

Titre: Fabrication de couches minces de TeO₂ et étude d'ions erbium
Title: implantés pour une plateforme de photonique quantique

Auteur: Soufiane Kaghad
Author:

Date: 2023

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Kaghad, S. (2023). Fabrication de couches minces de TeO₂ et étude d'ions erbium
Citation: implantés pour une plateforme de photonique quantique [Mémoire de maîtrise,
Polytechnique Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/57049/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/57049/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Stéphane Kéna-Cohen
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Fabrication de couches minces de TeO_2 et étude d'ions erbium implantés pour
une plateforme de photonique quantique**

SOUFIANE KAGHAD

Département de génie physique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*
Génie physique

Décembre 2023

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

**Fabrication de couches minces de TeO_2 et étude d'ions erbium implantés pour
une plateforme de photonique quantique**

présenté par **Soufiane KAGHAD**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Oussama MOUTANABBIR, président

Stéphane KÉNA-COHEN, membre et directeur de recherche

Sébastien FRANCOEUR, membre

REMERCIEMENTS

J'aimerais d'abord remercier mon directeur de recherche, Stéphane Kéna-Cohen, pour m'avoir accueilli au sein de son groupe et m'avoir encadré tout au long de ma maîtrise. Merci pour ta disponibilité, ton optimisme sans faille et la confiance que tu m'as accordée. Mon passage ici m'offre de belles perspectives pour l'avenir.

J'aimerais remercier aussi les membres du jury, Pr. Oussama Moutanabbir et Pr. Sébastien Francoeur pour prendre le temps de lire et d'évaluer mon mémoire.

Merci au programme FONCER QSciTech, à Yves Bérubé-Lauzière et Vanessa Sandoval-Romero, pour avoir financé une partie de mon parcours, et m'avoir fait découvrir la richesse de l'écosystème quantique au Québec et à Sherbrooke en particulier. J'ai hâte de me joindre à vous.

Je tiens à remercier tous les membres du groupe de recherche qui ont su installer une ambiance conviviale et solidaire. Merci à Louis pour avoir constamment pris le temps de m'aider en laboratoire d'optique, à Pierre-Luc pour ses conseils expérimentés, ainsi qu'à Julien, Alexandre, Orlando, Félix, Tomohiro pour leur soutien.

Un immense merci à Yves Drolet dont la valeur pour les laboratoires de génie physique est inestimable. Merci pour tout ce temps passé ensemble à tenter de réparer le cluster, je serai toujours admiratif devant l'ampleur de tes connaissances et ta capacité d'adaptation à toute épreuve.

Merci à Olivier Sioui-Latulippe pour m'avoir initié aux mesures de DRX et s'être montré aussi disponible. Merci à Martin Chicoine également pour avoir pris le temps de régulièrement m'expliquer le fonctionnement de l'accélérateur de particules et des techniques associées.

Merci à mes collocataires Adrien et Ivan qui m'ont accompagné depuis le début de ma maîtrise, ainsi qu'à tous mes amis qui ont fait de ce premier passage à Montréal une expérience si agréable.

Enfin une pensée particulière pour Elodie et son soutien inconditionnel jusqu'au bout de la rédaction de ce mémoire. Je ne te remercierai jamais assez pour tout le support que tu m'as apporté.

RÉSUMÉ

Dans un contexte de seconde révolution quantique, un certain nombre de technologies voient leur développement s'accélérer avec l'avancée des recherches pour parvenir à exploiter les effets quantiques de la matière. Parmi elles, les plateformes photoniques qui assurent l'interface entre la lumière et la matière jouent un rôle crucial, pour permettre entre autres de propager de l'information et de la stocker à l'aide de mémoires quantiques. Les cristaux dopés aux ions terres rares sont un candidat particulièrement prometteur pour la réalisation de telles plateformes, notamment les ions erbium avec leur transition optique à 1500 nm correspondant aux infrastructures de fibre optique.

Ce projet vise à explorer la possibilité d'un dispositif à base d'ions erbium implantés dans du TeO_2 cristallin. Le TeO_2 présente l'avantage d'avoir un spin nucléaire très faible, et est un semi-conducteur connu pour ses bonnes propriétés acoustiques et la mobilité élevée de ses porteurs de charge. Des couches minces de TeO_2 sont fabriquées par évaporation thermique sous ultra-vide, et leurs propriétés morphologiques sont décrites à l'aide de mesures de diffraction rayons X et de spectrométrie photoélectronique X, en fonction des conditions de déposition et de recuit. Les conditions d'apparition de deux phases cristallines distinctes sont explicitées. La remise en marche du système permettant de faire les déposition est décrite et documentée.

Parallèlement, des substrats de TeO_2 et de SiO_2 sont implantés avec des ions erbium. Des mesures de spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford permettent de caractériser l'impact de l'implantation et de constater la réparation de la maille cristalline après recuit. Un montage de photoluminescence est assemblé et optimisé pour observer les propriétés optiques des ions implantés. Aucun signal n'a pu être mesuré sur les échantillons proposés.

ABSTRACT

The second quantum revolution is accelerating the development of several new technologies aiming at harnessing the power of quantum effects for new applications. Among them, photonics platforms play a crucial role by interfacing light and matter, enabling the transport and storage of quantum information. Rare earth ions doped crystal are a particularly promising candidate for the realization of such platforms, especially with the use of erbium ions and their 1500 nm optical transition, which matches already existing telecommunication infrastructure networks.

The aim of this project is to explore the possibility of a device based on erbium ions implanted in crystalline TeO_2 . TeO_2 displays very low nuclear spin, and is a semiconductor known for its good acoustic properties and the high mobility of its charge carriers. TeO_2 thin films are fabricated by thermal evaporation in ultra-high vacuum, and their morphological properties are described using X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectrometry measurements, as a function of deposition and annealing conditions. The conditions for the appearance of two distinct crystalline phases are explained. The rehabilitation of the deposition system is described and documented.

At the same time, TeO_2 as well as SiO_2 substrates are implanted with erbium ions. Rutherford backscattering spectrometry is used to characterize the impact of the implantation, showing the repair of the crystal lattice after annealing. A photoluminescence setup was assembled and optimized to observe the optical properties of the implanted ions. No signal could be measured on the samples.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
RÉSUMÉ	iv
ABSTRACT	v
TABLE DES MATIÈRES	vi
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xi
LISTE DES ANNEXES	xii
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	4
2.1 Les mémoires quantiques	4
2.1.1 Implémentations de mémoires quantiques	4
2.1.2 Protocoles de stockage de l'information	6
2.2 Erbium en tant qu'émetteur	7
2.2.1 Structure électronique de l'erbium	7
2.2.2 Implantation à l'erbium	8
2.3 Propriétés du TeO ₂	10
2.3.1 Structure du TeO ₂	10
2.3.2 Propriétés optiques et électroniques	11
2.3.3 Couches minces de TeO ₂	13
CHAPITRE 3 INSTRUMENTS ET TECHNIQUES EMPLOYÉS	16
3.1 Dépôt de couches minces par évaporation thermique	16
3.2 Diffraction rayons X	17
3.3 XPS	19
3.4 Implantation et RBS	20
3.5 Photoluminescence	22

CHAPITRE 4	CLUSTER UHV	24
4.1	Présentation de la machine	25
4.2	Difficultés rencontrées et démarches entreprises	28
4.3	Avis aux futurs utilisateurs	34
CHAPITRE 5	FABRICATION ET CARACTÉRISATION DES COUCHES MINCES DE TEO_2	37
5.1	Fabrication des couches	37
5.2	Identification des phases cristallines	38
5.3	Résultats XPS	44
CHAPITRE 6	ERBIUM DANS DES SUBSTRATS DE TEO_2	47
6.1	Implantation des ions	47
6.2	Montage optique de PL	48
CHAPITRE 7	CONCLUSION	53
7.1	Synthèse des travaux	53
7.2	Limitations et suite du projet	53
RÉFÉRENCES	55
ANNEXES	60

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Paramètres de maille des trois polymorphes du TeO_2	11
Tableau 5.1	Récapitulatif des résultats obtenus	40
Tableau 5.2	Pourcentages atomiques relatifs déterminés par XPS pour les échantillons déposés sur silicium, pour un échantillon simplement déposé (SK14), un échantillon recuit à 400°C pendant 60 minutes (SK8) et un échantillon déposé dans une atmosphère d'oxygène de 10^{-5} Pa et recuit de la même manière (SK18), dans les trois cas sans chauffage du substrat pendant la déposition.	45
Tableau B.1	Nomenclature des échantillons déposés et analysés. Les échantillons SK1-9 ont d'abord été recuits pendant 20 minutes puis 60 minutes, les autres seulement 60 minutes, dans un four tubulaire. SKA, SKB, SKC, SKD, SK0, SK13 et SK15 ont été recuits sur une plaque chauffante. SK23 a été recuit in-situ dans le diffractomètre.	62

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Principe d'un répéteur quantique	2
Figure 2.1	Vision d'ensemble des technologies de mémoires quantiques investiguées dans le cadre du projet <i>QAP</i>	5
Figure 2.2	Principe du protocole AFC pour une mémoire quantique	6
Figure 2.3	a) Structure des niveaux d'énergie des ions Er^{3+} implantés b) Distribution radiale des orbitales 4f, 5s et 5p du Pr^{3+}	8
Figure 2.4	Tableau périodique d'abondance d'isotopes de spin nucléaire nul	9
Figure 2.5	Spectre de photoluminescence pour de l'erbium implanté dans une couche de SiO_2	10
Figure 2.6	Structures cristallines des trois polymorphes de TeO_2	12
Figure 2.7	Structure de bande des trois polymorphes	13
Figure 2.8	Exemple de spectres XRD obtenus pour des couches minces déposées par évaporation thermique	15
Figure 3.1	Schéma simplifié d'une chambre d'évaporation thermique	17
Figure 3.2	Illustration de la loi de Bragg, diffraction de rayons X par des plans cristallins	18
Figure 3.3	Illustration du principe des mesures de XPS sur un échantillon de cuivre	20
Figure 3.4	Schéma d'un accélérateur pour implantation ionique	21
Figure 3.5	Montage de PL typique	23
Figure 4.1	Cluster de déposition UHV	24
Figure 4.2	Code LabVIEW assurant le contrôle du système	30
Figure 4.3	Dessin du câble fabriqué	31
Figure 4.4	a) Interface SMI de contrôle des moteurs b) Code chargé au sein des moteurs contrôlant l'initialisation	32
Figure 4.5	Plateforme de support d'échantillon dans la chambre PVD	33
Figure 4.6	Tests de température de la plaque chauffante	35
Figure 5.1	Exemples d'échantillons obtenus. a) Échantillon déposé tel quel b) Échantillon recuit à 400°C sur plaque chauffante c) Échantillon déposé avec oxygène ambiant (10^{-5} Pa) d) Échantillon déposé avec oxygène ambiant et recuit à 400°C	38
Figure 5.2	Profondeur de pénétration des rayons X dans le TeO_2 en fonction de l'angle d'incidence	39
Figure 5.3	Exemples de spectres obtenus avec identification de phase	39

Figure 5.4	Mesure de DRX pendant le recuit in-situ d'un film déposé sur un substrat de quartz (SK23). Le pic apparaissant à température pièce est un artefact de l'instrument de mesure. On observe l'apparition d'une première série de pics à 250°C correspondant à la phase orthorhombique γ . Puis entre 450°C et 500°C une transition de phase s'effectue qui aboutit à une série de pics correspondant à la phase tétragonale α .	41
Figure 5.5	Mesures de DRX sur des films déposés sans recuit et sans chauffage (chauffage insuffisant pour SKB), révélant des couches amorphes. . . .	42
Figure 5.6	Comparaison de deux couches de γ -TeO ₂ obtenues par chauffage du substrat ou par recuit post-déposition	43
Figure 5.7	Films déposés sur des substrats de silicium, recuits à 400°C, déposés avec oxygène ambiant (SK18) ou sans oxygène ambiant (SK8)	44
Figure 5.8	Spectre de XPS et identification des pics pour un échantillon déposé sur silicium. Les pics correspondant à Te3d et O1s sont ensuite mesurés avec une plus grand résolution pour l'analyse quantitative. [Mesures effectuées par Josianne Lefebvre du laboratoire d'analyse des surfaces de Polytechnique Montréal]	46
Figure 6.1	Spectres de RBS sur les films implantés	48
Figure 6.2	Schéma du montage optique de PL	49
Figure 6.3	a) Faisceau elliptique divergent émis par une diode laser b) Exemple de circularisation de faisceau avec deux diodes cylindriques.	51
Figure 6.4	Amélioration de la taille et de la qualité du spot de pompe imagé en sortie du spectromètre, avant et après la mise en place des lentilles cylindriques. Images obtenues à l'aide d'une caméra CCD et analysées avec ImageJ.	51
Figure 6.5	Mesures de test sur un échantillon connu de nanotubes de carbone émettant dans le proche infrarouge	52
Figure A.1	Plaque pour porte échantillon	60
Figure A.2	Rondelles de fixation	60
Figure A.3	Supports pour substrats en silicium	61

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

TeO ₂	Dioxyde de tellure
TiO ₂	Dioxyde de titane
PVD	Physical vapor deposition, dépôt physique par phase vapeur
UHV	Ultra-high vacuum, vide ultra-poussé
NEP	Noise equivalent power, puissance équivalente de bruit
DRX	Diffraction rayons X
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy, spectrométrie photoélectronique X
UPS	UV photoelectron spectroscopy, spectrométrie photoélectronique UV
RBS	Rutherford backscattering spectrometry, spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford
AFC	Atomic Frequency Comb
CRIB	Controlled Reversible Inhomogeneous Broadening
DFT	Density functional theory, théorie de la fonctionnelle de la densité
PL	Photoluminescence
PLE	Photoluminescence excitation, excitation de photoluminescence
E/S	Entrées/Sorties
SMI	Smart Motor Interface
InGaAs	Indium gallium arsenide, arséniure d'indium gallium
EDFA	Erbium doped fiber amplifier, amplificateur à fibre dopée à l'erbium
Er	Erbium
CCPAC	Consortium Canadien des Accélérateurs de Particules Chargées

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	Dessins techniques des pièces fabriquées	60
Annexe B	Liste des dépôts effectués	62
Annexe C	Codes d'acquisition	63

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

La physique quantique a été au centre de la révolution électronique des dernières décennies, expliquant les phénomènes permettant le développement de technologies cruciales dans le monde moderne, comme les lasers ou les transistors. Ces technologies ont été un aboutissement de la première révolution quantique, avec l'avènement au début du XX^e siècle de nouvelles théories permettant d'expliquer le comportement de la lumière et de la matière. Aujourd'hui, une deuxième révolution quantique est en marche [1], qui voit l'émergence de technologies qui visent à directement exploiter des effets quantiques tels que la superposition et l'intrication pour créer, modifier et lire les états quantiques de la matière. Le champ d'application fait encore l'objet d'une vaste exploration [2], mais de nombreuses réalisations faites en laboratoire laissent présager d'un potentiel pour ces technologies d'accomplir des opérations jusque-là irréalisables.

La réalisation d'un ordinateur quantique se présente comme un des plus grands défis des années à venir, et porte la promesse de puissances de calcul inégalables par les ordinateurs classiques sur certaines classes de problèmes, ainsi qu'une capacité de simuler le réel hors de portée des outils actuels. Cela s'accompagne d'un développement de capteurs ultra-sensibles dans le cadre de la métrologie quantique, l'élaboration de tout un pan de l'informatique et de la science des données pour trouver des algorithmes qui sauront exploiter la puissance de ces nouvelles technologies, ainsi que le développement de nouveaux protocoles de communication et les réseaux qui y sont associés. Une multitude de plateformes et d'implémentations sont imaginées pour réaliser ces défis, et en particulier les plateformes de photonique quantique vont jouer un rôle essentiel dans cette évolution [3].

Le photon présente un certain nombre d'avantages pour servir de porteur d'information quantique [4]. Les photons interagissant très peu avec les milieux optiques transparents et encore moins entre eux, l'information quantique qui y est encodée est très robuste face à la décohérence. Additionnellement, les photons présentent de multiples degrés de liberté qui peuvent servir pour encoder l'information (mode, fréquence, polarisation). Si de la recherche est menée pour réaliser des processeurs entièrement photoniques, ce sont surtout des candidats évidents pour le transport de l'information au sein de réseaux de communication de par leur vitesse de déplacement, et l'existence d'infrastructures servant déjà à propager la lumière sur de longues distances. Un réseau de communication quantique permettrait la propagation sur de longues distances d'états quantiques (photons intriqués par exemple), rendant possible la réalisation de certains protocoles de communication inviolables.

Le principal obstacle à la distribution de photons sur de longues distances est l'atténuation subie par la lumière au sein d'un réseau de fibres optiques, qui croît exponentiellement avec la distance parcourue. Dans le cas classique, des stations de relais placées le long du chemin permettent de copier puis régénérer l'intensité du signal à intervalles réguliers. Dans le cas quantique, il n'est pas possible d'agir de même à cause de l'impossibilité de copier un état quantique (théorème de non-clonage). Le protocole de répéteur quantique [5] cherche à pallier ce problème en proposant une architecture permettant de propager de l'intrication sur de très longues distances en divisant le trajet en segments plus courts, puis en propageant l'intrication entre nœuds de plus en plus éloignés à base d'opérations d'échange d'intrication (figure 1.1).

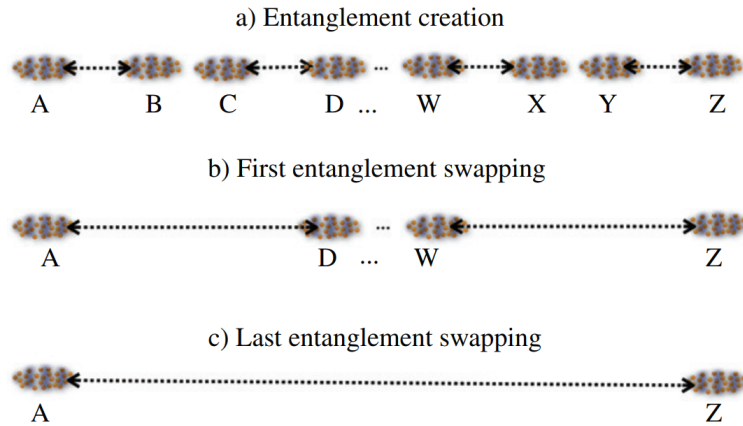


FIGURE 1.1 Principe d'un répéteur quantique. Des mesures d'états de Bell permettent d'effectuer des échanges d'intrication et de lier des nœuds de plus en plus éloignés. ©2012 Taylor & Francis [6]

Un composant essentiel de cette architecture est la mémoire quantique. Cette interface permet de stocker l'état quantique d'un photon incident puis de le réémettre avec une grande efficacité et une grande fidélité [7]. D'autres critères pour évaluer la performance d'une mémoire quantique sont la durée de stockage, la bande passante, la possibilité de stocker plusieurs photons différents et la longueur d'onde. Ces critères affectent la gamme d'utilisations qu'une mémoire quantique peut avoir. Parmi les multiples implémentations qui sont explorées pour réaliser des mémoires quantiques, les ions terres rares implantés dans un cristal hôte figurent parmi les plateformes les plus prometteuses, notamment grâce aux longs temps de vie observés [8]. Les plateformes basées sur les solides implantés aux ions terres rares visent à exploiter les transitions optiques au sein des couches électroniques $4f$, caractérisées par une fine largeur de bande homogène. Contrairement à d'autres types d'impuretés implantées dans des solides qui vont être très affectées par les interactions avec les atomes du solide environnant, les électrons participant à ces transitions optiques sont protégés par les orbitales $5s$ et $5p$ plus

éloignées du noyau atomique, de telle sorte que les ions au sein de la maille se comportent comme des atomes libres au niveau de leur structure énergétique [9]. Les ions erbium (Er) sont particulièrement attractifs pour leur compatibilité avec les réseaux de fibre de communication déjà existants. Leur transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ autour de 1500 nm se situe en plein dans la bande de transmission maximale des fibres optiques utilisées dans les systèmes de communication.

Le choix du solide implanté est dicté par la nécessité d'un environnement cristallin peu bruyant d'un point de vue magnétique. Cela implique de choisir des matériaux avec une très faible abondance de spins nucléaires de manière à minimiser les interactions entre les ions implantés et le bruit environnant. De longs temps de cohérence ont pu être atteints pour des ions implantés dans des cristaux de Y_2SiO_5 ou plus récemment dans du TiO_2 [10, 11]. De ce fait, le dioxyde de tellure (TeO_2) est un candidat intéressant pour servir d'hôte cristallin, par sa faible abondance de spins nucléaires à l'état naturel. Par ailleurs, c'est un matériau semi-conducteur déjà très connu pour ses propriétés acousto-optiques [12] ainsi qu'une grande mobilité des porteurs de charge [13], laissant entrevoir le potentiel pour un contrôle précis des propriétés d'émission des ions implantés en son sein. Les propriétés optiques d'ions erbium implantés dans du TeO_2 cristallin n'ont encore jamais été étudiées, ce qui pourrait accompagner une avancée majeure dans le développement des technologies s'appuyant sur ce type de plateforme.

Ce projet consiste donc à l'exploration du TeO_2 implanté avec de l'erbium en tant que candidat pour fabriquer des mémoires quantiques, dans une optique de réaliser des plateformes de photonique quantique dans la bande de communication C. Deux études doivent être menées en parallèle. D'une part le contrôle de la croissance de couches minces de TeO_2 polycristallin de bonne qualité. Les paramètres d'évaporation thermique sous vide ultra-poussé sont explorés, ainsi que les conditions de recuit afin de constater l'influence sur les couches obtenues. L'étude des couches est faite principalement à base de mesures de diffraction rayons X (DRX). D'autre part, l'implantation de l'erbium dans des substrats déjà existants de TeO_2 cristallin est effectuée et leurs propriétés étudiées par spectroscopie de photoluminescence.

Ce mémoire présente d'abord brièvement les principes directeurs derrière la technologie des mémoires quantiques et les avancées effectuées dans l'obtention de candidats viables, en particulier en ce qui concerne les ions implantés. Puis sont exposées les propriétés respectives des ions erbium et du TeO_2 et leurs utilisations les plus courantes. Par la suite, l'accent est mis sur les efforts développés pour fabriquer les couches minces de TeO_2 , notamment au niveau de l'instrumentation utilisée. Des premiers résultats sont présentés, ainsi que les tentatives d'étude spectroscopique des ions implantés.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Les mémoires quantiques

Une mémoire quantique est un élément capable de stocker et de récupérer de manière réversible un photon qui a servi à encoder de l'information quantique. Les mémoires quantiques sont un composant essentiel non seulement pour des répéteurs quantiques, mais aussi pour une variété de dispositifs en lien avec le traitement de l'information quantique. C'est le cas par exemple pour la réalisation de sources de photons uniques déterministes [14], en stockant un photon d'une paire puis en le réémettant sur demande, la détection de l'autre photon de la paire servant à signaler le chargement de la mémoire. Comme décrit en introduction, le protocole de répéteur quantique permet d'imaginer des réseaux de communication longue distance en utilisant des photons comme porteurs d'information. Des mémoires quantiques interagissant efficacement avec la lumière seront nécessaires pour pouvoir réaliser les opérations d'échange d'intrication au sein de chaque répéteur. Les mémoires quantiques trouvent également des applications dans la réalisation de tests de Bell sans faille, ou encore permettre des mesures ultra-précises.

Un certain nombre de critères ont été définis pour évaluer la performance d'une mémoire quantique, qui peuvent être plus ou moins importants selon l'usage envisagé. Le premier critère est la fidélité, qui décrit dans quelle mesure l'état stocké et l'état retrouvé coïncident. L'efficacité concerne les mémoires visant à stocker puis retrouver un photon transportant de l'information. Elle correspond à la probabilité de réémission d'un photon après avoir chargé la mémoire. Pour un certain nombre d'applications, il est aussi nécessaire que la mémoire puisse stocker de l'information pendant une longue durée, au minimum le temps d'effectuer les opérations définies dans le protocole envisagé. Parmi les autres critères, on peut citer la bande passante, la possibilité de stocker plusieurs modes en même temps ou encore la gamme de longueurs d'onde compatibles [7].

2.1.1 Implémentations de mémoires quantiques

Une multitude de systèmes physiques ainsi que de protocoles ont été explorés et sont explorés pour la réalisation de mémoires quantiques performantes. Une vision d'ensemble de ces différentes implémentations et des avancées sur les différents critères de performances est présentée en figure 2.1. Cette dernière est tirée d'une revue des travaux réalisés par des groupes de recherches consacrés au développement de mémoires quantiques, dans le cadre du

projet de recherche européen intégré "*Qubit Applications (QAP)*" [15].

Approach	Potential Applications	Efficiency	Measurement	Fidelity	Entanglement with light	Band width	Storage Time	MM capacity	Dim.
RE AFC	SPS, QRep LOC4	0.34 ~1	retrieval	0.97 cond.	not yet Yes with PDC	100 MHz 1 GHz	15 μ s 30 s	64 high	high
NV	QRep, SPS	not yet ~1 with cavity	direct	0.85	done	not yet 10 MHz	>100 μ s >10 ms	moderate	moderate
QD	SPS, QRep	~0.04 ~1	retrieval	0.94	done	>GHz	2 ns 100 μ s	high	low
Single atoms Free space	LHF, QRep	low ~1 with cavity	direct	0.94 cond.	done	6 MHz	150 μ s >ms	moderate	moderate
Room-temp. gas	LOC4, Prec.msmt.	1	direct	0.7 uncond.	done	kHz 100 kHz	4 ms 200 ms	low	high
Cold gas	Prec.msmt., LOC4, QRep	1	direct	0.75 uncond.	not yet yes	1 MHz 0.5 GHz	not yet 100 ms	moderate (spatial)	high
Raman gas	SPS, QRep	0.15 ~1	retrieval	0.85 cond.	not yet yes	1 GHz GHz	2 μ s >100 μ s	moderate	high

FIGURE 2.1 Vision d'ensemble des technologies de mémoires quantiques investiguées dans le cadre du projet *QAP*. Les différentes approches étudiées sont : solides cristallins dopés aux terres rares (RE AFC), les centres NV du diamant (NV), les points quantiques (QD), les atomes uniques, les gaz d'atomes froids et à température ambiante, les mémoires Raman à base de gaz de césium. Les potentielles applications puis les performances atteintes/atteignables pour chaque implémentation sont présentées, selon les critères de performances prédéfinis. ©2010 Springer Nature [15]

L'utilisation de mémoires quantiques à l'état solide est particulièrement attractive dans une perspective d'intégration, et présente l'avantage de travailler avec des atomes immobiles. La présence d'un grand nombre d'atomes permet d'obtenir de fortes interactions lumière-matière sans avoir besoin de recourir à des cavités optiques, comme c'est le cas pour des atomes ou ions individuels [16]. Au sein de cette famille, les solides dopés aux ions terres rares font partie des plateformes les plus prometteuses. Les ions terres rares implantés se caractérisent par des transitions optiques avec de fines largeurs de bande et de longs temps de vie, et ont un comportement proche de celui d'un atome libre lorsque implantés au sein d'un réseau cristallin. Cela est rendu possible par l'écrantage des électrons de valence $4f$ par les orbitales $5s$ et $5p$ plus éloignées du noyau. C'est le cas de l'erbium en particulier, qui est décrit plus en détail à la section suivante. Des démonstrations expérimentales ont permis d'exhiber des temps de cohérence nucléaire de spin de plusieurs heures pour de l'euprémium dans du Y_2SiO_5 [10], et des temps de vie de fluorescence de l'ordre de plusieurs millisecondes pour de l'erbium implanté dans le même cristal [17].

2.1.2 Protocoles de stockage de l'information

Le choix de l'implémentation physique s'accompagne également du choix du protocole qui va permettre de stocker et de récupérer l'information dans la mémoire désignée. Dans le cas des ensembles atomiques dans des solides cristallins, les protocoles employés s'appuient sur des effets d'écho de photons, en utilisant le fait que l'élargissement inhomogène pour des ions terres rares dans des cristaux soit plus grand que l'élargissement homogène. Tittel et al. [18] ainsi que Lvovsky et al. [7] passent en revue les principes derrière ces techniques. De manière simplifiée, cela consiste à transférer l'état quantique d'un photon à une excitation atomique collective. L'ensemble des dipôles atomiques va alors évoluer et se déphaser progressivement. Les protocoles à base d'écho de photons (Controlled Reversible Inhomogeneous Broadening (CRIB) et Atomic Frequency Comb (AFC)) se basent sur une procédure qui va permettre de recréer la cohérence atomique collective, ce qui va provoquer la réémission du signal absorbé, similairement au phénomène d'écho de spin observé en résonance magnétique [19]. Une démonstration a pu être faite du stockage sur puce d'un photon unique, aux longueurs d'onde de télécommunication, à l'aide d'un ensemble d'ions erbium dans un résonateur photonique en cristal de Y_2SiO_5 en utilisant le protocole AFC [20].

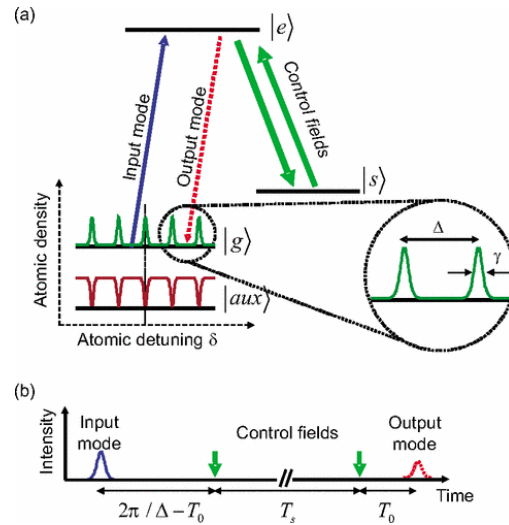


FIGURE 2.2 Principe du protocole AFC pour une mémoire quantique. a) Une transition optique élargie de manière inhomogène est mise en forme de "peigne" par un pompage sélectif vers un niveau auxiliaire. b) Le mode incident est absorbé et excite collectivement les modes du peigne, qui vont se déphaser puis être à nouveau en phase au bout d'une durée $2\pi/\Delta$, provoquant l'écho de photon. Un contrôle de la transition $|e\rangle \rightarrow |s\rangle$ permet de stocker l'excitation pour une plus longue durée et de la récupérer sur demande. ©2009 The American Physical Society [21].

2.2 Erbium en tant qu'émetteur

L'erbium (Er) est un élément chimique de la famille des terres rares de numéro atomique 68. Il est le plus couramment utilisé en tant que dopant actif dans les milieux de gains de lasers [22, 23], ainsi qu'au sein des amplificateur à fibre dopée à l'erbium (EDFA) [24]. Plus récemment, les ions Er ont été explorés comme des candidats pour la réalisation de mémoires optiques à base d'ions terres rares.

La transition d'intérêt est celle entre les multiplets $^4I_{13/2}$ et $^4I_{15/2}$ qui s'effectue aux alentours de 1530 nm. Cela correspond à la plage de longueurs d'onde d'absorption minimale pour les fibres optiques à base de silice utilisée pour les communications à longue distance. Habituellement, une pompe à 980 nm va servir à exciter les électrons du niveau fondamental au niveau $^4I_{11/2}$, qui vont rapidement se relaxer au niveau $^4I_{13/2}$ (quelques μs). Une des principales caractéristiques de cet état excité est son long temps de vie, qui peut aller jusqu'à la dizaine de millisecondes.

2.2.1 Structure électronique de l'erbium

A l'état fondamental, l'erbium possède la configuration électronique $[Xe]6s^24f^{12}$. Similairement à la plupart des autres terres rares, il prend la forme Er^{3+} lorsqu'il est implanté dans un solide, avec la configuration $[Xe]4f^{11}$ ($1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^64f^{11}$). Les électrons participant aux transitions optiques sont ainsi situés dans les orbitales 4f, plus proches du noyau que les orbitales 5s et 5p, qui vont avoir tendance à écranter l'environnement extérieur, entraînant un comportement de l'ion implanté et à une configuration des niveaux d'énergie similaires à ceux d'un atome libre [25].

L'état d'énergie fondamental correspond au terme spectral $^4I_{15/2}$, dégénéré 16 fois. Le premier état excité correspond au terme $^4I_{13/2}$, dégénéré 14 fois, c'est celui qui participe à la transition d'intérêt autour de 1500 nm. Cette transition est interdite d'après les règles de sélection. Néanmoins, la rupture de symétrie due à l'environnement de l'hôte permet de donner un caractère électrique au dipôle de transition. Lorsque l'ion est placé au sein d'une matrice cristalline, l'effet du champ électrique créé par les atomes voisins peut être traité en perturbation, qui va avoir pour effet de lever au moins en partie les dégénérescence des niveaux considérés, pouvant amener à la séparation de l'état fondamental en huit doublets (niveaux d'énergie associés au champ cristallin, ou *crystal-field energy levels*) [9]. La dégénérescence de ces doublets peut à son tour être levée par effet Zeeman avec l'application d'un champ magnétique.

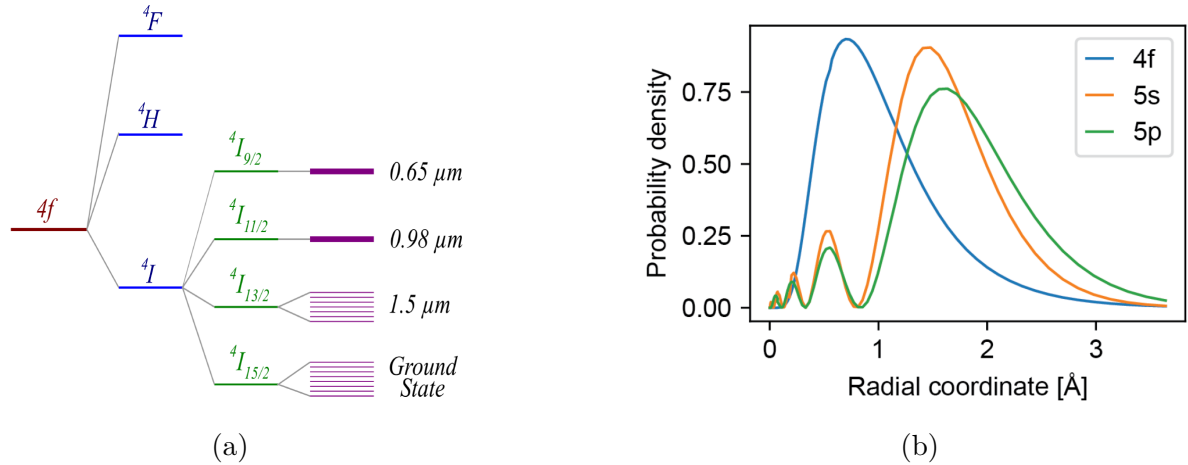


FIGURE 2.3 a) Structure des niveaux d'énergie des ions Er^{3+} implantés [26] b) Distribution radiale des orbitales 4f, 5s et 5p du Pr^{3+} . ©2008 Cambridge University Press [27].

2.2.2 Implantation à l'erbium

Le choix du matériau dans lequel se fait l'implantation peut avoir une grande influence sur les propriétés optiques observées, en particulier la concentration environnante en spins nucléaires et la symétrie des sites d'implantation. Dans [28] sont passés en revue un certain nombre de matériaux pouvant servir de candidats en tant qu'hôtes cristallins implantés à l'erbium pour des plateformes photoniques intégrées. Les critères retenus pour choisir un matériau sont les suivants. Les éléments du cristal doivent présenter une très faible abondance de spins nucléaires (isotopes avec $I=0$), les interactions avec ces derniers étant un frein majeur à l'obtention de temps de cohérence assez longs pour les applications envisagées. La figure 2.4 présente les abondances naturelles d'isotopes de spin nucléaire nul pour chaque élément du tableau périodique. Pour assurer l'intégration avec les infrastructures déjà existantes et faciliter l'interaction avec les ions individuellement à l'aide de nanocavités, le matériau doit très peu absorber dans la bande de longueur d'onde autour de 1500 nm. Enfin, il a été déduit de développements théoriques sur les groupes de symétrie que les sites idéaux d'implantations doivent être non polaires, non centrosymétriques et non cubiques [29].

Dans tous les cas, il est nécessaire de réaliser des mesures expérimentales pour déterminer dans quel sites les ions Er vont se loger au cours de l'implantation et du recuit éventuel, ces prévisions étant difficiles à réaliser théoriquement. Cela peut se faire avec des études de photoluminescence ainsi que par des mesures de résonance de spin électronique. Des mesures de RBS résolues en angle permettent aussi d'obtenir des informations sur les positions prises par l'erbium au sein de la structure cristalline [31].

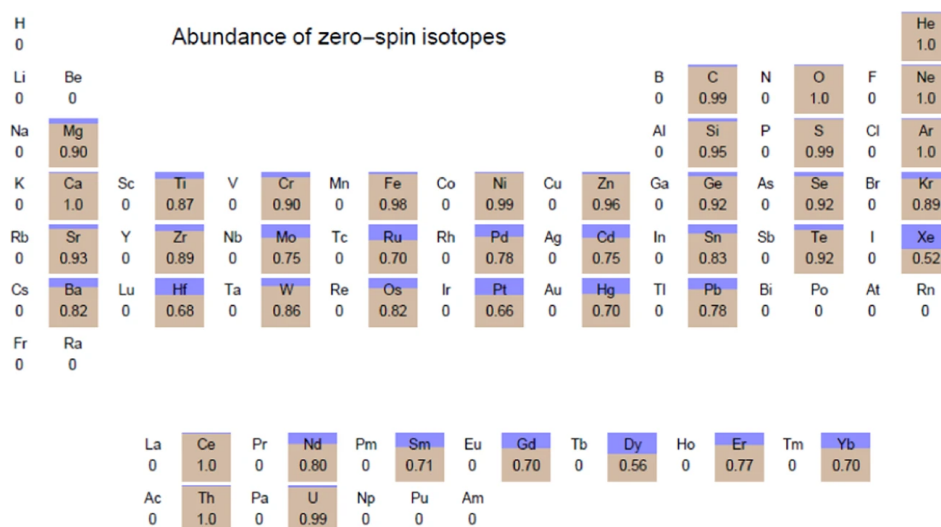


FIGURE 2.4 Tableau périodique montrant l'abondance naturelle d'isotopes ayant un spin nucléaire nul. La partie dorée correspond à la fraction d'isotopes naturels ayant $I = 0$. ©2006 CC 4.0 [30]

Souvent, un recuit est nécessaire après l'implantation pour obtenir de meilleures propriétés d'émission. En effet, l'implantation peut causer des dommages au matériau implanté, qui peuvent être réparés grâce à un recuit à haute température. De plus, au courant du recuit, les ions vont pouvoir se déplacer pour se placer vers des sites plus favorables.

Les ions erbium implantés dans des couches minces ont fait l'objet d'un certain nombre de travaux, en particulier des études en photoluminescence, pour en comprendre les propriétés dans le but de réaliser des dispositifs photoniques intégrés. Polman et al. [32] passe en revue les caractérisations faites sur une variété de matériaux dont des verres de silice, du saphir ou encore du silicium amorphe et cristallin. Des spectres de photoluminescence à température pièce et des mesures de temps de vie sont rapportés en fonction de différentes températures de recuit pour les différents matériaux implantés (figure 2.5). Plus récemment, l'implantation d'ions erbium dans un cristal de TiO_2 a permis de mesurer des raies d'émission de largeur spectrale très étroite à travers des expériences d'excitation de photoluminescence [11], qui ont aussi permis de sonder précisément les multiplets des niveaux d'énergie fondamental et excité des ions implantés. Ces mesures, couplées à des mesures de résonance de spin électroniques, ont permis d'explorer les propriétés de spin de ces ions, ainsi que d'identifier les sites d'implantation actifs d'un point de vue optique.

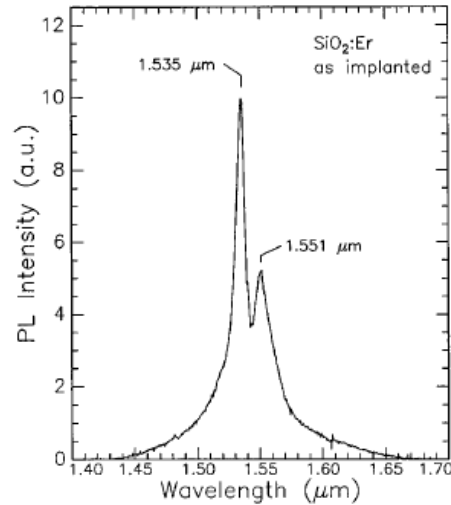


FIGURE 2.5 Spectre de photoluminescence à température pièce pour de l'erbium implanté dans une couche de SiO_2 sur un substrat de Si. ©1997 AIP Publishing [32]

2.3 Propriétés du TeO_2

Le TeO_2 est un oxyde de tellure utilisé principalement dans la fabrication de verres et de céramiques, ainsi que dans des dispositifs optiques. Les verres à base de TeO_2 sont connus pour leur large bande de faible absorption dans l'infrarouge proche et moyen, une faible énergie de phonons et un grand indice de réfraction. Cela les rend particulièrement attractifs pour la conception de lasers et d'amplificateurs dans le proche et moyen infrarouge, notamment pour des milieux de gains dopés aux ions terres rares, ainsi que pour des fibres de communication [33]. Sous forme cristalline, le TeO_2 est connu pour ses très bonnes propriétés acousto-optiques [12], ce qui en fait un matériau privilégié pour la conception de modulateurs acousto-optiques. Dans le cadre de l'implantation par les ions terres rares, le TeO_2 s'illustre par sa très faible abondance en spins nucléaires (92% d'isotopes avec $I=0$), le rendant par cet aspect potentiellement plus prometteur que d'autres hôtes tels que le Y_2SiO_5 ou le TiO_2 (figure 2.4).

2.3.1 Structure du TeO_2

Le TeO_2 est un polymorphe qui existe sous trois formes cristallines, désignées α , β et γ [34]. α - TeO_2 , appelé également paratellurite, est la forme la plus énergétiquement favorable. La structure cristalline est tétragonale et appartient au groupe d'espace P4_12_12 . Néanmoins, c'est la tellurite β - TeO_2 qui est la plus abondamment trouvée sous forme minérale dans la nature, malgré son caractère moins thermodynamiquement stable. La structure cristalline est

orthorhombique et appartient au groupe d'espace $Pbca$. Enfin, une troisième phase métastable appelée γ -TeO₂ été synthétisée plus récemment suite à la recristallisation de verres à base de tellure [35, 36]. Cette dernière adopte une structure orthorhombique du groupe d'espace $P2_12_12_1$. Un groupe d'espace correspond à l'ensemble des symétries d'une structure cristalline. Les différentes mailles cristallines sont illustrées à la figure 2.6, et les paramètres de maille indiqués au tableau 2.1. Il est à noter que les trois structures citées sont non polaires et non cubiques, et α ainsi que γ sont non-centrosymétriques.

TABLEAU 2.1 Paramètres de maille des trois polymorphes du TeO₂. Valeurs tirées de [37]

	α	β	γ
a(Å)	4.808	12.035	4.893
b(Å)	4.808	5.464	8.576
c(Å)	7.612	5.607	4.351

Dans les trois cas, les structures cristallines peuvent être décrites par différents arrangements d'un motif bipyramidal de la forme TeO₄ avec partage des sommets, et plus ou moins distordu selon la phase considérée [38]. Au sein du motif, deux liaisons $Te - O$ sont dites axiales et sont plus longues que les deux autres. Le β -TeO₂ se caractérise par une structure stratifiée, avec une faible interaction entre les différentes couches. Pour γ -TeO₂, une des liaisons est particulièrement plus longue que les autres, et laisse entrevoir une structure en forme de chaîne dans la visualisation du réseau cristallin.

2.3.2 Propriétés optiques et électroniques

Différentes études de plus en plus raffinées basées sur les premiers principes (dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)) ont permis non seulement d'établir quelles structures cristallines étaient les plus thermodynamiquement stables, mais aussi d'extraire les propriétés électriques et optiques des différentes phases [35, 37–40]. La structure de bandes électroniques pour les trois phases est présentée figure 2.7. Il en ressort que les trois polymorphes sont des semi-conducteurs à large bande d'énergie interdite (*bandgap*). Le bandgap est indirect pour α et γ , et les valeurs expérimentales se situent dans les trois cas autour de 3.4 eV (ces valeurs sont systématiquement sous-estimées par les méthodes de calcul). Par ailleurs, il a été reporté que le β -TeO₂ pouvait constituer un matériau très prometteur pour réaliser des monocouches de semi-conducteur 2D. Des films ultrafins peuvent potentiellement être exfoliés de par la structure cristalline stratifiée du matériau, avec de faibles interactions entre les monocouches atomiques, et des calculs de DFT ont permis d'exhiber une très grande mobilité pour les porteurs de charge [13, 41].

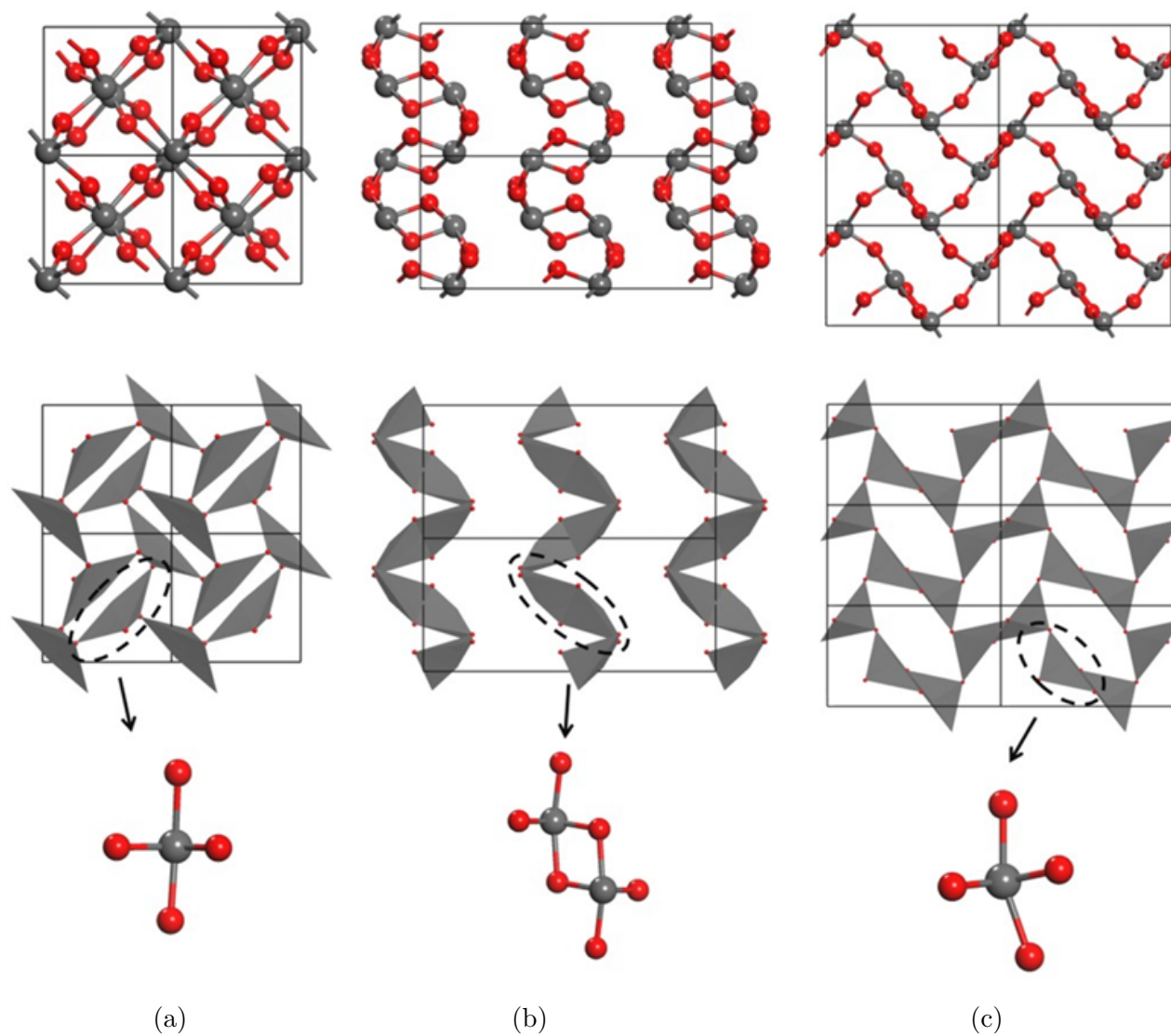


FIGURE 2.6 Structures cristallines des trois polymorphes de TeO_2 a) α b) β c) γ . ©2018 RSC Pub [13]

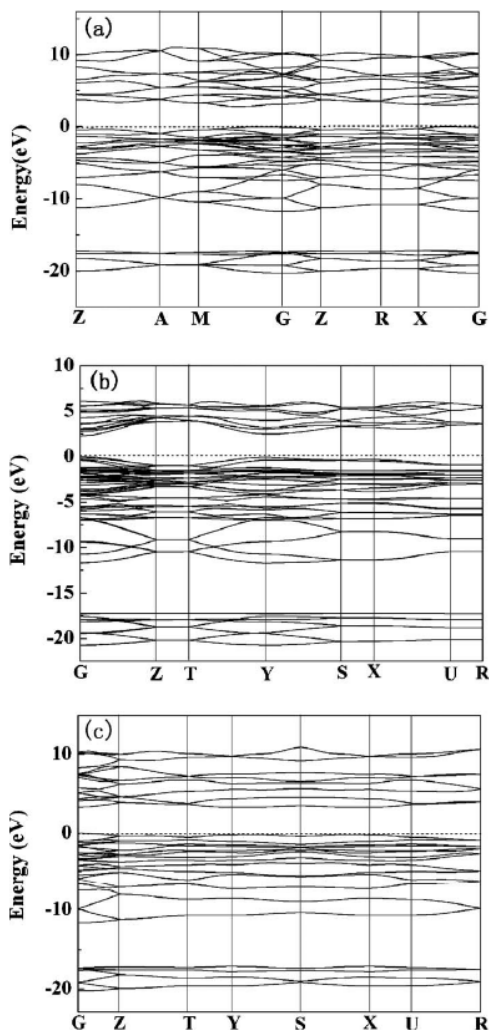


FIGURE 2.7 Structure de bande des trois polymorphes a) α -TeO₂ b) β -TeO₂ c) γ -TeO₂. ©2010 AIP Publishing [39]

Les propriétés optiques peuvent être dérivées des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique complexe. Un des points importants d'intérêt envers le TeO₂ est la constatation d'une grande valeur de constante diélectrique, ce qui peut faire du TeO₂ un candidat intéressant pour des dispositifs électroniques ultra-intégrés [39].

2.3.3 Couches minces de TeO₂

La fabrication de couches mince de TeO₂ peut présenter un avantage considérable pour pouvoir l'intégrer dans des dispositifs optiques et électroniques. Différentes techniques ont été explorées pour fabriquer ces couches minces, telles que l'évaporation thermique, la pulvéri-

sation ou le dépôt en bain chimique [42–52]. Il a été observé de grandes disparités dans les propriétés optiques observées, qui peuvent s’expliquer par la grande influence des conditions de déposition et de post-traitement sur les caractéristiques du film final [53]. La plupart des travaux décrivent le procédé expérimental employé pour déposer les couches minces, puis en font la caractérisation structurale usuellement à base de DRX. Des mesures en transmission sont ensuite exposées pour déterminer les constantes optiques ainsi que le bandgap. Les films déposés sans traitement particuliers se révèlent tous amorphes. L’apparition de pics de diffraction révélateurs de structure cristalline se fait à partir de températures de recuit de 400°C, et dépend également de la durée de recuit [47].

En ce qui concerne les dépôts par évaporation thermique, Kumar et al. [43] et Al-Kuhaili et al. [44] ont effectué des dépôts de couches minces de TeO_2 sous vide avec cette technique, sur des substrats de verre, de quartz et de silicium. Les paramètres explorés sont la température du substrat lors du dépôt et la température du recuit, ainsi que la présence ou non de pression partielle d’oxygène. Des spectres de diffraction obtenus lors de ces travaux sont présentés en figure 2.8.

Additionnellement, des études ont été menées pour déterminer le comportement du TeO_2 lors de sa vaporisation, et déterminer les pressions partielles des différents composants du gaz de particules formé avec de la spectrométrie de masse [54]. Il en découle que si le TeO_2 reste l’espèce majoritaire sous forme gazeuse, des pressions partielles non négligeables de TeO ou de Te sont détectées, ce qui peut expliquer des déficiences en oxygène lors de déposition par évaporation thermique. Cela rend d’autant plus pertinente la possibilité de pouvoir injecter de l’oxygène dans la chambre de déposition.

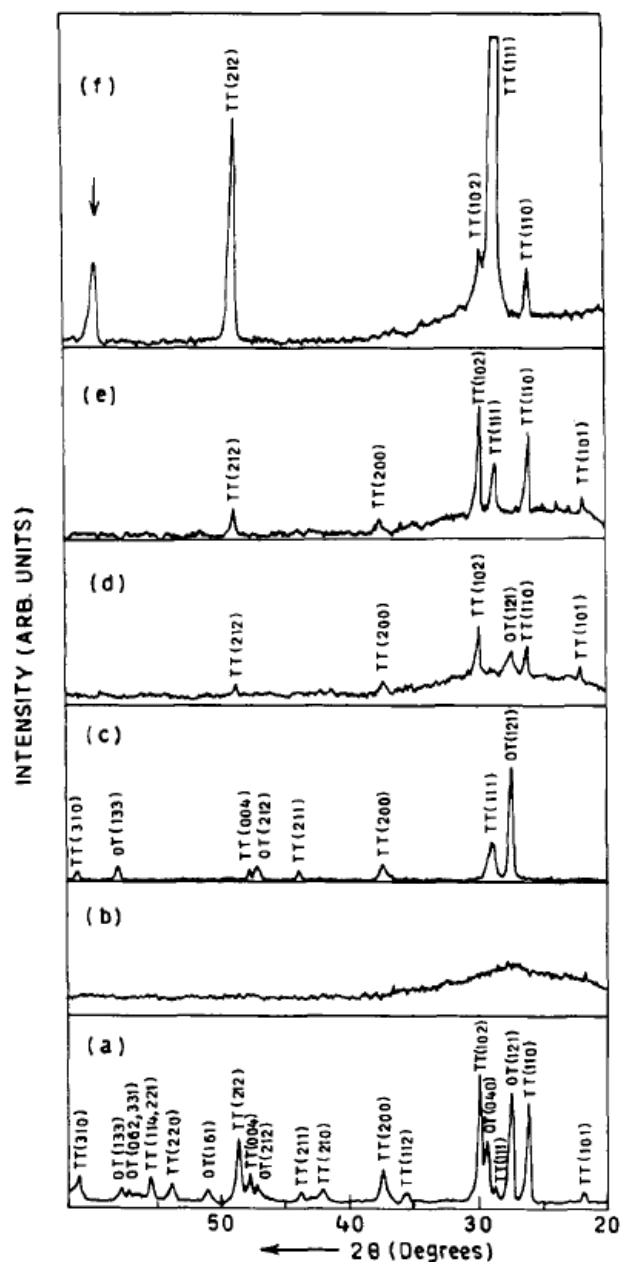


FIGURE 2.8 Exemple de spectres XRD obtenus pour des couches minces déposées par évaporation thermique sur des substrats en silicium. a) Matériau source (poudre) b) Sans traitement c) Chauffage du substrat à 350°C d) Recuit à 400°C e) 500°C f) 600°C. Les pics désignés TT correspondent à la phase tétragonale, OH à la phase orthorhombique. ©1996 IOP Publishing [43].

CHAPITRE 3 INSTRUMENTS ET TECHNIQUES EMPLOYÉS

Ce projet de maîtrise a été l'occasion de découvrir et de se familiariser avec une variété de techniques expérimentales, pour la fabrication et la caractérisation de couches minces, la compréhension de l'implantation et la mise en place de systèmes de mesure en laboratoire d'optique. Ce chapitre présente brièvement les principes des techniques utilisées et leurs principales applications.

3.1 Dépôt de couches minces par évaporation thermique

Le dépôt de couches minces désigne un ensemble de procédés de fabrication permettant de déposer sur un substrat voulu des couches de matériau ayant des épaisseurs de quelques fractions de nanomètres (pour des monocouches atomiques par exemple) à plusieurs micromètres [55]. Ces couches servent généralement à améliorer ou modifier les propriétés de surface d'un solide, que ce soit d'un point de vue optique (transmission, absorption), électriques (conductivité) ou encore mécaniques, permettant le développement de technologies telles que des dispositifs optoélectroniques, des diodes électroluminescentes, des revêtements optiques (couches anti-reflet) ou encore des films photovoltaïques. Une grande variété de techniques de déposition ont été développées, de nombreuses impliquant des dépôts sous vide en phase vapeur. Parmi ces dernières, on distingue les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) [56] et les dépôts chimiques en phase vapeur.

L'évaporation thermique résistive sous vide poussé est une des méthodes PVD les plus versatiles et les plus couramment utilisées pour le dépôt de couches minces [57]. Dans cette configuration, le matériau à déposer est placé dans un creuset, habituellement en tungstène (ou autre matériau pouvant supporter le chauffage à haute température sous vide), situé dans la chambre sous vide, qui va chauffer avec l'application d'un courant électrique. Lorsque la pression de vapeur saturante du matériau devient assez élevée, une partie du matériau va s'évaporer et le gaz de particules formé se déplacer librement en ligne droite pour venir se condenser sur le substrat situé au-dessus de la source. L'exigence de vide poussé est due à deux raisons. Premièrement, s'assurer de la diffusion de la vapeur à déposer en limitant les collisions avec des gaz restants dans la chambre. Deuxièmement, limiter la contamination du film déposé par des éléments autres que la source évaporée de manière à maximiser la pureté de la couche obtenue. Les dispositifs d'évaporation thermiques sous vide fonctionnent généralement avec des pressions entre 10^{-5} et 10^{-9} mbar. Pour de telles pressions, le libre-parcours moyen des particules est largement plus grand que la distance séparant la source

du substrat [56].

Le contrôle de l'épaisseur et du taux de déposition se fait usuellement à l'aide de microbalances à quartz, qui sont des senseurs piézoélectriques dont la fréquence de résonance varie avec l'épaisseur de film déposée sur le senseur. Un des principaux avantages de l'évaporation thermique est la possibilité offerte d'évaporer et de déposer simultanément, ou successivement, des couches de différents matériaux, avec un contrôle précis sur les épaisseurs déposées en utilisant différents senseurs pour différentes sources. Elle assure également de ne pas endommager le substrat sur lequel s'effectue la déposition, comme cela peut être le cas avec de la pulvérisation sur des substrats fragiles. Au-delà de la qualité du vide, les autres paramètres contrôlables permettant d'influer sur les propriétés du films obtenu sont principalement le taux de déposition et la température du substrat, ainsi que la pression partielle de gaz introduite dans la chambre dans certains cas (par exemple ajout de dioxygène pour compenser la déficience en oxygène de certains dépôts d'oxyde, due à la dissociation de certains composés lors de l'évaporation [57]).

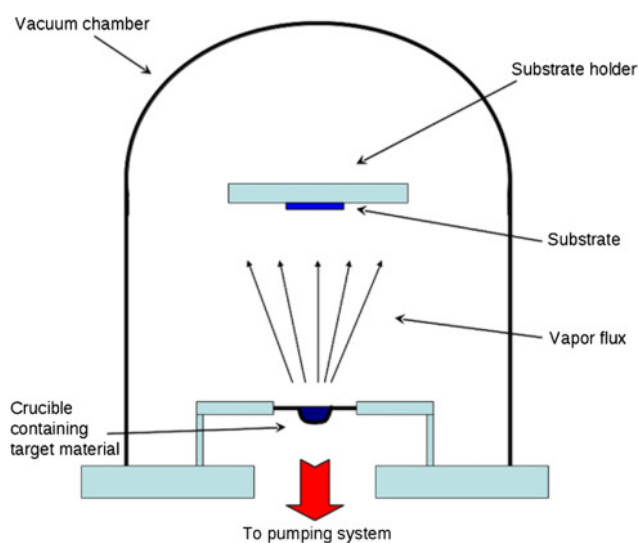


FIGURE 3.1 Schéma simplifié d'une chambre d'évaporation thermique. ©2020 Elsevier [58]

Une description détaillée du dispositif vide ultra-poussé (UHV) et de la chambre de déposition PVD employée est faite dans le chapitre 4.

3.2 Diffraction rayons X

La diffraction de rayon X [59] est une technique de caractérisation non invasive qui permet de déterminer avec beaucoup de précision les propriétés structurales d'un matériau, essentiellement sous forme cristalline ou partiellement cristalline, en se basant sur la diffraction

de rayons X qui diffusent de manière élastique au contact des électrons constituant la matière étudiée. Ces propriétés peuvent être la structure cristalline, les paramètres de maille, l'orientation privilégiée ou encore la taille des cristaux.

De manière simplifiée, les rayons incidents sur l'échantillon, dont la longueur d'onde est proche de la distance inter-atomique, vont être diffractés par les différents plans du réseau périodique cristallin, de telle sorte que les rayons sortants forment une figure d'interférence. Les pics d'intensité maximale, qui correspondent à des interférences constructives, satisfont à la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

d désigne la distance interréticulaire, λ la longueur d'onde des rayons X, θ le demi angle de déviation entre le faisceau incident et la direction d'observation, et n l'ordre de diffraction. Un pic de diffraction dans une direction donnée peut alors être associé à une famille de plans cristallographiques.

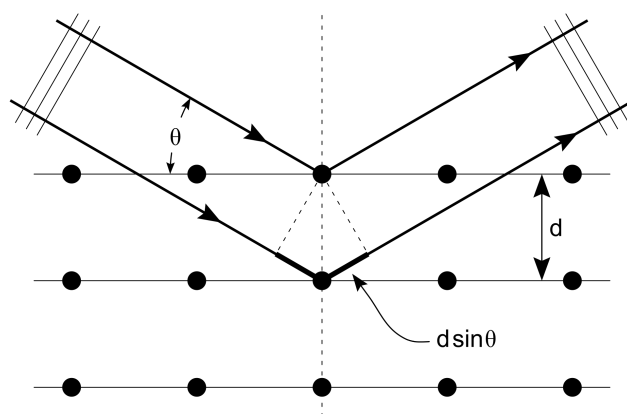


FIGURE 3.2 Illustration de la loi de Bragg, diffraction de rayons X par des plans cristallins. ©2011 CC 3.0 [60]

Une des applications des spectres de DRX est l'identification des phases dans le cadre d'un mélange de poudres, ou de couches polycristallines. En effet, le diagramme de diffraction obtenu sur un échantillon formé d'une seule phase cristalline va toujours présenter des pics selon les mêmes directions, celles permettant de satisfaire la loi de Bragg. Cette distribution de pics est donc caractéristique du matériau et de la phase cristalline mesurée. Dès lors, il est possible de faire de l'identification de phases en comparant un diagramme de diffraction mesuré à une base de données existantes des pics de diffraction pour chaque matériau.

Diffraction rayons X en angle rasant

Dans le cas de couches minces et selon le matériau étudié, il arrive que la profondeur de pénétration des rayons X soit bien plus grande que l'épaisseur de la couche dès que l'angle d'incidence dépasse une certaine valeur (qui peut être de l'ordre de 1°), dépendamment de la densité du matériau étudié. Dès lors, une grande partie du signal observé va correspondre à la diffusion des rayons X sur le substrat et le signal d'intérêt provenant de la couche mince va être noyé dans ce bruit ambiant. Pour y pallier, les mesures sont effectuées dans une configuration d'angle rasant (GID, pour *Grazing incident diffraction*). Dans cette configuration, l'angle d'incidence, donc le positionnement relatif de l'échantillon et de la source, est maintenu constant à une faible valeur proche de l'angle critique de réflexion totale. De cette manière, les rayons X vont interagir essentiellement avec le nuage électronique en surface, et le spectre de diffraction obtenu pourra aider à caractériser les propriétés de surface de l'échantillon étudié.

3.3 XPS

La spectrométrie photoélectronique X (XPS) [61, 62] est une technique d'analyse très performante pour étudier la composition chimique de surface d'un matériau, qui permet entre autres de déterminer les éléments présents en surface d'un échantillon ainsi que leurs concentrations relatives, mais aussi d'obtenir des informations sur les états chimiques en surface (énergie et nature des liaisons, distinction des composés chimiques ayant les mêmes éléments, ...). Tous les éléments sauf l'hydrogène et l'hélium peuvent être détectés (faible section efficace pour les rayons X et absence d'électrons de cœur pour H et He). Le principe de la technique se base sur l'effet photoélectrique : l'échantillon à caractériser est irradié par un faisceau de rayons X, ce qui va provoquer l'émission d'électrons de cœur dont l'énergie cinétique est mesurée. Le spectre d'intensité obtenu en fonction de l'énergie cinétique des électrons peut alors être analysé pour déterminer la composition chimique de la surface, les pics étant caractéristiques des éléments et orbitales dont proviennent les électrons, ainsi que de l'environnement chimique entourant l'atome dont ils proviennent. En effet, une mesure de XPS revient à mesurer les énergies de liaison des électrons présents dans les premières couches atomiques, qui dépendent de l'orbitale dont ils proviennent, mais aussi des éléments voisins. Les aires relatives sous chaque pic permettent de déterminer les concentrations relatives des éléments dans chaque environnement chimique.

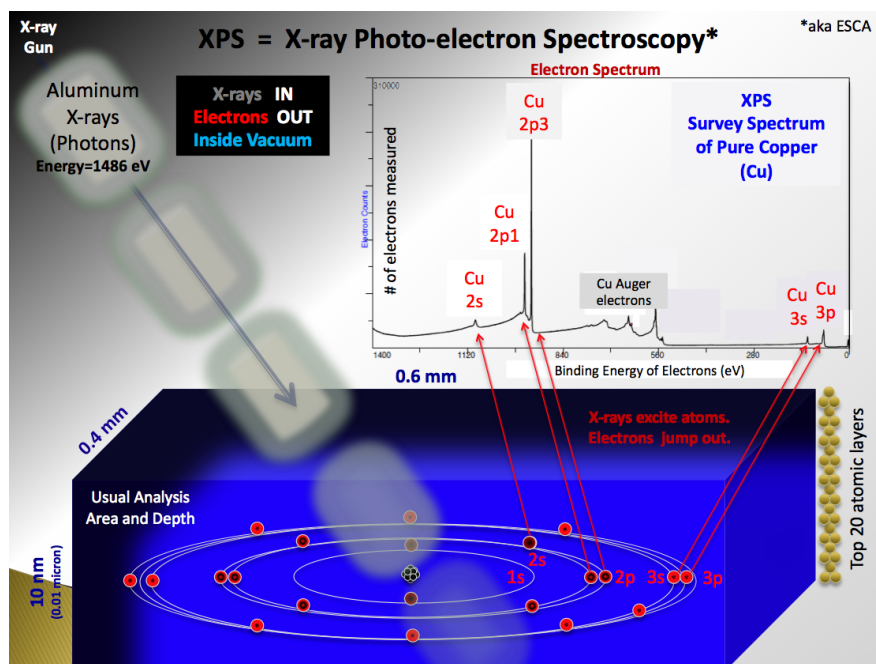


FIGURE 3.3 Illustration du principe des mesures de XPS sur un échantillon de cuivre. ©2010 Public Domain [63]

3.4 Implantation et RBS

Implantation ionique

L'implantation ionique [64, 65] est un procédé à température ambiante qui consiste à faire interagir un faisceau d'ions accélérés avec la surface d'un échantillon solide, de manière à en modifier certaines propriétés physiques ou chimiques en y introduisant un élément en particulier. Cela a des applications dans la réalisation de dispositifs semi-conducteurs (pour du dopage par exemple), pour du traitement de surface de métaux ainsi que dans le cadre de la recherche sur les matériaux.

Une source d'ions produit les éléments désirés, qui traversent ensuite un accélérateur de particules pouvant amener l'énergie cinétique des ions à plusieurs MeV grâce à un champ électrique, avant de diriger le faisceau vers l'échantillon cible. Un des principaux avantages de cette technique par rapport à d'autres techniques de dopage est un contrôle précis de la dose implantée ainsi qu'une bonne uniformité. Elle permet également un meilleur contrôle sur le profil d'implantation et la profondeur à laquelle les éléments sont introduits. Dans le cas d'un échantillon à implanter cristallin, l'implantation peut provoquer des dommages dans la maille cristalline, voire une amorphisation complète ou partielle dans les couches de surface, en fonction de la masse des ions incidents et de l'accélération qu'ils ont subie. Usuellement,

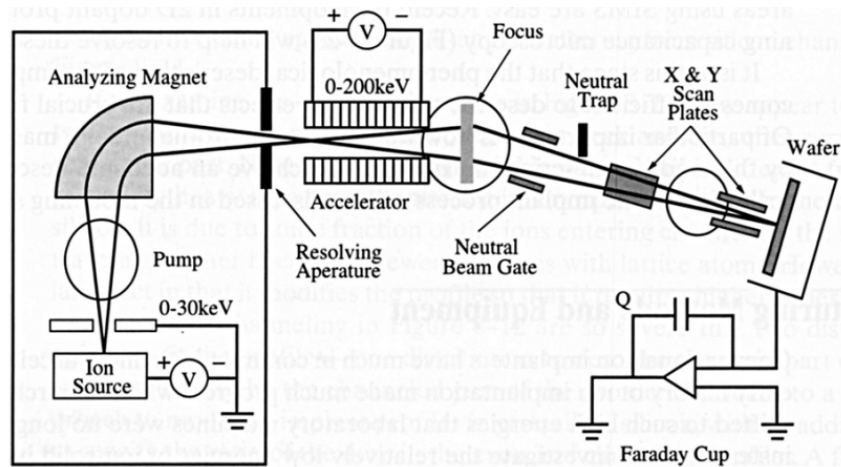


FIGURE 3.4 Schéma d'un accélérateur pour implantation ionique. ©2016 Elsevier Inc. [65]

un recuit post-implantation permet de réparer les dégâts induits par l'opération.

Spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford

La spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) est une technique communément employée pour caractériser des échantillons ayant subi une implantation ionique, et plus généralement pour analyser la composition et la structure de la surface d'échantillons. Un faisceau d'ions accélérés à des énergies de l'ordre du MeV, généralement des noyaux d'Hélium (particules α), est utilisé pour bombarder un échantillon cible. Certaines particules incidentes vont subir des collisions avec les atomes de l'échantillon et être rétrodiffusées. L'analyse de l'énergie et de l'angle de rétrodiffusion permet d'obtenir des caractéristiques de l'échantillon analysé [66].

L'équipement utilisé est très similaire à celui employé pour l'implantation ionique. Un détecteur, usuellement un détecteur solide en silicium, est placé en face de l'échantillon pour mesurer l'énergie des ions réfléchis. Un spectre en énergie est ainsi obtenu, contenant des pics caractéristiques de la surface analysée. De manière simplifiée, les ions rétrodiffusés perdent de l'énergie suite à leur interaction d'une part avec des noyaux qui provoquent les collisions, et d'autre part avec les nuages électroniques qui vont provoquer une perte d'énergie d'autant plus grande que l'épaisseur traversée est importante. La position des pics est caractéristique des masses atomiques et donc des éléments rencontrés, et leur intensité est un indicateur de concentration. Les largeurs des pics et leurs positions relatives permettent d'obtenir des informations sur la profondeur à laquelle les éléments ont été rencontrés. Des codes ont été développés pour simuler des spectres de RBS pour une configuration de couches données et

ainsi déterminer les profils de concentration correspondants aux mesures effectuées.

Mode canalisé

Lors de l'étude d'échantillons cristallins, le RBS permet également d'analyser la structure cristalline, et en particulier de constater des dommages subis par la maille suite à une implantation ionique par exemple. Cela correspond à des mesures réalisées en mode dit canalisé (*channeled RBS*). Une telle mesure consiste à aligner le faisceau avec un axe de symétrie du réseau cristallin. Dans cette configuration, les seules rétrodiffusions possibles proviennent des premières couches atomiques de l'échantillon. Cela réduit drastiquement le signal observé, et permet ainsi de déterminer les axes de symétrie d'un échantillon donné. Dans le cas de l'étude des dommages sur un échantillon implanté, la comparaison du signal obtenu sur le cristal en mode canalisé avant et après implantation, ainsi qu'avec une mesure avec un angle arbitraire (ce qui correspondrait à un échantillon amorphe), permet de quantifier les dégâts subis par la maille cristalline en termes d'atomes déplacés.

3.5 Photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence est une technique optique non destructive très versatile qui permet d'explorer les propriétés optiques et la structure électronique de la matière grâce à l'étude de la lumière émise suite à une excitation optique. Un faisceau lumineux dirigé sur un échantillon va exciter les électrons dans des états de plus haute énergie (processus de photoexcitation). Le retour à l'état d'équilibre des électrons (relaxation) peut se faire avec l'émission d'énergie sous forme de lumière, de longueur d'onde correspondant à des énergies généralement inférieures à celles ayant servi à exciter les électrons. Cette lumière émise peut être collectée et analysée. L'étude par photoluminescence est très courante dans le domaine des matériaux semi-conducteurs afin d'étudier les mécanismes de recombinaisons de paires électrons-trous, ou pour explorer la présence d'impuretés au sein de la bande d'énergie interdite. Plus simplement, elle permet aussi de sonder les niveaux d'énergie électroniques accessibles à certains atomes ou molécules implantés dans un hôte. Les temps de vie des niveaux excités peuvent également être étudiés avec des expériences de photoluminescence résolue en temps, qui consiste à exciter un échantillon avec des pulses laser puis à observer la décroissance de l'intensité de photoluminescence en fonction du temps.

Un montage usuel de PL va toujours présenter les mêmes composants élémentaires (figure 3.5) : une source d'excitation lumineuse (la pompe, le plus souvent un laser), des optiques pour concentrer la lumière de pompe puis pour collecter la photoluminescence émise, avec

les filtres optiques appropriés, un monochromateur pour séparer le signal collecté en fonction de la longueur d'onde, et enfin un détecteur optique.

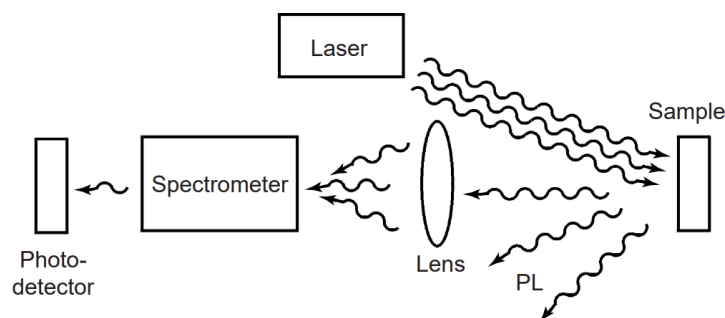


FIGURE 3.5 Montage de PL typique. ©2000 John Wiley & Sons, Ltd. [67]

La spectroscopie d'excitation de photoluminescence (PLE) est une variante de photoluminescence, qui permet de compléter les informations obtenues grâce à cette dernière. Dans le cadre d'une mesure de PLE, c'est la longueur d'onde d'excitation qui est variée, et l'étude consiste à observer l'intensité de la lumière émise en fonction de cette longueur d'onde incidente. Cela permet d'obtenir des informations sur les propriétés d'absorption du matériau avec un bien meilleur ratio signal sur bruit que des mesures en transmission, ainsi que de sonder précisément quels états électroniques excités participent à l'émission de PL.

Détection par amplification synchrone

La détection par amplification synchrone (*lock-in*) est une technique de traitement du signal qui permet de considérablement améliorer le rapport signal sur bruit d'une mesure de détection [68]. Le principe consiste à moduler le signal recherché à une fréquence de référence donnée, de manière à pouvoir l'extraire ensuite du bruit environnant à l'aide de techniques de filtrage. En pratique, un hacheur optique est utilisé pour moduler la source d'excitation laser à une fréquence f_r , dans le cadre d'une expérience de mesure de photoluminescence par exemple. L'émission de PL potentiellement très faible sera alors aussi modulée à cette même fréquence. Le signal bruité mesuré par le détecteur est alors transmis au lock-in, qui va le multiplier par un signal à la fréquence de référence. L'application d'un filtre passe-bas permet alors d'extraire avec une grande sensibilité le signal recherché. Les paramètres qu'il est possible de faire varier sont l'ordre du filtre appliqué et la constante de temps associée.

CHAPITRE 4 CLUSTER UHV

Comme décrit dans les sections précédentes, la fabrication de couches minces organiques et inorganiques implique l'utilisation d'équipements très sophistiqués pour parvenir à contrôler avec précision la qualité des films déposés. En particulier, un vide très poussé doit être atteint pour obtenir un film le plus pur possible et le protéger des contaminants. Similairement, dans le cas où plusieurs couches distinctes doivent être déposées sur le même substrat, il est préférable de pouvoir le faire sans avoir besoin de mettre l'échantillon au contact de l'air extérieur. De même, pouvoir analyser les échantillons in-situ offrirait la possibilité d'en extraire des propriétés juste après le dépôt et sans aucune incidence de l'environnement. C'est l'intérêt du cluster UHV situé au pavillon Bombardier de Polytechnique.

Il s'agit d'un système sous ultra-vide combinant plusieurs chambres de dépôts ainsi qu'un module d'analyse de spectrométrie photoélectronique UV (UPS), qui a été conçu de manière personnalisée pour le département de génie physique, dans le but d'avoir un système de dépôt modulaire et ultra-performant, grâce auquel des processus longs et/ou complexes de déposition peuvent être entièrement automatisés à travers une interface informatique. Néanmoins, depuis son installation en 2014, de nombreuses difficultés liées à des défauts de conception et des bris accidentels ont rendu le système peu exploitable. Beaucoup de temps a été consacré à sa remise en route et à la compréhension de son fonctionnement dans le but de pouvoir tirer un maximum des équipements encore très fonctionnels qui le constituent. Les dépôts décrits au chapitre 5 sont les premiers à avoir été réalisés avec ce système. Ce chapitre vise à illustrer le travail qui a été consacré à la réhabilitation de la machine, et pourra servir de support et guide d'utilisation pour d'éventuels futurs utilisateurs.

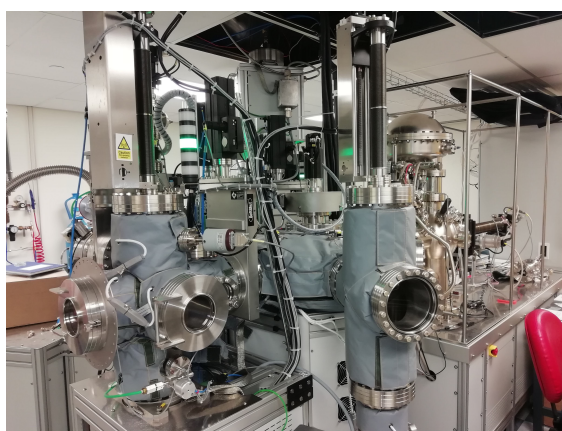


FIGURE 4.1 Cluster de déposition UHV

4.1 Présentation de la machine

Le cluster a été conçu par la compagnie VG Scienta, spécialisée dans les équipements dédiés au vide poussé. Il s'agit d'un dispositif modulaire permettant le dépôt de couches organiques et inorganiques ainsi que la caractérisation des dépôts. Les différents modules sont disposés autour d'une chambre de distribution centrale, équipée d'un bras robotisé permettant d'assurer le transfert des échantillons. Les différents composants consistent en une chambre de dépôt pour couches organiques, une chambre dédiée au dépôt des métaux et autres composés inorganiques, un module d'analyse UPS, et enfin une chambre de chargement permettant de communiquer avec l'extérieur pour insérer ou récupérer des échantillons. Les différentes chambres sont reliées à la chambre centrale par l'intermédiaire de portes-vannes assurant l'étanchéité entre les différentes parties, permettant de maintenir l'ensemble sous ultra-vide lors des manœuvres de ventilation au diazote au sein de l'enceinte de chargement.

Ultra-vide

Chacune des chambres est maintenue sous ultra-vide à l'aide de pompes turbomoléculaires à sustentation magnétique d'un débit de 400 L/s ou 700 L/s, soutenues par des turbopompes à vide ayant un débit de 80 L/s, elles-mêmes précédées par des pompes à défilement sèches servant à établir un vide primaire. L'établissement de ce vide primaire est nécessaire car les pompes turbomoléculaires ne sont pas en capacité de refouler la pression atmosphérique. Une procédure de pompage usuelle partant d'une pression atmosphérique dans la chambre va consister en l'allumage en premier des pompes à défilement qui vont amener à une pression dans l'enceinte de l'ordre de quelques millibars, puis les turbopompes secondaires s'enclenchent pour perdre encore un ordre de grandeur de pression, avant que les pompes principales se ne mettent à fonctionner pour amener la pression au niveau des spécifications UHV.

En fonctionnement normal (c'est-à-dire hors des scénarios dans lesquels la chambre a été exposée à l'air libre pendant une longue durée), il est possible d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar en environ trente minutes, puis il faut compter quelques heures pour atteindre les pressions minimales, selon ce qui se trouvait dans la chambre au départ. Les spécifications indiquent une pression de base atteignable de 10^{-10} mbar, ce qui correspond à vide très poussé. Des interrupteurs à vide (*vacuum switches*) permettent d'assurer la sécurité des pompes en s'assurant des bons niveaux de pression avant leur démarrage. La mesure des niveaux de pression est assurée par des jauges à vide large gamme permettant de mesurer des pressions sur de nombreux ordres de grandeur.

La qualité du vide est pilotée par le débit des pompes, mais aussi par le choix de l'enceinte et des matériaux permettant de maintenir des pressions très basses. A ces niveaux de vide poussé, les principaux obstacles proviennent du dégazage et de la désorption des molécules fixées aux surfaces. C'est pourquoi il convient de choisir des matériaux avec de très faibles taux de dégazage et de faibles pressions de vapeur associées (acier inoxydable, verre, céramique). Un étuvage (chauffage jusqu'à 200°C) est une des solutions pour éliminer les particules adsorbées aux surface et améliorer la qualité du vide. Un système de poches chauffantes entourant tout le système permet de chauffer la surface de toutes les enceintes pour faire se détacher en particulier les molécules d'eau qui peuvent s'y être fixées en quantité significative dans le cas d'une longue exposition à l'air libre, ralentissant notablement la descente en pression. La prévention des fuites à ce niveau de vide très poussé impose d'équiper les enceintes de brides boulonnées en acier inoxydable, fixées avec des joints d'étanchéité en cuivre. C'est le cas de l'ensemble des ports d'accès aux différentes parties des chambres de déposition, servant à observer l'intérieur ou insérer des senseurs ou des sources de déposition. Cela implique que n'importe quelle intervention au sein d'une chambre nécessite, après ventilation, le déboulonnement des brides et le remplacement subséquent du joint. La seule exception réside au niveau du module de chargement, équipé d'une porte d'accès rapide avec un joint réutilisable.

Contrôle automatisé

L'ensemble est contrôlé à travers une interface informatique livrée avec l'ordinateur dédié. L'interface sert à effectuer toutes les tâches offertes par le cluster. Elle permet de gérer les procédures de pompage et de ventilation au sein de chaque module, de monitorer les indicateurs présents dans la machine, de contrôler manuellement ou automatiquement les transferts et dépôts d'échantillons. D'après les spécifications de l'instrument, il est possible de programmer entièrement à l'avance une "recette" de déposition qui peut ensuite s'exécuter de manière autonome. Le code est écrit en LabVIEW, un langage de programmation graphique très courant dans les systèmes de contrôle/test en production automatisée. Le code et le système de contrôle sont conçus de telle sorte que les différents modules peuvent être contrôlés indépendamment. Cela est rendu possible par des contrôleurs embarqués spécifiques à chacune des chambres. La technologie utilisée est celle des *compactRIO*, des systèmes de contrôle offerts par NI Instruments, combinant des capacités de traitement haute performance, la gestion des Entrées/Sorties (E/S) ainsi qu'un processeur temps réel. Chaque module dispose de son propre système, qui fait tourner un programme en temps réel, et qui échange des données et des consignes avec l'utilisateur à travers le programme hôte. Le logiciel NI MAX permet de configurer et vérifier la connexion entre l'hôte et les appareils NI connectés, et permet en particulier de voir l'état de la mémoire sur les cRIO ainsi que de réinitialiser ces derniers.

Motorisation

Toutes les manipulations (transferts d'échantillons et contrôle des supports d'échantillons dans chaque chambre) sont effectués avec des moteurs Moog Animatics de la gamme Smart-Motors. Il s'agit d'éléments de motorisation compacts et programmables, intégrant un servomoteur, un amplificateur, un contrôleur de mouvement et un encodeur. Le dispositif permet également l'échange de données à travers une interface E/S, permettant de monitorer l'état du moteur et de lui communiquer des commandes. Chaque moteur dispose d'interrupteurs de fin de course pour assurer la sécurité du matériel et servant à initialiser leur position. Pour les mouvements linéaires, il s'agit de senseurs à induction ou d'interrupteurs mécaniques. Les mouvements de rotation sont contrôlés par des senseurs optiques.

Une procédure de transfert d'échantillon va correspondre aux étapes suivantes (ici celles permettant d'introduire un nouvel échantillon dans le système), toutes contrôlées de manière séquentielle depuis l'interface d'utilisation :

- Ventilation de la chambre de chargement
- Rotation de la cassette de chargement face à l'entrée
- Ouverture de la porte de chargement et placement du porte-échantillon et du masque
- Fermeture de la porte de la chambre et pompage sous vide
- Une fois le vide effectué, ouverture de la porte vanne avec la chambre de distribution
- Rotation du bras de transfert et de la cassette de chargement pour qu'ils soient alignés
- Extension du bras dans la chambre
- Récupération du porte-échantillon sur le bras en déplaçant la cassette verticalement
- Rétraction du bras puis fermeture de la porte-vanne

Tous les transferts étant automatisés de la sorte, le bon fonctionnement de l'ensemble des moteurs assurant les transferts est absolument nécessaire pour que la machine soit utilisable.

Chambres de dépôt

Les deux modules de déposition sont conçus de manière très similaire. Ils sont équipés de sources d'évaporation thermique qui peuvent fonctionner simultanément. Les métaux et autres matériaux inorganiques peuvent également être fabriqués à l'aide d'une source de pulvérisation (sputtering) adaptée au UHV. Au sein de la chambre de déposition inorganique, deux cellules d'effusion pouvant atteindre 1600°C assurent la déposition par évaporation thermique. Les matériaux à évaporer sont placés dans un creuset cylindrique s'insérant dans la cellule. Des obturateurs contrôlés pneumatiquement recouvrent les sources ainsi que l'échantillon.

Le contrôle de l'épaisseur et du taux de dépôt se fait à l'aide de sondes en cristal de quartz. Un régulateur PID implémenté dans le logiciel permet d'asservir au choix la température de la source ou le taux de dépôt. L'utilisateur doit préalablement indiquer la densité et l'impédance acoustique (Z-ratio) du matériau à déposer, ainsi qu'un facteur d'outillage. Ce dernier se règle en déposant une première couche en fixant ce facteur à 1, puis en mesurant l'épaisseur réelle de la couche déposée par une autre méthode (ellipsométrie par exemple). Le facteur d'outillage correspond au rapport entre l'épaisseur mesurée et celle indiquée lors du dépôt.

La platine d'échantillon se déplace verticalement ainsi qu'en rotation, pour assurer l'alignement lors du transfert et l'uniformité des couches lors du dépôt. Le support d'échantillon à proprement parler se détache de l'ensemble au moment d'accueillir ou de transférer un porte-échantillon sur le bras de transfert, et s'assure de plaquer l'échantillon contre une plaque chauffante située par-dessus (voir figure 4.5). La plaque de chauffage d'échantillon peut atteindre des températures allant jusqu'à 950°C, sa température est asservie à l'aide d'un autre correcteur PID. Un anneau offrant la possibilité de faire circuler de l'oxygène est fixé sur la plateforme de support d'échantillon.

4.2 Difficultés rencontrées et démarches entreprises

Dès la prise en main de la machine, il a fallu faire face à un certain nombre de problèmes et de dysfonctionnements par rapport au comportement attendu du système. En premier lieu, l'absence de documentation a été un frein majeur à la compréhension puis la résolution efficace des bogues et autres bris accidentels, qu'ils aient eu une origine matérielle ou logicielle. En effet, seul l'exécutable du logiciel était disponible, sans description du code sous-jacent, compliquant la compréhension de certains messages d'erreurs et la vérification de l'implémentation des bons interrupteurs de sécurité. Du point de vue du matériel, hormis certains plans électriques, les plans mécaniques des modules et des composants uniques n'étaient pas trouvables, rendant plus difficile la maintenance et la réparation des pièces endommagées. Cela est d'autant plus vrai que la conception et l'aménagement des différents modules sont, de manière communément admise, loin d'être optimaux. L'accès aux différents modules et connections est peu aisé, et les bris/bogues peuvent survenir à des endroits difficilement identifiables sans une bonne connaissance de la machine. Il est à noter que la compagnie qui a conçu le cluster, VG Scientia, a entre-temps fusionné avec un autre fournisseur d'équipements. Après les avoir contactés, il a été impossible pour eux de retrouver les documents liés à ce projet, ce qui explique l'absence de support technique. Le code, qui avait été sous-traité à une autre compagnie du nom d'Averna Technologies, a pu être pour sa part récupéré.

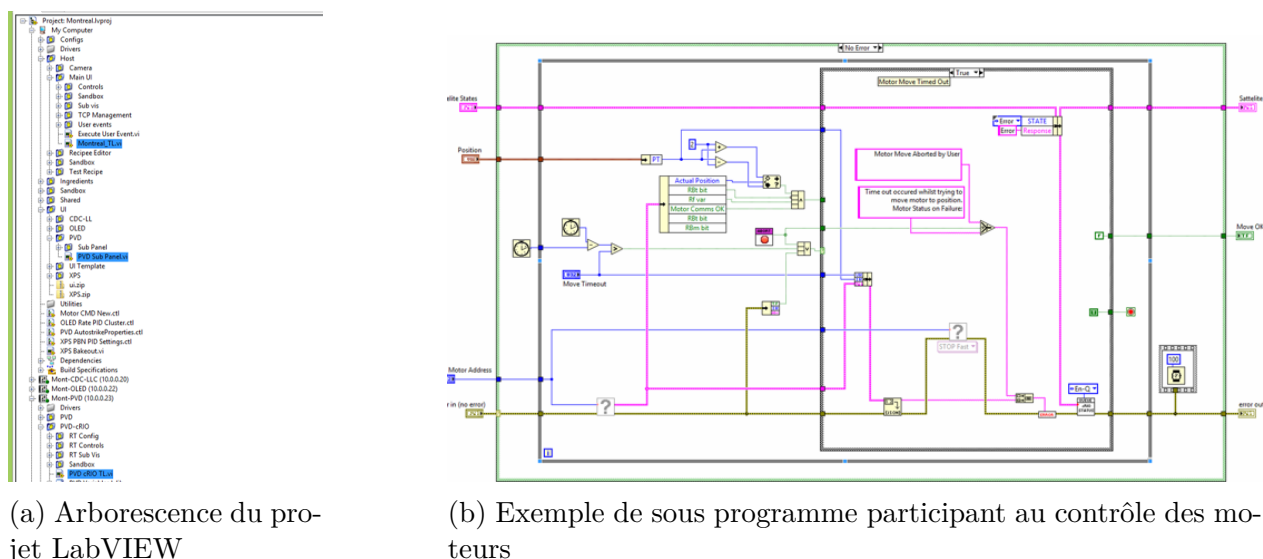
Cette section raconte certaines démarches qui ont été entreprises pour mieux comprendre le fonctionnement de l'instrument et rendre à nouveau possible son exploitation.

Architecture du code

Si l'interface de contrôle est assez simple à utiliser, un certain nombre de bogues difficilement explicables ont fait leur apparition (messages d'erreurs inattendus dès le démarrage, impossibilité de déplacer les moteurs, absence de connexion aux pompes, décalages dans l'affichage des valeurs de certains capteurs...). Le bogue le plus proéminent reste le fait que l'ensemble du système perd sa connexion avec l'ordinateur hôte au bout d'une durée de 72 heures environ après chaque redémarrage, et la seule manière de rétablir la connexion est d'éteindre puis rallumer chaque module. Cela implique une interruption brusque de l'alimentation, qui peut être dommageable au bon fonctionnement des pompes et autres composants sensibles (des voyants d'erreurs s'allument systématiquement). Il a été constaté, en observant la mémoire disponible sur chaque compactRIO, que celle-ci diminuait sans arrêt jusqu'à devenir nulle, expliquant ainsi ce bogue par une fuite de mémoire, due à une accumulation de données sur les modules sans désallocation de l'espace utilisé.

La résolution, ou du moins la compréhension des autres bogues, nécessite l'accès au code source du logiciel, ne serait-ce que pour pouvoir accéder directement aux données échangées avec le cluster et identifier la source précise des problèmes. Il a été possible, en travaillant avec un ingénieur logiciel de chez Averna, la compagnie chargée de la création de l'interface, de récupérer le code source ainsi que certains pilotes informatiques manquants, et d'apprendre à naviguer dans le labyrinthe constitué par le programme LabVIEW. En effet, un code LabVIEW se présente sous la forme d'une multitude d'interfaces de programmation graphiques imbriquées les unes dans les autres. Plus le système est complexe, plus il y a de sous-programmes et d'interconnexions entre eux, rendant l'ensemble difficilement lisible sans documentation appropriée.

Les principales préoccupations étant liées au bon fonctionnement des moteurs, il a été possible de mettre en place un écran de surveillance et de débogage des moteurs, permettant de surveiller l'ensemble des données communiquées par les moteurs ainsi que les commandes précises envoyées. Un rapide tutoriel a également été mis en place pour expliquer par quels sous-programmes il faut passer pour pouvoir suivre un flux de données enclenché par une commande utilisateur sur l'interface, ce qui peut aider à identifier à partir de quel moment une erreur apparaît et par quel composant elle est potentiellement causée. Aussi, il est possible de vérifier quels interrupteurs sont implémentés, afin de souligner les points d'attention particulière jusqu'à la mise en place de ceux qui manquent.



(a) Arborescence du projet LabVIEW

(b) Exemple de sous programme participant au contrôle des moteurs

FIGURE 4.2 Code LabVIEW assurant le contrôle du système

Déboilage des moteurs

Le principal blocage au sein de la chambre de déposition a été le dysfonctionnement du moteur *Z-shift*, servant à déplacer verticalement la plateforme de support d'échantillon. Ce déplacement est crucial pour pouvoir transférer des échantillons dans et hors de la chambre, et son blocage peut avoir des conséquences désastreuses dans le cas où le bras de transfert est toujours étendu (voir section suivante). Après plusieurs tentatives de démontage/réinstallation/grassage des divers éléments mécaniques reliant le moteur à la plateforme, il a été jugé nécessaire d'être capable de se connecter séparément au moteur pour identifier l'origine du problème, cette dernière étant probablement logicielle ou électrique (câbles de raccordement au processeur du module).

L'écran de débogage moteur indiquant seulement une absence de communication avec le moteur en question, ce dernier a dû être détaché et la connexion établie indépendamment du reste du système. Pour ce faire, il a fallu comprendre le design du connecteur à broches (pins) du moteur et fabriquer un câble assurant une liaison RS232 entre le moteur et un ordinateur, en se basant sur la documentation du moteur disponible en ligne sur le site du fournisseur Moog Animatics (figure 4.3). Cela a permis de se connecter au contrôleur du moteur à travers l'interface logicielle Smart Motor Interface (SMI), qui affiche le statut du moteur, le statut de l'ensemble des bits qu'il communique, et permet également de le faire tourner. Le logiciel donne aussi accès au programme pré-installé sur le moteur, et permet de communiquer des commandes à travers une console. Ces éléments ont permis de comprendre plus précisément

comment est gérée la motorisation au sein du cluster.

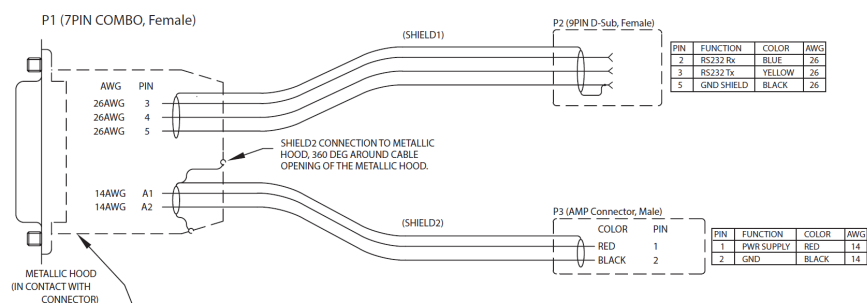


FIGURE 4.3 Dessin du câble fabriqué

Le programme téléchargé sur le moteur sert à définir son adresse, gérer l'activation des broches définissant les limites de trajectoires (reliées au senseurs de proximité), puis la manœuvre de réinitialisation à effectuer lorsque le bouton "HOME" est enclenché. Cette adresse est celle utilisée par le logiciel de contrôle pour définir à quel moteur s'adresse chaque commande (le moteur "sait" qui il est). Ladite manœuvre consiste en un recul du moteur jusqu'à atteindre une limite de trajectoire inférieure, puis à l'avancer de quelques pas de manière à définir le position zéro, qui va servir de référence relative pour tous les mouvements subséquents. Le programme commence d'abord par désactiver les erreurs afin de réinitialiser le contrôleur. Une discussion à distance avec un ingénieur de MOOG a permis d'identifier l'origine probable du problème de connexion. Sur l'interface SMI, les broches correspondant à la communication RS485, qui est le protocole employé par le programme hôte, sont affichées inactives (impossibles à activer contrairement aux autres). La conclusion est que l'émetteur-récepteur intégré pour la communication RS485 est défectueux, incapable de contrôler le voltage au niveau de ces broches. Le remplacement du moteur a été fait en "empruntant" le moteur remplissant la même fonction sur l'autre chambre de déposition. Après avoir téléchargé dessus le même programme que le moteur initial, le déplacement vertical de la plateforme a pu revenir à la normale.

Transferts, bris, alignement

Les dysfonctionnements décrits ci-dessus ont causé des bris accidentels du bras de transfert ainsi que dans la chambre de dépôt PVD qui ont ralenti la capacité d'utilisation du cluster. Le bras de transfert s'est retrouvé bloqué dans le porte-échantillon tandis que ce dernier forçait sa rotation, ce qui a provoqué le détachement de l'extrémité du bras, ainsi que la rupture de la plaque de verre servant à supporter l'échantillon. Similairement, l'axe permettant d'abaisser le "berceau" pour échantillon a subi une importante déformation lors d'un

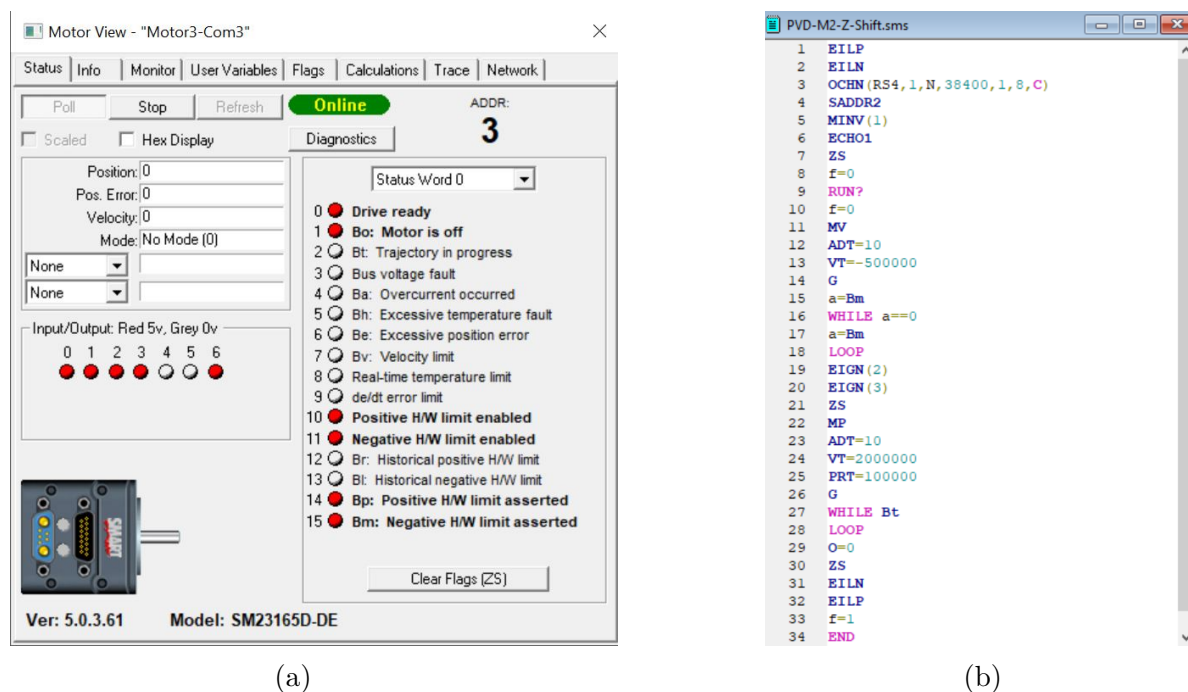


FIGURE 4.4 a) Interface SMI de contrôle des moteurs b) Code chargé au sein des moteurs contrôlant l'initialisation

entremêlement de pièces. Ces accidents auraient pu être prévenus par une implémentation adéquate d'interrupteurs logiciels. Néanmoins, ces bris ont nécessité d'ouvrir les principaux ports d'accès de la chambre et d'explorer sa conception de manière plus approfondie, donnant ainsi l'opportunité de mieux comprendre son fonctionnement et de créer la documentation manquante au fur et à mesure des réparations effectuées.

La figure 4.5 explique le design de la plateforme d'échantillon de la chambre PVD, et en annexe A se trouvent les dessins des pièces qui ont dû être conçues sur AutoCAD et fabriquées en céramique pour remplacer le réceptacle d'échantillon.

L'extrémité du bras de transfert a dû être ressoudée à l'arc. Il a été possible de faire se déplacer le bras jusqu'à un hublot facilement accessible malgré son endommagement grâce à la connaissance acquise sur le fonctionnement des moteurs, en enclenchant manuellement les détecteurs de proximité lorsque nécessaire. De la même manière, la capacité à naviguer dans le code a permis d'identifier un détecteur défectueux, car mal connecté. Cependant, après chaque épisode de bris, il est nécessaire de réajuster les positions prédéfinies des moteurs servant à faire les transferts, car certaines pièces mécaniques ont été déplacées de manière forcée. Cela implique beaucoup d'essai-erreur jusqu'à obtenir un transfert le plus fluide possible et sans accroc. Malheureusement, un choc antérieur reçu par le bras de transfert fait

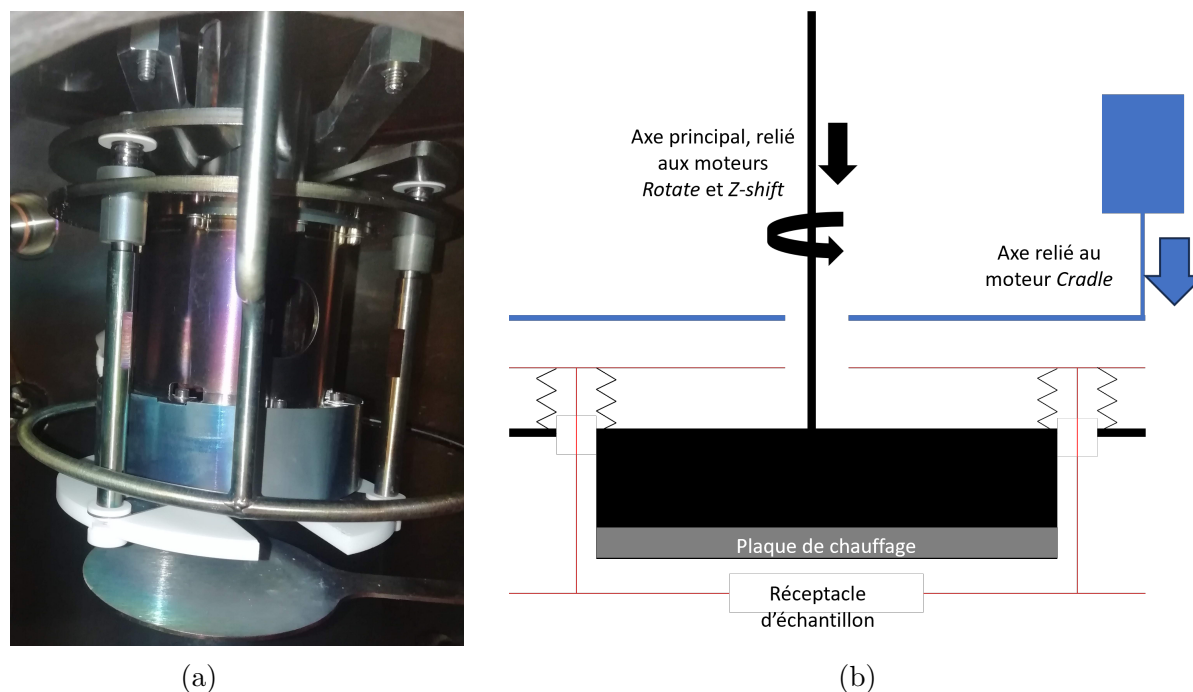


FIGURE 4.5 Plateforme de support d'échantillon dans la chambre PVD

qu'il se déploie de manière légèrement inclinée, rendant plus délicat le transfert du porte échantillon à pleine extension. Le redressement impliquerait d'ouvrir entièrement la chambre de distribution centrale.

Fabrication d'un masque pour les substrats en silicium

Les porte-échantillons fournis avec le cluster permettent de monter des substrats circulaires de diamètre 50 mm, ou bien des substrats rectangulaires de dimension $18 \times 20 \times 1$ mm (largeur \times longueur \times épaisseur). Pour ces derniers, cela se fait par l'intermédiaire de pièces métalliques dans lesquelles vient s'ajuster l'échantillon et qui permettent de le fixer sur le porte-échantillon avec des pinces. Pour pouvoir déposer sur des substrats en silicium (usuellement de dimensions $10 \times 10 \times 0.5$ mm), il a fallu concevoir et fabriquer les pièces correspondantes permettant la fixation de ces substrats sur le porte-échantillon.

Chauffage du substrat pour la déposition

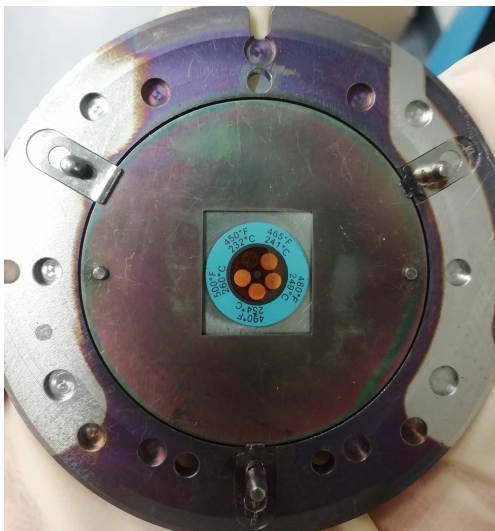
Tel que montré dans la figure 4.5, lorsque le porte-échantillon est en place dans la chambre PVD, il est plaqué contre la surface de la plaque chauffante, l'échantillon étant dirigé vers le bas. Il a fallu déterminer à quelle température correspond l'affichage indiqué sur le logiciel, et

mener des tests pour pouvoir savoir à quelle température le substrat est réellement chauffé. Cela a été fait par l'intermédiaire d'autocollants indicateurs de température, qui servent dans l'industrie à vérifier les températures atteintes par différents équipements. Un changement de couleur de l'indicateur adhésif (passage du blanc au noir) permet d'affirmer que le seuil de température correspondant a été atteint.

Il a été constaté que les températures atteintes étaient bien en deçà de celles a priori indiquées pour la plaque chauffante (le thermocouple se situe sur la face supérieure de la plaque chauffante). S'il semble que les différents éléments sont bien en contact les uns avec les autres, il est difficile d'expliquer ce différentiel par autre chose qu'un mauvais contact thermique à une ou plusieurs des interfaces. Étant donné que les adhésifs indicateurs de température ne vont pas au-delà de 290°C, il n'est dès lors possible que d'avoir une vague estimation des températures de substrats atteignables pour des températures de consignes plus élevées, à partir de celles déterminées avec les stickers (Tableau 4.6b). Des consignes de chauffage de 760°C, 850°C et 950°C ont été utilisées pour espérer obtenir des températures entre 400°C et 500°C à la surface du substrat. Une calibration plus adéquate de la température est encore nécessaire pour mieux contrôler la température de chauffage du substrat. Un pyromètre est une solution couramment utilisée mais cela nécessiterait de démonter une des sources pour avoir un accès à la chambre aligné avec le substrat. Une autre piste à tenter est d'installer sur un substrat déjà placé dans la chambre un thermocouple temporaire relié à l'extérieur à travers un des ports d'accès libres, de manière à directement en mesurer la température de surface sur toute la gamme des températures de consigne.

4.3 Avis aux futurs utilisateurs

Cette section est destinée aux futurs utilisateurs du cluster et liste certains points d'attention cruciaux et conseils pour éviter la reproduction de certains problèmes, et éventuellement pour améliorer et faciliter l'utilisation future de la machine. Cela passe d'abord par la lecture du manuel d'instruction initialement disponible, enrichi par des annotations éclaircissant certaines zones d'ombre et soulignant les points les plus importants, ainsi que le parcours de la page wiki destinée à lister exhaustivement les bogues ayant eu lieu et leurs résolutions ou tentatives de résolution. Des tutoriels sur l'utilisation de la machine et la navigation du code sont également mis à disposition.



(a) Sticker de température placé sur le porte-échantillon. La température atteinte est telle que $232^{\circ}\text{C} < T < 241^{\circ}\text{C}$

Consigne ($^{\circ}\text{C}$)	Température atteinte ($^{\circ}\text{C}$)
350	177
370	193
400	199
450	232
480	260

(b) Températures atteintes à la surface d'un substrat de silicium pour différentes consignes de chauffage

FIGURE 4.6 Tests de température de la plaque chauffante. L'incertitude de lecture sur les température est de l'ordre de 4°C , correspondant au demi-écart moyen des graduations sur les stickers. Le comportement observé est difficilement explicable, cette méthode limitée permettant seulement d'estimer les températures réelles sans donner de courbe d'évolution précise.

Améliorations logicielles

Le premier problème à résoudre est celui lié à la fuite de mémoire. La déconnexion systématique du système tous les trois jours et la nécessité de redémarrer l'alimentation des chambres pour pouvoir les réinitialiser ne peut qu'être dommageable pour le bon fonctionnement des composants, en particulier des pompes à vide. D'ici là, il est conseillé de manuellement réinitialiser le logiciel tous les deux jours, en s'assurant d'avoir d'abord arrêté les pompes puis de les relancer, de manière à éviter toute interruption trop brusque de leur fonctionnement.

Un autre élément de correction essentiel est la vérification du fonctionnement des interrupteurs de verrouillages, et l'implémentation de certains interrupteurs manquants. En particulier, le blocage de tout mouvement dans les chambres pouvant endommager le bras de transfert. Similairement, s'assurer que les manœuvres "HOME" s'interrompent en cas de problème sur une des étapes, et s'assurer que le bouton "STOP ALL" annule effectivement toutes les opérations enclenchées et pas seulement celle qui est en cours.

Il serait judicieux de pouvoir s'assurer de la possibilité de faire fonctionner l'ensemble logiciel à partir d'un autre ordinateur en cas de faillite du disque dur actuel, et de transférer le

contrôle de la machine sur un système d'exploitation plus récent, permettant d'avoir plus de support de la part du service informatique du département. Suite à une coupure de courant, l'ordinateur initialement fourni a cessé de fonctionner. S'il a été possible de récupérer le disque dur et de le faire fonctionner sur un vieil ordinateur (modulo des difficultés à rétablir la connexion avec les cRIOs, jusqu'à retrouver dans des fichiers de configuration les adresses IP définies localement), il serait préférable de pouvoir tout mettre sur une machine plus récente et sécurisée.

Bonnes pratiques et autres suggestions

Une bonne pratique à adopter est de systématiquement réinitialiser la position des moteurs après chaque opération, pour s'assurer que les alignements soient toujours bien respectés, même en cas de légers accrochages. En cas de nécessité de réaligement, s'assurer que les transferts soient les plus fluides possibles, en particulier dans les chambres de dépôt. Le plus simple est d'être deux pour le faire, une personne enclenchant les mouvements et l'autre surveillant depuis le hublot l'agencement des pièces mécaniques, de manière à pouvoir faire les réglages le plus finement, efficacement et sécuritairement possible. En cas de souci avec le déplacement des moteurs, commencer par vérifier que les senseurs de proximité/position sont bien branchés et actifs. Puis, naviguer le code pour retrouver les bits de statut des moteurs afin de comprendre l'origine du problème.

Une option à envisager pour permettre au groupe de recherche d'exploiter l'intérêt offert par les composantes de la chambre de déposition sans avoir à se soucier des problèmes de transfert et d'alignement avec le bras robotisé serait d'installer une porte d'accès rapide à la place du hublot actuellement installé sur la chambre afin d'utiliser cette dernière en autonomie. Il s'agirait de vérifier dans quelle mesure le vide obtenu serait de moins bonne qualité (joint nécessairement moins étanche), mais cela permettrait de soulager un utilisateur ayant simplement besoin de déposer un grand nombre de couches, et n'ayant pas besoin de toute la fonctionnalité du cluster.

CHAPITRE 5 FABRICATION ET CARACTÉRISATION DES COUCHES MINCES DE TeO_2

Malgré les longues périodes d'interruption dues au bris décrits à la section 4 et consacrées à la réparation, il a été possible sur certains intervalles de déposer des couches minces de TeO_2 et de commencer à explorer la qualité et la structure des films qu'il est possible d'obtenir par évaporation thermique avec cet équipement, en variant quelques paramètres de déposition. Les quelques films obtenus ont pu être analysés par diffraction rayons X ainsi que par XPS, cette section présente les résultats obtenus et les premières conclusions qu'il est possible d'en tirer.

5.1 Fabrication des couches

Des couches minces de TeO_2 , d'épaisseur entre 50 nm et 100 nm, ont été évaporées sur des substrat de quartz et de silicium au sein de la chambre PVD. Ces épaisseurs correspondent à celles communément utilisées dans la littérature. De plus, l'implantation ionique envisagée pour la suite se fait sur des épaisseurs du même ordre de grandeur. Le matériau évaporé a été obtenu chez le fournisseur Fisher Scientific, il s'agit de Tellurium (IV) oxide à 99.995% (pureté du métal). La pression de base de la chambre pour la plupart des dépôts était de l'ordre de 10^{-8} mbar. Le substrat a pu être chauffé à des températures jusqu'à 400°C pendant la déposition, et des pressions partielles d'oxygène ont pu être introduites dans la chambre de l'ordre de 10^{-5} mbar. L'échantillon était mis en rotation durant la déposition afin d'en assurer l'uniformité. Le recuit des échantillons s'est effectué entre 300°C et 500°C sur des plaques chauffantes ainsi que dans un four tubulaire (dans les deux cas à air ambiant). En annexe B se trouve la liste des dépôts effectués et les conditions associées.

Aspect visuel des échantillons et transmission

La plupart des échantillons en sortie de chambre de déposition apparaissent uniformes, d'aspect bleu/beige pâle. En revanche, les recuits ont un impact sur leur aspect visuel. En particulier, les recuits sur plaque chauffante ont entraîné l'apparition de "trous" sur la surface des échantillons. Les échantillons recuits au four ont conservé leur aspect uniforme, avec de légers éclaircissements de couleur.

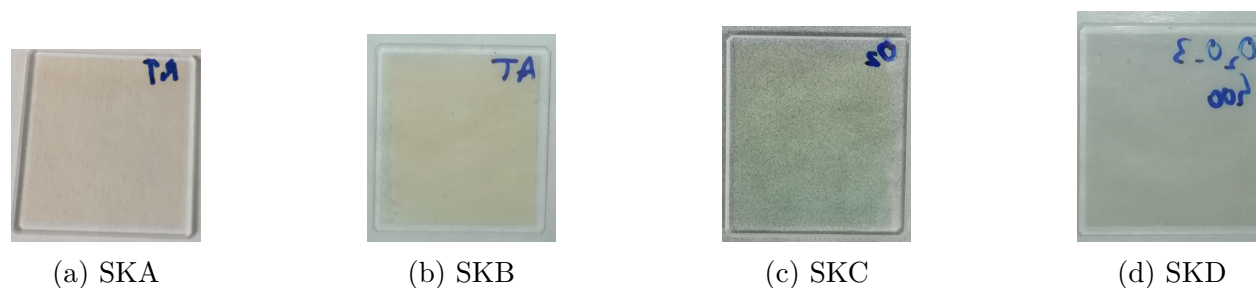


FIGURE 5.1 Exemples d'échantillons obtenus. a) Échantillon déposé tel quel b) Échantillon recuit à 400°C sur plaque chauffante c) Échantillon déposé avec oxygène ambiant (10^{-5} Pa) d) Échantillon déposé avec oxygène ambiant et recuit à 400°C

5.2 Identification des phases cristallines

L'identification des phases cristallines s'est faite à l'aide de mesures de spectres de diffraction de rayons X, obtenus avec un diffractomètre Bruker de la gamme D8 Advance équipé d'une source monochromatique de rayons X Cu $K\alpha$ à 1.5406 Å (8.04 keV). L'appareil permet d'effectuer des mesures de diffraction classiques (Bragg-Bentano) ainsi que des mesures à angle rasant. Il offre également la possibilité de procéder au recuit de l'échantillon pendant sa mesure, ce qui se révèle très intéressant pour observer des évolutions de phase en fonction de la température du substrat.

Étant donné l'épaisseur des couches à analyser, il a fallu opter pour des mesures à angle rasant pour que le signal ne soit pas entièrement dominé par la réflexion sur le substrat (figure 5.2, 1° d'angle d'incidence suffit à pénétrer entièrement une couche de 100 nm de TeO_2). Les spectres présentés ci-après correspondent à des mesures avec des angles de détection de 20° à 60° (correspondant à la plage d'angles présentant les pics les plus caractéristiques des différentes phases cristallines), avec une résolution de 0.2° et un temps d'intégration de 0.5 seconde par pas, permettant d'avoir des spectres lisibles en moins de deux minutes.

L'identification des pics observés sur les spectres se fait par superposition avec les spectres connus des trois phases cristallines existantes pour le TeO_2 . En effet, s'il est possible d'utiliser des logiciels faisant des correspondances de recherche au sein de bases de données certifiées, le cas étudié ici est très simple dans la mesure où un seul matériau est présent dans la couche. Il suffit donc de se procurer les fichiers de données correspondant aux trois possibilités dans une base de données ouverte (COD : *Crystallographic open database* [69]), puis de comparer les spectres obtenus avec ces spectres de référence (utilisation du logiciel gratuit *Mercury* qui permet de visualiser la structure d'un matériau à partir des fichiers présents dans la base

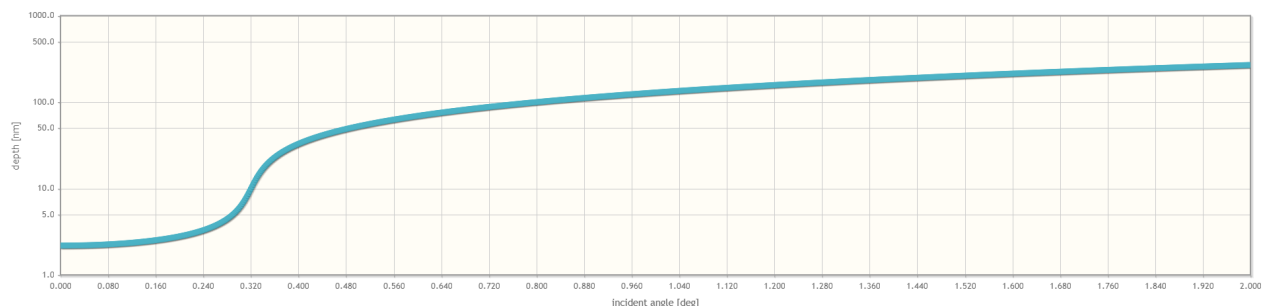
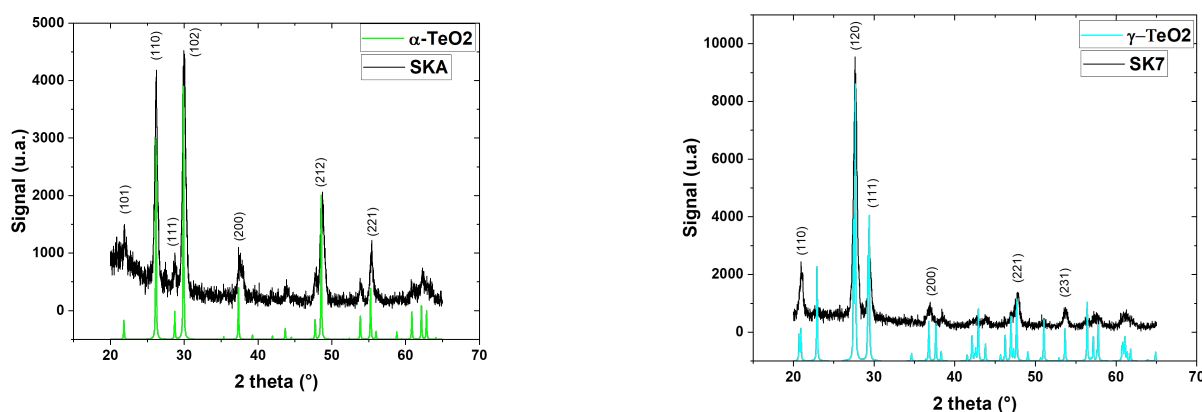


FIGURE 5.2 Profondeur de pénétration des rayons X dans le TeO_2 en fonction de l'angle d'incidence

COD, et d'en extraire les pics de diffraction). Les pics des figures de diffraction présentées ci-après sont indexés selon les phases cristallines identifiées, dont les spectres de référence sont représentés en arrière-plan (avec un décalage d'ordonnée pour des raisons de lisibilité).



(a) Film déposé à température ambiante, recuit sur plaque chauffante à 400°C (SKA)

(b) Film déposé avec chauffage du substrat à 400°C (SK7 avant recuit)

FIGURE 5.3 Exemples de spectres obtenus avec identification de phase

Les principaux intérêts de la chambre de déposition employée (au-delà de la qualité du vide obtenu), sont la possibilité de chauffer le substrat pendant le dépôt ainsi que d'alimenter l'environnement de la chambre en oxygène. Comme expliqué en 4.2, la température exacte du substrat est difficilement contrôlable avec précision et seul un ordre de grandeur peut être estimé concernant la température réelle du substrat pendant le chauffage. Néanmoins, un chauffage suffisant du substrat a un impact clair sur la morphologie des films obtenus, permettant l'obtention de films cristallins en sortie de déposition sans avoir besoin de recuit. Au vu des spectres obtenus en fonction des différentes températures de recuit et de dépo-

sition, il s'est révélé pertinent de tester la mesure de spectre de diffraction rayons X tout en chauffant progressivement l'échantillon. S'il est possible de programmer des élévations de température à intervalles réguliers, il a été jugé préférable de procéder manuellement en augmentant la température régulièrement dès que le spectre se stabilisait, de manière à ne pas rater d'événement de transition de phase sans pour autant que la mesure ne dure trop longtemps. Le résultat est présenté figure 5.4. La couche initialement amorphe se cristallise très rapidement une première fois avec l'apparition de pics caractéristiques de la phase γ -TeO₂ à 250°C (la transformation plus rapide que la durée d'une mesure qui est de 2 minutes). Le spectre n'évolue ensuite pas avec l'augmentation de la température, jusqu'à avoir atteint les 450°C, température pour laquelle une évolution du spectre est observée, plus lente, qui voit se résorber les pics associés à γ -TeO₂ et l'apparition de pics α -TeO₂. Une augmentation de la température de quelques dizaines de degrés permet d'obtenir quasi instantanément un spectre purement α qui n'évolue plus avec l'augmentation de la température jusqu'à 600°C.

Le tableau 5.1 présente un récapitulatif des observations faites par mesure de XRD sur les films déposés. Le faible nombre d'échantillons rend difficile de tirer des conclusions particulièrement avancées sur l'influence des conditions de déposition sur la morphologie des couches minces, et surtout de vérifier les hypothèses émises ou la reproductibilité des résultats obtenus.

TABLEAU 5.1 Récapitulatif des résultats obtenus

		SiO ₂		Si	
		Sans chauffage	Chauffage substrat (~400°C)	Sans chauffage	Chauffage substrat (~400°C)
Tel quel		Amorphe	γ	Amorphe	β^*
Recuit (1h)	350°C	γ			Pas d'évolution avec le recuit
	400°C 450°C	$\alpha + \gamma$ α	$\alpha + \gamma$	γ	
Oxygène ambiant	10 ⁻⁵ mbar	γ après recuit à 400°C (1h)	γ	γ pics différents	

*Échantillon d'aspect inhabituel, possiblement dû à de la réévaporation de matériau depuis le masque. Pics β observés en XRD inattendus au vu de la littérature.

Conformément aux observations faites dans la littérature, les films déposés sans traitement particulier (pas de chauffage du substrat, pas de recuit) se révèlent amorphes (figure 5.5).

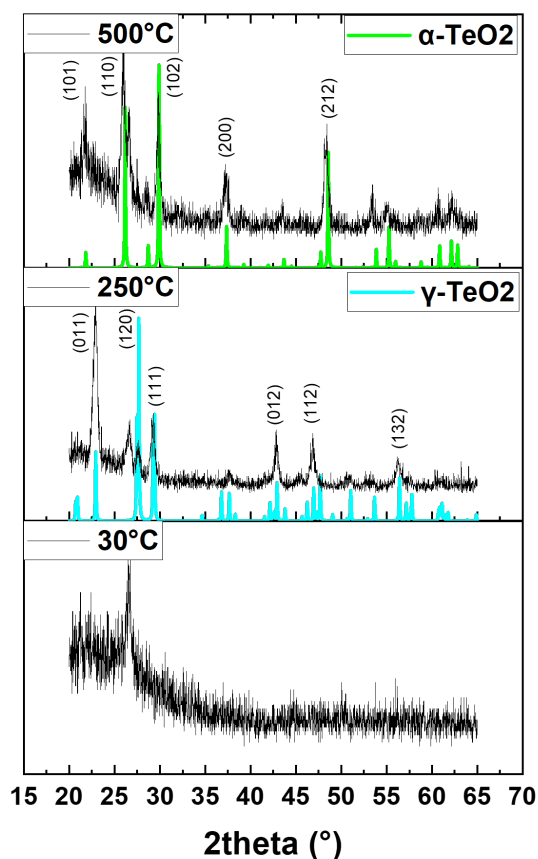


FIGURE 5.4 Mesure de DRX pendant le recuit in-situ d'un film déposé sur un substrat de quartz (SK23). Le pic apparaissant à température pièce est un artefact de l'instrument de mesure. On observe l'apparition d'une première série de pics à 250°C correspondant à la phase orthorhombique γ . Puis entre 450°C et 500°C une transition de phase s'effectue qui aboutit à une série de pics correspondant à la phase tétragonale α .

L'absence de pics et la forme du signal de fond sont caractéristiques d'un échantillon ne présentant pas de structure cristalline.

Un recuit des échantillons et/ou une déposition avec chauffage du substrat à une température réelle supérieure à 400°C permet de constater l'apparition de pics caractéristiques lors des mesures de diffraction, indiquant l'émergence de phases cristallines du matériau (figure 5.3). Un logiciel (DIFFRAC.EVA) fourni avec l'équipement de mesure permet d'effectuer l'analyse des spectres obtenus, avec notamment des fonctionnalités de recherche et correspondance de phase, de soustraction de signal de fond ou d'ajustement de pics. Cependant, il faut noter que si les mesures de DRX en angle rasant sur couches minces sont bien adaptées pour faire de l'identification de phase, elles le sont moins pour des analyses plus quantitatives au vu de

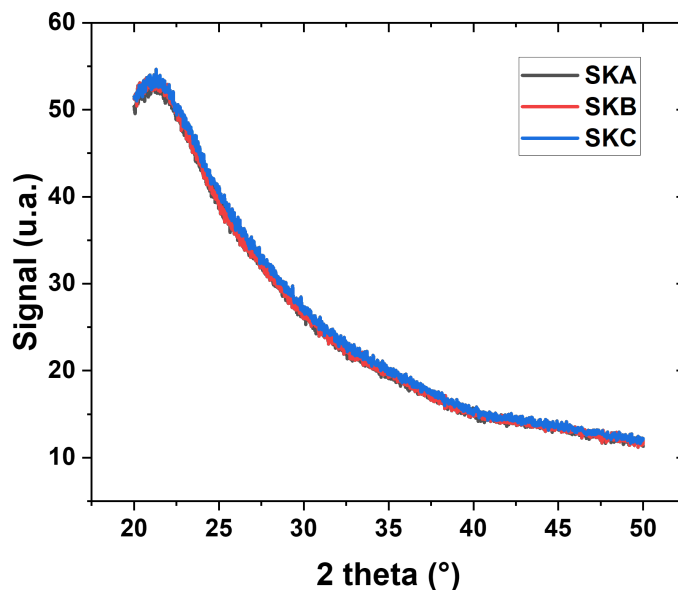


FIGURE 5.5 Mesures de DRX sur des films déposés sans recuit et sans chauffage (chauffage insuffisant pour SKB), révélant des couches amorphes.

la faible intensité des signaux mesurés.

L'équation de Scherrer permet d'estimer la taille des cristallites à partir de la largeur des pics du spectre de diffraction rayons X, pour des cristallites de taille inférieure à 100 nm [70] :

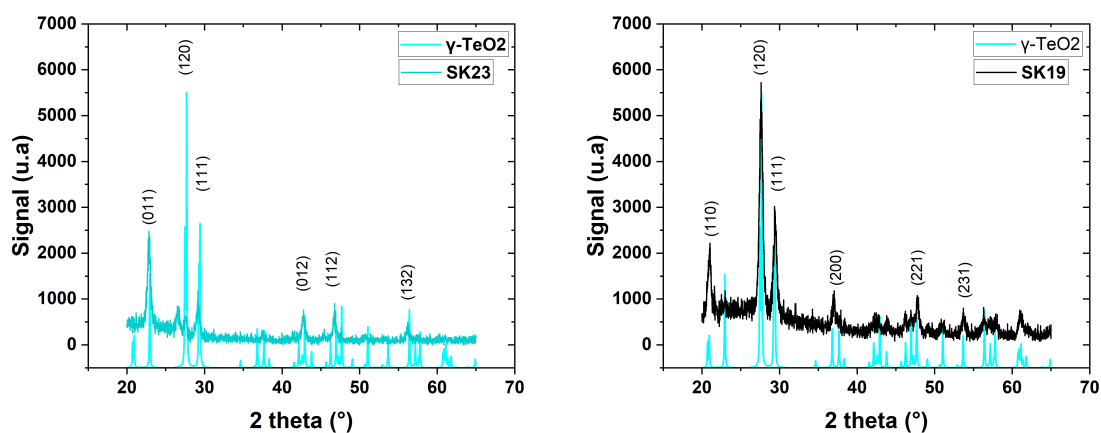
$$b = \frac{K\lambda}{L\cos\theta}$$

avec b la largeur de pic, λ la longueur d'onde des rayons X, θ l'angle de Bragg, L la taille du cristallite et enfin K une constante appelée constante de Scherrer, souvent prise égale à 0.89. Néanmoins, il faut noter que cette méthode permet seulement d'estimer la taille moyenne des cristallites au sein de l'échantillon et est sujette à de nombreuses incertitudes dues à d'autres facteurs d'élargissement des pics ainsi qu'à la méthode d'ajustement des pics et de soustraction du signal de fond. En s'appuyant sur les spectres présentant les pics les plus lisibles, il a été estimé que les cristallites obtenus ont tous une taille comprise entre 20 nm et 25 nm. Il n'a pas été possible de dégager une tendance claire d'évolution de la taille des cristallites selon les différentes conditions de dépôt. Cela nécessiterait un plus grand nombre de dépôts pour pouvoir réaliser une étude statistiquement significative sur les pics mesurés.

Le choix du substrat peut avoir une influence sur les propriétés de couches minces déposées

dessus [71, 72]. Pour les substrats en silicium, les pics observés sur les spectres de DRX sont moins nombreux, indiquant possiblement une plus grande homogénéité de la couche et une orientation de cristallisation préférentielle. Aussi, il apparaît que le seuil de température nécessaire à enclencher une transition de phase entre γ -TeO₂ et α -TeO₂ soit plus élevé pour les films déposés sur silicium. En effet, le même recuit en four tubulaire à 400°C va faire apparaître un mélange de phases sur le substrat en quartz, et seulement la phase γ sur le substrat en silicium.

Il a été montré pour d'autres matériaux que la température du substrat pendant la déposition d'une couche mince par évaporation thermique pouvait avoir une grande influence sur les propriétés morphologiques du film [71, 73–75]. Ici, le chauffage du substrat pendant la déposition permet d'obtenir en sortie de chambre à vide des couches déjà cristallines, quel que soit le substrat (température de chauffage estimée à 400°C à partir des tests décrits en 4.2). Cependant, il n'est pas évident de comparer l'effet du chauffage du substrat à celui d'un recuit, la température de chauffage n'étant pas connue précisément. Néanmoins, la comparaison de deux couches de γ -TeO₂ obtenues respectivement par chauffage du substrat à environ 400°C et par recuit à 350°C sur une plaque laisse entrevoir un meilleur degré de cristallinité pour l'échantillon chauffé pendant le dépôt, de par une plus grande intensité des pics de diffraction (figure 5.6).



(a) Film déposé à température ambiante, recuit sur plaque chauffante à 350°C (SK23) (b) Film déposé avec chauffage du substrat à 400°C (SK19)

FIGURE 5.6 Comparaison de deux couches de γ -TeO₂ obtenues par chauffage du substrat ou par recuit post-déposition

L'ajout d'oxygène dans la chambre est surtout intéressant pour s'assurer d'un bon rapport stoechiométrique au sein de la couche mince. Cela peut avoir un impact sur la structure, par

des centres déficients en oxygène, et la formation de grains de Te métallique. Pour les films déposés sur des substrats de quartz, la déposition avec ou sans oxygène n'a pas de conséquence visible sur les films obtenus (mêmes pics, intensités similaires). Pour des substrats de silicium en revanche, l'ajout d'oxygène dans la chambre pour des dépositions sans chauffage de substrat a influencé l'intensité relative des pics obtenus après recuit à 400°C (figure 5.7). Cela indique un changement au niveau des orientations préférentielles de cristallisation de la couche.

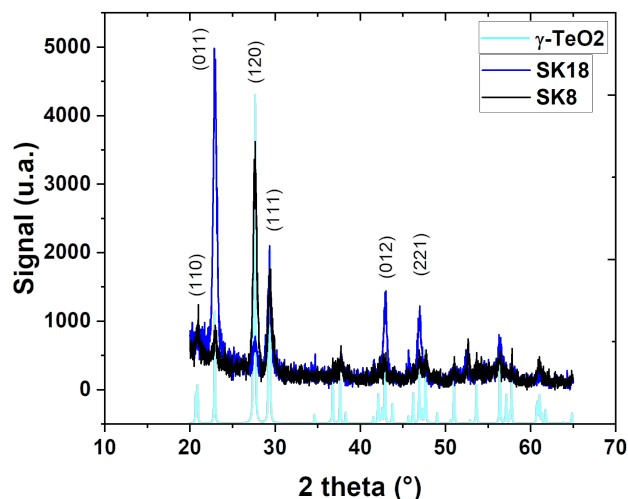


FIGURE 5.7 Films déposés sur des substrats de silicium, recuits à 400°C, déposés avec oxygène ambiant (SK18) ou sans oxygène ambiant (SK8)

5.3 Résultats XPS

L'autre intérêt de la machine étant la possibilité de faire circuler de l'oxygène pendant la déposition, il s'agissait de vérifier la stoechiométrie des films afin de vérifier s'ils présentaient une déficience en oxygène et si celle-ci était compensée par l'ajout d'oxygène dans la chambre durant le dépôt. La méthode employée a été le XPS, qui permet d'identifier les éléments chimiques présents dans les premières épaisseurs d'un matériau et leurs états électroniques grâce à l'analyse de l'énergie des électrons émis après une irradiation par des rayons X.

L'analyse a été effectuée avec un appareil Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific) équipé d'une source monochromatique $Al_K\alpha$ à une puissance de 218.8 W. Préalablement à la mesure, l'échantillon est bombardé par des clusters d' Ar^+ permettant d'enlever la contamination organique sur l'échantillon ainsi que les oxydes natifs sans affecter la stoechiométrie du cœur du matériau. Après cela, la profondeur sondée maximale par la mesure est de 10 nm. Le

spectre obtenu permet d'identifier les éléments présents dans la couche grâce à leurs pics caractéristiques, et l'ajustement de ces pics permet d'obtenir des informations quantitatives sur l'abondance de ces éléments.

Tel qu'indiqué dans le tableau 5.2, l'échantillon déposé sur silicium avec de l'oxygène présente un rapport stœchiométrique O :Te de 2 :1, contrairement aux autres échantillons qui présentent une déficience en oxygène. Cette déficience en oxygène implique la présence de nombreux défauts dans la couche.

Les échantillons sur SiO₂ n'ont pas pu donner de résultats concluants. Le recuit a provoqué l'apparition de trous qui font que la mesure "voit" la surface du substrat et donc les atomes d'oxygène liés au Si. L'ajustement des pics permet malgré tout de distinguer les pics de l'oxygène correspondant au SiO₂ ou au TeO₂, et indique a priori que les films déposés et recuits sont déficients en oxygène quelles que soient les conditions de déposition.

TABLEAU 5.2 Pourcentages atomiques relatifs déterminés par XPS pour les échantillons déposés sur silicium, pour un échantillon simplement déposé (SK14), un échantillon recuit à 400°C pendant 60 minutes (SK8) et un échantillon déposé dans une atmosphère d'oxygène de 10⁻⁵ Pa et recuit de la même manière (SK18), dans les trois cas sans chauffage du substrat pendant la déposition.

Elément	SK14	SK8	SK20
Oxygène	66.0	66.2	66.7
Tellure	34.0	33.8	33.3

En somme, il a été possible de réaliser une première série de caractérisations sur des couches minces de TeO₂, de manière à observer l'impact des conditions de déposition sur la morphologie des films obtenus. Cette étude préliminaire ouvre des pistes d'exploration pour une analyse plus détaillée des conditions d'obtention des différentes propriétés cristallines. Il a été montré qu'il est possible d'obtenir aussi bien du α -TeO₂ que du γ -TeO₂, qu'il existe une température de transition rapide entre ces deux phases, et que le chauffage du substrat pendant la déposition influence les couches obtenues. La présence d'oxygène dans la chambre permet d'assurer la stœchiométrie de la couche et semble également jouer un rôle dans l'orientation préférentielle de croissance des cristaux.

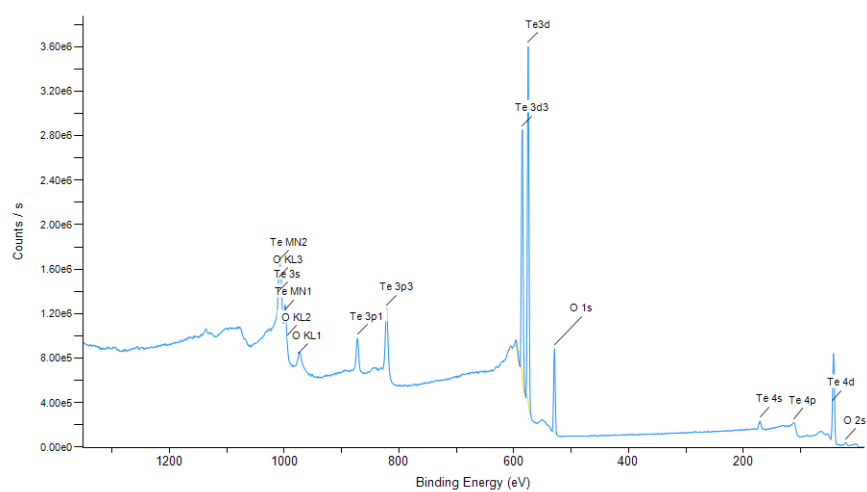


FIGURE 5.8 Spectre de XPS et identification des pics pour un échantillon déposé sur silicium. Les pics correspondant à Te3d et O1s sont ensuite mesurés avec une plus grande résolution pour l'analyse quantitative. [Mesures effectuées par Josianne Lefebvre du laboratoire d'analyse des surfaces de Polytechnique Montréal]

CHAPITRE 6 ERBIUM DANS DES SUBSTRATS DE TeO_2

Le deuxième volet du projet de recherche porte sur l'étude des ions d'erbium implantés dans des substrats de $\alpha\text{-TeO}_2$. En attendant de pouvoir obtenir des couches minces cristallines de qualité et reproductibles, l'implantation de l'erbium a été testée sur du $\alpha\text{-TeO}_2$ disponible commercialement. Ce chapitre décrit les efforts déployés pour comprendre comment doit se faire l'implantation des ions et l'étude de leurs propriétés optiques. Une comparaison de ces résultats d'implantation avec ceux qu'il serait possible d'obtenir sur les couches minces fabriquées serait très pertinente pour poursuivre l'analyse. Néanmoins, il a été jugé préférable d'attendre d'obtenir des résultats concrets sur les substrats implantés avant de poursuivre sur cette voie, ce premier cas étant censé être le plus facile à tester.

6.1 Implantation des ions

Les substrats obtenus commercialement sont des substrats de TeO_2 cristallin, de phase α , de direction normale (001), de dimensions 10×10 mm et d'épaisseur 1 mm, polis sur chaque face. Ils ont été implantés avec des ions Er^{3+} , avec des fluences de 10^{13} cm^{-2} , $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ et 10^{14} cm^{-2} , avec une énergie de 1 MeV, puis recuits pendant une heure à une température de 600°C dans un four tubulaire. Des substrats de quartz ont également été implantés à titre de comparaison. Ces paramètres d'implantation sont similaires à ceux communément trouvés dans la littérature. Des fluences plus élevées vont avoir tendance à diminuer l'efficacité de PL atteignable à cause d'interactions entre les ions [76]. Ces interactions sont d'autant plus contraignantes dans un contexte visant à étudier des ions uniques.

Afin de vérifier la qualité de l'implantation et les dommages subis par la maille cristalline des substrats, des mesures de RBS et de RBS en mode canalisé ont été réalisées sur les échantillons avant et après recuit (description de la méthode à la section 3.4). Le résultat de ces mesures est présenté à la figure 6.1. Comme attendu, la maille cristalline est fortement endommagée après l'implantation. En effet, l'erbium et le tellure étant des éléments lourds, la section efficace de collision est importante et l'essentiel de la perte d'énergie des ions implantés provient du déplacement d'atomes du substrat, provoquant à leur tour une cascade de collisions. Ce déplacement des atomes du substrat entraîne une amorphisation de la couche implantée. Après le recuit, on observe quasiment un retour à la normale du signal canalisé, indiquant une reconstruction du réseau cristallin. Contrairement à d'autres études qui s'appuient sur les spectres de RBS pour estimer les concentrations effectivement implantées voire les sites d'implantation [31], il n'est ici pas possible de faire de même à cause des masses atomiques

importantes de l'erbium et du tellure. Si la sensibilité de détection en RBS augmente avec la masse atomique (et donc l'énergie des ions rétrodiffusés), la résolution quant à elle diminue. Dans le cas d'un substrat plus léger, il est possible de distinguer clairement le pic dû aux ions erbium et donc d'en tirer des informations plus quantitatives. Dans le cas d'un substrat en TeO_2 , ce pic est noyé dans le signal correspondant aux noyaux de tellure, beaucoup plus nombreux.

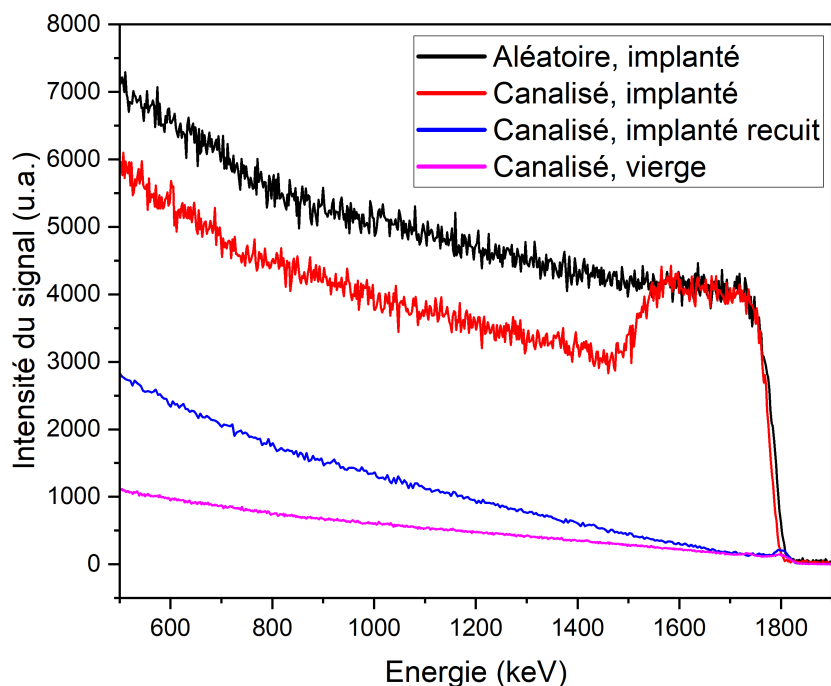


FIGURE 6.1 Comparaison des spectres de RBS obtenus sur un échantillon de TeO_2 avant et après implantation et recuit. L'apparition d'un pic en mode canalisé sur l'échantillon implanté indique une amorphisation au niveau des épaisseurs superficielles (rouge). Après recuit, le signal en mode canalisé s'affaiblit significativement, signe d'une réparation substantielle de la maille cristalline. [Mesures réalisées par Martin Chicoine, du CCPAC]

6.2 Montage optique de PL

Après implantation, le but était d'étudier la photoluminescence émise par ces ions erbium, avant et après recuit, tout d'abord par simple photoluminescence avec un laser continu, puis éventuellement en mesurant des spectres d'excitation de photoluminescence (PLE) et enfin de mesurer des temps de vie. Malheureusement, il n'a pas été possible d'obtenir du signal provenant des échantillons implantés avec de l'erbium, que ce soit sur des substrats en quartz

ou en TeO_2 , avec ou sans recuit. Cette section décrit malgré tout brièvement le montage expérimental qui a été mis en place et les démarches employées pour tenter de l'optimiser.

La figure 6.2 illustre le montage effectué et les composants utilisés. L'excitation est assurée par une diode laser émettant à 980 nm, avec une puissance pouvant aller jusqu'à 100 mW. Une première lentille asphérique sert à collimater en partie le faisceau sortant de la diode, puis une paire de lentilles cylindriques permet de corriger l'astigmatisme du faisceau, afin de faciliter la capacité à le concentrer sur un petit spot. Le faisceau collimaté est ensuite amené à l'échantillon et focalisé à la surface de celui-ci avec une lentille plano-convexe de focale $f_p = 50$ mm montée sur une platine de translation.

La collection est assurée par deux lentilles plano-convexes, de longueurs focales respectives $f_1 = 25$ mm et $f_2 = 200$ mm, formant ainsi un microscope permettant d'imager le signal de l'échantillon sur la fente d'entrée du spectromètre. Une platine de translation permet d'ajuster la distance entre la première lentille de collection et la surface de l'échantillon, qui est fixe. Le choix des focales s'est fait de manière à maximiser l'efficacité de collection tout en respectant l'ouverture numérique du spectromètre. Des filtres appropriés sont placés le long du chemin optique de manière à ne transmettre que le signal d'intérêt et supprimer toute contribution pouvant provenir de la pompe.

La séparation des longueurs d'onde se fait avec un spectromètre ARC Spectro 500, monté selon la configuration Czerny-Turner (voir fig 6.2). La dispersion se fait sur un réseau de diffraction blazé à 1200 nm (600 lignes/cm). Il a été constaté au bout d'un certain moment que la hauteur du faisceau en sortie du spectromètre variait avec l'angle de rotation du réseau de diffraction. Il a donc fallu ajuster la position de ce dernier à l'aide de la procédure fournie avec l'instrument.

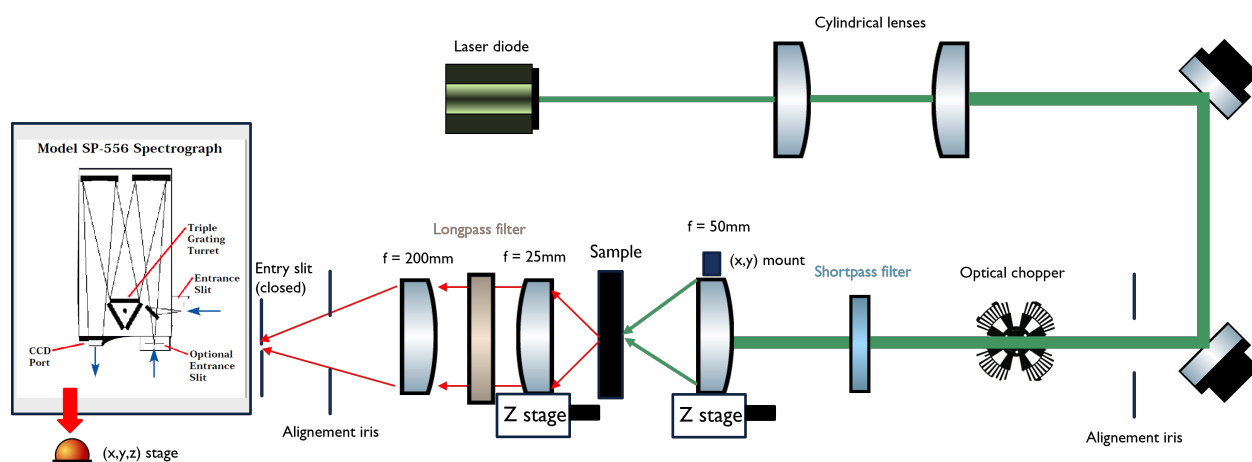


FIGURE 6.2 Schéma du montage optique de PL

En sortie du spectromètre, la détection est assurée par un photorécepteur à faible bruit de la marque Newport, basé sur une photodiode en arséniure d'indium-gallium (InGaAs). Le choix du détecteur a été guidé par le besoin de détecter de très faibles signaux, donc en choisissant la sensibilité la plus élevée possible et le puissance équivalente de bruit (NEP) le plus faible [77]. Le NEP du photorécepteur utilisé est de $0.19 \text{ pW}/\sqrt{\text{Hz}}$ dans le proche infrarouge. Un autre intérêt de son usage par rapport à une caméra est la possibilité de le relier à un amplificateur de détection synchrone, de manière à maximiser la capacité à détecter les faibles signaux. Un lock-in Zurich Instruments a été employé pour les mesures les plus sensibles. Le détecteur a un diamètre de $300 \mu\text{m}$, ce qui nécessite de pouvoir avoir un diamètre de spot de pompe de l'ordre de $40 \mu\text{m}$ pour s'assurer de détecter toute la PL éventuellement émise par l'échantillon (grossissement $\times 8$ des optiques de collection).

Amélioration du faisceau

Le faisceau en sortie du laser est caractéristique de ce type de diode (figure 6.3). Le faisceau émis diverge selon deux axes à deux vitesses différentes. Une lentille asphérique placée à une distance focale de la surface d'émission est ajustée de manière à obtenir un faisceau collimaté. Cependant, si le faisceau est collimaté dans une direction, il continue à diverger dans la direction orthogonale, ce qui empêche de le focaliser proprement par la suite. Cela est dû à l'astigmatisme inhérent au design de la diode, qui se comporte comme s'il y avait deux points sources d'émission. Pour corriger cela, deux lentilles asphériques, placées dans une configuration de télescope, permettent de redresser la divergence du faisceau dans la direction désirée, de manière à obtenir un spot beaucoup plus petit après focalisation sur l'échantillon. Cela permet de s'assurer que la majorité de la puissance de pompe excite la zone effectivement imagée sur la surface du détecteur.

Acquisition

L'expérience est contrôlée à l'aide d'un code Python (C) qui permet de parcourir les longueurs d'onde du spectromètre et de piloter l'acquisition du signal en sortie du lock-in par un oscilloscope. La communication avec le spectromètre s'effectue par l'intermédiaire d'un port série RS232 qui permet d'envoyer des commandes simples au contrôleur du spectromètre et un pack logiciel permettant de contrôler les paramètres d'acquisition de l'oscilloscope a été repris. Un script a également été écrit permettant de visualiser en temps réel et en permanence l'évolution du signal mesuré, facilitant les tâches d'alignement.

Pour tester le montage, un échantillon connu émettant de la photoluminescence dans l'infrarouge a été utilisé (film de nanotubes de carbone émettant aux alentours de 1060 nm). Cela

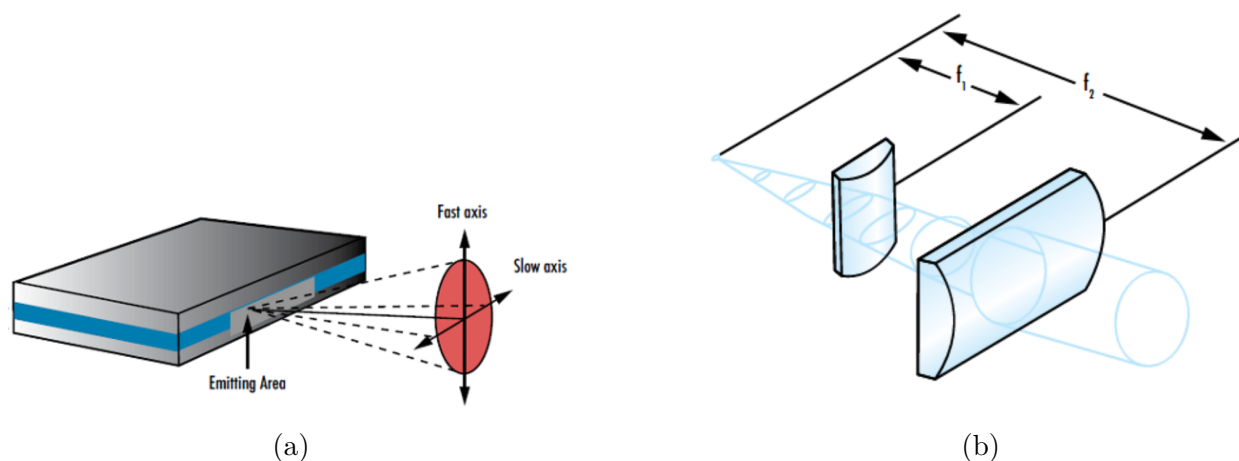


FIGURE 6.3 a) Faisceau elliptique divergent émis par une diode laser b) Exemple de circularisation de faisceau avec deux diodes cylindriques. Une autre manière de procéder est d'utiliser une première lentille pour collimater le faisceau dans une direction, puis deux lentilles cylindriques séparées d'une distance $f_1 + f_2$ orientées selon le même axe pour élargir le faisceau selon la direction orthogonale. Images reproduites à partir du site d'EdmundOptics [78]

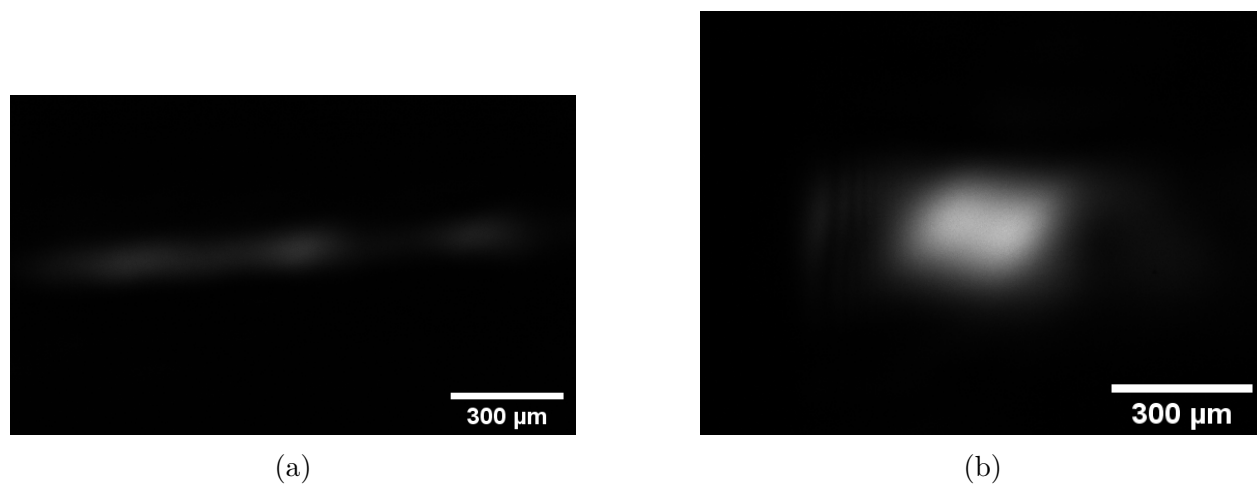
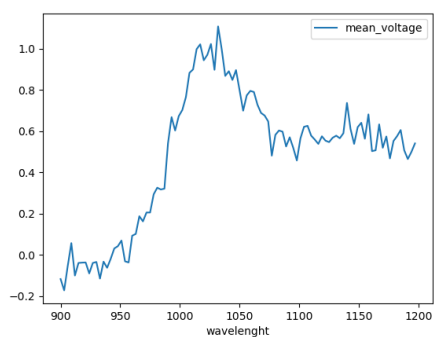


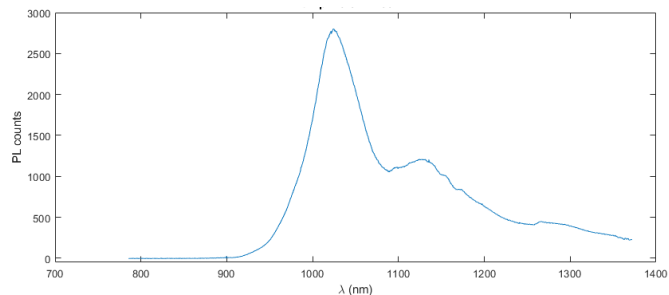
FIGURE 6.4 Amélioration de la taille et de la qualité du spot de pompe imagé en sortie du spectromètre, avant et après la mise en place des lentilles cylindriques. Images obtenues à l'aide d'une caméra CCD et analysées avec ImageJ.

a permis de s'assurer de la bonne réalisation du montage et d'optimiser les positions relatives des différents composants afin de maximiser le signal collecté.

Cependant, malgré les efforts déployés, il n'a pas été possible de recueillir du signal de PL provenant des échantillons implantés à l'erbium. La difficulté à obtenir du signal s'explique



(a) Mesure effectuée



(b) Spectre original

FIGURE 6.5 Mesures de test sur un échantillon connu de nanotubes de carbone émettant dans le proche infrarouge

par le fait que la transition soit interdite par les règles de sélection, et la très faible section efficace d'absorption. Néanmoins, les expériences évoquées en 2.2.2 ont permis d'observer de la PL dans des conditions expérimentales similaires, ce qui rend difficile d'expliquer cette absence de réussite. Dans l'état final du montage, l'échantillon est illuminé par 70 mW de pompe à 980 nm sur une surface de $50 \mu\text{m}$, correspondant à une irradiance de $2.8 \times 10^3 \text{ W}/\text{cm}^2$. Des tests effectués sur le montage en injectant de très faibles puissances de pompe et en ajoutant des densités optique sur le chemin optique ont permis de déterminer une capacité à détecter des signaux de l'ordre de la centaine de femtowatts en sortie du spectromètre. En prenant en compte les efficacités de collection et du spectromètre, des puissances de départ de l'ordre du nanowatt devraient pouvoir être mesurées avec ce montage. Des pistes d'amélioration sont suggérées en conclusion (7).

CHAPITRE 7 CONCLUSION

7.1 Synthèse des travaux

Dans le but de fabriquer des couches minces de TeO_2 , un système modulaire de déposition et d'analyse sous vide ultra-poussé a du être réhabilité. En l'absence de beaucoup de documentation, il a fallu investiguer les différentes parties de la machine pour en comprendre et maîtriser le fonctionnement. La compréhension du système de pompage, des mécanismes de motorisation assurant les transferts d'échantillons entre les différentes enceintes et la navigation au sein du code LabVIEW contrôlant l'interface avec le cluster ont permis de rendre fonctionnelle une chambre de déposition pour évaporation thermique. Une documentation a pu commencer à être établie et un certain nombre de bogues résolus.

Les couches minces déposées sur des substrats de quartz et de silicium ont pu être caractérisées par des mesures de diffraction rayons X, de manière à explorer l'impact des conditions de déposition sur la morphologie et la structure cristalline des films, et en particulier déterminer quel polymorphe du TeO_2 il est possible d'obtenir. Les premières couches déposées se sont révélées amorphes, et des couches cristallines de $\gamma\text{-TeO}_2$ et $\alpha\text{-TeO}_2$ ont pu être obtenues après recuit. L'impact du chauffage du substrat pendant la déposition a pu être observé, permettant l'obtention directement de structures cristallines. Une expérience de mesure de DRX avec recuit in-situ a pu être réalisée, permettant de déterminer des températures de transitions de phases. Enfin, des couches ont pu être déposées dans une atmosphère d'oxygène, et la stoechiométrie des films obtenus a été déterminée par de l'analyse XPS.

Parallèlement, des substrats massifs de $\alpha\text{-TeO}_2$ disponibles commercialement ont été implantés avec des ions erbium pour en caractériser les propriétés optiques. Les échantillons implantés ont pu être étudiés par RBS, révélant une amorphisation de la couche de surface à la suite de l'implantation. Un recuit des substrats à 600°C a permis de réparer les dommages causés à la maille cristalline. Un montage optique a été conçu pour mesurer la photoluminescence des couches implantées ainsi obtenues. Les efforts d'optimisation sur les différentes parties de l'assemblage n'ont pas permis de mesurer de signal provenant des échantillons d'intérêt.

7.2 Limitations et suite du projet

La principale limitation aux quelques résultats présentés dans ce mémoire a été le manque d'échantillons pour permettre de tirer des conclusions plus solides et reproductibles. Les

dysfonctionnements du cluster ont empêché de déposer un grand nombre de couches sur une période de temps assez longue pour tester les hypothèses émises. De ce fait, l'espace des paramètres n'a pu être exploré que minimalement, les différentes combinaisons n'ayant pu être testées qu'une ou deux fois. Cela laisse donc la place à encore beaucoup d'exploration possible pour parvenir à un procédé prévisible de synthèse des couches minces de TeO_2 , à la condition qu'une solution fiable soit mise en place en ce qui concerne la capacité à faire des dépôts réguliers.

L'incapacité à obtenir un signal de photoluminescence sur les substrats implantés à l'erbium est plus difficile à expliquer. S'il est vrai que la section efficace d'absorption de l'erbium est relativement faible et que les concentrations implantées le sont aussi, laissant présager un signal très faible, des expériences ont été reportées mesurant du signal dans des conditions similaires. Une piste d'amélioration à explorer est de pomper les ions avec un laser beaucoup plus puissant (quelques watts), et de pomper les ions au niveau $^2H_{11/2}$ avec une excitation 532 nm, comme c'est le cas dans certains travaux.

Malgré tout, le projet porte en lui des perspectives encore très excitantes. Les mécanismes de photoluminescence de l'erbium au sein de TeO_2 cristallin n'ayant encore jamais été reportés, beaucoup de découvertes et d'expérimentations pourront être menées aussitôt que du signal sera mesuré. Une fois ces propriétés établies dans le cas de substrats massiques implantés, les couches minces pourront être implantées à leur tour et les propriétés optiques des ions mises en relation avec les conditions de déposition et les structures cristallines établies. Un autre pan en lien avec ce projet, qui n'a pas été évoqué dans ce mémoire, est l'élaboration de dispositifs tels que des nanocavités de résonance permettant d'amplifier l'interaction lumière-matière et d'adresser les ions individuellement. Très récemment, une plateforme basée sur des ions erbium dans un cristal de CaWO_4 a permis la génération de photons uniques indistinguables provenant d'ions erbium individuels couplés à des cavités nanophotoniques [79].

RÉFÉRENCES

- [1] I. H. Deutsch, “Harnessing the power of the second quantum revolution,” *PRX Quantum*, vol. 1, n° 2, 2020.
- [2] J. P. Dowling et G. J. Milburn, “Quantum technology : the second quantum revolution,” *Philos Trans A Math Phys Eng Sci*, vol. 361, n° 1809, p. 1655–74, 2003.
- [3] S. Bogdanov *et al.*, “Material platforms for integrated quantum photonics,” *Optical Materials Express*, vol. 7, n° 1, 2016.
- [4] S. Slussarenko et G. J. Pryde, “Photonic quantum information processing : A concise review,” *Applied Physics Reviews*, vol. 6, n° 4, 2019.
- [5] H. J. Briegel *et al.*, “Quantum repeaters : The role of imperfect local operations in quantum communication,” *Physical Review Letters*, vol. 81, n° 26, p. 5932–5935, 1998.
- [6] N. Sangouard et H. Zbinden, “What are single photons good for?” *Journal of Modern Optics*, vol. 59, n° 17, p. 1458–1464, 2012.
- [7] A. I. Lvovsky, B. C. Sanders et W. Tittel, “Optical quantum memory,” *Nature Photonics*, vol. 3, n° 12, p. 706–714, 2009.
- [8] Y. Wu, J. Liu et C. Simon, “Near-term performance of quantum repeaters with imperfect ensemble-based quantum memories,” *Physical Review A*, vol. 101, n° 4, p. 042301, 2020.
- [9] B. J. E. Guokui Liu, *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, ser. Springer Series in Materials Science. Springer Berlin, Heidelberg, 2005.
- [10] M. Zhong *et al.*, “Optically addressable nuclear spins in a solid with a six-hour coherence time,” *Nature*, vol. 517, n° 7533, p. 177–80, 2015.
- [11] C. M. Phenicie *et al.*, “Narrow optical line widths in erbium implanted in tio2,” *Nano Lett*, vol. 19, n° 12, p. 8928–8933, 2019.
- [12] W. A. Bonner *et al.*, “High quality tellurium dioxide for acousto-optic and non-linear applications,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 1, n° 1, p. 154–164, 1972.
- [13] S. Guo *et al.*, “Ultrathin tellurium dioxide : emerging direct bandgap semiconductor with high-mobility transport anisotropy,” *Nanoscale*, vol. 10, n° 18, p. 8397–8403, 2018.
- [14] F. Kaneda *et al.*, “Quantum-memory-assisted multi-photon generation for efficient quantum information processing,” *Optica*, vol. 4, n° 9, p. 1034–1037, 2017.
- [15] C. Simon *et al.*, “Quantum memories,” *The European Physical Journal D*, vol. 58, n° 1, p. 1–22, 2010.
- [16] H. d. Riedmatten et M. Afzelius, *Quantum Light Storage in Solid State Atomic Ensembles*. Springer International Publishing, 2015, p. 241–273.

- [17] T. Böttger *et al.*, “Spectroscopy and dynamics of $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ at $1.5\ \mu\text{m}$,” *Physical Review B*, vol. 74, n° 7, 2006.
- [18] W. Tittel *et al.*, “Photon-echo quantum memory in solid state systems,” *Laser & Photonics Reviews*, vol. 4, n° 2, p. 244–267, 2009.
- [19] E. L. Hahn, “Spin echoes,” *Physical Review*, vol. 80, n° 4, p. 580–594, 1950.
- [20] I. Craiciu *et al.*, “Nanophotonic quantum storage at telecommunication wavelength,” *Physical Review Applied*, vol. 12, n° 2, 2019.
- [21] M. Afzelius *et al.*, “Multimode quantum memory based on atomic frequency combs,” *Physical Review A*, vol. 79, n° 5, 2009.
- [22] R. Reisfeld, “Optical properties of rare earth and transition element doped glasses,” dans *Encyclopedia of Materials : Science and Technology*, K. J. Buschow *et al.*, édit. Oxford : Elsevier, 2001, p. 6472–6477.
- [23] A. Jha *et al.*, “Rare-earth ion doped TeO_2 and geo_2 glasses as laser materials,” *Progress in Materials Science*, vol. 57, n° 8, p. 1426–1491, 2012.
- [24] P. Bollond, “Erbium doped fiber amplifiers for lightwave systems,” dans *Encyclopedia of Modern Optics (Second Edition)*, B. D. Guenther et D. G. Steel, édit. Oxford : Elsevier, 2005, p. 355–363.
- [25] V. Sastri *et al.*, *Chapter 8 - Spectroscopy of lanthanides complexes*. Elsevier, 2003, p. 579–731.
- [26] M. Leigh, “High power pulsed fiber laser sources and their use in terahertz generation,” 2008.
- [27] E. C. Ridley, “Self-consistent fields without exchange for Pr^{3+} and Tm^{3+} ,” *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 56, n° 1, p. 41–54, 1960.
- [28] P. Stevenson *et al.*, “Erbium-implanted materials for quantum communication applications,” *Physical Review B*, vol. 105, n° 22, 2022.
- [29] C. M. Phenicie, “Devices and materials for quantum network nodes based on rare earth ions,” 2021.
- [30] A. M. Ferrenti *et al.*, “Identifying candidate hosts for quantum defects via data mining,” *npj Computational Materials*, vol. 6, n° 1, p. 126, 2020.
- [31] E. Alves *et al.*, “Incorporation and stability of erbium in sapphire by ion implantation,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 106, n° 1-4, p. 429–432, 1995.
- [32] A. Polman, “Erbium implanted thin film photonic materials,” *Journal of Applied Physics*, vol. 82, n° 1, p. 1–39, 1997.

- [33] H. Ebendorff-Heidepriem et P. Wang, *Chapter 3 - Oxide glass and optical fiber fabrication*. Woodhead Publishing, 2022, p. 111–176.
- [34] J. Majzlan *et al.*, “Thermodynamic properties of tellurite (β -TeO₂), paratellurite (α -TeO₂), TeO₂ glass, and Te(IV) phases with stoichiometry M₂Te₃O₈, MTe₆O₁₃, MTe₂O₅ (M²⁺=Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Zn),” *Geochemistry*, vol. 82, n^o. 4, 2022.
- [35] S. Blanchandin *et al.*, “Equilibrium and non-equilibrium phase diagram within the TeO₂-nb2o5 system,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 9, n^o. 8, p. 1785–1788, 1999.
- [36] J. C. Champarnaud-Mesjard *et al.*, “Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide : γ -TeO₂,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 61, n^o. 9, p. 1499–1507, 2000.
- [37] S. Moufok *et al.*, “Electronic structure and optical properties of TeO₂ polymorphs,” *Results in Physics*, vol. 13, 2019.
- [38] M. Ceriotti, F. Pietrucci et M. Bernasconi, “Ab initio study of the vibrational properties of crystalline TeO₂ : The α , β , and γ phases,” *Physical Review B*, vol. 73, n^o. 10, 2006.
- [39] Y. Li *et al.*, “Structural, electronic, and optical properties of α , β , and γ -TeO₂,” *Journal of Applied Physics*, vol. 107, n^o. 9, 2010.
- [40] V. Deringer, R. P. Stoffel et R. Dronskowski, *Thermochemical ranking and bonding nature of TeO₂ polymorphs*, 2018.
- [41] A. Zavabeti *et al.*, “High-mobility p-type semiconducting two-dimensional β -TeO₂,” *Nature Electronics*, vol. 4, n^o. 4, p. 277–283, 2021.
- [42] N. Lakshminarayan, M. Radhakrishnan et C. Balasubramanian, “Evaporation characteristics of TeO₂ in the formation of tellurium oxide thin films,” *Journal of Materials Science*, vol. 21, n^o. 1, p. 246–250, 1986.
- [43] S. Kumar et A. Mansingh, “Annealing-induced structural changes in tellurium dioxide thin films,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 23, n^o. 9, p. 1252–1255, 1990.
- [44] M. F. Al-Kuhaili *et al.*, “Effects of preparation conditions on the optical properties of thin films of tellurium oxide,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 35, n^o. 9, p. 910–915, 2002.
- [45] L. Weng *et al.*, “Achieving controllable sol-gel processing of tellurite glasses through the use of te(vi) precursors,” *Materials Science and Engineering : B*, vol. 107, n^o. 1, p. 89–93, 2004.
- [46] N. Dewan, K. Sreenivas et V. Gupta, “Properties of crystalline γ -TeO₂ thin film,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 305, n^o. 1, p. 237–241, 2007.

- [47] T. Siciliano *et al.*, “Effect of thermal annealing time on optical and structural properties of TeO₂ thin films,” *Vacuum*, vol. 84, n^o. 7, p. 935–939, 2010.
- [48] I. A. Kariper, “Optical properties and surface energy of tellurium oxide thin film,” *Journal of Optics*, vol. 47, n^o. 4, p. 504–510, 2018.
- [49] —, “Crystalline TeO₂ thin films with chemical bath deposition,” *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, vol. 57, n^o. 3, 2019.
- [50] H. Kong, J.-B. Yeo et H.-Y. Lee, “A study on the properties of tellurium-oxide thin films based on the variable sputtering gas ratio,” *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 66, n^o. 11, p. 1744–1749, 2015.
- [51] A. Mansingh et S. Kumar, “Optical properties of as-grown and reduced TeO₂ films,” *Thin Solid Films*, vol. 161, p. 101–106, 1988.
- [52] S. N. B. Hodgson et L. Weng, “Sol-gel processing of tellurium oxide and suboxide thin films with potential for optical data storage application,” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 18, n^o. 2, p. 145–158, 2000.
- [53] M. Takenaga *et al.*, “TeO_x thin films for an optical disc memory,” *Journal of Applied Physics*, vol. 54, n^o. 9, p. 5376–5380, 1983.
- [54] T. S. L. Narasimhan, M. S. Baba et R. Viswanathan, “Vaporization behavior of TeO₂(s) : a quantitative vaporization—knudsen effusion mass spectrometric study,” *Thermochimica Acta*, vol. 427, n^o. 1-2, p. 137–147, 2005.
- [55] H. Frey et H. R. Khan, *Handbook of Thin-Film Technology*, 2015.
- [56] J. E. Mahan, *Physical vapor deposition of thin films*. New York : Wiley, 2000.
- [57] C. V. Deshpandey et R. F. Bunshah, *Evaporation Processes*, 1991, p. 79–132.
- [58] A. Bashir *et al.*, *Chapter 3 - Interfaces and surfaces*. Elsevier, 2020, p. 51–87.
- [59] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 1978.
- [60] Hydrargyrum, “Bragg diffraction.” [En ligne]. Disponible : <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=17543875>
- [61] P. van der Heide, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, 2011.
- [62] F. A. Stevie et C. L. Donley, “Introduction to X-ray photoelectron spectroscopy,” *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 38, n^o. 6, 2020.
- [63] Bvcrist, “This schematic depicts the process known as the "photo-electric effect" as it pertains to xps.” [En ligne]. Disponible : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:XPS_PHYSICS.png
- [64] A. Ishaq et A. Waheed, *Introductory Chapter : Introduction to Ion Implantation*. Rijeka : IntechOpen, 2017, p. Ch. 1.
- [65] J. Wood et G. Majumdar, *Ion Implantation*, 2016.

- [66] M. Mayer, “Rutherford backscattering spectrometry (rbs),” 19-30 May 2003 2003.
- [67] T. H. Gfroerer, *Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces*, 2006.
- [68] ZurichInstruments, “Principles of lock-in detection and the state of the art,” 2023. [En ligne]. Disponible : <https://www.zhinst.com/americas/en/resources/principles-of-lock-in-detection>
- [69] S. Gražulis *et al.*, “Crystallography open database (cod) : an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration,” *Nucleic Acids Research*, vol. 40, n°. D1, p. D420–D427, 2012.
- [70] A. L. Patterson, “The scherrer formula for X-ray particle size determination,” *Phys. Rev.*, vol. 56, p. 978–982, Nov 1939. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.56.978>
- [71] B. Ahmad Bhat, G. R. Khan et K. Asokan, “Role of substrate effects on the morphological, structural, electrical and thermoelectrical properties of V_2O_5 thin films,” *RSC Advances*, vol. 5, n°. 65, p. 52 602–52 611, 2015.
- [72] O. Abegunde, E. T. Akinlabi et P. Oladijo, “Substrate effect on the morphology, structural and tribology properties of titanium carbide thin film grown by rf magnetron sputtering,” *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 1378, n°. 2, p. 022033, dec 2019. [En ligne]. Disponible : <https://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/1378/2/022033>
- [73] S. A.-J. Jassim, A. A. R. A. Zumaila et G. A. A. Al Waly, “Influence of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of cds thin films deposited by thermal evaporation,” *Results in Physics*, vol. 3, p. 173–178, 2013.
- [74] R. Vishwakarma, “Effect of substrate temperature on ZnS films prepared by thermal evaporation technique,” *Journal of Theoretical and Applied Physics*, vol. 9, n°. 3, p. 185–192, 2015.
- [75] J.-M. Lin *et al.*, “Effect of substrate temperature on the thermoelectric properties of the Sb_2Te_3 thin films deposition by using thermal evaporation method,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2015, p. 1–6, 2015.
- [76] D. Moutonnet *et al.*, “1.54 μm photoluminescence of erbium-implanted silicon,” *Materials Science and Engineering : B*, vol. 4, n°. 1-4, p. 75–77, 1989.
- [77] Thorlabs, “Noise equivalent power white paper.”
- [78] EdmundOptics, “Laser beam shaping overview.” [En ligne]. Disponible : <https://www.edmundoptics.eu/knowledge-center/application-notes/optics/laser-beam-shaping-overview/>
- [79] S. Ourari *et al.*, “Indistinguishable telecom band photons from a single Er ion in the solid state,” *Nature*, vol. 620, n°. 7976, p. 977–981, 2023.

ANNEXE A DESSINS TECHNIQUES DES PIÈCES FABRIQUÉES

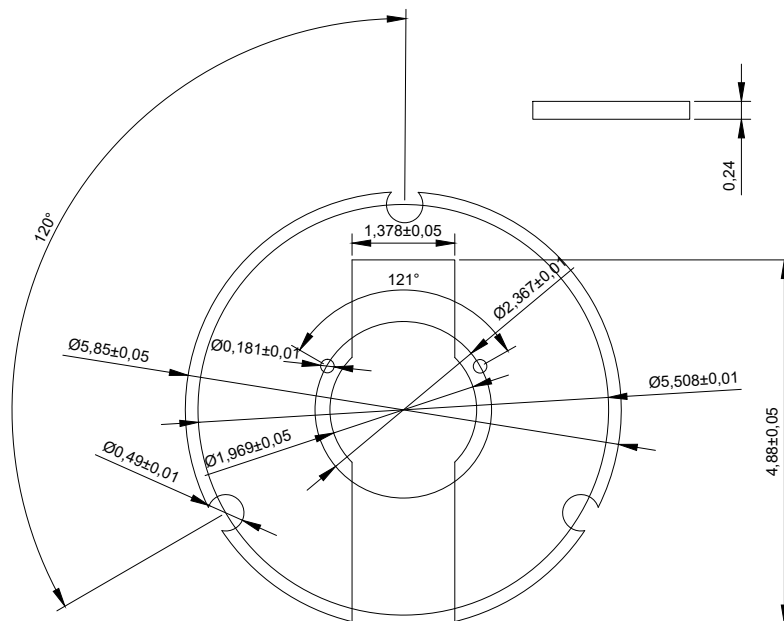
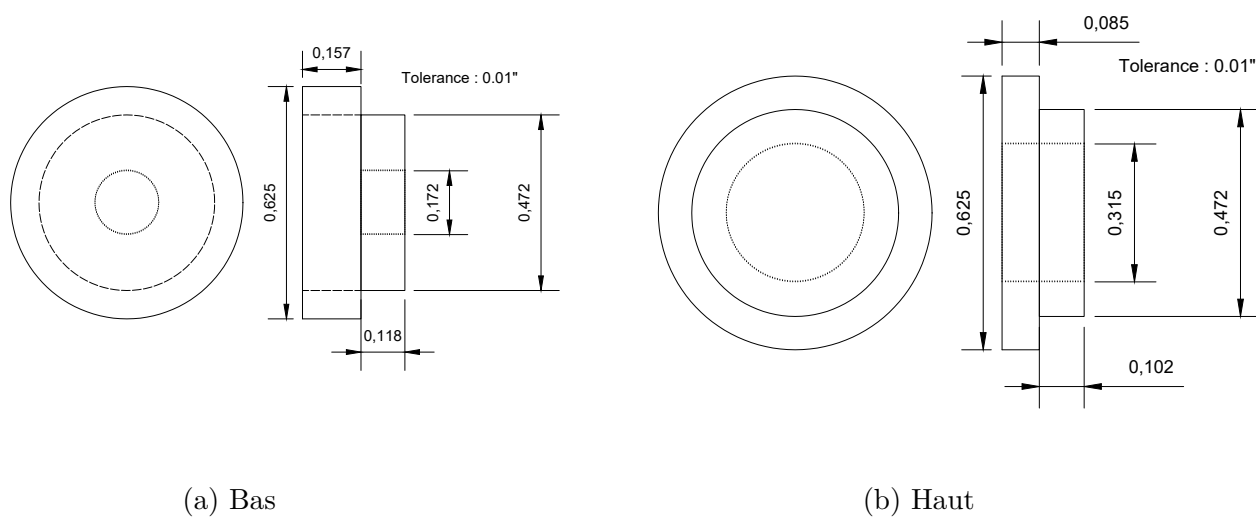


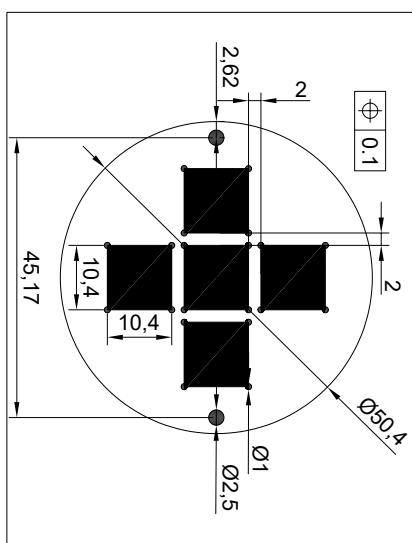
FIGURE A.1 Plaque pour porte échantillon



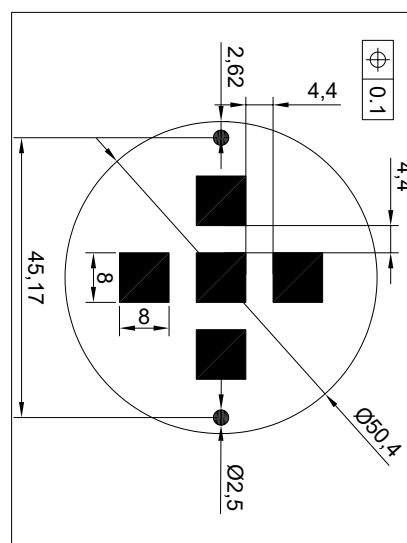
(a) Bas

(b) Haut

FIGURE A.2 Rondelles de fixation



(a) Support



(b) Masque

FIGURE A.3 Supports pour substrats en silicium

ANNEXE B LISTE DES DÉPÔTS EFFECTUÉS

TABLEAU B.1 Nomenclature des échantillons déposés et analysés. Les échantillons SK1-9 ont d'abord été recuits pendant 20 minutes puis 60 minutes, les autres seulement 60 minutes, dans un four tubulaire. SKA, SKB, SKC, SKD, SK0, SK13 et SK15 ont été recuits sur une plaque chauffante. SK23 a été recuit in-situ dans le diffractomètre.

ID	Substrat	Consigne chauffage	Pression O ₂	Température recuit
SKA	SiO ₂			400°C
SKB	SiO ₂	400°C		400°C
SKC	SiO ₂		10 ⁻⁵ Pa	400°C
SKD	SiO ₂	400°C	10 ⁻⁵ Pa	400°C
SK1	Si	760°C		400°C
SK3	Si			400°C
SK4	Si	850		400°C
SK6	SiO ₂			400°C
SK7	SiO ₂	850°C		400°C
SK8	Si			400°C
SK9	Si			400°C
SK10	SiO ₂			400°C/450°C
SK12	SiO ₂	800°C		400°C
SK13	SiO ₂			450°C
SK14	Si			
SK15	SiO ₂			400°C
SK17	SiO ₂		10 ⁻⁵ Pa	400°C
SK18	Si		10 ⁻⁵ Pa	400°C
SK19	SiO ₂	800°C	10 ⁻⁵ Pa	
SK20	Si		10 ⁻⁵ Pa	
SK21	SiO ₂		10 ⁻⁵ Pa	
SK23	SiO ₂			250°C-600°C

ANNEXE C CODES D'ACQUISITION

ARC_spectrometer_class.py

```
import serial
```

```
import time
```

```
class ARC_spectrometer:
```

```
    '''Permet de communiquer avec le spectrometre avec un port serie'''
```

```
    def __init__(self, comport='COM3', timeout=1):
```

```
        self.comport = comport
```

```
        self.timeout = timeout
```

```
        print(f'Connecting to serial port {self.comport}\n')
```

```
        self.ser = serial.Serial(self.comport, timeout=self.timeout)
```

```
        self.ser.flushInput()
```

```
        self.ser.flushOutput()
```

```
        print('Connection successful\n')
```

```
    def connect(self):
```

```
        print(f'Connecting to serial port {self.comport}\n')
```

```
        self.ser = serial.Serial(self.comport, self.timeout)
```

```
        self.ser.flushInput()
```

```
        self.ser.flushOutput()
```

```
        print('Connection successful\n')
```

```
    def ask_lambda(self):
```

```
        self.ser.write(b'?NM\r')
```

```
        time.sleep(0.01)
```

```
        print(self.ser.readline().decode())
```

```
    def ask_grating(self):
```

```
        self.ser.write(b'?GRATING\r')
```

```
        time.sleep(0.01)
```

```
        print(self.ser.readline().decode())
```

```

def ask_gratings(self):
    self.ser.write(b'?GRATINGS\r')
    time.sleep(0.01)
    return(self.ser.readlines())

def echo_response(self,echo):
    print(echo.strip() + "\... ")
    response = self.ser.readline().decode()
    while not response.strip()[-2:] == 'ok' \
        or response.strip()[-2:]=='?\ ':
        response=self.ser.readline().decode()
    print(response)

def go_grating(self,grating=1):
    command_grating = str(grating)+ '\GRATING\r'
    self.ser.write(command_grating.encode())
    time.sleep(0.01)
    self.echo_response(command_grating)

def go_lambda(self,wavelength=0):
    command_lambda = str(float(wavelength))+ '\GOTO\r'
    self.ser.write(command_lambda.encode())
    time.sleep(0.01)
    self.echo_response(command_lambda)

def close(self):
    print("Closing serial port with spectro...\n")
    self.ser.close()
    print("Serial port closed")

```

Acquisition_functions.py

```

from picoscope import ps6000
import time
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

def measure(ps, miliVolts=False):
    '''Prendre une mesure avec l'oscilloscope'''
    ps.runBlock()
    while not ps.isReady():
        time.sleep(0.01)
    data=ps.getDataV("A")
    mean, std = data.mean(), data.std()
    if miliVolts==True:
        print(f'Mean_voltage_value: {mean*1000}µV, Std: {std*1000}µV')
    else:
        print(f'Mean_voltage_value: {mean}V, Std: {std}V')
    return data, mean, std

def continuous_measure(ps, miliVolts=False, plot=False, pause=0.01, n=1000):
    '''Mesurer la sortie du detecteur en continu'''
    if plot==True: #Tracer le signal d tect en temps r el
        plot_x= np.empty(n)
        plot_x.fill(np.nan)
        plot_y=np.empty(n)
        plot_y.fill(np.nan)
        fig, ax = plt.subplots()
        ax.plot(plot_x, plot_y)
        i=0
        time.sleep(0.1)
        while True:
            if i==n:
                i=0
            data, mean, std=measure(ps, miliVolts)
            plot_x[i]=i

```

```

        plot_y [ i ] = mean
        ax . lines [ 0 ] . set_xdata ( plot_x )
        ax . lines [ 0 ] . set_ydata ( plot_y )
        ax . relim ( )
        ax . set_xlim ( 0 , n )
        ax . autoscale_view ( )
        plt . pause ( pause )
        i += 1
    else :
        while True :
            measure ( ps , miliVolts )

def spec_data ( spectro , ps , start , stop , channel = 'A' , spectral_res = 1 , \
               time_constant = 0.125 ) :
    ''' Acquisition d'un spectre : scan du spectrometre et mesures '''
    n = ( stop - start ) / spectral_res
    spectrum = np . zeros ( ( int ( n ) , 3 ) )
    ps . setSamplingInterval ( time_constant / 100 , time_constant )
    print ( f " Sampling every { time_constant * 10 } ms , for { time_constant } s \n " )
    print ( f " Acquiring data from { start } nm to { stop } nm \n " )
    print ( f " Duration of the acquisition : { ( n + 1 ) * time_constant * 10 / 60 } min \n " )
    target_wavelength = start
    for i in range ( int ( ( stop - start ) / spectral_res ) ) :
        spectro . go_lambda ( target_wavelength )
        time . sleep ( time_constant * 10 )
        ps . runBlock ( )
        while not ps . isReady ( ) :
            time . sleep ( 0.01 )
        data = ps . getDataV ( channel )
        spectrum [ i ] = [ target_wavelength , data . mean ( ) , data . std ( ) ]
        target_wavelength += spectral_res
    print ( " END OF ACQUISITION \n " )
    return spectrum

```