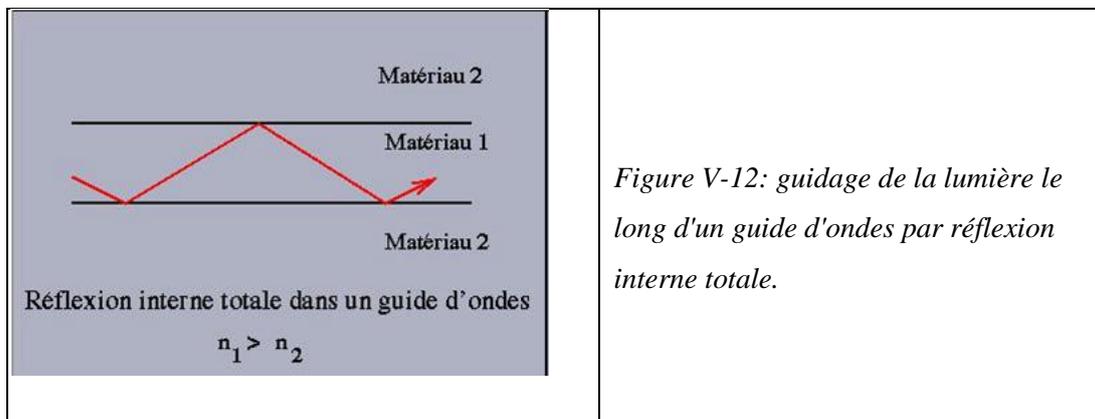
Tableau V-5: Indice de réfraction des monocouches oxydées après imprégnation.

## B- Guides d'ondes optiques à base de SiP/colorant laser

### I- Généralités sur le guidage optique

#### 1- Propagation guidée

Si la lumière frappe l'interface de deux matériaux, et que l'indice de réfraction du premier matériau est supérieur à celui du deuxième, la lumière réfractée est réfléchie vers l'interface. À des angles aigus, la lumière réfractée est suffisamment réfléchie pour ne pas pénétrer dans le deuxième matériau. Dans ces conditions, la lumière sera complètement réfléchie sans être réfractée. Cette situation s'appelle une réflexion interne totale et est très importante dans un certain nombre d'applications photoniques. Le guide d'ondes est l'une de ces applications qui utilise la réflexion interne totale de la lumière (voir la figure V-12). La lumière générée à une extrémité sera transférer à l'autre en perdant très peu d'énergie.



Le guidage est un moyen efficace de transporter de l'énergie, en confinant la lumière dans un milieu, grâce à des réflexions totales contre des matériaux voisins d'indice plus faible. Néanmoins, la condition de réflexion totale n'est pas suffisante pour permettre le guidage : on montre facilement que les conditions de continuité des champs aux interfaces ne peuvent être vérifiées que pour un ensemble discret et fini de modes du guide. Chaque mode guidé se comporte comme une onde plane dans la direction longitudinale du guide. Un mode est un état physique spécifique dans la propagation de l'onde lumineuse le long du guide. Les modes sont associés à des fréquences particulières. En outre, un ou plusieurs modes peuvent être présents lorsque la lumière est acheminée le long d'un guide d'ondes. En fonctionnement monomode, seule une fréquence unique de lumière est acheminée le long du guide, alors qu'en fonctionnement multimode, un certain nombre de modes et de fréquences sont utilisés. Dans les applications de télécommunications, le fonctionnement monomode est souvent souhaité.

## 2- Caractérisations optiques en géométrie guidée

Le principe des mesures en géométrie guidée est relativement simple : il s'agit d'introduire la lumière dans une structure guidante, puis de la collecter en fin de parcours, afin d'en réaliser l'analyse spectrale. Dans la pratique les difficultés sont liées non seulement à la taille microscopique (au moins le long d'une direction) de l'objet à étudier, mais aussi à l'étendue spectrale de la lumière à utiliser.

L'absorption de la SiP implique d'importantes restrictions du point de vue des longueurs d'ondes envisageable : la longueur des échantillons étant de l'ordre de mm, il n'est pas possible de travailler dans le visible. Pour sonder une grande plage spectrale, on utilise la quasi-totalité du proche infrarouge ( $0.7\mu\text{m} < \lambda < 1.6\mu\text{m}$ ), ce qui limite fortement l'éventail de détecteurs utilisables.

Il y a deux procédés pour introduire la lumière afin de faire une étude spectrale de la structure guidante : injection de la lumière blanche par la tranche ou l'excitation d'un émetteur interne.

\* émetteur interne

L'utilisation d'un émetteur intégré à la structure à étudier est une méthode qui a fait ses preuves pour la caractérisation de structures guidantes à bandes photoniques interdites [20]. Elle permet d'affranchir de l'injection de lumière qui peut être problématique, notamment lorsque l'épaisseur des couches guidantes est très faible. Il s'agit donc d'utiliser une structure guidante qui possède en outre des propriétés de photoluminescence. L'émetteur peut être le matériau lui-même, mais l'insertion d'un autre système (molécules de colorant, puits ou boîtes quantiques) est également possible.

## 3- Différents types de pertes optiques

La propagation d'un faisceau dans un guide est soumise à des pertes optiques de différentes natures. On distingue :

♦ Les pertes intrinsèques, inhérentes au matériau, attribuées à la diffusion Rayleigh (micro-inhomogénéités d'indice, de composition et de densités), à l'absorption UV et multiphonons.

♦ Les pertes extrinsèques composées :

- *des pertes par diffusion* : proviennent d'imperfections localisées au sein de la couche guidante ou aux interfaces.

- *des pertes par absorption* : principalement causées par la présence d'impuretés chimiques dans la matrice.

- *des pertes par réflexion* : liées à la rugosité de surface qui entraîne une modification des conditions de réflexion et provoque ainsi une diminution de l'intensité du signal. Ces pertes sont plus grandes pour les modes de propagation d'ordre élevé pour lesquels le nombre de réflexions aux interfaces est plus important.

- *des pertes par radiation* : dues à un transfert d'une partie de l'énergie d'un mode guidé vers un mode de radiation (à l'interface guide-air ou guide-substrat). Les pertes de radiation sont généralement négligeables pour les modes bien confinés et, au contraire, élevées pour les modes d'ordre élevé.

#### **4- Effet de l'oxydation**

Après oxydation, le SP se transforme en SiP. Ainsi, une fois obtenus, les guides d'ondes ont été oxydés pour développer la gamme de fonctionnement dans le spectre visible. Dans le visible et la proche IR, des pertes de propagation de  $0.3 - 5 \text{ dB cm}^{-1}$  ont été démontrées pour les guides d'ondes de SiP [4-6, 21-24]. Pour les guides d'ondes à base du SP, ces pertes étaient plus hautes ( $5 - 10 \text{ dB cm}^{-1}$ ). En plus, le verre de SiP est très utile pour l'incorporation des différentes substances. En effet, ces systèmes ont été étudiés après imprégnation dans des colorants organiques [13, 25-27]

## **II- Choix de l'épaisseur des couches et des longueurs d'ondes de la lumière guidée.**

### **1 Choix de l'épaisseur des couches**

Selon l'épaisseur de la couche guidante et la longueur d'onde utilisée, les guides d'ondes peuvent être soit monomodes soit multimodes. Pour avoir un guidage monomode il suffit que l'épaisseur de la couche de guidage soit de même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la lumière à guider. Si l'épaisseur de cette couche est de quelques longueurs d'ondes alors aura un guidage multimodes. La couche de confinement est choisie de telle façon qu'on peut l'assimiler à un milieu infini comparée aux dimensions de la couche de guidage. Ainsi, son épaisseur est de quelques ordres de celui de la couche de guidage.

Dans notre cas, dans le visible, les guides monomodes sont les bicouches C-D et les guides multimodes sont les bicouches A-B.

### **2- Choix des longueurs d'ondes de la lumière guidée.**

Les guides d'ondes réalisés sont imprégnés dans des solutions de RhB et Rh6G. Ces colorants sont caractérisés par une absorption et une émission en grande partie dans le visible. Par suite, l'étude de l'effet de l'incorporation de ces colorants sur les pertes optiques des guides nécessite l'utilisation des raies d'excitation dans le visible. A titre comparatif, on a étudié le guide A-B imprégné dans une solution de RhB pour une longueur d'onde dans l'infrarouge (1550 nm) où le colorant n'absorbe pas et les pertes optiques du guide ne peuvent pas être liées à l'absorption du colorant.

## **III- Caractérisation optiques des guides**

### **1- Imagerie par Microscope optique et MEB**

La figure V-13 (a) présente une image par MEB d'un guide d'onde à base de SP monomode (C-D). Les deux couches de propagation et de confinement sont distinguées par la différence de contraste. La couche de propagation est la couche supérieure d'épaisseur de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$ . Après gravure plasma, on s'attend à avoir une couche de guidage dont l'épaisseur est de l'ordre de 800 nm. La gravure est suivie d'une oxydation thermique.

La figure V-13-b représente une image par microscopie optique d'un guide oxydé monomode (C-D). Les deux couches de propagation et de confinement sont distinguées par la différence de contraste. La couche de propagation est la couche supérieure

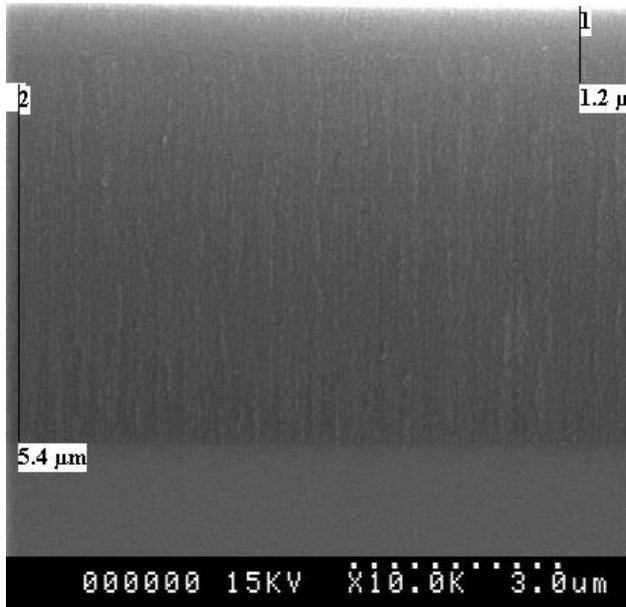


Figure V- 13 (a) : Image en coupe transverse par MEB d'un guide non oxydé monomode (C-D).

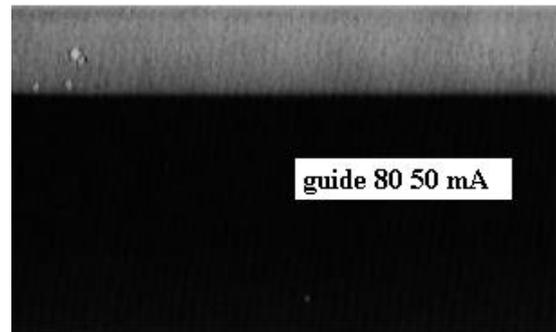


Figure V- 13 (b) : Image en coupe transverse par microscopie optique d'un guide oxydé monomode (C-D).

La figure V-14 présente une image d'un guide d'onde à base de SiP multimode (A-B). On remarque que les épaisseurs des deux couches sont de même ordre de grandeur.

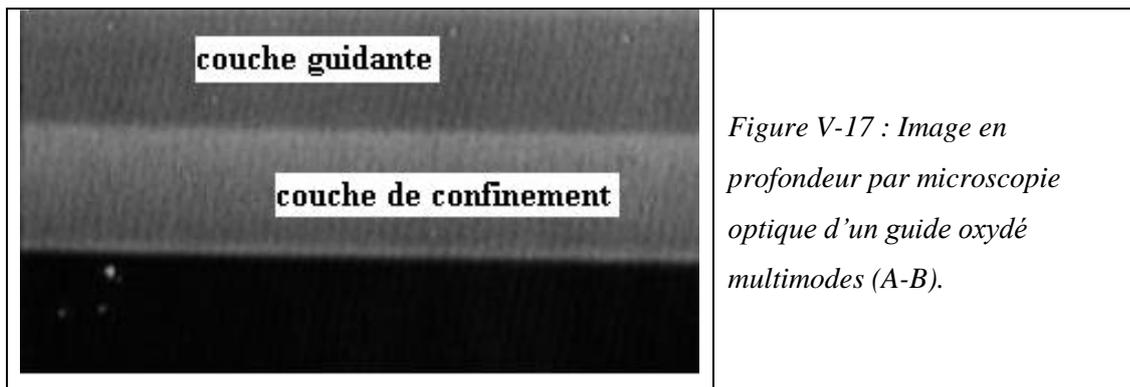


Figure V-17 : Image en profondeur par microscopie optique d'un guide oxydé multimodes (A-B).

## 2- Spectres de réflectivité des guides imprégnés

La figure V-15 montre les spectres de réflectivité des guides d'ondes planaires à base de SiP avant et après immersion dans des solutions de RhB et Rh6G de même concentration, égale à  $10^{-4}$  M. La variation du contraste des franges d'interférences avant et après imprégnation est un signe de l'incorporation des molécules des colorants à l'intérieur des pores de la matrice. En particulier, l'absence des franges d'interférence dans la gamme du visible est due principalement de l'absorption

des colorants. En fait, cette gamme spectrale coïncide avec la bande d'absorption des deux colorants. Dans la matrice poreuse, l'absorption des molécules de RhB est plus importante que celle des molécules de Rh6G et elle est faiblement décalée vers le rouge.

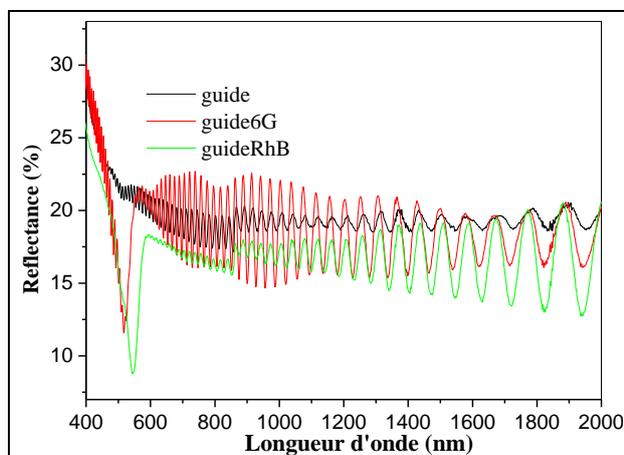


Figure V-18: Spectres de réflectivité du guide d'ondes (C-D) non imprégné et des guides d'ondes imprégnés dans les solutions de RhB et Rh6G.

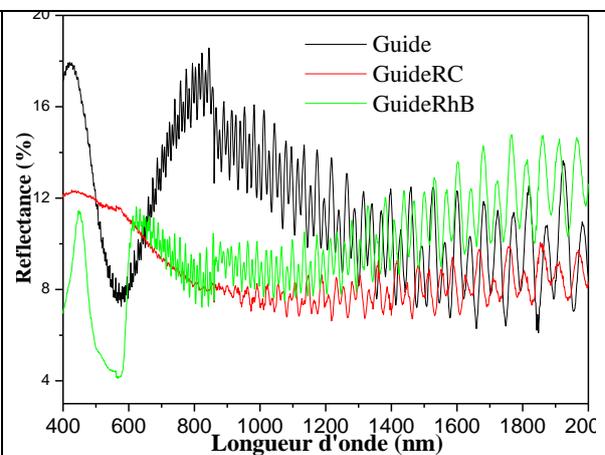


Figure V-19: Spectres de réflectivité du guide d'ondes (A-B) non imprégné et des guides d'ondes imprégnés dans les solutions de RhB et RC.

La figure V-19 montre les spectres de réflectivité des guides d'ondes planaires avant et après imprégnation dans des solutions de RhB et de rouge Congo. Dans la matrice poreuse de guide d'ondes, l'effet de l'absorption des molécules de RhB est plus clair que celle des molécules de RC. En effet, la présence de RC n'est pas marquée par une diminution dans le spectre de réflectivité. Ainsi, l'absorption du rouge Congo, dans ce cas n'est pas significative.

### 3- Photoluminescences des colorants dans le guide

Les guides d'ondes de SiP imprégnés dans des solutions de colorants lasers sont caractérisés par des émissions intenses (figure V-17). La PL du guide d'ondes de SiP-RhB est plus efficace que celle du guide d'ondes de SiP-Rh6G. De plus, son émission est décalée vers le rouge par rapport à celle de Rh6G. Ce résultat peut être expliqué par l'effet de l'absorption qui est plus importante et décalé vers le rouge pour la rhodamine B. Ce résultat est en accord avec celui prouvé par les spectres de réflectivité des guides d'ondes imprégnés dans les mêmes solutions (voir la figure V-10).

La figure V-18 montre que le spectre de PL du guide d'onde imprégné dans une solution de RhB dépend de la longueur d'onde d'excitation. Une telle dépendance est attribuée à l'absorption de la RhB. En effet, l'intensité de PL augmente avec l'absorption du colorant laser. La position spectrale de la bande de PL dépend légèrement de la longueur d'onde d'excitation même si la PL est antistokes. D'ailleurs, pour une excitation par un laser He-Ne ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) pour laquelle l'absorption du colorant

est très faible, une intense bande de PL antistokes est observée. Ceci signifie qu'en plus de l'absorption, le mécanisme de PL est régi par un transfert d'excitation du au processus d'interaction entre les molécules de rhodamine et les espèces chimiques dans la surface interne de la SiP [28].

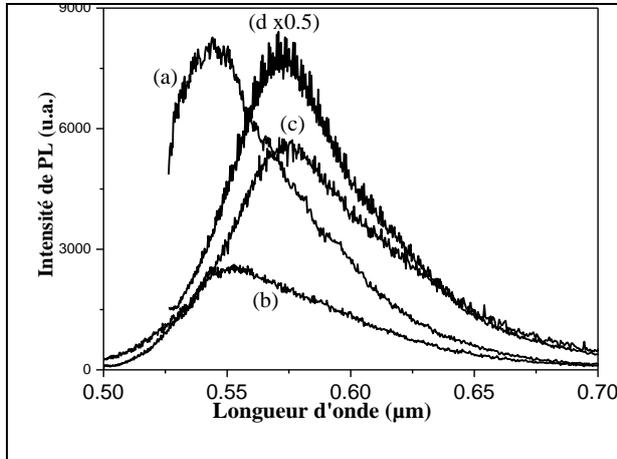


Figure V-17: Spectres de PL du guide d'ondes SiP/Rh6G (a,b) et SiP/RhB (c,d) et excités avec les longueurs d'ondes 514,5 nm (a,c) et 488 nm (b,d).

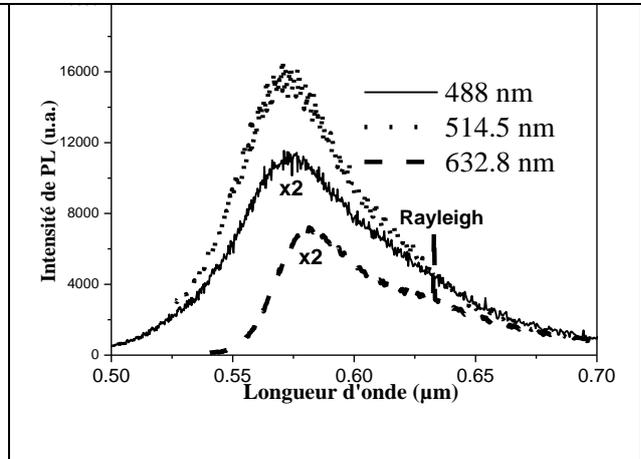


Figure V-18: Spectres de PL du guide d'ondes SiP/RhB excité avec les longueurs d'ondes 488 nm, 514,5 nm et 632,8 nm.

#### IV- Mesure des pertes optiques

Les pertes au cours de la propagation sont un facteur important de l'évaluation de composant d'optique guidée. Elles ont une influence primordiale sur l'efficacité d'un système de télécommunication. On peut distinguer deux sources de pertes:

- Pertes intrinsèques aux matériaux utilisées : absorption, diffusion, défauts, ...
- Pertes dues au composant : courbure, rugosité, fonction optique, ...

De manière générale, elles sont exprimées par unité de longueur et sont proportionnelles à la puissance lumineuse:

Sachant que  $P = P_0 \exp(-\alpha z)$  est la puissance transmise

avec  $P_0$  est la puissance incidente

$z$  est la distance parcourue par la lumière au cours de sa propagation.

$\alpha$  est le coefficient de perte.

$\alpha = \alpha_i + \alpha_e$  où  $\alpha_i$  est les pertes intrinsèques et  $\alpha_e$  est les pertes extrinsèques.

Généralement, les puissances sont exprimées en dBm et les pertes sont exprimées en dB :

On définit les pertes optiques par :

$$Pertes_{dB} = 10 \log \left[ \frac{P(z)}{P_0} \right] = 10 \log [e^{-\alpha z}] \approx -4.3 \alpha z$$

Les pertes optiques ont été mesurées en étudiant la lumière dispersée de la surface du guide d'ondes [29,30]. La lumière laser est injectée à l'aide d'une fibre optique couplée avec le guide d'ondes. L'intensité de la lumière dispersée a été enregistrée avec un appareil-photo numérique placé au-dessus de l'échantillon. Le balayage transversal le long de la direction de propagation a permis

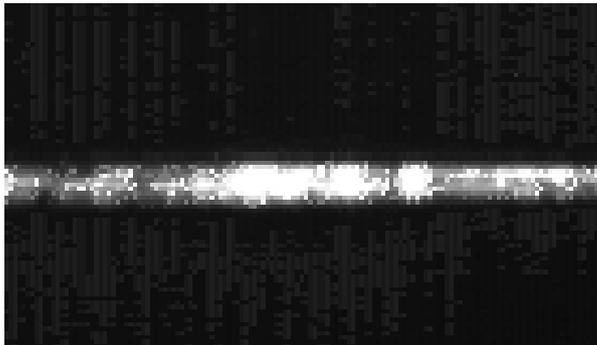
l'obtention d'une distribution à deux dimensions de l'intensité de la lumière des modes guidés. La variation longitudinale a été obtenue en intégrant les données suivant chaque ligne transversale de prélèvement.

Dans cette étude, les valeurs d'atténuation étaient la moyenne de plusieurs mesures effectuées sur plusieurs points de l'échantillon. La polarisation de la lumière couplée dans le guide d'ondes n'était pas commandée. Les premiers 1-2 mm de la face d'entrée de la photographie obtenue n'étaient pas considérés pour améliorer le rapport signal-bruit et pour éviter également de prendre en considération la dispersion multiple au point d'injection de la lumière dans le guide.

## 1- Observation en champ proche de la lumière IR guidée

### a- Cas du guide non imprégné

La figure V-23 présente une photo de la lumière infrarouge (1550 nm) qui se propage à l'intérieur du guide d'onde multimode (A-B) non imprégné. La photo est prise à l'aide d'un appareil photo numérique infrarouge. Elle met en évidence la possibilité d'avoir la propagation de la lumière dans un guide d'ondes à base de SiP. Dans cette figure, on peut remarquer la faible atténuation de la lumière au cours de la propagation dans le guide. Une telle diminution est due aux phénomènes d'absorption en volume et en surface qui caractérise le silicium dans l'infrarouge.



*Figure V-23:  
image de la lumière  
propagée à l'intérieur du  
guide non imprégné avec  
l'excitation 1550 nm*

La figure V-24 montre la distribution de l'intensité de la lumière qui se propage à l'intérieur du guide (A-B) à une dimension (figure V-24-a) et à deux dimensions (figure V-24-b). La variation longitudinale a été obtenue en intégrant les données suivant chaque ligne transversale de prélèvement. L'intensité de la lumière diminue exponentiellement avec la distance de propagation selon la direction (Oz). Ces figures montrent que le guide d'ondes était le siège de propagation de plusieurs modes qui sont due à l'importante épaisseur de la couche de guidage (13,4  $\mu\text{m}$ ).

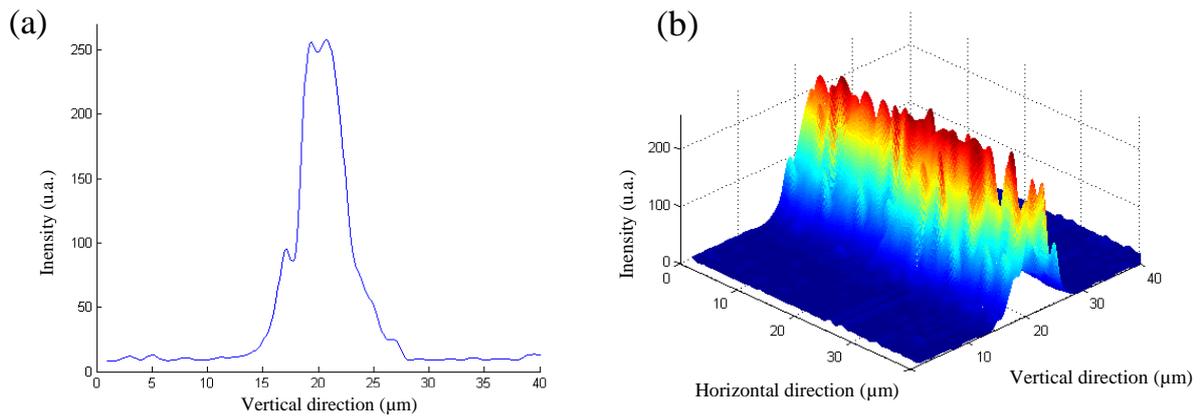


Figure V-24 : Simulation de l'intensité de la lumière IR (1550 nm) qui se propage dans le guide (A-B) non imprégné : (a) à une dimension et (b) à 2 dimensions.

### b- Cas du guide imprégné dans une solution de RhB

Après imprégnation du guide (A-B) dans une solution de RhB de concentration  $5.10^{-4}$  M, l'atténuation de la lumière, au cours de la propagation, augmente considérablement comparée à celle dans le guide non imprégné (figure V-25 (a)).

La figure V-25 (b) montre que le profil de l'intensité de la lumière guidée est bien ajustée par l'équation  $I(z) = I_0 \exp(-\alpha z)$  avec  $\alpha$  est le coefficient d'absorption du composite RhB-SiP.

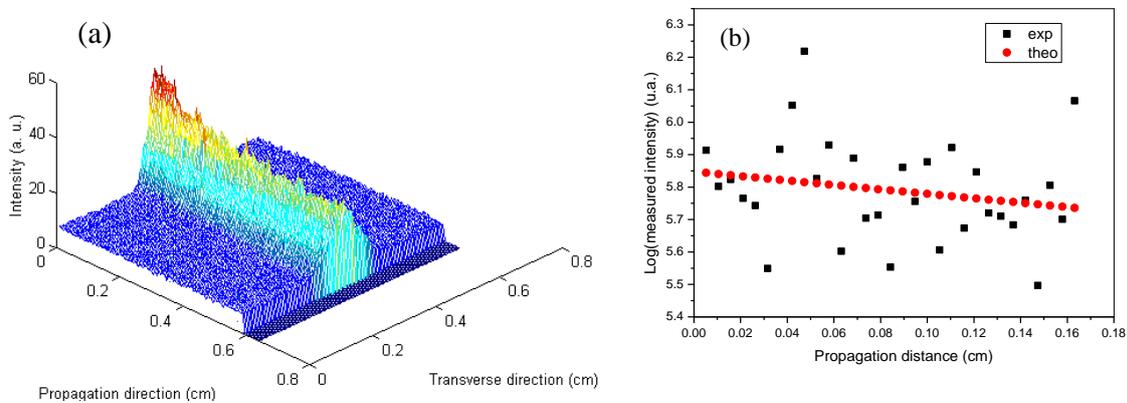


Figure V-25 : (a) simulation à 2 dimensions de l'intensité de la lumière IR (à 1550 nm) qui se propage dans le guide (A-B) imprégné dans une solution de RhB ( $5.10^{-4}$  M), (b) : fit de l'intensité de la lumière propagée dans le même guide en fonction de la distance de propagation.

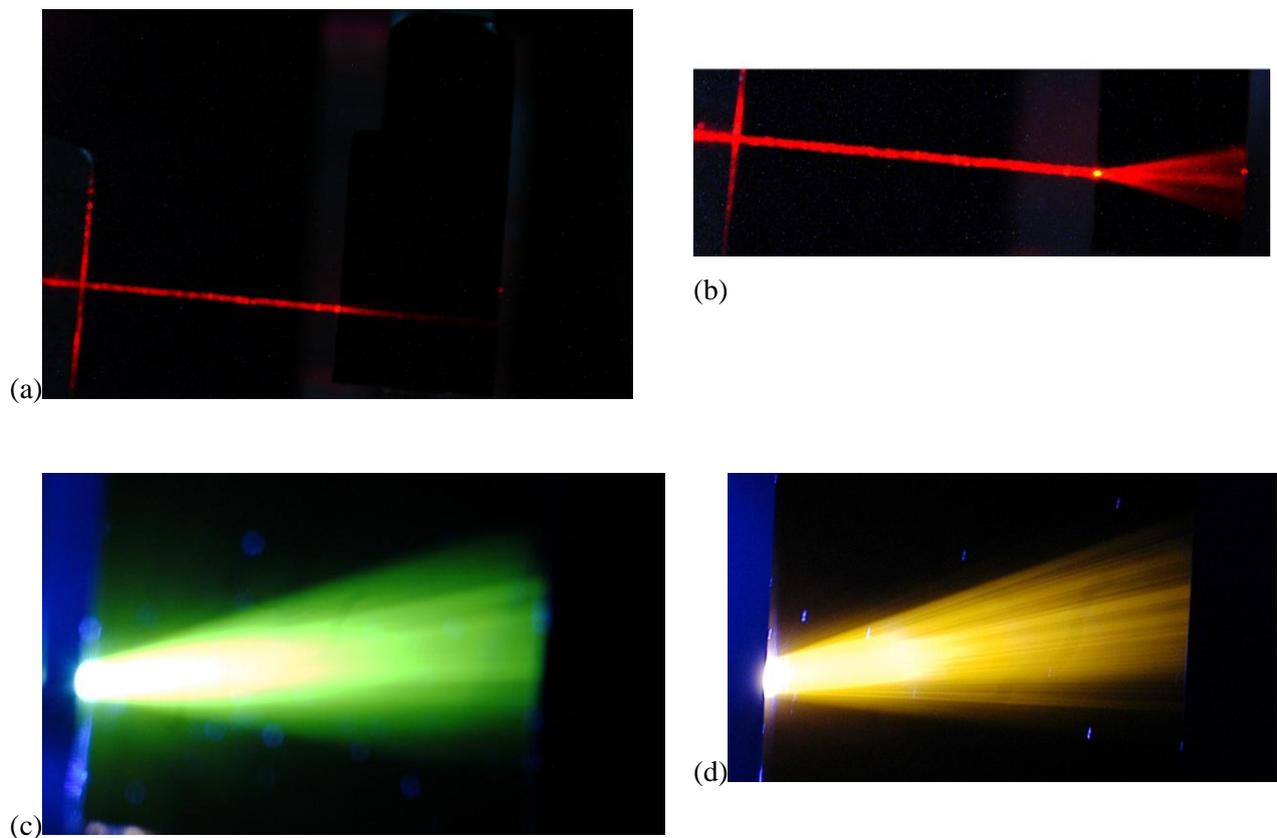
## 2- Observation en champ proche de la lumière visible guidée

Les photos de la lumière visible propagée dans le guide monomode, après imprégnation dans les solutions de Rh6G et RhB, sont présentées dans la figure V-26. Etant donné que l'émission des colorants s'étend vers le rouge alors, la lumière laser de longueur d'onde  $\lambda = 633$  nm se propage dans le guide sans changement appréciable de sa couleur.

La figure V-26-c montre la propagation de la lumière laser, de longueur d'onde  $\lambda = 445$  nm, dans un guide monomode incorporé par des molécules de Rh6G. La lumière sortante est verdâtre alors

que la lumière incidente est bleue. Le changement de la longueur d'onde montre la participation du colorant laser dans la lumière guidée. En effet, le rôle de la lumière incidente est d'exciter les molécules du colorant. Ces molécules émettent par suite une lumière décalée vers le rouge par rapport à la lumière d'excitation.

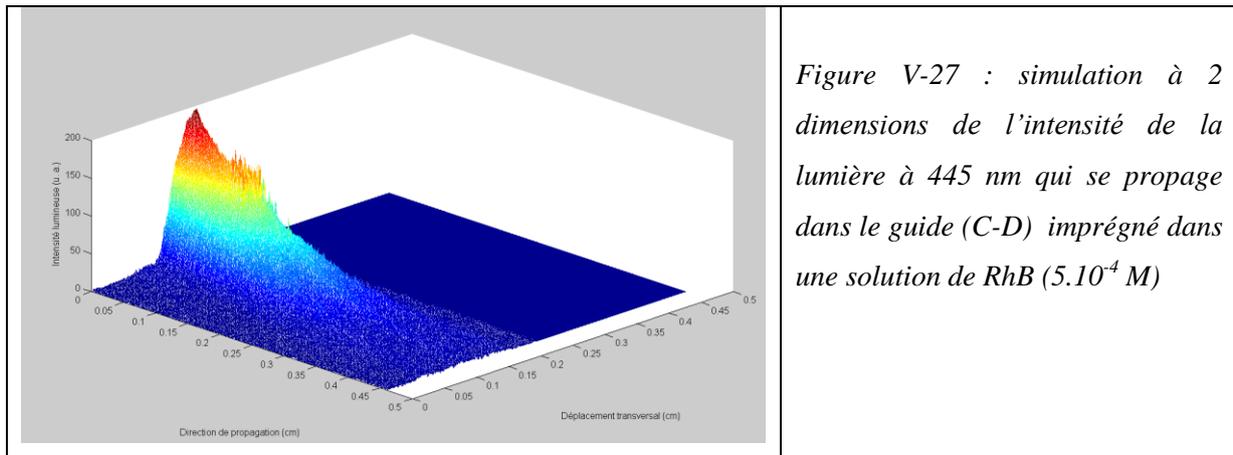
La figure V-26-d représente la propagation de la lumière laser de longueur d'onde  $\lambda = 445$  nm dans un guide monomode incorporé par des molécules de RhB. La lumière transmise par le guide est jaunâtre. Un tel résultat est attendu sachant que l'émission de la RhB est décalée vers le rouge par rapport à celle de la Rh6G. Ce comportement confirme les résultats observés dans les spectres de PL et de réflectivité.



*Figure V-26: photographie de la lumière propagée dans les guides monomodes imprégnés dans les solutions de RhB et Rh6G : (a) OPSW/Rh6G 633 nm, (b) OPSW/RhB 633 nm, (c) OPSW/Rh6G à 445 nm et OPSW/RhB à 445 nm.*

La Figure V-27 montre la simulation à 2 dimensions de l'intensité de la lumière ( $\lambda = 445$  nm) qui se propage dans le guide (C-D) imprégné dans une solution de RhB ( $5.10^{-4}$  M). On remarque une importante diminution de l'intensité de la lumière guidée à travers le guide qui traduit l'importante perte optique à cette longueur d'onde visible. Cette atténuation est plus importante que celle dans l'IR (1550 nm). Sachant que dans les guides monomodes on peut négliger les pertes dues à la diffusion en

volume, alors l'augmentation des pertes dans le visible ne peut être due qu'à l'absorption des molécules de colorant.



### 3) Mesure des pertes optiques

#### a- Cas de la propagation en IR

Les mesures de pertes optiques dans un guide nécessitent la mesure, en différents points de la surface de ce guide, de l'intensité  $I$  de la lumière dispersée. La diminution de l'intensité  $I$  est ajustée typiquement avec une fonction exponentielle.

L'ajustage a permis d'estimer la valeur des pertes à 1,1 dB/cm pour la lumière IR (1550 nm). Cette valeur est relativement plus importante que la valeur des pertes des guides d'ondes à base de SiP rapportés en littérature [30, 31]. C'est probablement dû à une oxydation incomplète des cristallites de silicium. En effet, nous avons réalisé l'oxydation du guide d'ondes à l'air alors que dans la littérature, généralement une atmosphère d' $O_2$  est utilisée. Ainsi, il est possible que l'oxydation de nos guides ne soit pas parfaite ce qui favorise la présence des défauts et fait augmenter l'absorption.

Les principales raisons pour expliquer l'origine des pertes optiques sont l'absorption, la dispersion de surface et de volume.

Après l'imprégnation, la valeur de perte est estimée à 1,8 dB/cm. Cette valeur est plus importante que celle sans imprégnation. Vu que les colorants sont faiblement absorbants à 1550 nm alors l'absorption n'est pas la cause principale des pertes. En effet, il est connu que la dispersion de volume est la raison principale des pertes dans le visible [30]. Donc dans notre cas, la dispersion de surface est la principale cause des pertes à 1550 nm. En fait, nous pensons qu'après évaporation du solvant, la présence des colorants sur la surface du guide d'ondes est inévitablement même si la surface est bien nettoyée avec l'éthanol. De tels agrégats de colorant peuvent agir en tant que source additionnelle de dispersion extérieure.

#### b- Cas de la propagation en visible

La Figure V-28 représente les variations des pertes optiques, aux longueurs d'ondes 445 nm et 633 nm, des guides d'ondes monomodes imprégnés en fonction de la concentration des solutions de RhB et de Rh6G.

Avant imprégnation, les valeurs des pertes optiques étaient égales à 1,6 et à 3,2 dB/cm respectivement à 633 nm et à 445 nm. Les pertes ont doublé à cause de l'augmentation de l'absorption de la silice. A ces deux longueurs d'ondes et après imprégnation, les pertes optiques augmentent par rapport aux pertes du guide non imprégné et augmentent aussi avec la concentration du colorant en solution. Ce comportement est donc lié à la présence des colorants dans le guide et est due principalement à l'absorption du colorant. D'ailleurs, pour la même concentration du colorant, le coefficient de perte optique est plus important à la longueur d'onde où l'absorption est plus importante.

Pour la même concentration, la perte optique relative au guide d'ondes imprégné dans RhB est plus importante que la perte optique du guide d'ondes imprégné dans Rh6G. Ce comportement confirme les résultats obtenus avec les mesures de PL et de réflectivité. En fait, l'absorption de RhB est plus importante que l'absorption de Rh6G dans la gamme du visible. L'augmentation particulière des pertes optiques pour le guide d'ondes imprégné dans la Rh6G de concentration  $10^{-4}$  M, à 445 nm, peut être expliquée par l'importante absorption des molécules de colorant à cette longueur d'onde et par la formation d'agrégats de colorant.

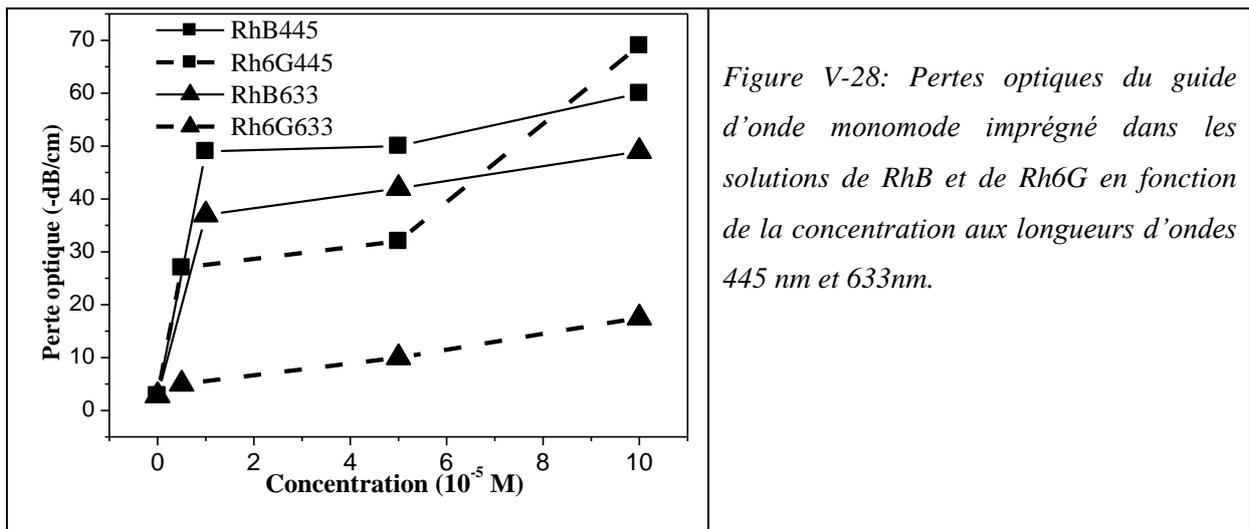


Figure V-28: Pertes optiques du guide d'onde monomode imprégné dans les solutions de RhB et de Rh6G en fonction de la concentration aux longueurs d'ondes 445 nm et 633nm.

## Conclusion

Les propriétés optiques des guides d'ondes à base de SiP imprégnées dans des solutions de colorants lasers ont été étudiées. Les paramètres optiques de guide d'ondes avant et après imprégnation sont déterminés à partir des spectres de réflectivité. Les valeurs des pertes optiques sont déterminées à deux longueurs d'ondes et pour différentes concentrations des colorants. L'absorption est à l'origine de ces pertes.

## Bibliographie

- [1] G. E. Moore, *Electronics* 38 (1965) 114.
- [2] M. Kawachi, *Opt. Quantum Electron.* 22 (1990) 391.
- [3] R. M. Emmons, B. B. Kurdi, D. G Hall, *J. Quantum Electron.* 28 (1) (1992) 157.
- [4] A. Loni, L. T. Canham, M. G. Berger, R. Arens-Fisher, H. Munder, H. Luth, H. F. Arrand, T. M. Benson, *Thin Solid films*, 276, (1996) 143.
- [5] P. Ferrand, R. Romestain, *Appl. Phys. Lett.* 77 (22) (2000) 3535.
- [6] S. Nagata, S. Matsushita, K. Saito, Y. Ohshita, Y. Maeda, M. Yamaguch, A.J. Ikushima, *Appl. Phys. Lett.* 82 (16) (2003) 2559.
- [7] H. F. Arrand, T. M. Benson, A. Loni, M. G. Krueger, M. Thoenissen et H. Luth *Electron. Letters*, 33 (1997) 1724.
- [8] M. G. Berger, M. Thonissen, R. Arens-Fischer, H. Munder, H. Luth, M. Arntzen et W. Theiss, *Thin Solid Film*, 255, (1995) 313.
- [9] R. herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand and J. L. Ginoux, *J. Electrochem. Soc.* 68, (1984) 721.
- [10] P. Gupta, V. L. Colvin et S. M. George, *Phys. review B*, 37, (1988) 8234.
- [11] C.Xu, Q.Xue, Y.Zhang, Y.Cui, L.Ba, B.Zhao, N.Gu, *Nanotechnology* 13, (2002) 47.
- [12] S. Anita et al. *J. Lumin.* 114 (2005) 15.
- [13] S. Létant, J. C. Vial, *J. Appl. Phys.* 82, (1997) 397.
- [14] A. Anedda, C. M. Carbonaro, F. Clemente, R. Corpino, P.C. Ricci, S. Rossini, *Mat. Sc. and Engin. C* 25, (2005) 641.
- [15] W. Theiβ, *Surface Science Reports* 29 (1997) 91.
- [16] X. M. Han, J. Lin, R. B. Xing, J. Fu, S. B. Wang, *Materials Letters* 57 (2003) 1355.
- [17] Bruggeman D. A.G, *ann. Phys.*, vol. 24 (1925) 636.
- [18] K. Barla, R. Herino, G. Bomchil, *J. Appl. Phys.* 59 (1986) 439.
- [19] S. Setzu, P. Solsona, S. Létant, R. Romestain, J. C. Vial, *Eur. Phys. J. AP.* 7 (1999) 59.
- [20] D. Labilloy, H. Benisty, C. Weusbuch, T. F. Kraus, R. M. De La Rue, V. Bardinal, R. houdré, U. Oesterle, D. Cassagne, C. Jouanin, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 4147.
- [21] M. Takahashi, M. Araki, N. Koshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (9A/B) (1998) L1017, Part 2.
- [22] Q. Zhu, W. Jiang, K. Yatsui, *J. Appl. Phys.* 86 (9) (1999) 5274.
- [23] J. Charrier, C. Lupi, L. Haji, C. Boisrobert, *Mater. Sci. Semicond. Proces.* 3 (2000) 357.
- [24] M. Balucani, V. Bondaranko, A. Klusko, A. Ferrari, *Opt. Mater.* 27 (2005) 776.
- [25] P. Pirasteh, J. Charrier, Y. Dumeige, P. Joubert, S. Haesaert, A. Chaillou, L. Haji, P. Le Rendu, and T. P. Nguyen, *Phys. Status Solidi A* 202 (2005) 1712.
- [26] H. A. Lopez , P. M. Fauchet, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 3704.
- [27] S. Setzu, S. Létant, P. Solsona, R. Romestain, J. C. Vial, *J. Lumin.* 80 (1999) 129.

- [28] A. Chouket, H. Elhouichet, R. Boukerroubm, M. Oueslati, Phys. Stat. Sol. (a) 204, No. 5 (2007) 1518.
- [29] Y. Okamura, S. Sato and S. Yamamoto, Applied Optics, 24, N°24, 57 (1985).
- [30] P. Pirasteh, J. Charrier, Y. Dumeige, S. Haesaert and P. Joubert, J. of Appl. Phys., 101 (7) (2007) 083110.
- [31] P. Pirasteh, J. Charrier, Y. Dumeige, A. Chaillou, M. Guendouz, L. Haji, Appl. Surf. Science 253 (2007) 34.

## Conclusion Générale

Ce travail de thèse a été consacré à l'élaboration et à l'étude optique des nanocomposites de silicium poreux et de colorant laser. Les échantillons de SP sont élaborés par anodisation électrochimique dans une solution d'HF, eau et éthanol. Les molécules des colorants sont incorporées dans les pores du SP et de la silice poreuse (SiP) par imprégnation de ces échantillons dans des solutions éthanoïques de RhB et Rh6G. La SiP est obtenue par oxydation à hautes températures du SP. Les nanocomposites ainsi formés sont bien rincés dans l'éthanol à fin d'éviter la formation des agrégats de colorant sur les surfaces des échantillons.

La spectroscopie infrarouge (FTIR) a montré l'infiltration des molécules de colorant à l'intérieur des pores des matrices. Les spectres de réflectivité ont prouvé que la répartition des molécules des colorants est homogène et uniforme sur toute l'épaisseur de la couche de SP et la couche de SiP. En effet, les spectres de réflectivité sont bien modélisés par un modèle à simple couche. L'étude de la photoluminescence (PL) montre que l'émission des couches fait intervenir les molécules de colorant et les cristallites de silicium. Elle dépend de la nature et de la quantité du colorant incorporées et de l'état d'oxydation des cristallites. Les résultats de l'effet de la longueur d'onde d'excitation sur la PL des nanocomposites montrent qu'un processus de transfert d'excitation du SP aux molécules de colorant peut avoir lieu puisque les conditions de transfert d'excitation sont satisfaites tant que l'absorption de l'accepteur (molécules de colorant) présente un recouvrement spectral avec l'émission du donneur (SP). En plus, ce travail montre que l'émission dans les matrices oxydées est régie par des interactions entre les molécules de colorants qui sont des sites cationiques et les espèces chimiques de la surface des cristallites qui sont des sites anioniques. L'évolution de l'intensité de PL des nanocomposites en fonction de la concentration de colorant montre la présence d'un phénomène d'auto-extinction qui dépend de la matrice et de la nature du colorant. Pour les nanocomposites RhB-SP, une intense émission antistokes est observée dont l'origine est un phénomène non linéaire.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des mécanismes d'excitation et d'émission dans les nanocomposites Rh-SP. Cette étude a fait appel à des mesures de mémoire de polarisation. La diminution de ce degré de polarisation dans la gamme d'émission du colorant constitue une preuve directe de l'existence du transfert d'excitation. En effet, suite à un transfert d'excitation la lumière émise est non polarisée. Les cristallites de silicium jouent le rôle des donneurs alors que les molécules de la rhodamine sont les accepteurs. L'effet de la longueur d'onde d'excitation sur le degré de polarisation a mis en évidence aussi bien un transfert de l'émission rouge que l'émission bleue du SP vers les molécules de RhB et de Rh6G. L'étude montre que ce transfert dépend de l'état de passivation de la matrice. En effet, bien que la rhodamine soit un colorant cationique qui préfère interagir avec les

sites d'oxygène dans les cristallites, le traitement HWA diminue le transfert. Ce comportement est expliqué par le déplacement vers le rouge de la bande d'émission du SP traité HWA. Ainsi, le chevauchement entre l'émission du SP et l'absorption du colorant diminue.

D'autre part, nous avons montré une large amplification de l'intensité de PL que dans le cas d'un codopage du SP avec un mélange des deux colorants. Par mesure de degré de mémoire de polarisation, nous avons mis en évidence un important processus de transfert d'excitation dont lequel les cristallites de si et la Rh6G jouent le rôle des donneurs alors que la RhB se comporte comme un accepteur.

Ces résultats peuvent être améliorés afin de réaliser des lasers à l'état solide. Pour ce laser, le silicium poreux joue le rôle de la matrice et les colorants lasers présentent le milieu actif. En effet, le transfert d'énergie améliore l'émission du colorant accepteur alors que la matrice poreuse assure la stabilité des molécules du milieu actif et réduit leur photodégradation observée dans les lasers liquides.

Le dernier chapitre présente les effets de l'incorporation des molécules de colorants sur le guidage de la lumière visible dans les guides plans de SiP. En utilisant le modèle de Bruggeman, la simulation des spectres de réflectivité des monocouches, avant et après imprégnation, a permis de déterminer les indices de la couche guidante et de la couche de confinement. Des images par microscope optique et par microscope électronique à balayage (MEB) ont permis la détermination des épaisseurs des deux couches. Les conditions de guidage optique sont satisfaites puisque l'indice de réfraction de la couche guidante est toujours supérieur à celui de la couche de confinement. Les guides ainsi obtenus sont monomodes tant que l'épaisseur de la couche guidante est de l'ordre de 1 $\mu$ m. L'étude montre effectivement un guidage optique de la lumière visible et de la lumière IR dans les guides plans que se soit avant ou après imprégnation dans les solutions de colorants. Des mesures de pertes sont menées à différentes longueurs d'ondes en fonction de la concentration des colorants en solution. Les pertes augmentent en fonction de l'absorption du colorant et de sa concentration. Elles sont attribuées à l'absorption optique et à moindre degré à la diffusion de la lumière par les molécules du colorant.

Comme perspectives, nous pensons à l'étude du traitement du SP pour avoir une bande de PL qui chevauche totalement la bande d'absorption du colorant à fin d'augmenter le maximum possible le taux de transfert d'énergie qui permet une amplification du signal de PL. De même, nous pensons à l'élaboration et l'utilisation des guides d'ondes canaux et des microcavités de SiP comme matrices pour les colorants afin de minimiser les pertes optiques ou obtenir une amplification optique de la lumière guidée.

L'étude de l'anisotropie optique des composites à base de SiP-colorant laser peut constituer un autre thème de recherche.