Nancy-Université
Université Henri Poincaré

AVERTISSEMENT

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

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

Toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

➢ Contact SCD Nancy 1 : theses.sciences@scd.uhp-nancy.fr

LIENS

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

Nancy-Université
Université Henri Poincaré

FACULTE DES SCIENCES & TECHNIQUES

U.F.R. Sciences & Tecchniques de la Matière et des Procédés
Ecole Doctorale EMMA
Département de Formation Doctorale de Physique et Chimie de Matière et des Matériaux

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1

en Physique et Chimie de la Matière et des matériaux

par Ganye WORA ADEOLA

Propriétés de luminescence de films d'oxyde de silcium dopés à l'erbium

Soutenance publique le 20 décembre 2007

Membres du jury :

Président :	
A. OUGAZZADEN	Professeur, Georgia Insitute of Technology, USA
Rapporteurs :	
F. GOURBILLEAU	Chargé de Recherches CNRS, SIFCOM-ENSICAEN, Caen
A. SLAOUI	Directeur de Recherches CNRS, InESS, Strasbourg
Examinateurs :	
A-M. JURDYC	Chargé de Recherches CNRS, Université Claude Bernard, Lyon 1
H. RINNERT	Maître de Conférences, Université Henri Poincaré, Nancy 1
M. VERGNAT	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy 1

Laboratoire de Physique des Matériaux
Faculté des Sciences & Techniques - 54500 Vandoeuvre-lès-nancy

Remerciements

Je remercie vivement les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail de thèse de doctorat. Je remercie également les personnes qui, de part leurs encouragements ou de quelques manières que ce soient m'ont donné la motivation nécessaire pendant toutes ces années.

A mon équipe

J'ai été ravi des années passées au sein de l'équipe NANOMATERIAUX. J'adresse mes remerciements à Hervé Rinnert et Michel Vergnat qui m'ont permis de travailler dans une équipe dynamique et productive. Je les remercie pour l'encadrement scientifique et leurs qualités humaines. Je remercie particulièrement Hervé pour le transfert de son enthousiasme pour cette activité de recherche, sa méthode de travail, sa rigeur, sa confiance. Merci surtout pour la formation sur la photoluminescence. Nos continuelles confrontations d'idées ont sûrement été la clé de notre travail commun. Je crois avoir trouvé en lui un ami qui m'a non seulement aidé dans mon travail mais aussi beaucoup apporté sur le plan humain. Je remercie Michel pour les précieux conseils sur l'analyse et la présentation des résultats scientifiques. Michel a toujours montré de l'intérêt pour mes travaux, je me souviens encore de cet acharnement sur la clarté du contenu et la forme du manuscrit.

Je remercie François Mouginet qui m'a aidé pour la fabriation des échantillons, notamment pour les traitements thermiques. Sa gentillesse et sa jovialité m'ont été très précieuses.

Merci à Juan Arocas-Garcia avec qui j'ai souvent partagé les discussions enrichissantes. Merci pour l'élaboration des échantillons et la constante bonne humeur.

Je voudrais aussi remercier Patrice Miska pour les discussions scientifiques.

A Mahdi Ardyanian et Mathias Grün, merci pour les nombreuses discussions scientifiques et pour l'amitié que nous partageons depuis maintenant plusieurs années.

Au jury

Je remercie vivement les membres du jury, les examinateurs A-M. Jurdyc de l'Université Claude Bernard de Lyon 1, A. Ougazzaden de GeorgiaTech, H. Rinnert, M. Vergnat et les rapporteurs A. Slaoui de l'InESS à Strasbourg et F. Gourbilleau du laboratoire SIFCOM de Caen pour l'examination de ce travail et pour les discussions pendant la soutenance oral. Encore un grand merci à Fabrice avec qui j'ai réalisé mes premières expériences sur la luminescence de l'erbium dans le laboratoire SIFCOM.

A Clément

Je remercie Clément DIDIOT, la bête meusienne avec qui j'ai partagé une grande motivation pendant plusieurs années et avec qui j'ai développé une très grande amitié. Les années de travail passées ensembles, les discussions scientifiques, le soutien moral et les jugements sincères m'ont été bénéfiques.

A tout le Laboratoire de Physique des Matériaux

Je voudrais également remercier tout le personnel et les équipes du LPM avec qui j'ai noué d'agéables relations. Je remercie Bertrand Berche et Daniel Malterre pour leurs encadrements et leurs pédagogies pendant le DEA PCMM. Je tiens aussi à remercier Martine Gaullier pour sa disponibilité et sa très grande jovialité. Merci également à Christian Senet pour sa gentillesse et sa disponibilité pour les problèmes informatiques que j'ai très souvent rencontrés. Je remercie Daniel Lacour, Olivier Lenoble, Olivier Collet, Dragi, Stéphane, Michel Hehln, Catherine Dufour et François Montaigne pour leurs sympathies et leurs encouragements. Merci à François du Mouginor avec qui nous avons frappé à tout les numéros cherchant mademoiselle Angèle, à Hervé pour qui je suis toujours coupable lorsqu'on recherche un polygame, à Fanny pour sa gaîté et son sens de l'humour, à Bertrand Kierren pour son regard souvent accusateur pour les articles « tombé du camion », à Yannick pour sa sympathie et les petits ponts sur le terrain de foot, à Glawdys et à Martine pour leur jovialité et à Sylvie Robert pour sa gentillesse et les expériences de RX.

A l'Université Henri Poincaré Nancy 1

Je voudrais remercier l'Université Henri poincaré Nancy 1 pour m'avoir accueilli et donné l'opportunté d'exercer ma première expérience en enseignement dans le cadre du Monitorat.

Au Ministère de l'Education Nationale et de la Recherche Scientifique

Mes remerciements au Ministère de l'Education Nationale et de la Recherche Scientifique qui a financé une partie de ce travail.

A mes amis et à famille

Je voudrais remercier tous mes amis avec qui j'ai pu passé du temps. Les séances de foot du dimanche avec les copains africains ont été des moments privilégiés. Je voudrais remercier mes amis du LERMAB : Steeve, Thierry, Bouddha, le KMT et les kényans : Ambroise, Peter et Francis pour les repas partagés et les discussions enrichissantes. Merci à Leslie pour sa sympathie et les nombreux repas.

Un grand merci à ma famille qui m'a toujours encouragé et soutenu : à mon père Moukaramou Sindikou qui me disait déjà dès l'âge de dix ans que je deviendrais chercheur, à ma mère Clémence Sophie pour le rôle qu'elle a joué durant toutes ces années de mon enfance ; grosses bises à ma maman Sylvie Kara Sindikou et à ma tante Eugénie Barikissou qui m'ont toujours accompagné et témoigné de leur amour. Milles bisous également à Claire Dony pour la relecture et la correction des coquilles et pour le soutien qu'elle m'a apporté. Grâce à toi Claire, j'ai passé cette fin de thèse dans des circonstances particulières.

Enfin, je dédie ce travail de thèse à Imelda Massounga, la femme qui m'a donné le souffle nécessaire pour réaliser ce travail.

Table des matières

Introduction générale **8**

1 Rappels bibliographiques **12**
1.1 Du silicium massif au silicium nanométrique 12
1.1.1 Propriétés optiques du silicium massif 12
1.1.2 Propriétés optiques d'agrégats de silicium de taille nanométrique 13
1.1.3 Origine de la photoluminescence dans les nanostructures de silicium 14
1.2 Dopage à l'erbium de matériaux à base de silicium 19
1.2.1 L'erbium dans la silice 20
1.2.2 L'erbium dans le silicium cristallin 22
1.2.3 L'erbium dans le silicium amorphe 27
1.2.4 L'erbium dans les matrices de silice contenant des nanoparticules de silicium 27
1.3 Conclusion du chapitre 38

2 Techniques expérimentales **40**
2.1 Préparation des couches minces 40
2.1.1 Le bâti d'évaporation 40
2.1.2 Les substrats 41
2.1.3 Elaboration des couches minces d'oxydes de silicium . . 41
2.1.4 Dopage à l'erbium : étalonnage de la cellule d'effusion . 42
2.1.5 Traitements thermiques 50
2.2 Spectroscopie d'absorption infrarouge 52
2.3 Spectroscopie de photoluminescence 55
2.3.1 Photoluminescence continue 55
2.3.2 Photoluminescence résolue en temps 56
2.3.3 Dispositifs expérimentaux 59

3 Les multicouches SiO/SiO_2 dopées à l'erbium **64**
3.1 Elaboration des multicouches SiO/SiO_2 dopées à l'erbium . . . 65
3.2 Caractérisations chimique et structurale des multicouches SiO/SiO_2 non dopées 67
3.2.1 Caractérisation chimique des multicouches SiO/SiO_2 non dopées 67
3.2.2 Caractérisation structurale des multicouches SiO/SiO_2 non dopées 71
3.3 Propriétés de luminescence des multicouches SiO/SiO_2 non dopées 74
3.3.1 Evolution de la photoluminescence avec la température de recuit 74
3.3.2 Origine de la PL dans les multicouches SiO/SiO_2 – effet de la taille des nc-Si 74
3.3.3 Temps de vie des nc-Si 77
3.3.4 Propriétés optiques des nc-Si à basse température . . . 77
3.4 Photoluminescence des multicouches SiO/SiO_2 contenant des nc-Si de taille 3 nm et dopés à l'erbium 79
3.4.1 Effet du recuit sur la PL 79
3.4.2 Effet de la concentration en erbium sur la PL à 1,54 μm 81
3.4.3 Mise en évidence du couplage entre les nc-Si et les ions Er^{3+} 83
3.4.4 Processus de désexcitation non radiative : effet de la concentration 85
3.4.5 Processus de désexcitation non radiative : étude en fonction de la température 88
3.4.6 Dépendance en température de la PL des nanocristaux de silicium 93
3.5 Effet de l'épaisseur de la couche de SiO sur la PL à 1,54 μm . 95
3.5.1 Effet de la taille des nc-Si sur la luminescence à 1,54 μm 96
3.5.2 Influence des épaisseurs de SiO supérieures à 5 nm . . 103
3.6 Conclusion du chapitre 105

4 Les couches minces SiO_x dopées à l'erbium **107**
4.1 Recherche de la composition optimale des films SiO_x dopés Er pour la luminescence à 1,54 μm 108
4.1.1 Elaboration des échantillons 108
4.1.2 Caractérisation des échantillons SiO_x par spectroscopie d'absorption infrarouge 109
4.1.3 Caractérisation des films SiO_x par spectroscopie de photoluminescence 114

4.1.4 Influence du dopage à l'erbium 116
4.2 Elaboration des échantillons SiO obtenus par évaporation directe d'oxyde de silicium 119
4.3 Caractérisation des films de SiO et SiO :Er par spectroscopie d'absorption infrarouge 119
4.4 Caractérisation structurale de l'oxyde de silicium SiO par microscopie électronique à transmission 122
4.5 Propriétés optiques des films de SiO non dopés 124
4.5.1 PL continue 124
4.5.2 Temps de vie 125
4.5.3 Effet de la température de mesure 126
4.6 Luminescence des films SiO dopés à l'erbium 126
4.6.1 Effet de la température de recuit 126
4.6.2 Comparaison avec la multicouche 130
4.6.3 Mécanisme de couplage probable des ions Er^{3+} avec des particules amorphes de Si 131
4.6.4 Discussion sur l'évolution de l'intensité de PL à 1,54 μm avec la température de recuit 136
4.7 Etude des processus de désexcitation non radiative 138
4.7.1 Processus de désexcitation non radiative activés thermiquement 139
4.7.2 Effet de la concentration 143
4.8 Mécanismes d'excitation de l'erbium 146
4.8.1 Le modèle de Franzò adapté aux temps courts 147
4.8.2 Modèle dynamique à deux niveaux 150
4.8.3 Principe de la mesure du temps d'excitation 152
4.8.4 Analyse qualitative des évolutions des temps d'excitation de l'erbium 152
4.8.5 Analyse quantitative des évolutions des temps de montée à 1,54 μm 156
4.9 Conclusion du chapitre 161

Conclusion générale et perspectives **163**

Introduction générale

.

La découverte de la luminescence dans le silicium poreux, qui émet de la lumière visible avec un rendement élevé, a relancé l'étude intensive des matériaux comprenant des nanocristaux de silicium dans un isolant ou des multicouches de type Si/SiO ou SiO/SiO_2. Ces matériaux présentent un intérêt du point de vue fondamental et appliqué. En effet, l'émission de lumière à partir d'un matériau semiconducteur à gap indirect n'est pas bien comprise, même si la luminescence est généralement attribuée à un phénomène de confinement quantique dans des particules de taille nanométrique. De plus, ces matériaux, préparés avec une technologie compatible avec celle de la microélectronique, peuvent être utilisés pour de nombreuses applications technologiques dans le domaine de l'affichage, de l'optoélectronique et du couplage micro-optoélectronique.

D'autre part, la luminescence des terres rares telles l'erbium, l'ytterbium ou le néodyme a ouvert durant ces dix dernières années un vaste champ d'investigations et offre de réelles perspectives d'applications optoélectroniques. En effet, la forte luminescence de ces matériaux est connue depuis le début du 20eme siècle. Dès 1960, de nombreuses études ont porté sur le développement des lasers à solides dopés avec des terres rares, notamment le laser YAG dopé au néodyme (YAG :Nd^{3+}). Dans la même période, les transitions optiques visibles des ions Er^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+} et Ce^{3+} ont servi pour l'activation du phosphore dans la production des écrans couleurs à tube cathodique. Récemment, le dopage de matériaux à base de silicium avec de l'erbium a été très étudié pour répondre au besoin d'augmentation des débits dans les télécommunications par fibres optiques et d'intégration de dispositifs photoniques dans une approche tout silicium. En effet, l'ion Er^{3+} produit des photons avec une longueur d'onde à 1,54 μm qui coïncide avec le minimum de pertes dans les fibres optiques de silice (Fig. 1). Ces pertes dont dues à la diffusion Rayleigh, à l'absorption des liaisons hydroxyles (O–H) et à l'absorption infrarouge des espèces Si–O. Ainsi, des amplificateurs optiques de fibres de silice dopées à l'erbium (erbium-doped fiber amplifier – EDFA) ont

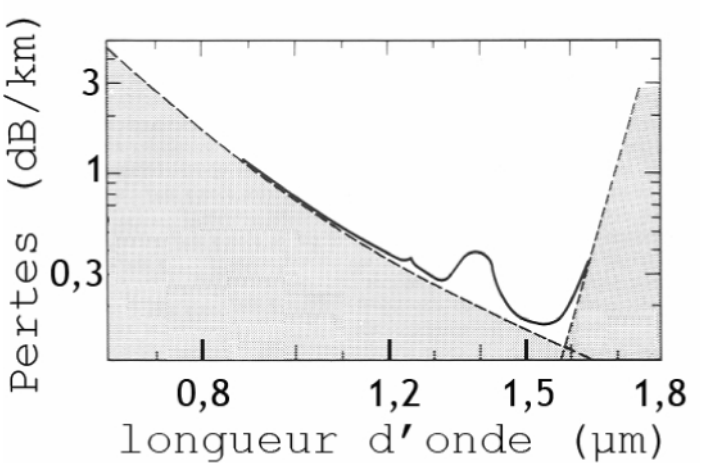

FIG. 1 – Pertes dans les fibres optiques de silice en fonction de la longueur d'onde.

été développés dans les années 1980. Ces amplificateurs permettent d'obtenir de longues portées de transmission des informations avec des pertes inférieures à 0,2 dB.km^{-1}. De plus, l'amplification du signal optique ne nécessite pas de conversion préalable en signal électrique et ces amplificateurs optiques présentent l'intérêt de produire du gain simultanément à différentes longueurs d'onde (multiplexage en longueur d'onde). Cependant, plusieurs facteurs limitent leur efficacité. D'une part, l'excitation de l'erbium nécessite l'utilisation de lasers émettant à des longueurs d'onde résonantes avec les énergies de l'erbium. Des lasers émettant à 980 nm, très puissants, sont généralement utilisés pour l'excitation de l'erbium qui a une faible section efficace d'absorption $\sim 10^{-21}$ cm^2. Par ailleurs, la faible solubilité de l'erbium dans la silice ainsi que l'importance des interactions non radiatives entre les ions Er^{3+} eux-mêmes nécessitent l'utilisation d'amplificateurs optiques très longs de plusieurs dizaines de mètres pour obtenir des gains importants. En effet, les amplificateurs optiques standards permettent d'obtenir des gains jusqu'à 30 dB et mesurent entre 20 et 30 mètres. Du fait de leurs longueurs, ils ne sont pas adaptés aux petits réseaux locaux. De petits amplificateurs optiques, compacts et peu chers (EDWAs pour Er-Doped Waveguides Amplifiers) ont ainsi été développés ces dernières années. Parmi ceux qui ont été commercialisés, certains de ces amplificateurs qui ne mesurent que 20 cm présentent des gains allant jusqu'à 20 dB.

La découverte de l'exaltation de l'émission de l'ion Er^{3+} lorsqu'il se trouve couplé à des nanocristaux de silicium a constitué une voie d'exploration pour l'amplification optique. Ce couplage entre les nanocristaux de Si et les ions Er^{3+} est à l'origine d'un effet remarquable qui se traduit par l'excitation

indirecte de l'ion Er^{3+} via le nanocristal de Si qui absorbe jusqu'à 1000 fois plus que l'ion Er^{3+} les photons incidents de pompage. La désexcitation non radiative du nanocristal de silicium est suivie d'un transfert d'énergie vers les ions Er^{3+} qui se désexcitent en émettant des photons à 1,54 μm. Les nanocristaux de silicium présentent plusieurs intérêts. D'une part, ils permettent d'augmenter la section efficace d'absorption de l'erbium. D'autre part, l'excitation de l'erbium ne nécessite plus l'utilisation d'un laser résonant puissant mais des lampes ou des diodes électroluminescentes peu coûteuses.

Ce travail de thèse s'inscrit dans la problématique décrite ci-dessus. L'objet de cette thèse est d'élaborer et de caractériser des matériaux à base d'oxyde de silicium, dopés à l'erbium, pour la compréhension des mécanismes de luminescence à 1,54 μm. Nous porterons en particulier notre attention sur l'importance de l'existence de nanocristaux de silicium. Existe-t-il une taille de nanocristaux de silicium préférentielle ? Un caractère amorphe est-il rédhibitoire pour obtenir une PL à 1,54 μm ? L'équipe « Nanomatériaux » dans laquelle j'ai effectué ce travail de thèse possède une grande expérience dans l'élaboration et la caractérisation de matériaux à base de silicium et en particulier les oxydes de silicium [1, 2, 3]. L'évaporation de poudre de SiO [4] ou l'évaporation réactive de silicium dans une atmosphère d'oxygène [5] permet d'obtenir des films minces d'oxyde de silicium de compositions différentes. L'effet d'un traitement thermique est de créer un phénomène de séparation de phases, mis en évidence par des techniques spectroscopiques. Celui-ci conduit à l'apparition de grains de Si immergés dans une matrice d'oxyde, qui croissent quand la température de recuit augmente. Les couches SiO_x de différentes stœchiométries montrent de la PL dans le domaine visible. Les spectres montrent de larges bandes de PL qui traduisent la grande distribution en taille des grains. Les bandes de PL se décalent vers le rouge avec la température de recuit, ce qui suggère que la PL provient des agrégats de silicium formés. Pour remédier à ce problème de croissance incontrôlée des grains, des systèmes multicouches SiO/SiO_2 ont été élaborés. Lorsque la multicouche est recuite à haute température, la formation de nanocristaux de Si se produit dans la couche active de SiO qui démixe, la couche de SiO_2 servant de barrière de diffusion pour le Si. Ces multicouches permettent ainsi d'obtenir des nanocristaux de Si avec une distribution en taille étroite et qui luminescent avec des énergies qui dépendent de la taille [6].

Dans le chapitre 1 de cette thèse, nous avons résumé les résultats majeurs de la bibliographie sur les mécanismes d'émission de nanostructures de silicium et de l'erbium dans différents matériaux à base de silicium. Dans le chapitre 2, les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration et la caractérisation chimique, structurale et optique des échantillons d'oxyde de silicium dopés à l'erbium sont décrites. Deux types d'échantillons

ont été préparés. Des échantillons multicouches SiO/SiO_2 ont été obtenus par évaporation de poudre de SiO et de SiO_2. Des couches de silicium SiO_x de composition variable en oxygène ont été aussi élaborées par coévaporation de Si et SiO_2. Le phénomène de démixtion dans ces matrices d'oxyde de silicium a été mis en évidence par spectroscopie d'absorption infrarouge. La caractérisation optique des films a été réalisée par spectroscopie de photoluminescence continue et photoluminescence résolue en temps en faisant varier la puissance d'excitation ou la température de mesure.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des films d'oxyde de silicium contenant des nanocristaux de silicium dopés à l'erbium. Dans la première partie, l'effet de la température de recuit sur la luminescence de l'erbium est étudié. Le phénomène de couplage entre les nanocristaux de silicium et l'erbium est mis en évidence. Dans une deuxième partie, l'effet de la taille des nanocristaux de silicium sur la luminescence de l'erbium est étudié.

Le quatrième chapitre présente les résultats concernant les propriétés d'émission à 1,54 μm dans les couches d'oxyde de silicium dopées à l'erbium. La recherche de la composition optimale des matrices d'oxyde de silicium pour la luminescence de l'erbium à 1,54 μm fait l'objet d'une première partie. Puis, l'effet du recuit et l'origine du maximum d'intensité de photoluminescence de l'erbium pour un recuit à 700 $^\circ$ C seront étudiés. Une attention particulière est portée sur les processus de désexcitation non radiative ainsi que sur l'excitation de l'erbium.

Chapitre 1

Rappels bibliographiques

Dans ce chapitre sont présentés les notions fondamentales ainsi que les résultats expérimentaux majeurs concernant la luminescence du silicium et de l'erbium dans les matériaux à base de silicium. Une première partie résume le mécanisme d'émission de lumière dans les semiconducteurs à l'état massif, puis décrit les modifications apportées par la réduction de taille du silicium à l'échelle nanométrique. La deuxième partie présente les résultats expérimentaux sur l'émission de l'erbium dans des matrices à base de silicium.

1.1 Du silicium massif au silicium nanométrique

1.1.1 Propriétés optiques du silicium massif

La luminescence dans les matériaux semi-conducteurs provient de la recombinaison radiative des paires électron-trou (excitons) à travers la bande interdite (gap). Afin de prévoir leurs propriétés optiques, il est donc important de connaître la structure de bandes de ces matériaux. Celle-ci dépend de la structure cristalline, des caractéristiques des liaisons entre atomes et des espèces chimiques présentes. La figure 1.1 présente les structures de bandes du silicium massif et de l'arsénure de gallium (GaAs). La principale différence se situe au niveau des minima de la bande de conduction. Dans le cas de GaAs, le gap est direct avec un minimum au point Γ. Un électron du bas de la bande de conduction peut se recombiner avec un trou du haut de la bande de valence ayant le même vecteur d'onde $\vec{k}$. Cette recombinaison est suivie de l'émission d'un photon d'énergie égale au gap. Le module du vecteur d'onde du photon étant très faible, la quantité de mouvement du processus est donc conservée. Le temps de vie radiatif τ_r de l'exciton est alors court

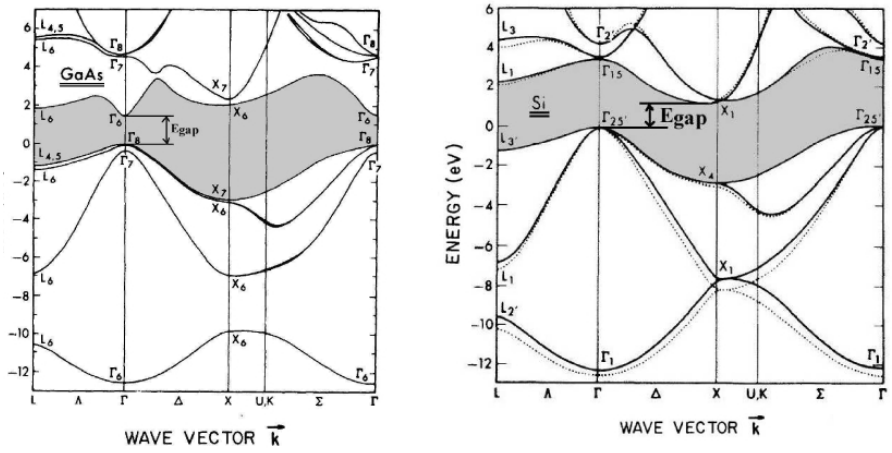

FIG. 1.1 – Structures de bandes de GaAs et de Si. D'après [7].

(typiquement quelques nanosecondes) et le taux de recombinaison radiative $w_r = \frac{1}{\tau_r}$ est élevé, ce qui conduit à un fort rendement d'émission lumineuse η défini par $\eta = \frac{w_r}{w_r + w_{nr}}$ avec w_{nr} le taux de recombinaison non radiative. η est supérieur à 1% à température ambiante et à 10% aux très basses températures. Dans le cas de Si, le gap est indirect avec un minimum se situant près du point X de la zone de Brillouin. La recombinaison entre électrons et trous nécessite l'intervention des phonons qui sont des particules peu énergétiques, mais qui possèdent une quantité de mouvement importante. La création ou l'absorption d'un phonon permettra de vérifier la conservation de l'énergie (l'énergie du photon sera toujours pratiquement égale à l'énergie du gap) et de la quantité de mouvement. Les interactions entre trois particules (électron, trou et phonon) étant peu probables, la durée de vie radiative va augmenter (quelques millisecondes) et l'efficacité de luminescence va être très faible car les mécanismes de transitions non radiatives deviennent prépondérants. Ainsi, à la température ambiante, l'efficacité du silicium cristallin varie entre 10^{-4} à 10^{-5} %. En outre, la valeur du gap du silicium est de 1,1 eV, correspondant à de l'émission dans le domaine infrarouge, ce qui fait du silicium massif un très mauvais candidat pour les applications optoélectroniques dans le visible.

1.1.2 Propriétés optiques d'agrégats de silicium de taille nanométrique

La découverte d'une bande de luminescence intense, dans le domaine visible et à température ambiante à partir de silicium poreux par Canham [8] a

relancé l'intérêt de l'étude des propriétés optiques du silicium tant au niveau des applications que de la compréhension des mécanismes de recombinaison. Canham propose que l'origine de la luminescence provient du confinement quantique de l'exciton, produit par la réduction des dimensions du silicium. Le modèle du confinement quantique dans les agrégats de silicium prévoit en effet une augmentation de l'énergie d'émission et une augmentation du taux de recombinaison radiative. Dans le silicium poreux, la bande de photoluminescence (PL) peut-être décalée sur tout le domaine visible en faisant varier la porosité de l'échantillon. Dans les nanocristaux de silicium (nc-Si) entourés d'une matrice d'oxyde de silicium, en faisant varier la concentration de silicium dans le film, la bande de PL se décale jusque 1,75 eV. La description de ce modèle de confinement quantique des porteurs fait l'objet de la section suivante. L'origine de cette bande a été très discutée dans la littérature. D'autres modèles ont suivi l'interprétation du confinement quantique de Canham, prenant en compte du silicium amorphe hydrogéné, des molécules hybrides de surface, des siloxènes ou des états de surface [9]. Cependant, chacun de ces modèles a été mis en défaut par des études de microstructure et de spectroscopie, et la plupart des modèles n'expliquent pas le décalage en énergie de la PL, ni sa dépendance avec la température. Il est donc actuellement admis que la bande du domaine visible-IR est attribuée au confinement quantique, que ce soit dans le silicium poreux [10, 9] ou dans les couches d'oxyde de silicium avec des nanocristaux de silicium [11, 12]. Notons que le silicium, de même que les couches minces d'oxyde de silicium, peuvent montrer plusieurs bandes de PL d'origines différentes. Par exemple, un défaut bien connu dans la silice est le centre NBOHC (Non-bridging Oxygen Hole Center) provenant d'une liaison pendante de l'oxygène [13, 14]. Ce défaut a été très largement étudié et identifié comme responsable de la luminescence à 1,9 - 2 eV de la silice [15].

1.1.3 Origine de la photoluminescence dans les nanostructures de silicium

Confinement quantique de l'exciton dans les nanostructures de silicium

Lorsqu'un cristal de silicium est réduit à des dimensions nanométriques ($\sim$ 10 nm), les porteurs de charge sont spatialement confinés. Les énergies des porteurs deviennent alors quantifiées et augmentent. La figure 1.2 donne une représentation schématique de l'effet de confinement dans le silicium. En diminuant la taille d du cristal de silicium, l'énergie du gap augmente en $\frac{1}{d^2}$.

Dans le cadre de l'approximation de la masse effective, la dépendance

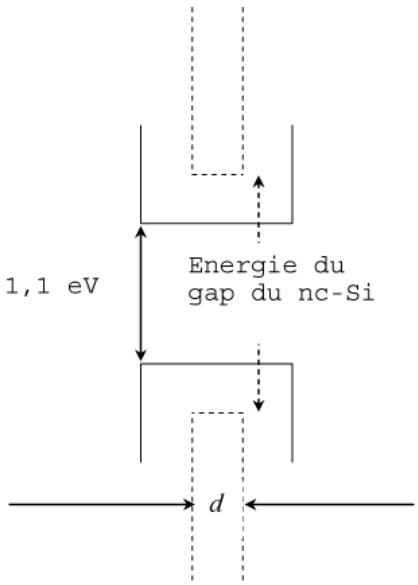

FIG. 1.2 – Effet du confinement quantique sur le gap du silicium. En diminuant la taille d du cristal de silicium, l'énergie du gap augmente en $\frac{1}{d^2}$.

de la largeur de la bande interdite avec la taille d de la structure peut être représentée par un puits de profondeur infinie [16] :

$$E = E_0 + \frac{2\hbar^2\pi^2}{d^2}(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}) \tag{1.1}$$

avec E_0 la largeur de la bande interdite du matériau massif, d la taille caractéristique de la structure, m_e^* et m_h^* étant les masses effectives de l'électron et du trou.

La détermination de l'énergie de gap dépend de la méthode utilisée et de plusieurs facteurs correctifs comme l'interaction spin-orbite, l'énergie d'interaction électrostatique de l'exciton ($\sim \frac{1}{d}$) ou encore l'énergie d'échange ($\sim \frac{1}{d^3}$) [17]. Cependant, l'évolution générale du gap avec la taille du nanocristal de silicium reste la même. La figure 1.3 montre l'évolution des énergies pour le silicium poreux et pour des nc-Si. Elle compare les mesures expérimentales obtenues par diverses équipes et les calculs théoriques de Delerue *et al.* [16] et Wolkin et al. [18]. Les symboles vides représentent des mesures d'absorption et les symboles pleins des mesures de l'énergie de photoluminescence. Delerue *et al.* ont montré par la méthode de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques dans le cas de cristallites de silicium sphériques que l'énergie de confinement évolue selon une loi de la forme $\frac{1}{d^{1,39}}$[16] alors que Heitmann *et al.* [19] obtiennent une loi de variation de l'énergie de confinement avec

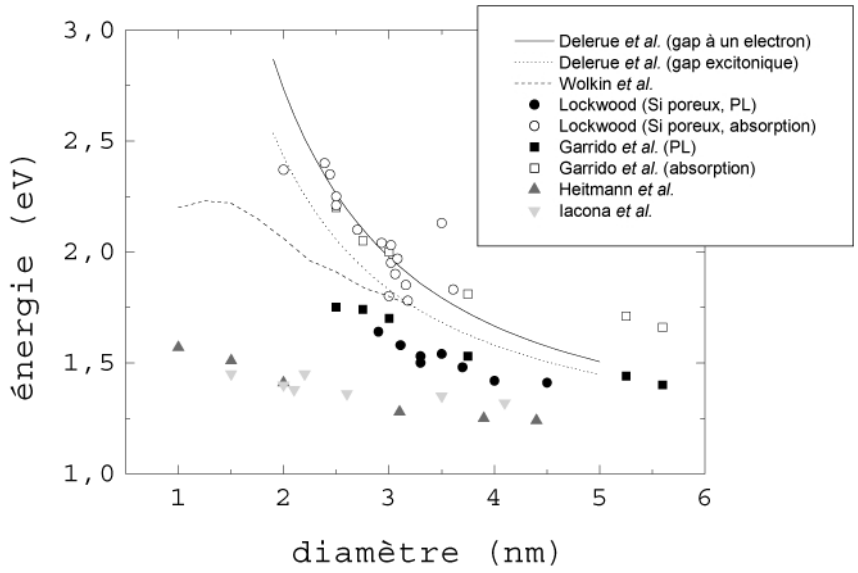

FIG. 1.3 – Comparaison des mesures expérimentales et théoriques de différentes équipes, citées dans la légende.

le diamètre de nc-Si en $\frac{1}{d^{0,6}}$. La faible variation de l'énergie de confinement observée par Heitmann *et al.* [19] est attribuée à la migration excitonique des petits grains vers les gros. Iaconna *et al.* [12] ont suggéré que l'exciton est piégé dans un état localisé dans le gap et que la recombinaison radiative se fait depuis l'état localisé, de moindre énergie.

Un autre effet du confinement quantique des porteurs dans le nanocristal de silicium est l'augmentation du rendement radiatif. En effet, dans le silicium massif, la recombinaison d'un électron vers un trou est un processus qui fait intervenir une troisième particule, un phonon, pour satisfaire à la conservation du moment dans le cristal. Ce processus conduit ainsi à un faible rendement d'émission lumineuse. Dans le cas du nc-Si, le confinement spatial de l'exciton conduit à un étalement de sa fonction d'onde dans l'espace des $\vec{k}$. Ceci introduit une relaxation des règles de sélection et favorise des transitions directes bande à bande, sans phonons. La première mise en évidence de l'augmentation du rendement d'émission lumineuse due à l'effet du confinement des porteurs a été réalisée par Canham [8] dans le cas du silicium poreux. En augmentant la porosité des films, la taille des cristallites diminue et un décalage de l'energie de PL vers le bleu est observé suivi d'une augmentation de l'intensité de PL. Les calculs théoriques de Delerue *et al.* [16] ont montré une augmentation du rendement radiatif lorsque le confine-

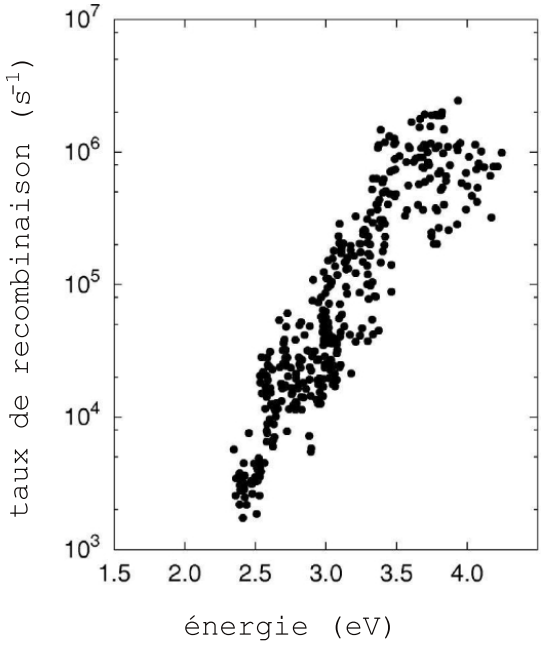

FIG. 1.4 – Taux de recombinaison radiative en fonction de l'énergie d'émission pour des nanostructures de silicium cristallin, d'après [20].

ment des porteurs augmente. Ceux de Nishio et al. [20] ont aussi montré une augmentation du taux de recombinaison radiative pour des nanocristaux de silicium de tailles inférieures à 2,4 nm (Fig. 1.4).

Confinement spatial dans le silicium amorphe

L'effet du confinement est plus difficile à expliquer dans une structure amorphe car les fonctions d'onde des porteurs de charge sont localisées et donc d'étendue faible, inférieure aux dimensions de beaucoup d'agrégats. On peut se demander alors si le confinement peut encore jouer un rôle dans une structure amorphe et produire une augmentation de la photoluminescence. D'un autre côté, d'autres arguments affirment que le silicium amorphe possèderait une plus grand efficacité que le silicium cristallin car le plus grand nombre d'états en bord de bande dû au désordre permettrait d'augmenter le nombre de recombinaisons radiatives. Expérimentalement, le silicium amorphe hydrogéné ayant un gap de 1,8 eV présente deux bandes de PL à très basse température qui se situent à 0,9 et 1,4 eV. Une bande d'émission dans le visible à également été identifiée dans des structures ayant pour point commun la présence de silicium amorphe de dimension nanométrique : du silicium poreux [21], des multicouches a-Si/a-SiO_2 [22], des grains de silicium

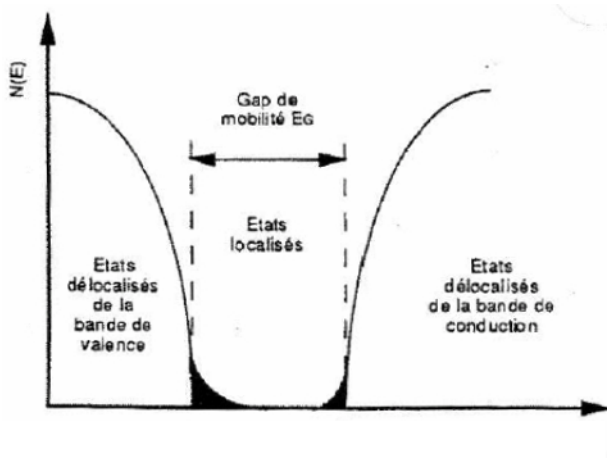

FIG. 1.5 – Représentation de la densité d'états d'un semiconducteur amorphe. D'après [24].

dans une matrice isolante SiO_2 [23].

Du fait du désordre, les matériaux amorphes n'ont pas, comme les matériaux cristallins, une structure de bandes bien définie. Celle-ci peut être schématisée par deux bandes d'états délocalisés [24] bordées par deux queues de bandes d'états localisés. Les états délocalisés correspondent à la bande de valence et à la bande de conduction des semiconducteurs cristallins. Les états en queue de bande sont dus au désordre topologique (Fig. 1.5). Selon Street *et al.* [25], la photoluminescence est due à la recombinaison des paires électron-trou dans les états de queue de bande. C'est donc une conséquence du désordre intrinsèque du matériau. Suite à une excitation, les porteurs diffusent dans les états étendus sur de très grandes distances. Ils sont ensuite thermalisés vers les états de queue de bande et se recombinent alors de façon radiative.

Dans certains matériaux, le silicium amorphe se présente sous forme d'amas insérés dans une matrice isolante de gap plus élevé. Il se pourrait alors que l'émission dans le visible provienne d'un effet de confinement des porteurs dans ces grains de silicium amorphe. Le confinement spatial a été proposé pour expliquer l'origine de PL dans les structures amorphes. La photoluminescence proviendrait de la recombinaison des porteurs situés dans des états localisés. Estes et al. [26] proposent de tenir compte de l'effet de taille en limitant la diffusion des porteurs à un espace proportionnel à la taille des structures. Pour définir cet espace, ils introduisent un rayon de capture Rc à l'intérieur duquel il n'y a pas de défauts et donc pas de transition à basse énergie liée à ces défauts (Fig. 1.6). A l'intérieur de ce rayon de capture, l'espace dans lequel sont confinés les porteurs est d'autant plus petit que la structure

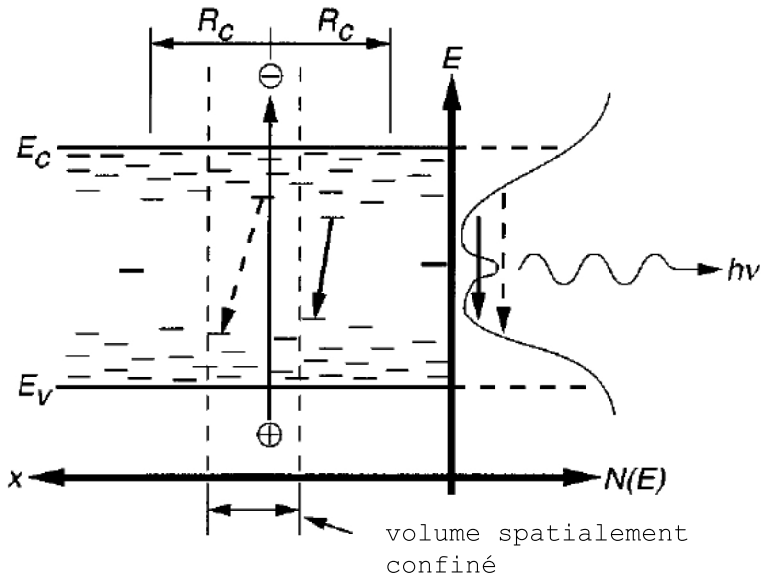

FIG. 1.6 – Représentation schématique du confinement spatial des porteurs dans une nanostructure amorphe de silicium. D'après [26].

de silicium est de petite taille. Les porteurs vont donc se recombiner dans un espace restreint et, plus cet espace est petit, moins la chance de trouver un état localisé de très faible énergie, comme cela se passait sans confinement, est importante. Donc, plus les structures sont de petite taille, plus l'énergie moyenne de la recombinaison radiative est élevée. Ce modèle permet donc d'expliquer le décalage en énergie observé dans les nanostructures amorphes de silicium tout en restant compatible avec les mesures de rendement d'émission. Les porteurs localisés dans des petites structures auront une probabilité moindre de rencontrer un site non radiatif et leur efficacité sera donc plus importante que celle de structure de taille supérieure.

1.2 Dopage à l'erbium de matériaux à base de silicium

La configuration électronique de l'erbium est [Xe]-$4f^{11}5d^{1}6s^{2}$. Il est caractérisé par un niveau $4f$ partiellement rempli qui est écranté par les électrons des couches externes. Ces niveaux d'énergie $4f$ sont ainsi relativement insensibles à l'environnement dans lequel est placé l'ion Er^{3+}. La forme globale des transitions optiques dépend alors peu de la matrice dans laquelle est introduit l'erbium. Lorsqu'il est incorporé dans une matrice solide telle le

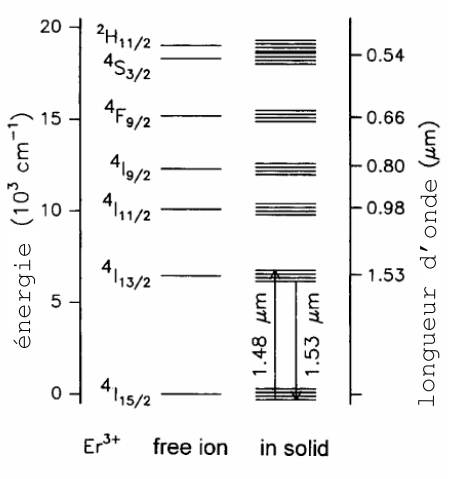

FIG. 1.7 – Diagramme d'énergie de l'ion Er^{3+} libre et dans une matrice solide. Lorsqu'il est introduit dans une matrice solide, l'effet du champ cristallin produit par les atomes de la matrice conduit à la levée de la dégénérescence des niveaux d'énergie. D'après [27].

silicium, l'atome d'erbium perd trois électrons externes et se présente sous la forme d'un ion trivalent Er^{3+}. La figure 1.7 représente le diagramme d'énergie de l'ion libre et dans une matrice solide. A cause des interactions spin-spin et spin-orbite entre les électrons du niveau 4*f*, des niveaux d'énergie électroniques fortement dégénérés sont formés. Certaines transitions entre ces différents niveaux sont interdites. Le champ cristallin produit par les atomes de la matrice dans lequel est introduit l'ion Er^{3+} conduit à la levée de la dégénérescence des niveaux électroniques (effet Stark) et à un recouvrement de certaines orbitales atomiques. Certaines transitions deviennent alors autorisées avec des temps de vie longs, de l'ordre de la milliseconde. La transition entre le premier état excité $^4I_{13/2}$ et le niveau fondamental $^4I_{15/2}$ est particulièrement intéressante car elle produit des photons avec une longueur d'onde de 1,54 μm.

1.2.1 L'erbium dans la silice

La solubilité de l'erbium dans la silice est très faible ($\sim$ 0,1 %). Elle est limitée par la formation de précipités dont la taille peut atteindre la dizaine de nanomètres et qui favorisent les interactions entre les ions Er^{3+}. Le codopage à l'aluminium a permis d'améliorer la solubilité de l'erbium dans la silice [28]. Ainsi, de nombreux travaux ont été effectués ces dernières années pour augmenter la solubilité de l'erbium.

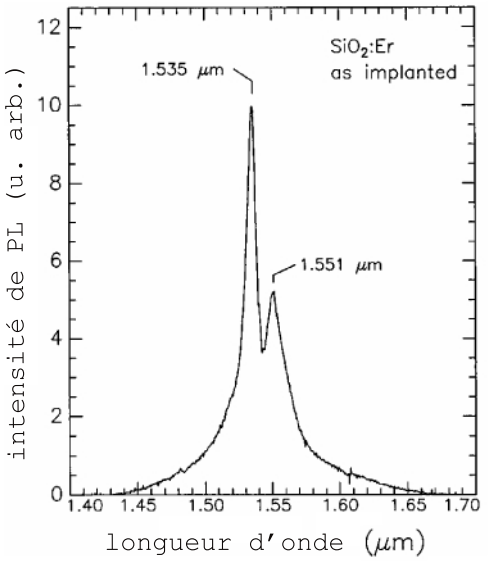

FIG. 1.8 – Spectre de PL à 300 K d'un échantillon de SiO_2 dopé à l'erbium. D'après [27].

Photoluminescence de l'erbium dans la silice

La formation de complexes ErO_6 où l'erbium occupe un site de coordination octaédrique est indispensable pour l'activation optique de l'erbium [27]. La figure 1.8 montre le spectre de photoluminescence (PL) à 300 K d'un échantillon de SiO_2 dopé à l'erbium [27]. On observe un signal de PL avec un pic principal à 1,535 μm et un épaulement à 1,551 μm caractéristique de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} (Fig. 1.7). La largeur à mi-hauteur du pic principal ainsi que l'étendue du spectre (1,43 μm – 1,66 μm) résulte de l'effet du champ cristallin de la matrice et de l'élargissement inhomogène des états multiplets.

L'efficacité d'émission de l'erbium à 1,54 μm dans les matrices de silice est limitée par sa faible section efficace d'absorption (de l'ordre de 10^{-20} - 10^{-21} cm^2) et son temps de vie long (jusqu'à 14 ms) [27]. L'excitation des ions Er^{3+} nécessite l'utilisation d'une longueur d'onde résonnante avec les niveaux d'énergie. La figure 1.9 montre l'évolution de l'intensité de PL à 1,54 μm en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour un échantillon de silice dopé à l'erbium (SiO_2 :Er) [29]. On observe un pic à 980 nm qui correspond à l'absorption $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ de l'erbium. Cela indique que l'excitation de l'ion Er^{3+} est directe et se fait à travers ce niveau $^4I_{11/2}$. Une fois ce niveau $^4I_{11/2}$ excité, l'ion Er^{3+} se désexcite de façon non radiative vers le niveau $^4I_{13/2}$, puis vers le niveau fondamental $^4I_{15/2}$ en émettant un photon à 1,54

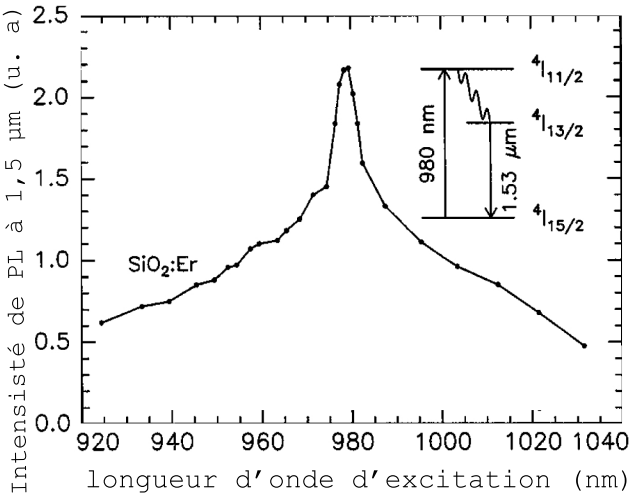

FIG. 1.9 – Evolution des intensités de photoluminescence à 1,54 μm, mesurées à 77 K, d'un échantillon de SiO_2 dopé à l'erbium en fonction de la longueur d'onde d'excitation. La puissance d'excitation est égale à 10 mW. Le diagramme d'énergie de l'erbium est réprésenté en encart. D'après [29].

μm (encart Fig. 1.9).

1.2.2 L'erbium dans le silicium cristallin

Dopage du silicium cristallin à l'erbium

Le dopage de silicium cristallin à l'erbium (c-Si :Er) a fait l'objet de nombreuses études durant ces dernières années [30, 31, 32, 33, 34, 35]. Parmi les différentes techniques utilisées pour le dopage, l'implantation ionique a été la plus utilisée. Cependant, comme dans la silice, l'erbium n'est pas très soluble dans le silicium cristallin ($\sim 10^{18}$ cm^{-3}) et un traitement thermique à haute température est nécessaire pour supprimer les défauts engendrés par l'implantation ionique et obtenir l'activation optique de l'erbium. Ce traitement thermique favorise par ailleurs la précipitation de l'erbium dans une phase de silicide qui est optiquement inactive [36]. Une implantation ionique à 77 K a été développée par Polman *et al.* [37] pour résoudre ce problème de solubilité de l'erbium. L'implantation ionique à basse température produit une phase amorphe de silicium et un traitement thermique à 600 $^\circ$C permet la recristallisation épitaxiale couche par couche. Là encore, de nombreux problèmes sont rencontrés, des agrégats d'erbium se formant à l'interface de recristallisation. Des améliorations ont été obtenues par co-implantation de l'erbium avec l'oxygène. Au cours de la croissance épitaxiale, une interaction

se produit entre l'oxygène et l'erbium conduisant à la formation de complexes Er–O à partir de 620 °C jusqu'à 900 °C [31]. La formation de ce complexe Er-O bloque la diffusion de l'erbium à travers les interfaces de recristallisation. Cela a permis d'incorporer des concentrations en erbium au delà de 10^{20} cm^{-3} [38]. D'autres impuretés (C, F, N) ont été utilisées pour augmenter la solubilité de l'erbium dans le silicium.

Photoluminescence de l'erbium dans le silicium cristallin massif

Les mesures de spectroscopie de PL haute résolution à 77 K ont montré que la forme du spectre de PL de l'erbium dans une matrice solide caractérise l'environnement chimique des ions [32]. En effet, la transition $^4I_{13/2}$ $\rightarrow$ $^4I_{15/2}$ est interdite dans l'ion Er^{3+} isolé à cause des règles de sélection sur le dipôle électrique. Dans une matrice solide, le champ cristallin produit par les atomes brise la symétrie des ions et certaines transitions deviennent autorisées. Ainsi, l'élargissement des niveaux, la position et les intensités relatives des différents pics dépendent du site occupé par l'ion Er^{3+}. La figure 1.10 montre les spectres typiques de PL de l'erbium dans le silicium et en présence de différentes impuretés (O, C, F) [32]. Ces spectres se caractérisent par un pic principal à 1,54 μm qui correspond à la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et d'autres pics dont les intensités varient en fonction de l'impureté.

Mécanisme d'excitation de l'erbium

Des mesures de photoluminescence par excitation avec des longueurs d'onde différentes (PLE) ont montré que l'excitation de l'erbium dans le silicium massif n'est pas directe comme dans la silice. Elle se fait par interaction avec les porteurs photogénérés dans le cristal [29]. La figure 1.11 montre pour un échantillon de CZ-Si dopé à l'erbium (CZ-Si :Er), l'évolution de l'intensité de PL à 1,54 μm en fonction de la longueur d'onde d'excitation à 77 K. Pour comparaison le spectre de l'échantillon de SiO_2 dopé à l'erbium (SiO_2 :Er) (Fig. 1.9) a été superposé. On voit que les mécanismes d'excitation sont différents dans les deux échantillons. Dans le cas de l'échantillon CZ-Si :Er, l'intensité de PL décroît de façon monotone avec la longueur d'onde d'excitation et aucun pic n'est observé à 980 nm.

L'excitation de l'erbium dans le silicium cristallin est caractérisée par une grande section efficace d'absorption ($\sim 10^{-15}$ cm^2) qui est six ordres de grandeur supérieure à celle obtenue par excitation résonante avec ses niveaux d'énergie [39]. Malgré cette grande section efficace d'absorption, ce système (c-Si :Er) montre une très faible luminescence à température ambiante. En effet, l'intensité de PL décroît de trois ordres de grandeurs entre 12 K et

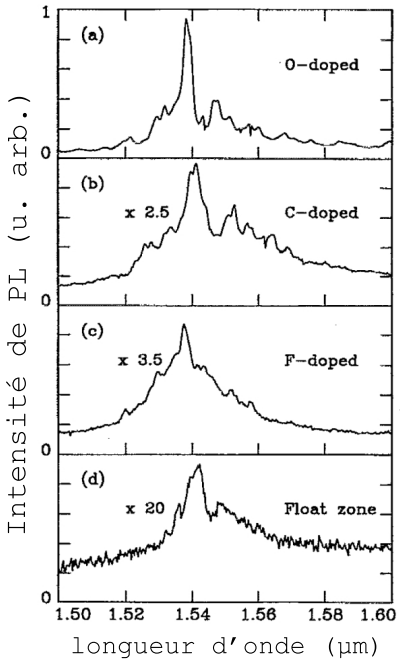

FIG. 1.10 – Spectres de PL haute résolution de l'erbium dans le silicium avec différentes impuretés. Les spectres ont été obtenus à 77 K avec une puissance d'excitation de 500 mW. D'après [32].

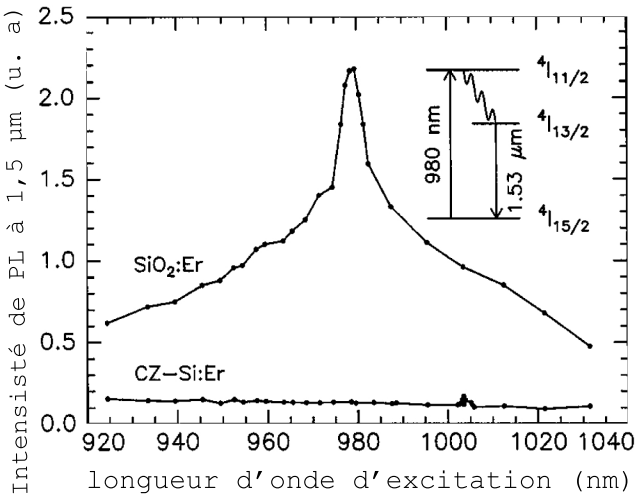

FIG. 1.11 – Evolution des intensités de photoluminescence à 1,54 μm à 77 K d'un échantillon de CZ-Si et d'un échantillon de SiO_2 dopés à l'erbium en fonction de la longueur d'onde d'excitation. La puissance d'excitation est égale à 10 mW. En encart, le diagramme d'énergie de l'erbium est réprésenté. D'après [29].

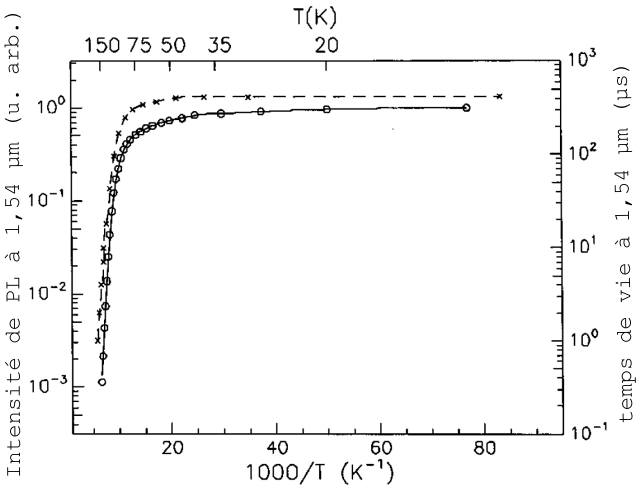

FIG. 1.12 – Evolution de l'intensité de PL et du temps de déclin à 1,54 μm en fonction de l'inverse de la température pour un échantillon de Si dopé Er et N. D'après [34].

150 K [34]. Cette faible luminescence à température ambiante est due à une réduction du temps de déclin à 1,54 μm et traduit l'existence de processus de désexcitation non radiative activés thermiquement (Fig. 1.12). La diminution de l'intensité de PL à 1,54 μm en fonction de la température (temperature quenching) a été expliquée avec un modèle qui tient compte de l'excitation et de la désexcitation de l'erbium (Fig. 1.13) [34]. Le complexe Er–O crée dans le gap du silicium un état profond situé à 0,15 eV en dessous de la bande de conduction [40, 33]. Un exciton photogénéré dans le cristal de silicium peut être piégé dans cet état de défaut sur lequel il va se recombiner (processus T, Fig. 1.13). L'énergie est transférée selon un processus de type Auger vers l'ion Er^{3+} qui se retrouve dans un état excité (processus E, Fig. 1.13). Il se désexcite ensuite en émettant un photon à 1,54 μm. Deux processus non radiatifs peuvent entrer en compétition avec le processus d'émission de photon à 1,54 μm :

- l'exciton peut se dissocier avant de transférer son énergie à l'erbium (processus D, Fig. 1.13) ;
- l'ion Er^{3+} peut se désexciter selon un processus non radiatif et l'énergie est retransférée vers le silicium. Un électron dans la bande de valence est ainsi envoyé dans l'état de défaut (processus B, Fig. 1.13). Ce processus est appélé processus de « transfert d'énergie inverse » .

Ces deux processus font intervenir des phonons et sont donc très actifs à haute température.

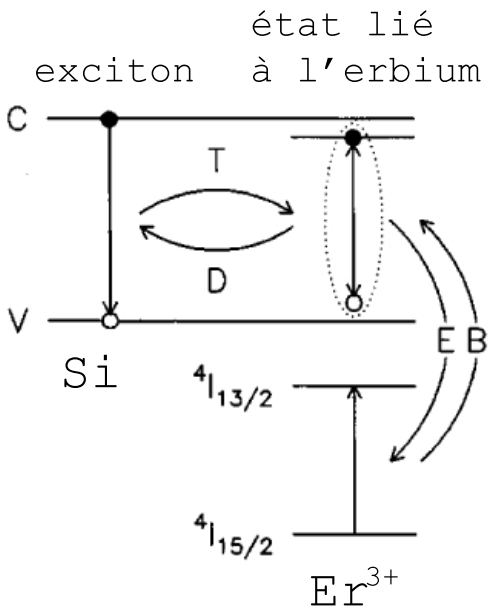

FIG. 1.13 – Modèle d'excitation de l'ion Er^{3+} dans le silicium cristallin massif. Les processus de désexcitation non radiative y sont aussi représentés. D'après [41]

Processus de désexcitation non radiative à 1,54 μm

Un premier processus de désexcitation de type Auger se produit car la densité d'électrons augmente dans le silicium quand on le dope avec de l'erbium. En effet, à cause de son caractère donneur, surtout en présence d'oxygène, chaque atome d'erbium donne naissance à trois électrons supplémentaires. A forte puissance d'excitation, les ions Er^{3+} peuvent interagir avec les porteurs libres du silicium. L'erbium peut se désexciter selon un processus non radiatif et interagir par un processus Auger avec les excitons [42, 43]. Ce processus est décrit dans la figure 1.14. L'énergie de désexcitation de l'ion Er^{3+} est transférée soit à un électron (processus 1) ou à un trou (processus 2).

Le second processus de désexcitation non radiative, de type « transfert d'énergie inverse », correspond au processus B de la figure 1.13. L'ion Er^{3+} se désexcite de façon non radiative et un transfert d'énergie se produit vers le silicium.

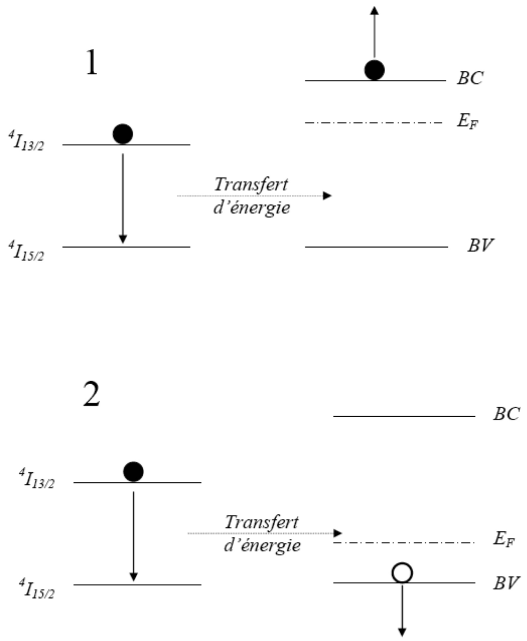

FIG. 1.14 – Représentation schématique du processus de désexcitation non radiative Auger de l'erbium avec les porteurs libres du silicium.

1.2.3 L'erbium dans le silicium amorphe

Le silicium amorphe est un matériau particulièrement intéressant car il peut être coévaporé avec l'erbium et d'autres impuretés pour augmenter la luminescence à 1,54 μm. Il existe cependant peu de résultats dans la littérature sur ce matériau. Les premiers travaux sur la luminescence de l'erbium dans du silicium amorphe ont montré que ce système avait un faible rendement d'émission lumineuse à température ambiante à cause de la forte densité de défauts présents dans la matrice [44]. Des améliorations du rendement d'émission à 1,54 μm ont été obtenues par incorporation d'hydrogène dont le rôle est de supprimer les liaisons pendantes du silicium [45]. Par ailleurs, comme dans le cas du silicium cristallin, le codopage avec de l'oxygène augmente considérablement le rendement d'émission lumineuse par la formation de complexes Er–O [46].

1.2.4 L'erbium dans les matrices de silice contenant des nanoparticules de silicium

Les processus de désexcitation non radiative (Auger et transfert d'énergie inverse) limitent très fortement la PL de l'erbium dans le silicium à tempé-

rature ambiante. Ces processus de désexcitation non radiative sont dus à des interactions entre l'erbium et les porteurs libres du silicium à travers les états $^4I_{13/2}$ de l'ion Er^{3+}. Une des façons de réduire ces interactions a été d'augmenter le gap du silicium. En effet, si le gap du silicium augmente, l'écart d'énergie entre le niveau $^4I_{13/2}$ de l'ion Er^{3+} et le niveau du silicium devient plus important, ce qui limitera considérablement le processus de désexcitation non radiative activé thermiquement, c'est-à-dire le transfert d'énergie inverse. Par ailleurs, cette augmentation du gap du silicium réduit considérablement la concentration de porteurs libres et par conséquent les désexcitations de type Auger. Ainsi, de nombreuses études sur le dopage de matrices de silice contenant des nanocristaux de silicium ont été publiées [47, 48, 49, 50, 51, 52].

Origine de la PL en présence de nanocristaux de silicium

L'exaltation du signal de luminescence en présence de nanocristaux de silicium (nc-Si) a été mis en évidence pour la première fois par Kenyon *et al.*[47] en 1994, puis par d'autres chercheurs [48, 49, 50, 51, 52]. En effet, une augmentation du signal de luminescence de l'erbium à 1,54 μm d'un facteur 100 est observée dans une matrice de silice contenant des nc-Si comparativement à la luminescence obtenue dans une matrice de silice n'en contenant pas. De plus, un autre pic de PL correspondant à la transition $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ est observé à 980 nm. Ce pic est absent dans une matrice de silice ne contenant pas de nc-Si et suggère que l'ion Er^{3+} est excité au dessus du niveau $^4I_{13/2}$ à travers un autre mécanisme.

L'excitation indirecte de l'erbium a été démontrée par plusieurs groupes [53, 54, 52]. Elle se fait par interaction avec les excitons photogénérés dans les nanocristaux de silicium. En effet, l'intensité de PL à 1,54 μm montre la même évolution que celle des nc-Si en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Cette interaction entre les nc-Si et les ions Er^{3+} soulève d'autres questions à savoir : où sont localisés les ions Er^{3+} luminescents, quel est le nombre d'ions Er^{3+} pouvant être excités par un nc-Si, quelle est la nature de l'interaction entre un nc-Si et un ion Er^{3+} ou encore existe-t-il une taille préférentielle pour le couplage ?

Les mesures de PL continue haute résolution [49] ont montré que les ions Er^{3+} qui luminescent ne sont pas dans les nc-Si mais dans la matrice SiO_2. En effet, le spectre de PL de l'erbium dans la matrice de silice contenant des nc-Si est très similaire à celui qui n'en contient pas (Fig. 1.15) ; cela indique que l'environnement de l'on Er^{3+} est le même dans les deux échantillons.

Le nombre d'ions Er^{3+} pouvant être excités par un nc-Si fait l'objet de controverses. Certains auteurs [50, 51] considèrent que chaque nc-Si peut exciter un ou deux ions Er^{3+} alors que d'autres [55] considèrent qu'il peut

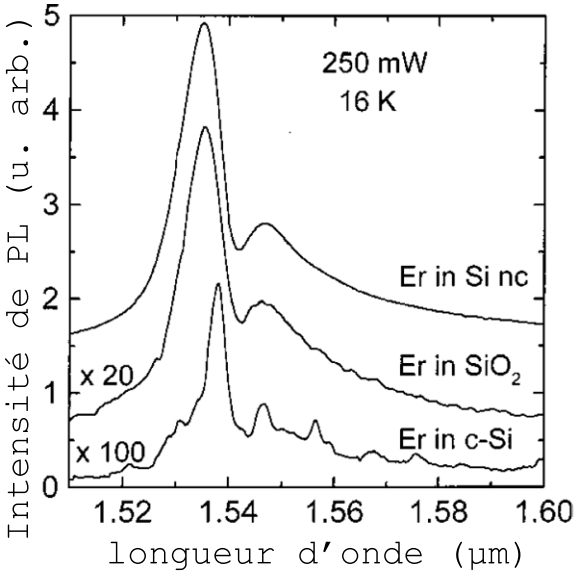

FIG. 1.15 – Spectres de PL haute résolution de l'erbium dans différentes matrices : SiO_2 contenant des nc-Si, SiO_2 et silicium cristallin. D'après [49]

en exciter un nombre plus important qui dépend de la puissance d'excitation du nc-Si.

La figure 1.16 traduit l'effet de couplage entre les nc-Si et les ions Er^{3+}. En l'absence d'erbium, une large bande de PL attribuée à la recombinaison des excitons dans le nanocristal de silicium (nc-Si) est observée vers 800 nm. En incorporant l'erbium, le signal de luminescence des nc-Si diminue progressivement alors qu'un nouveau pic correspondant à la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} apparaît. Ce phénomène correspond à un transfert d'énergie des excitons photogénérés dans le nanocristal vers les ions Er^{3+}. Les deux processus d'émission de photons à 800 nm et à 1,54 μm sont en compétition :

- en l'absence d'erbium, l'exciton se recombine et produit un photon à 800 nm ;
- en présence d'erbium, la recombinaison de l'exciton est non radiative et l'energie est transférée à l'ion Er^{3+}.

Kik *et al.* [50] ont suggéré qu'il y a deux classes de nc-Si : ceux qui sont responsables de la luminescence visible à 800 nm et ceux qui sont couplés aux ions Er^{3+}. En effet, l'évolution de l'intensité de PL des ions Er^{3+} en fonction de la température n'est pas reliée à celle des nc-Si. Elle augmente de façon monotone quand on diminue la température alors que celle des nc-Si suit l'évolution de la population des états triplet-singulet, c'est-à-dire

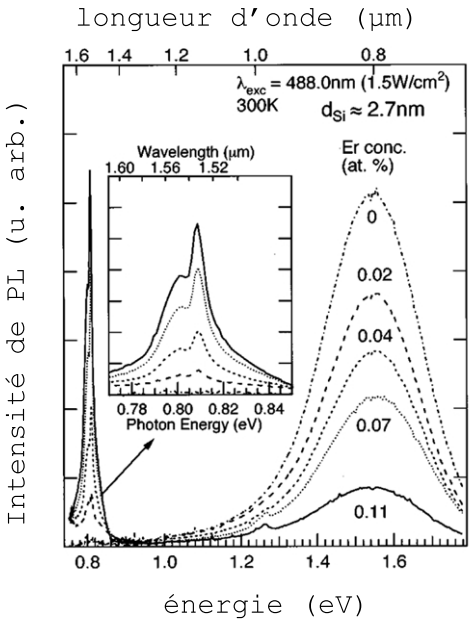

FIG. 1.16 – Evolution des spectres de PL d'échantillons de silice contenant des nc-Si et des ions Er^{3+} en fonction de la concentration en erbium. D'après [56].

qu'elle diminue à basse température à cause de l'augmentation du temps de vie radiatif. Cela suggère que l'excitation de l'ion Er^{3+} ne se fait pas par absorption des photons émis par les nc-Si, sinon l'intensité de PL à 1,54 μm devrait diminuer à basse température.

L'interaction entre l'exciton du nc-Si et l'ion Er^{3+} a été étudiée par divers auteurs. Une interaction de type dipôle-dipôle résonnant de la forme x^{-6} et une interaction d'échange de la forme $e^{\frac{-x}{x_0}}$ [43, 57] ont été considérées [58, 59, 60]. Les résultats expérimentaux tendent à privilégier une interaction d'échange avec une distance caractéristique d'interaction x_o qui varie de 0,5 nm dans le cas du silicium amorphe à 2-3 nm dans le cas du silicium cristallin. Cependant, il est généralement admis que l'excitation de l'erbium se fait par une interaction dipôle-dipôle résonant entre le nc-Si excité et l'ion Er^{3+} avec un transfert d'énergie [61, 49, 62]. En effet, Watanabe *et al.*[63] ont suggéré à partir de mesures de PL à basse température (5 K) l'existence d'un transfert presque résonant d'énergie assisté par phonons Γ (0) vers les niveaux $^4I_{9/2}$ et $^4I_{11/2}$ de l'ion Er^{3+}.

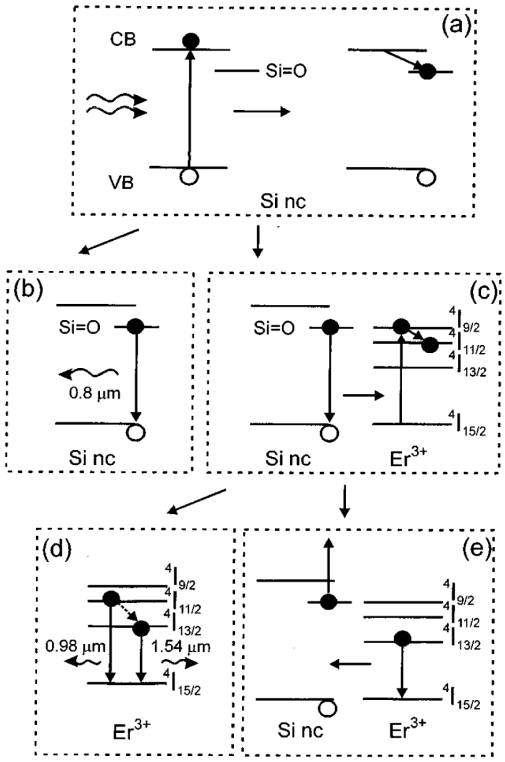

FIG. 1.17 – Processus d'excitation de l'erbium dans les nanocristaux de silicium. D'après [49].

Modèle de couplage entre le nc-Si et l'ion Er^{3+}

Le modèle proposé par Franzó *et al.* [49] est représenté dans la figure 1.17. Un exciton photogénéré dans le nc-Si est piégé (a) dans un état d'interface Si=O [18]. La recombinaison de cet exciton sur cet état d'interface donne lieu à la luminescence typique des nc-Si à 800 nm (b). En présence d'erbium, un transfert d'énergie résonnant de l'exciton se produit vers le niveau $^4I_{9/2}$ de l'ion Er^{3+} suivie d'une relaxation rapide vers le niveau $^4I_{11/2}$ (c). Il s'ensuit l'émission à 980 nm ou une relaxation vers l'état métastable $^4I_{13/2}$ et l'émission à 1,54 μm (d). Un processus de type Auger peut se produire entre l'ion Er^{3+} et les excitons du nc-Si (e).

Cependant, l'origine de la PL à 800 nm a fait l'objet de controverses. Elle est souvent attribuée soit à la recombinaison des paires électrons-trous photogénérés dans le nanocristal de silicium [48, 50], soit à des centres lumineux (CL) [61]. La figure 1.18 représente les deux principaux modèles utilisés pour décrire le transfert d'énergie entre un nanocristal de silicium et un ion Er^{3+}.

En (A), l'exciton photogénéré dans le nanocristal de silicium se recombine

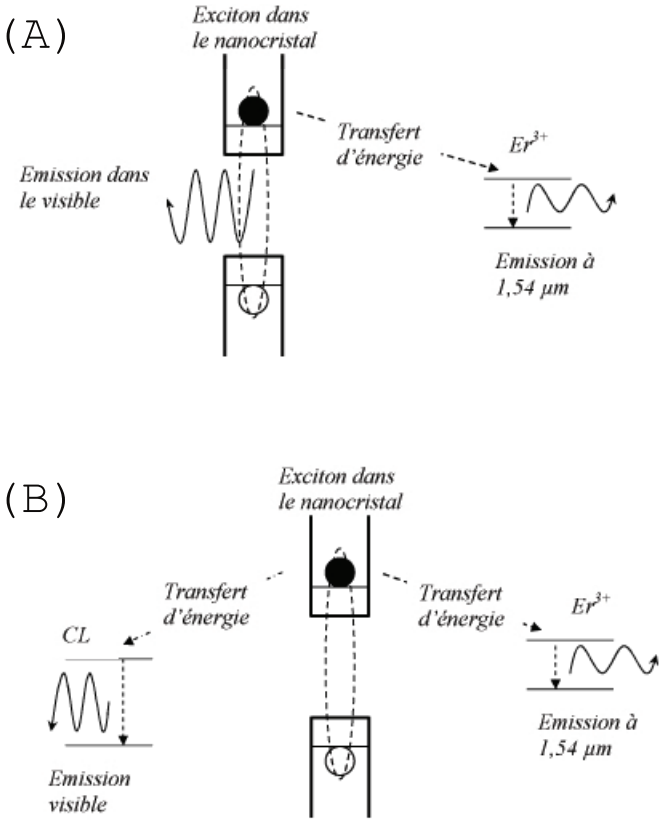

FIG. 1.18 – Principaux schémas de couplage entre le nc-Si et l'ion Er^{3+}. (A), d'après [64] et (B), d'après [61].

de façon radiative ou lorsqu'un ion Er^{3+} se trouve dans son voisinage, il lui transfère son énergie. Dans ce cas, le dopage doit réduire l'intensité de PL des nc-Si et aussi le temps de déclin. En effet, si l'énergie est préférentiellement transférée aux ions Er^{3+}, le temps de transfert doit être plus court que le temps de recombinaison des excitons dans le nanocristal de silicium. Le temps de vie de l'exciton décroît donc si on augmente la concentration en ions Er^{3+}.

Certains auteurs [61] n'ont pas observé cette réduction du temps de déclin du nc-Si après dopage et ont proposé un autre modèle de luminescence à 800 nm (B). La luminescence à 800 nm n'est donc pas directement due à une recombinaison de paires électrons-trous dans le nanocristal de silicium, car l'énergie absorbée par le nanocristal de silicium est transférée à un centre luminescent (CL) situé à l'interface entre le nanocristal de silicium et la matrice de silice. Le pic de PL obtenu à 800 nm est donc dû à ce CL. La présence d'ions Er^{3+} constitue une voie alternative de transfert d'énergie. Si la concentration en ions Er^{3+} augmente, cette voie devient prépondérante. Il en résulte une baisse de l'intensité de photoluminescence à 800 nm et une augmentation du signal à 1,54 μm. Mais la diminution de l'intensité de PL à 800 nm ne s'accompagne pas d'une diminution du temps de déclin.

Les équations dynamiques qui décrivent les évolutions des populations des différentes espèces (nc-Si, CL et ion Er^{3+}) sont les suivantes :

$$\frac{dN_{exc}}{dt} = \sigma\phi N - \frac{N_{exc}}{\tau} \tag{1.2}$$

avec N_{exc} la population des excitons, N la concentration de nc-Si, ϕ le flux de photons d'excitation, σ la section efficace d'absorption des nc-Si et τ le temps de recombinaison des excitons. Ce temps de déclin τ tient compte des temps de transfert effectif vers l'ion Er^{3+} (τ_{tr}^{eff}) et vers le CL (τ_{tr}^{CL}) ($\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{tr}^{CL}} + \frac{1}{\tau_{tr}^{eff}}$)

$$\frac{dN_{CL}^{*}}{dt} = \frac{N_{exc}}{\tau_{tr}^{CL}} - \frac{N_{CL}^{*}}{\tau_{CL}} \tag{1.3}$$

où N_{CL}^{*} est la concentration des centres luminescents dans l'état excité et τ_{CL} le temps de déclin de luminescence des CL.

$$\frac{dN_{Er}^{*}}{dt} = R^{*} - \frac{N_{Er}^{*}}{\tau_{Er}} \tag{1.4}$$

où N_{Er}^{*} est la population d'ions Er^{3+} dans l'état excité $^4I_{13/2}$, R^{*} est le taux d'excitation par couplage donnant lieu à une excitation sur le niveau $^4I_{13/2}$ et τ_{Er} le temps de déclin de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

Les intensités de PL à 800 nm (longueur d'onde de luminescence des CL, (I_{CL}) et à 1,54 μm (I_{Er}) s'obtiennent en résolvant les trois équations de population. En effet, les intensités de PL sont données par les relations :

$$I_{CL} \propto \frac{N^*_{CL}}{\tau^{rad}_{CL}} \tag{1.5}$$

où τ^{rad}_{CL} est le temps de vie radiatif des CL.

et

$$I_{Er} \propto \frac{N^*_{Er}}{\tau^{rad}_{Er}} \tag{1.6}$$

où τ^{rad}_{Er} est le temps de vie radiatif de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

En régime permanent, la solution de l'équations 1.2 est :

$$N_{exc} = \sigma\phi\tau N \tag{1.7}$$

avec $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau^{eff}_{tr}} + \frac{1}{\tau_{CL}}$,($\frac{1}{\tau^{eff}_{tr}} = \frac{1}{\tau^{Er}_{tr}} N_{Er}\Lambda$). Λ caractérise le volume d'interaction des ions Er^{3+} avec les nc-Si et τ^{Er}_{tr} le temps de transfert d'énergie vers l'ion Er^{3+}. Ce paramètre signifie que seuls les ions Er^{3+} qui sont dans le volume Λ peuvent absorber l'énergie des nc-Si, d'où :

$$N_{exc} = \sigma\phi N \frac{\tau^{eff}_{tr}.\tau^{CL}_{tr}}{\tau^{eff}_{tr} + \tau^{CL}_{tr}} \tag{1.8}$$

et

$$N_{CL} = \sigma\phi N \frac{\tau^{eff}_{tr}.\tau_{CL}}{\tau^{eff}_{tr} + \tau^{CL}_{tr}} \tag{1.9}$$

Finalement, l'intensité de PL à 800 nm s'écrit :

$$I_{CL} \propto \sigma\phi N \frac{\tau_{CL}}{\tau^{rad}_{CL}.\tau^{CL}_{tr}} \frac{\tau^{Er}_{tr}}{N_{Er}\Lambda} \tag{1.10}$$

si l'on suppose que $\tau^{eff}_{tr} \ll \tau^{CL}_{tr}$, c'est-à-dire si le taux de transfert vers l'ion Er^{3+} devient prédominant quand la concentration en erbium augmente, ce qui est le cas car l'intensité de PL à 1,54 μm augmente avec la concentration en erbium.

La solution de l'équation 1.4 permet d'exprimer l'intensité de PL à 1,54 μm. L'hypothèse faite par Franzò *et al.* est que le terme R^* représente le taux d'excitation vers le niveau $^4I_{13/2}$, il diffère du terme $\frac{N_{exc}}{\tau^{eff}_{tr}}$ qui représente l'excitation des ions vers un état excité quelconque, pas forcement le niveau $^4I_{13/2}$. On peut considérer deux mécanismes :

– le remplissage du niveau $^4I_{13/2}$ se fait par excitation des ions Er^{3+} qui sont dans l'état fondamental avec la probabilité η. Le taux d'excitation correspondant s'écrit alors

$$\frac{N_{exc}}{\tau_{tr}^{Er}}(N_{Er} - N_{Er}^*)\Lambda\eta \tag{1.11}$$

avec N_{Er} la concentration totale en ions Er^{3+}.

– un ion Er^{3+} déjà dans l'état $^4I_{13/2}$ peut être réexcité vers un niveau supérieur. Il peut ensuite revenir dans l'état $^4I_{13/2}$ avec la même probabilité η. Le taux d'excitation correspondant s'écrit dans ce cas :

$$-\frac{N_{exc}}{\tau_{tr}^{Er}}N_{Er}^*\Lambda + \frac{N_{exc}}{\tau_{tr}^{Er}}N_{Er}^*\Lambda\eta \tag{1.12}$$

d'où

$$R^* = \frac{N_{exc}}{\tau_{tr}^{Er}}\Lambda(\eta N_{Er} - N_{Er}^*) \tag{1.13}$$

Dans le régime stationnaire, la solution de l'équation 1.4 s'écrit en considérant l'équation 1.7 :

$$N_{Er}^* = \frac{\sigma_{eff}\tau_{Er}\phi}{1 + \sigma_{eff}\tau_{Er}\phi}\eta N_{Er} \tag{1.14}$$

où la section efficace effective d'excitation σ_{eff} de l'erbium vers le niveau $^4I_{13/2}$ vaut :

$$\sigma_{eff} = \frac{\Lambda N\tau}{\tau_{tr}^{Er}}\sigma \tag{1.15}$$

L'intensité de PL à 1,54 μm s'écrit alors en considérant l'équation 1.6 :

$$\frac{I_{Er}}{I_{Er}^{max}} = \frac{\sigma_{eff}\tau_{Er}\phi}{1 + \sigma_{eff}\tau_{Er}\phi} \tag{1.16}$$

avec I_{Er}^{max} l'intensité de PL à saturation.

Pour trouver la solution de l'équation 1.4, Franzò *et al.* [61] font l'hypothèse que la population d'excitons atteint très vite son régime stationnaire avant celle des ions Er^{3+}. En injectant alors l'équation 1.7 dans l'équation 1.4, l'intensité de PL à 1,54 μm s'écrit alors :

$$\frac{I_{Er}}{I_{Er}^{max}} = \frac{\sigma_{eff}\tau_{Er}\phi}{1 + \sigma_{eff}\tau_{Er}\phi}\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{on}}}\right) \tag{1.17}$$

De cette équation, on déduit le temps d'établissement de la luminescence τ_{on} des ions Er^{3+} :

$$\frac{1}{\tau_{on}} = \sigma_{eff}\phi + \frac{1}{\tau_{Er}} \tag{1.18}$$

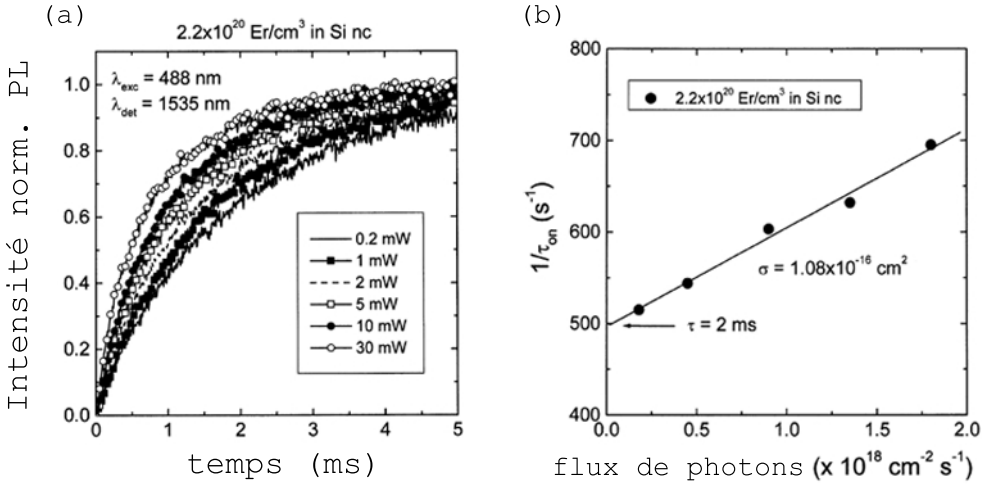

FIG. 1.19 – (a) Photoluminescence résolue en temps à 1,54 μm pour un échantillon contenant des nc-Si et une concentration en erbium de 2,2 $\times$ 10^{20} Er.cm^{-3}. Les spectres ont été obtenus avec différentes puissances laser. (b) Inverse des temps de montée τ_{on} extraits de la figure (a) en fonction du flux de photons. La pente de la droite donne la section efficace d'absorption de l'erbium. D'après [52].

La section efficace d'absorption de l'erbium dans les nanocristaux de silicium est donc obtenue en étudiant l'évolution du temps de montée τ_{on} en fonction du flux. En effet, le modèle de Franzó [61] prévoit une évolution linéaire de l'inverse du temps τ_{on} en fonction du flux comme le montre la figure 1.19. La section efficace d'absorption correspond à la pente de la droite alors que l'ordonnée à l'origine donne le temps de vie. Dans l'étude de Priolo *et al.* la section efficace d'absorption effective de l'erbium σ est égale à 1,1 $\times$ 10^{-16} cm^2 et le temps de vie vaut 2 ms.

Processus de désexcitation non radiative

La très faible dépendance du temps de déclin à 1,54 μm avec la température [61] (Fig. 1.20 (a)) montre que les processus de désexcitation non radiative activés thermiquement sont quasiment inexistants en présence de nc-Si . Le « transfert d'énergie inverse » n'est pas observé à cause de l'élargissement du gap du silicium. De plus, les processus de type Auger sont faibles à cause de la faible densité de porteurs dans le nc-Si. Cela est confirmé sur l'évolution de la PL à 1,54 μm en fonction de l'inverse de la température (Fig. 1.20(b)) car l'intensité est quasiment constante entre 17 K et 300 K dans les matrices de SiO_2 et SiO_2 contenant des nc-Si alors qu'elle varie d'au moins deux ordres de grandeurs dans le silicium massif [52].

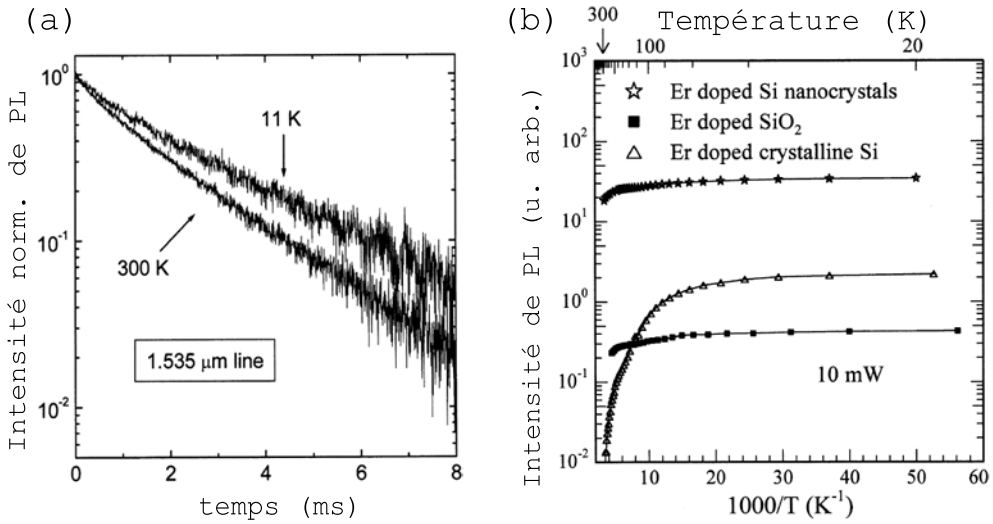

FIG. 1.20 – En (a), spectres de PL résolue en temps à 1,54 μm à 11 K et 300 K pour un échantillon de SiO_2 contenant des nc-Si. En (b), évolution de l'intensité de l'erbium en fonction de l'inverse de la température dan différentes matrices.

La faible dépendance du temps de déclin et de l'intensité de PL à 1,54 μm avec la température montre la faible importance des processus de désexcitation non radiative (Fig. 1.20). Cependant, un autre processus de désexcitation non radiative appelé « concentration quenching » intervient à forte concentration en erbium. Dans ce processus, un ion Er^{3+} dans l'état $^4I_{13/2}$ se désexcite en transférant son énergie à un autre ion Er^{3+} voisin qui se trouvait dans l'état fondamental $^4I_{15/2}$. Une migration de cette énergie peut se produire le long d'une chaîne d'ions Er^{3+} jusqu'à la rencontre d'un défaut. Cette interaction entre les ions Er^{3+} entraîne une perte de l'intensité de PL et une réduction du temps de déclin à 1,54 μm. La figure 1.21 présente les résultats obtenus par Priolo *et al.* [52] dans des films de silice contenant des nc-Si. Le temps de déclin présente un maximum pour une concentration en erbium de $2{,}2 \times 10^{20}$ $Er.cm^{-3}$ (Fig. 1.21 (a)). Les temps de déclin obtenus à partir des ajustements des courbes de la figure (a) sont reportés dans la figure 1.21 (b). Le modèle de « concentration quenching » obtenu à partir des équations de population permet d'ajuster les temps de déclin caractéristiques. On obtient un temps de vie radiatif de 2,9 ms.

Cas des nanoparticules amorphes de silicium

L'étude de Franzó *et al.* [65] suggère que des nanoparticules amorphes de Si sont aussi efficaces que des nanocristaux de Si pour l'excitation de l'erbium.

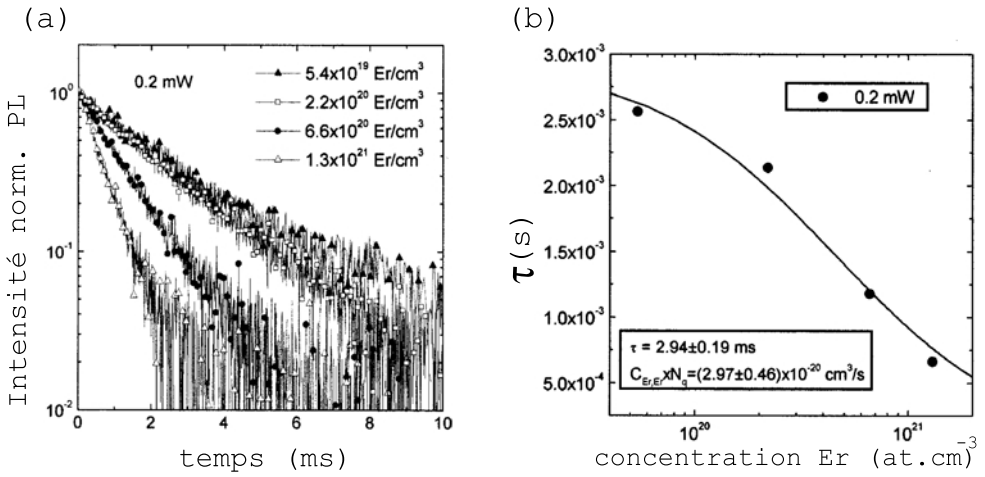

FIG. 1.21 – (a) PL résolue en temps à 1,54 μm pour des échantillons contenant des nc-Si et différentes concentrations en erbium. La puissance d'excitation est 0,2 mW. En (b), évolution des temps de déclin à 1,54 μm en fonction de la concentration en erbium. L'ajustement des points expérimentaux avec le modèle de « concentration quenching » est aussi représenté. D'après [52].

Parmi une série d'échantillons SiO_x obtenus par PECVD et dopés à l'erbium par implantation ionique, l'échantillon recuit à 800 ° C présente le maximum de PL à 1,54 μm. La microscopie électronique à transmission avec filtrage en énergie (EFTEM) leur a permis d'observer des nanoparticules amorphes interconnectées formant un réseau de Si dans cet échantillon recuit à 800 ° C. Les échantillons recuits à plus haute température montrent des nanocristaux de silicium bien séparés. Les auteurs ont alors suggéré que ce maximum de PL obtenu pour l'échantillon pré-recuit à 800 ° C est dû aux très courtes distances d'interaction entre les particules amorphes de Si et les ions Er^{3+} qui favorisent le transfert d'énergie [66].

Depuis, des résultats similaires ont été obtenus par d'autres équipes. Hryciw*et al.* [67] ont observé de la PL intense à 1,54 μm pour un échantillon de SiO dopé à 0,2 at. Er % et recuit à 500 ° C pendant 1h. L'analyse EFTEM de cet échantillon a montré qu'il contient des nanoparticules amorphes de 2-3 nm de diamètre.

1.3 Conclusion du chapitre

Les matériaux à base de silice ou de silicium massif dopés à l'erbium présentent une faible luminescence à température ambiante. Cette faible effi-

cacité d'émission à 1,54 μm a été attribuée dans le cas de la silice à la faible section efficace d'absorption de l'erbium. En effet, dans la matrice de silice, l'excitation de l'erbium est directe, c'est-à-dire qu'elle se fait par interaction résonante des photons d'excitation avec ses niveaux d'énergie, d'où la faible section efficace d'absorption mesurée de l'ordre de 10^{-21} cm^2. L'excitation de l'erbium dans le silicium cristallin massif est caractérisée par une section efficace d'absorption importante qui est six ordres de grandeurs supérieure à celle de l'erbium dans la silice. L'excitation de l'erbium est indirecte et se fait par interaction avec les porteurs du silicium. Mais, malgré cette importante section efficace d'absorption effective de l'erbium, des processus de désexcitation non radiative réduisent la luminescence à 1,54 μm à température ambiante.

Une PL intense à 1,54 μm a été observée dans les matrices d'oxyde de silicium contenant des nanoparticules cristallines de silicium et dopées à l'erbium. Cette luminescence intense a été attribué à un phénomène de couplage entre les nanocristaux de silicium et les ions Er^{3+} qui se traduit par une absorption de l'énergie d'excitation par les nanocristaux et un transfert d'énergie vers les ions Er^{3+}. De plus, une réduction considérable des processus de désexcitation non radiative a été observée.

Quelques études ont reporté l'existence d'une PL à 1,54 μm dans des oxydes de silicium dopés avec de l'erbium. Comme dans le cas des nanocristaux de silicium, un mécanisme de couplage a été suggéré entre des particules amorphes de silicium et l'ion Er^{3+}. Aucune étude n'a permis de comparer l'efficacité de couplage dans le cas cristallin ou amorphe et l'origine de la forte PL dans ces films est encore mal comprise.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

.

Dans ce chapitre, nous décrivons l'élaboration par évaporation de couches d'oxydes de silicium SiO_x et de multicouches SiO/SiO_2 dopées à l'erbium et les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail de thèse. La préparation des couches minces ainsi que l'étalonnage de la cellule d'effusion pour le dopage à l'erbium seront présentés dans un premier temps. Deux types de traitements thermiques ont été utilisés. Un four tubulaire a permis de faire des recuits jusqu'à 900 °C et un autre four à bombardement électronique a permis de faire des recuits à plus haute température afin d'obtenir des structures cristallines dans les films. Puis, dans une deuxième partie, nous présentons la technique de spectroscopie d'absorption infrarouge qui a permis de suivre les évolutions des compositions chimiques des couches avec le recuit. Les propriétés optiques des films ont été étudiées par spectroscopie de photoluminescence. Cette dernière technique de caractérisation est présentée dans la section 2.3.

2.1 Préparation des couches minces

2.1.1 Le bâti d'évaporation

Dans l'équipe, nous disposons d'un évaporateur qui permet de déposer des couches minces sous ultra-vide (10^{-8} Torr). Le pompage se fait par l'intermédiaire d'une pompe primaire mobile (pompe à membrane couplée à une pompe turbomoléculaire) et d'un cryogénérateur. La capacité de réfrigération du cryogénérateur est de 35 W pour le premier étage (80 K) et 4 W pour le second étage (9 K).

L'évaporateur représenté dans la figure 2.1 est composé de deux canons

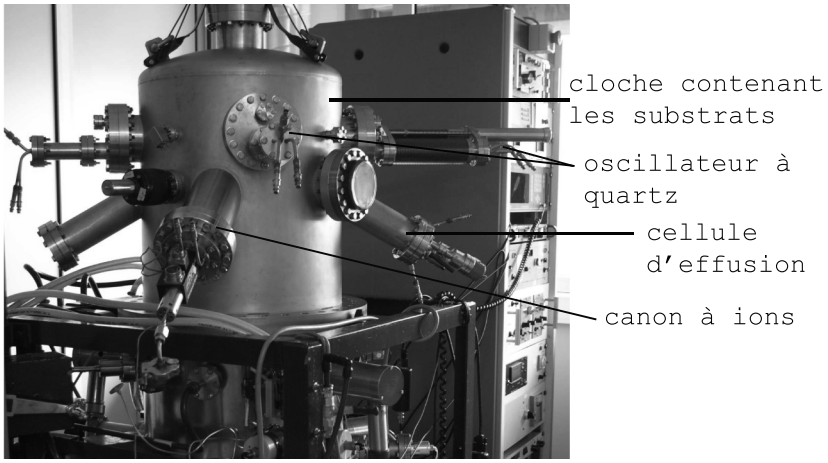

FIG. 2.1 – Photographie du dispositif expérimental permettant l'évaporation des sources d'oxyde de silicium et d'erbium.

à électrons, d'un creuset thermique et d'une cellule d'effusion pour le dopage avec des terres rares. Les épaisseurs des couches déposées sont contrôlées grâce à des balances à quartz placées au-dessus des sources. Un dispositif électronique permet de réguler les vitesses de dépôt car les oscillateurs à quartz sont sensibles à la masse des matériaux déposés.

2.1.2 Les substrats

Les films minces sont déposés sur des substrats de silicium monocristallin (111) et (100) non dopé d'épaisseur 355–405 μm. Ils sont nettoyés avec de l'alcool, rincés à l'eau désionisée puis séchés entre chaque étape avant d'être introduits dans l'évaporateur. Ces substrats sont maintenus à 100 $^\circ$C lors des dépôts grâce à un four pour pallier à l'échauffement non contrôlé induit par les sources d'évaporation.

2.1.3 Elaboration des couches minces d'oxydes de silicium

Les films minces d'oxydes de silicium SiO sont obtenus par évaporation de poudre de SiO à l'aide du creuset thermique en tantale chauffé par effet Joule. La pression dans l'enceinte est proche de 5×10^{-8} Torr et la vitesse de dépôt est 1 Å.s^{-1}. Les films obtenus ont une stœchiométrie voisine de SiO_1.

L'élaboration des échantillons multicouches SiO/SiO_2 consistent à déposer alternativement sur le substrat de silicium des couches minces de SiO et

SiO_2. Un cache tournant placé au-dessus des sources permet de réaliser le dépôt des différentes couches. Les couches de SiO sont obtenues par évaporation de poudre de SiO à partir d'un creuset thermique en tantale alors que les couches de SiO_2 sont obtenues par évaporation de grains de silice à l'aide du canon à électrons.

Afin d'obtenir des films dont la stœchiométrie varie de Si à SiO_2, on a également coévaporé du silicium pur et de la silice sous une pression de $5x10^{-8}$ Torr. La stœchiométrie du film est déterminée par le rapport des vitesses de dépôts des deux matériaux.

2.1.4 Dopage à l'erbium : étalonnage de la cellule d'effusion

Evaporation de l'erbium

La cellule d'effusion montée sur le bâti de dépôt permet d'évaporer de petits morceaux d'erbium solide de quelques millimètres cubes. Une balance à quartz montée au-dessus de la source contrôle la quantité d'erbium déposée. On définit les épaisseurs d'erbium déposées en *unités quartz*. C'est l'épaisseur lue par la balance à quartz. Nous avons programmé le régulateur à quartz avec une densité $d = 1$ pour l'erbium, ce qui multiplie par un facteur 9,05 (densité réelle de l'erbium) la mesure des épaisseurs réellement déposées.

La figure 2.2 présente, pour différentes températures de dépôt, les épaisseurs d'erbium déposées en fonction du temps. Ces quantités d'erbium déposé sont caractérisées par des droites, ce qui prouve la stabilité des vitesses pendant le dépôt. Les vitesses de dépôt sont obtenues à partir des pentes des droites. Les quantités d'erbium évaporé croissent vite à partir d'une certaine température comme le montre la figure 2.3 qui représente la vitesse de dépôt en fonction de la température.

La concentration en erbium des échantillons est déterminée par cette vitesse de dépôt et donc par la température de la cellule. Cependant, nous allons montrer plus loin que cette vitesse d'évaporation est aussi très sensible aux conditions expérimentales, comme la position du morceau d'erbium dans la cellule.

Contrôle de la vitesse de dépôt de l'erbium

La détermination de la composition atomique des alliages nécessite de connaître le nombre d'atomes des différents éléments chimiques déposés sur le substrat. Pour cela, il faut résoudre deux problèmes :

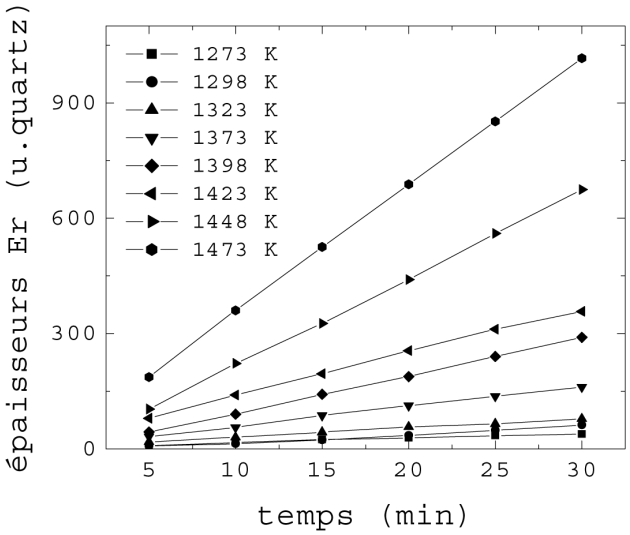

FIG. 2.2 – Epaisseurs d'erbium déposées en fonction du temps pour différentes températures.

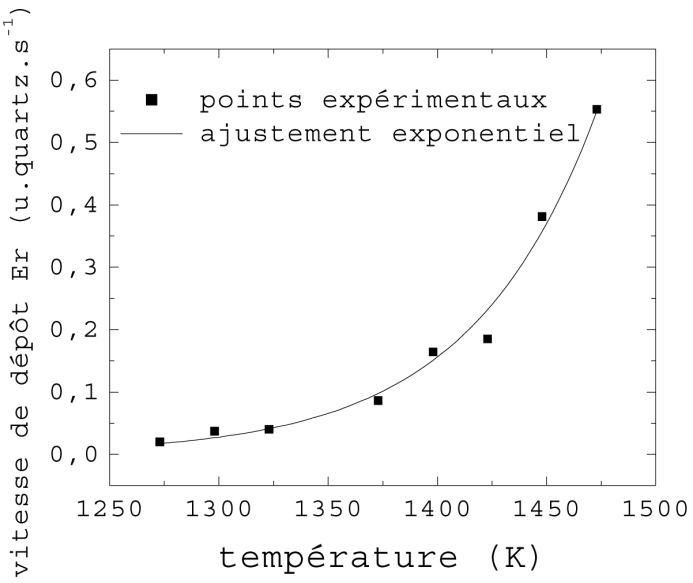

FIG. 2.3 – Vitesse de dépôt de l'erbium en fonction de la température.

	Température/ durée du dépôt	épaisseur mesurée avec la balance quartz	épaisseur prévue avec le graphe 2.3	épaisseur mesurée par réflectométrie de RX
A	1473 - 2h	5784 uq.	3981 uq.	490 A
B	1473 - 4h	12220 uq.	7963 uq.	990 A
C	1373 - 3h	2333 uq	928 uq.	202 A
D	1373 - 7h	7690 uq.	2167 uq.	600 A

TAB. 2.1 – Epaisseurs en unités « quartz »mesurées par la balance à quartz, prévues par le graphe 2.3 et épaisseurs réelles mesurées par reflectométrie de rayons X.

- la position du quartz n'est pas géométriquement équivalente à celle du substrat. Il est nécessaire de déterminer un facteur géométrique donnant la relation entre l'épaisseur déposée sur le substrat et l'épaisseur donnée par la balance à quartz ;
- la densité d'une couche mince peut être différente de celle d'une couche massique, notamment pour les faibles épaisseurs.

Pour déterminer le facteur géométrique évoqué ci-dessus, il faut déposer des couches d'erbium et mesurer le facteur de proportionnalité qui relie l'épaisseur réelle d'erbium déposé et l'épaisseur lue sur la balance à quartz. L'épaisseur réelle est déterminée par des expériences de réflectométrie de rayons X. Nous avons considéré que la densité de la couche était égale à la densité de l'erbium massif. Pour mesurer ce facteur géométrique avec précision, nous avons effectué plusieurs évaporations en utilisant différentes températures de la cellule d'effusion et différentes durées de dépôt. Le tableau 2.1 résume les caractéristiques de quatre échantillons (A,B,C et D), c'est-à-dire les épaisseurs données par la balance à quartz, celles prévues par le graphe 2.3 en utilisant la température de la cellule ainsi que celles obtenues par reflectométrie des rayons X. Tous les échantillons n'ont pas été élaborés dans les mêmes conditions. En effet, au bout de 2 h de dépôt, l'échantillon A a été masqué avec un cache alors que le temps d'exposition de l'échantillon B au flux d'erbium a été de 4 heures. Ces deux échantillons ont été ensuite sortis de l'enceinte et de nouveaux substrats ont été placés pour obtenir les échantillons C et D. Le temps d'exposition de l'échantillon C est de 3 h et celui de l'échantillon D, 7 h. Entre les évaporations C et D, le morceau d'erbium a été retiré de la cellule d'effusion puis plongé dans une solution de cyclohexane pour éviter sa rapide oxydation à l'air.

Les données du tableau 2.1 montrent que les épaisseurs mesurées par la balance à quartz peuvent être très différentes des épaisseurs prévues par le graphe 2.3. Par contre, à 1473 K, la quantité d'erbium déposée est propor-

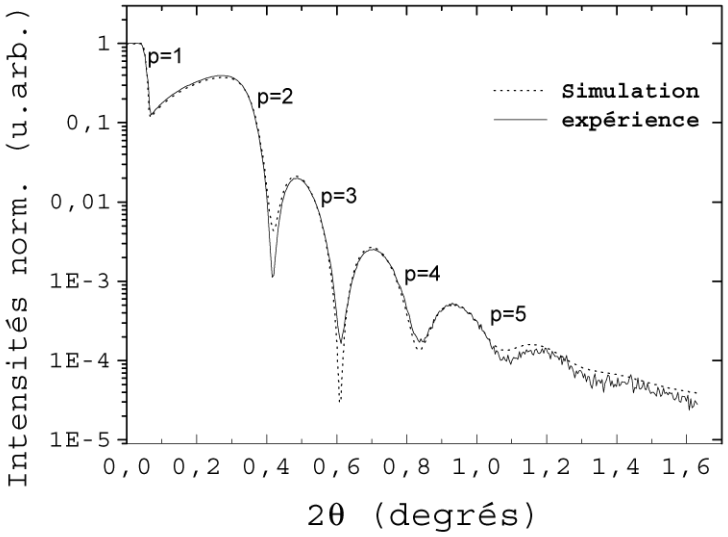

FIG. 2.4 – Spectre de réflectométrie de RX de l'échantillon C.

tionnelle au temps de dépôt. Cette proportionnalité n'est pas obtenue pour le échantillons C et D. Par ailleurs, il y a proportionnalité entre les épaisseurs réelles, celles obtenues en simulant les spectres obtenus par réflectométrie des rayons X (Fig. 2.4) et les épaisseurs lues par la balance à quartz. En divisant par 9,05 (densité de l'erbium) la colonne des épaisseurs données par la balance à quartz, on obtient les épaisseurs réelles mesurées en reflectométrie des rayons X multipliées par le facteur géométrique discuté ci-dessus. On définit alors la correspondance entre les unités « quartz » et les épaisseurs réelles : 1 unité « quartz » vaut 0,082 Å.

La non reproductibilité des vitesses de dépôt observée entre deux évaporations différentes peut provenir du fait qu'on retire l'erbium de la cellule d'effusion. Pour comprendre comment évolue cette vitesse de dépôt, nous avons réalisé un autre étalonnage correspondant à une autre position du morceau d'erbium dans la cellule d'effusion.

La figure 2.5 montre les deux étalonnages obtenus avec deux positions différentes du morceau d'erbium dans la cellule d'effusion. Les vitesses de dépôt ne sont pas les mêmes pour une température donnée, ce qui prouve que la position du morceau d'erbium a une influence sur la vitesse de dépôt. Par contre, quelle que soit la position du morceau d'erbium dans la cellule d'effusion, la vitesse présente une variation continue avec la température.

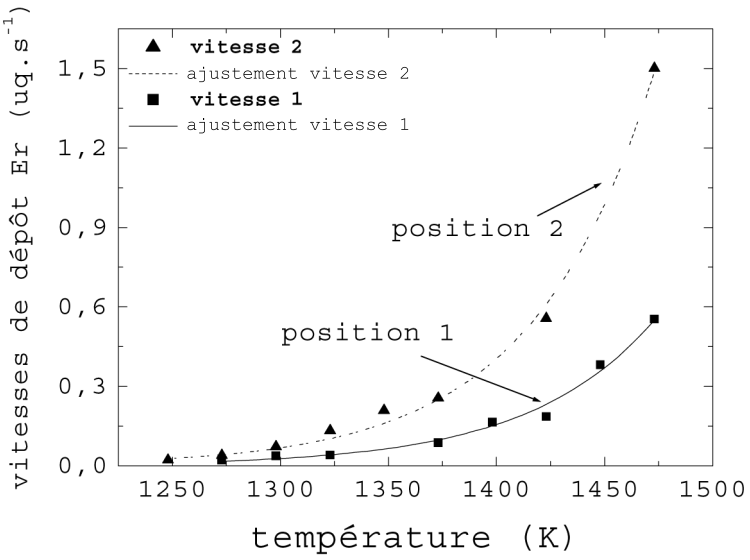

FIG. 2.5 – Vitesses de dépôt avec deux positions différentes du morceau d'erbium.

S'il existe une relation fonctionnelle entre température et vitesse de dépôt, la connaissance d'une vitesse v_0 pour une température T_0 permet de déterminer la vitesse v à la température T. Du fait qu'on obtient une courbe différente correspondant à une position différente du morceau d'erbium dans la cellule d'effusion, la température de cette cellule n'est pas alors le paramètre directement exploitable. Une mesure de la vitesse d'évaporation doit donc être réalisée avant chaque expérience. Cette mesure, même si elle augmente la charge de travail, ne pose pas de difficulté particulière pour des vitesses de dépôt élevées et donc mesurables par la balance à quartz. Par contre, pour les faibles vitesses de dépôt qui sont programmées si l'on veut introduire des concentrations très faibles d'erbium dans les films, la balance à quartz n'est plus assez sensible et il est nécessaire de prolonger les courbes de la figure 2.5 aux basses températures. Cette extrapolation, réalisée avec les grandeurs vitesse de dépôt et température, n'est pas du tout précise. Nous avons donc cherché, pour résoudre ce problème, à déterminer la fonction analytique reliant la vitesse de dépôt et la température puis à les représenter sous une forme permettant une extrapolation précise aux basses températures.

Pression de vapeur saturante de l'erbium

Afin de déterminer la forme analytique de la fonction qui lie la vitesse de dépôt de l'erbium à la température de la cellule d'effusion, nous avons utilisé un modèle thermodynamique qui permet de relier la pression de vapeur d'un corps à sa température, en considérant un corps solide en équilibre avec sa vapeur.

La fonction de partition Z de la phase gazeuse s'écrit :

$$Z = \frac{V^N}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \tag{2.1}$$

où N est le nombre d'atomes dans la phase gazeuse, m la masse d'un atome, V le volume, T la température et h la constante de Planck. Le potentiel chimique des atomes se déduit de l'énergie libre :

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} = -kT\left(\frac{\partial(\ln Z)}{\partial N}\right)_{V,T}$$

$$\mu = -kT\left[\ln\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right] \tag{2.2}$$

En explicitant le potentiel chimique en fonction de la pression, on obtient :

$$\mu = -kT\left[\frac{5}{2}\ln T - \ln P + \frac{3}{2}\ln m + \ln\left(\frac{(2\pi)^{3/2}k^{5/2}}{h^3}\right)\right] \tag{2.3}$$

Le modèle d' Einstein appliqué a un solide de N_S atomes conduit à l'expression de la fonction de partition suivante :

$$Z_S = \left(\frac{\exp -\beta\frac{\hbar w}{2}}{1-\exp -\beta hw}\right)^{3N_S} \tag{2.4}$$

où w est la pulsation associée à chaque atome d'erbium.

L'énergie libre du solide due aux vibrations des atomes et aux énergies de liaisons s'écrit :

$$F_S = N_S\left(\frac{3\hbar w}{2} - \epsilon_0\right) + 3N_SkT\ln(1-\exp -\frac{\theta}{T}) \tag{2.5}$$

avec θ la température caractéristique $\theta = \frac{\hbar w}{k}$ et ϵ_0 l'énergie de liaison des atomes.

Le potentiel chimique associé vaut :

$$\mu_S = \frac{3}{2}\hbar w - \epsilon_0 + 3kT \ln(1 - \exp -\frac{\theta}{T}). \tag{2.6}$$

La courbe de sublimation de l'erbium s'obtient en écrivant les conditions d'équilibre entre la phase gazeuse et la phase solide :

$$\mu = \mu_S \tag{2.7}$$

Ce qui conduit à :

$$\ln P = \frac{5}{2}\ln T + \frac{3}{2}\ln m + \frac{3}{2}\frac{\hbar w}{kT} - \frac{\epsilon_0}{kT} + 3\ln(1 - \exp -\frac{\theta}{T}) + \ln\left(\frac{(2\pi)^{3/2}k^{5/2}}{h^3}\right) \tag{2.8}$$

Dans la limite des hautes températures (T supérieure à θ)

$$\ln P = \frac{3}{2}\ln m + 3\ln\theta + I_0 - \frac{\epsilon_0}{kT} - \frac{1}{2}\ln T \tag{2.9}$$

avec

$$I_0 = \ln\left(\frac{(2\pi)^{3/2}k^{5/2}}{h^3}\right) + \frac{3}{2}\frac{\hbar w}{kT}$$

On obtient ainsi pour la pression une expression de la forme :

$$\ln P = A + \frac{B}{T} + D\ln T \tag{2.10}$$

Le troisième terme est négligeable, en valeur numérique, par rapport aux deux premiers. Aussi, on écrit généralement

$$\ln P = A + \frac{B}{T} \tag{2.11}$$

Lors de la sublimation du solide, la pression de l'enceinte est nulle. La vitesse d'évaporation, qui est supposée proportionnelle à la différence entre la pression de vapeur saturante et la pression de vapeur dans l'enceinte peut donc être considérée comme proportionnelle à la pression de vapeur saturante : $v_{evap} = k_1.P$

d'où

$$\ln v_{evap} = A_1' + \frac{B}{T} \tag{2.12}$$

De même, le nombre d'atomes déposés sur le substrat est proportionnel à la vitesse d'évaporation, le coefficient de proportionnalité dépendant, à cause

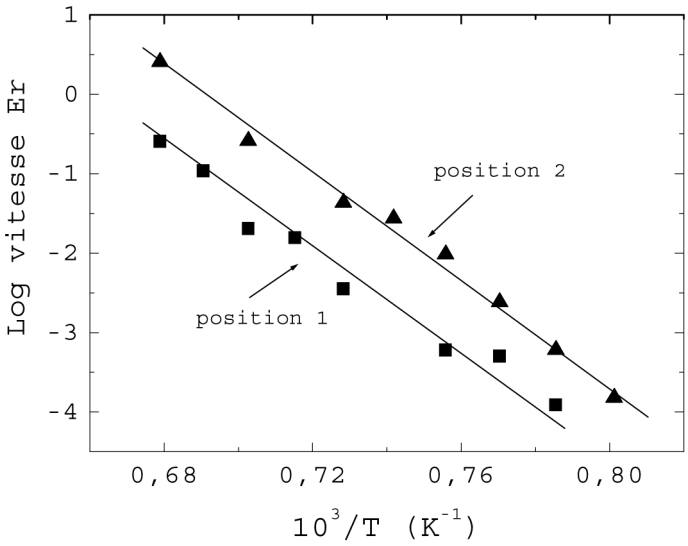

FIG. 2.6 – Vitesses de dépôt de l'erbium correspondant à deux positions différentes du morceau d'erbium dans la cellule d'effusion.

d'effet de pénombre, de la position du solide dans la cellule d'effusion :$v_{depot} = k'_2.v_{evap}$

Afin de vérifier la validité de la formule précédente, les données de la figure 2.5 ont été reportées sur la figure 2.6 en traçant $\ln v_{depot}$ en fonction de $\frac{1}{T}$. Comme prévu, on obtient deux droites parallèles, la pente qui correspond au coefficient B ne varie pas d'une expérience à l'autre alors que le terme A_2, qui correspond au point à l'origine des abcisses, dépend de la position du solide dans la cellule.

Procédure d'étalonnage de la cellule d'effusion

Avant chaque étalonnage, il a donc fallu étalonner la cellule d'effusion. La procédure d'étalonnage consiste alors à faire une mesure de la vitesse à une température élevée, ce qui permet de mesurer la vitesse de dépôt avec la balance à quartz, et de placer le point correspondant sur la figure 2.6. On trace ensuite une droite parallèle à celle obtenue avec les étalonnages précédents. Connaissant la vitesse de dépôt nécessaire à une concentration d'erbium donnée dans l'échantillon, nous déterminons sur cette droite la température de la cellule d'effusion lors du dépôt.

Relation entre vitesse de dépôt de l'erbium et concentration

Nous avons établi que 1 unité « quartz » équivaut à 0,082 Å d'erbium déposé. A cette épaisseur correspond, en considérant la densité de l'erbium, une masse surfacique de 7,4x10^{-9} g.cm^{-2} ou, si on considère sa masse molaire, 4,4x10^{-11} mole Er.cm^{-2}.

La même procédure d'étalonnage a montré que, dans la couche SiO, une unité « quartz » lue par la balance à quartz équivaut à 5,42x10^{-10} mole SiO.cm^{-2}. La concentration en erbium vaut donc :

$$C_{Er(SiO)} = 0,08 \times \frac{v_{Er}}{v_{SiO}} \tag{2.13}$$

les vitesses de dépôt d'erbium v_{Er} et d'oxyde de silicium v_{SiO} étant mesurées par les balances à quartz ou obtenues par une abaque du type de la figure 2.6.

De même, pour une couche de SiO_2, une unité « quartz » lue par la balance à quartz équivaut à 5,16x10^{-10} mole SiO_2.cm^{-2}. La concentration en erbium vaut donc :

$$C_{Er(SiO_2)} = 0,086 \times \frac{v_{Er}}{v_{SiO_2}} \tag{2.14}$$

2.1.5 Traitements thermiques

Four tubulaire

Le traitement thermique des échantillons jusqu'à 950 ° C a été fait dans un tube en quartz dont le vide peut atteindre 9x 10^{-9} Torr. Un vide secondaire est d'abord réalisé à l'aide d'une pompe turbomoléculaire dans le sas. Puis on transfère à l'aide d'une canne l'échantillon dans la chambre principale dans laquelle la pompe ionique maintient l'ultravide. Un four tubulaire vient ensuite chauffer l'échantillon par rayonnement thermique. La température de l'échantillon est mesurée par un thermocouple placé à proximité de l'échantillon dans le tube en quartz. On peut réaliser des recuits allant jusqu'à 950 ° C sous vide, cette température étant définie par le constructeur du tube en raison du risque de déformation à des températures supérieures.

Four à bombardement électronique sous vide

Afin d'obtenir des structures cristallines dans nos films, il a fallu recuire les échantillons à plus hautes températures. Ces recuits ont été réalisés dans un four à bombardement électronique sous vide, conçu et fabriqué au laboratoire. Son fonctionnement est décrit dans la figure 2.8.

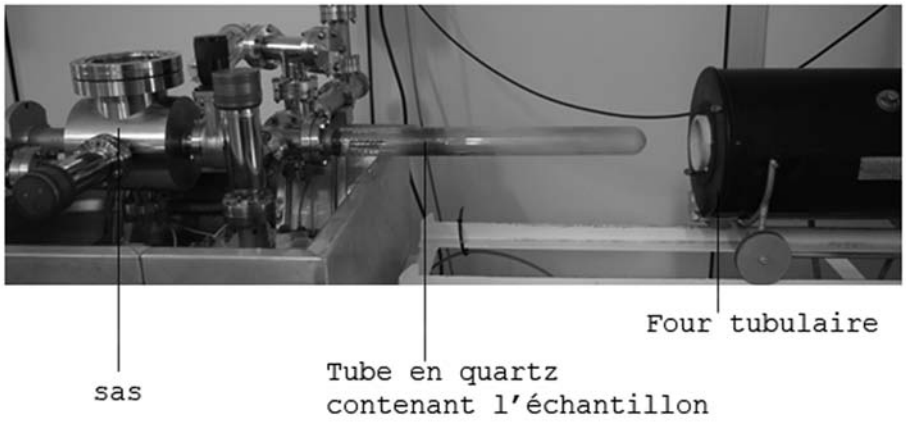

FIG. 2.7 – Four tubulaire.

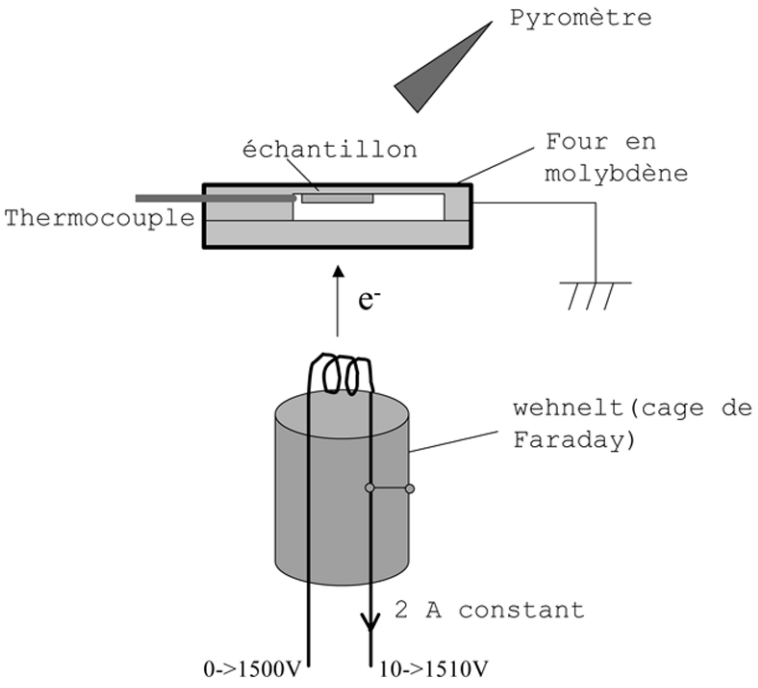

FIG. 2.8 – Représentation schématique du four à bombardement électronique.

L'échantillon est placé dans le four en molybdène relié à la masse du système électrique. Un filament de tungstène placé en dessous du four est parcouru par un courant électrique constant de 2 A, correspondant à une différence de potentiel entre ses deux extrémités égale à 10 V. Le potentiel du filament peut être ensuite porté à haute tension, jusqu'à 1500 V. Les électrons émis sont alors accélérés par la différence de potentiel entre le filament et le four et vont bombarder le four. Le faisceau d'électrons émis est focalisé sur le four à l'aide d'un wehnelt qui entoure le filament. La température de l'échantillon est contrôlée à l'aide d'un thermocouple qui s'encastre dans le capot du four et d'un pyromètre préalablement étalonné visant le dessus du four. Les valeurs données par les deux capteurs de température sont en bon accord. On obtient une reproductibilité de 10 °C.

2.2 Spectroscopie d'absorption infrarouge

Principe

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique de caractérisation permettant de distinguer les différents modes de vibration des liaisons chimiques existant entre les atomes d'un matériau. Le principe repose sur un phénomène de résonance entre un rayonnement électromagnétique incident et les modes de vibrations des atomes du matériau. Le rayonnement incident est absorbé lorsque sa fréquence correspond à la fréquence propre d'un mode de vibration d'une liaison du matériau étudié. Le spectre d'absorption présente alors un pic pour la longueur d'onde considérée, ce qui permet de déterminer la nature des liaisons chimiques. Une mesure quantitative du nombre de liaisons peut également être réalisée. En effet, la loi de Beer-Lambert prévoit que l'intensité du pic d'absorption est proportionnelle à l'épaisseur et à la densité des liaisons. Ce coefficient de proportionnalité définit le coefficient d'absorption par unité d'épaisseur et, en général, on considère qu'il diffère peu d'un échantillon à l'autre, ce qui permet de faire des comparaisons quantitatives.

Pour une molécule possédant un centre de symétrie, seules les vibrations antisymétriques par rapport au centre de masse (liaisons hétéropolaires) seront actives. Les liaisons homopolaires telles Si–Si ne sont pas actives. Les différents modes de vibration peuvent être détectés selon les mouvements des atomes :

- l'élongation (streching) ;
- le balancement (wagging) ;
- la déformation hors du plan (rocking) ;
- le cisaillement (scissor) ;

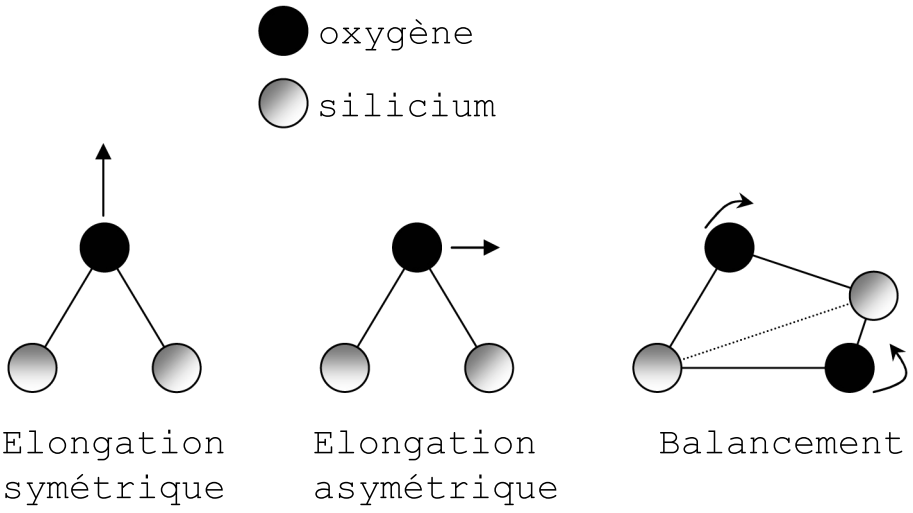

FIG. 2.9 – Modes de vibrations du groupement Si–O–Si.

– la respiration (breathing).

Les bandes d'absorption dans les alliages d'oxydes de silicium

1. Vibration de l'atome d'oxygène isolé dans du silicium amorphe

   L'oxygène est un atome divalent qui a deux atomes de silicium comme premiers voisins. La symétrie locale du site occupé par l'atome d'oxygène conduit à trois mouvements indépendants de cet atome. Ces mouvements, ainsi que la géométrie de cette liaison, sont représentés dans la figure 2.9. Ils sont caractérisés par rapport à l'axe de symétrie correspondant à la bissectrice de l'angle Si–O–Si. Il existe deux mouvements dans le plan : l'un est un mouvement d'élongation symétrique (symmetric stretching) selon la direction de la bissectrice, l'autre est un mouvement d'élongation asymétrique (asymmetric stretching) dans une direction parallèle à une droite joignant les deux atomes de silicium. Le troisième mouvement est un mouvement de balancement(wagging) dans une direction perpendiculaire au plan formé par le groupe Si–O–Si. Les fréquences de ces vibrations ont été déterminées à partir de mesures d'absorption infrarouge faites sur le silicium amorphe [68].

   Les bandes d'absorption correspondant aux modes d'élongation symétrique et asymétrique sont observables respectivement à 650 et 940 cm^{-1}. La vibration de balancement est observable à 500 cm^{-1}.

2. Caractéristiques vibrationnelles dans SiO_2 amorphe

Mode de vibration	Pai *et al.*[69]	Lin *et al.*[70]	Song *et al.*[71]
Elongation symétrique	800	800, 766-840 (calculées)	805
Elongation asymétrique en phase	1075	1080	1070
Elongation asymétrique en antiphase	1150	1175-1218 (calculées)	1100-1200
Balancement	465	450	460

TAB. 2.2 – Fréquences de vibration dans la silice amorphe en cm^{-1}.

Le spectre d'absorption de la silice amorphe est différent de celui présenté par le silicium amorphe contenant des impuretés d'oxygène car, bien que les modes de vibration soient toujours engendrés par les mêmes mouvements de l'atome d'oxygène, les seconds voisins ne sont plus des atomes de silicium, mais des atomes d'oxygène. Les fréquences de vibration recensées dans la littérature ont des valeurs qui varient selon les auteurs [69, 70, 71, 1]. Cependant, on distingue toujours les quatre modes répertoriés dans le tableau 2.2. En plus des modes de vibration observés dans le silicium amorphe, il apparaît un second mode d'élongation asymétrique, qui provient de l'interaction avec les seconds voisins oxygène. En effet, selon que ces atomes sont en phase ou en opposition de phase avec l'atome d'oxygène du groupement Si–O–Si, il existe deux modes différents, celui de plus haute fréquence correspondant à la vibration antiphase.

La dispersion des résultats qui apparaît dans la littérature est due au caractère amorphe de la silice qui se traduit par une dispersion des angles de la liaison Si–O–Si. La conséquence de cette dispersion est d'une part l'augmentation de la largeur à mi-hauteur des spectres, et d'autre part le déplacement en fréquence de la bande d'absorption.

3. Analyse de la stœchiométrie

   La fréquence du mode d'élongation asymétrique dépend de la concentration d'oxygène dans les oxydes de silicium. Elle varie de 940 cm^{-1} à 1080 cm^{-1} pour Si (avec une faible concentration en oxygène) et SiO_2 amorphe. Il existe une relation linéaire entre le rapport des concen-

trations $x = \frac{[O]}{[Si]}$ et la fréquence de ce mode de vibration [69] définie par :

$$\nu = 965 + 50x \tag{2.15}$$

Cette relation est purement empirique et sert à déterminer la stœchiométrie des oxydes de silicium. Pour nos échantillons d'oxydes de silicium, la relation linéaire

$$\nu = 918 + 81x \tag{2.16}$$

a été déterminée [1] en utilisant des échantillons SiO et SiO_2 comme références. Cette évolution de la fréquence est interprétée en terme d'environnement chimique de l'atome de silicium de la liaison Si–O–Si. L'oxygène étant très électronégatif, la liaison Si–O est plus petite que la liaison Si–Si et la force d'oscillateur est ainsi augmentée. On peut considérer que la fréquence évolue de façon continue avec le nombre d'atomes d'oxygène en second voisins. Cette valeur approchée de la stœchiométrie permet de comparer des matériaux préparés avec une même technique d'élaboration.

2.3 Spectroscopie de photoluminescence

2.3.1 Photoluminescence continue

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une technique qui permet d'étudier la lumière émise par un matériau lorsque celui-ci est soumis à une excitation lumineuse. La figure 2.10 illustre son principe de fonctionnement. Un film mince, caractérisé par une densité N de centres optiquement actifs et une section efficace d'absorption σ, est excité par un flux de photons ϕ de longueur d'onde λ_{exc}. Ces centres optiquement actifs vont être excités puis vont se désexciter avec un temps caractéristique τ en émettant des photons avec une longueur d'onde λ. La lumière émise par l'échantillon est collectée grâce à un système optique et ses caractéristiques (intensité de photoluminescence I_{PL} et dispersion en longueur d'onde) sont mesurées avec un détecteur de photons.

Le taux d'excitation, c'est-à-dire le nombre de fois qu'un centre lumineux peut être excité par seconde est donné par le produit $\sigma\phi$. A faible flux, le taux d'excitation est petit devant le taux de désexcitation $\frac{1}{\tau}$. Dans ce cas, l'intensité de photoluminescence I_{PL} est proportionnelle au nombre de centres

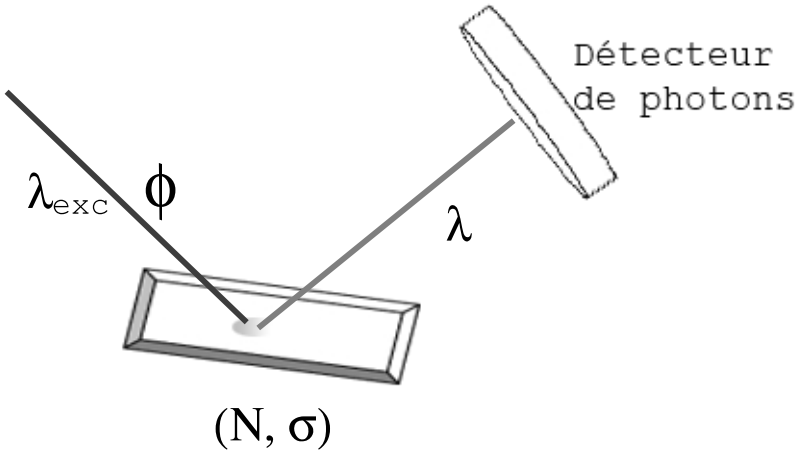

FIG. 2.10 – Représentation schématique de la spectroscopie de photoluminescence.

optiques, à leur section efficace d'absorption, au flux de photons d'excitation et au rendement radiatif η égale à $\frac{w_r}{w} = \frac{\tau}{\tau_r}$:

$$I_{PL} \propto \sigma\phi\frac{\tau}{\tau_r}N \tag{2.17}$$

avec τ_r le temps de vie radiatif des centres émetteurs.

2.3.2 Photoluminescence résolue en temps

La désexcitation des centres optiques d'un matériau ne s'accompagne pas toujours d'émission de photons. En plus des processus de désexcitation radiative, d'autres processus physiques, non radiatifs (désexcitation phononique, désexcitation Auger, la recombinaison de surface ou sur des pièges) peuvent se produire. Le temps de déclin de luminescence mesuré par l'expérimentateur tient compte des processus de désexcitation radiative et non radiative. Le taux de recombinaison mesuré, égal à l'inverse du temps de déclin de la PL, $\frac{1}{\tau}$, est la somme des taux de recombinaison radiative $\frac{1}{\tau_r}$ et non radiative $\frac{1}{\tau_{nr}}$:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \tag{2.18}$$

Le rendement radiatif η, égal au rapport entre les taux de recombinaison radiative et non radiative peut alors s'écrire :

$$\eta = \frac{\frac{1}{\tau_r}}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}} = \frac{\tau_{nr}}{\tau_r + \tau_{nr}} \tag{2.19}$$

Dans le cas d'une recombinaison non radiative activée thermiquement, le rendement non radiatif peut s'écrire :

$$\frac{1}{\tau_{nr}} = C.e^{\frac{-E}{k_B.T}} \tag{2.20}$$

avec E l'énergie d'activation des centres non radiatifs, T la température et k_B la constante de Boltzmann. L'intensité de PL, proportionnelle au rendement radiatif, varie alors avec la température selon la loi :

$$I_{PL} \propto \frac{1}{1 + B.e^{\frac{-E}{k_B T}}} \tag{2.21}$$

Ainsi, l'exploitation des paramètres de mesure (excitation continue ou pulsée, température de mesure...) permet d'analyser la physique des processus d'émission de lumière.

Les expériences de PL résolue en temps nécessitent l'utilisation d'une excitation discontinue. On excite l'échantillon pendant un temps court et on coupe l'excitation pour observer l'évolution de l'intensité de PL en fonction du temps. On obtient un spectre de PL caractérisé par un temps de montée et un temps de déclin de la PL. L'excitation discontinue peut être obtenue avec différents dispositifs. Un laser continu associé à un hacheur ou « chopper » permet de couper le signal avec une certaine fréquence. Dans le domaine des temps très courts, un laser pulsé permet d'avoir des impulsions très courtes, de l'ordre de quelques ns, avec des taux de répétition allant de quelques Hz à quelques centaines de Hz. L'utilisation d'un dispositif de mesure ou d'un autre (laser continu coupé ou laser à impulsions) va conditionner la mesure des temps d'établissement de la luminescence et de déclin de la luminescence.

Sur la figure 2.11, on a représenté deux situations de mesure pour lesquelles on excite un échantillon avec un laser continu dont le signal est coupé par un chopper (a) ou un laser pulsé (b). On voit, qu'avec le chopper, le temps de montée de l'échantillon est perturbé par le signal laser qui continue à augmenter alors que des centres sont déjà excités et commencent à se désexciter. Comme la durée de l'excitation est grande, on atteint un régime continu. Si le temps de montée de la PL est inférieur au temps de montée du signal laser, on mesurera en fait le temps de montée du signal laser. De même, lors de la désexcitation, on ne mesurera réellement le temps de déclin de la PL que si celui-ci est plus long que le le temps de décroissance du signal

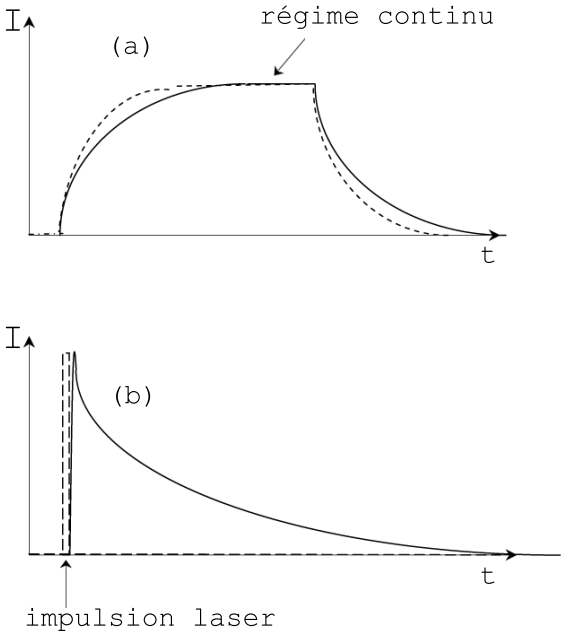

FIG. 2.11 – Représentation schématique de l'intensité du signal laser incident (en pointillé) et de l'intensité de PL d'un échantillon (en trait continu).(a), le laser continu est coupé avec un chopper.(b), l'excitation est une impulsion laser très courte.

laser. Avec un signal pulsé, on effectuera une mesure correcte si le temps de montée est supérieur à la durée de l'impulsion. La mesure du temps de déclin n'est pas perturbée, mais la fréquence des impulsions doit être faible de sorte que le temps qui sépare deux impulsions soit plus grand que le temps de déclin de l'échantillon.

2.3.3 Dispositifs expérimentaux

Au laboratoire, nous disposons de deux dispositifs de mesure de photoluminescence.

Dispositif 1 — Le premier dispositif permet de faire de la PL continue dans le domaine visible. La source d'excitation est une lampe à vapeur de mercure de puissance 200 W. La lumière émise par cette lampe est filtrée à l'aide d'un miroir dichroïque et d'un monochomateur permettant de selectionner la longueur d'onde d'excitation. On travaille habituellement avec les raies 313 nm (3,96 eV) et 334 nm (3,71 eV). La lumière d'excitation est ensuite focalisée sur l'échantillon placé dans une enceinte à travers une fenêtre en silice fondue avec une faible absorption de l'excitatrice et du signal de l'echantillon. Cette enceinte réalisée au laboratoire permet de faire des mesures en température de 77 K à 800 K.

Le signal de luminescence de l'échantillon est analysé à l'aide d'un monochromateur possédant une tourelle à trois réseaux de 150, 300 et 1200 traits/mm, tous blazés à 500 nm (2,48 eV). Le système de détection est une caméra CCD (Charge Coupled Device) de 1024 par 256 canaux, refroidie à 140 K et ayant une forte sensibilité. La gamme spectrale des mesures s'étend de 400 à 950 nm en raison des limites imposées par les réseaux et le détecteur. L'avantage du détecteur multicanal est de pouvoir enregistrer en une seule acquisition toute la gamme spectrale avec le réseau 150 traits/mm et d'avoir un très bon rapport signal/bruit. Le dispositif de mesure a été précisément étalonné à l'aide d'une source à filament de tungstène.

Les spectres présentés dans ce travail de thèse ont été obtenus avec le réseau 150 traits/mm.

Dispositif 2 — Le dispositif 2 permet de faire des mesures de PL continue dans le visible et dans le domaine proche et moyen infrarouge (500 nm - 1700 nm). De plus, il est équipé de lasers pulsés permettant de faire de la PL résolue en temps (Fig. 2.12).

Pour les expériences de PL continue, l'excitation utilisée est la raie 325 nm (3,81 eV) d'un laser à gaz He-Cd avec une puissance moyenne de 30 mW.

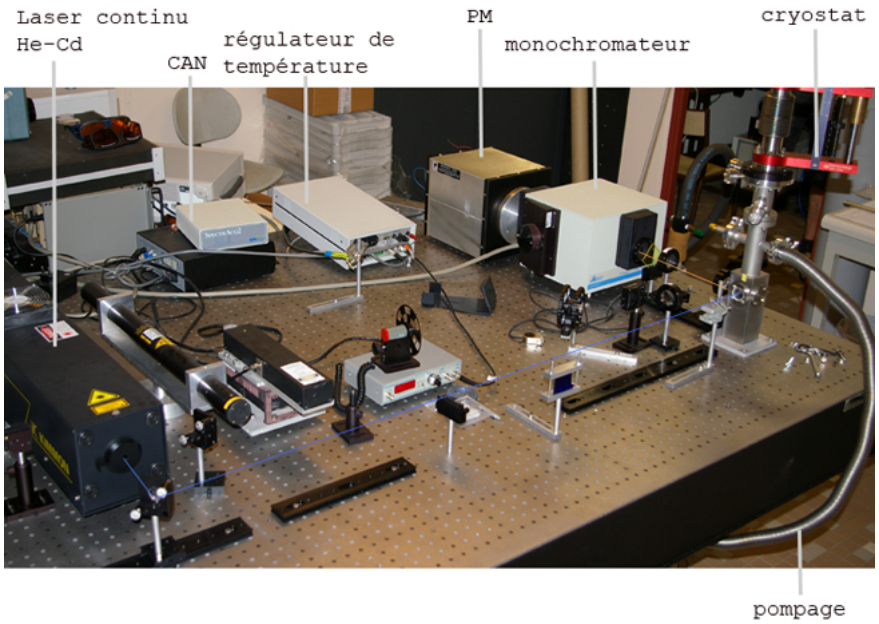

FIG. 2.12 – Photographie du dispositif de PL permettant de faire des mesures dans le domaine infrarouge et des mesures de PL résolue en temps.

Des filtres neutres de différentes densités optiques sont utilisés pour faire varier la puissance.

Pour les expériences de PL résolue en temps, le laser utilisé est un YAG :Nd^{3+} triplé en fréquence offrant une longueur d'onde d'émission à 355 nm (3,49 eV). La fréquence de répétition est égale à 10 Hz et la largeur des impulsions est égale à 20 ns. L'énergie d'une impulsion peut être modifiée de 10 μJ à 10 mJ. Le spectrographe est identique à celui du dispositif 1 mais il comprend un réseau à 600 tr/mm, blazé à 500 nm, et un réseau à 600 tr/mm, blazé à 1 μm, permettant de couvrir la gamme de longueur d'onde 400 nm - 2 μm.

Le détecteur est un photomultiplicateur (PM) à photocathode InP/InGaAs refroidi à 190 K avec un temps de montée de 3 ns. En PL continue, le courant délivré par le PM traverse une résistance qui joue le rôle d'intégrateur. On peut choisir les valeurs de résistances de 50 Ω, 1 kΩ, 100 kΩ et 1 MΩ. La tension aux bornes de la résistance est ensuite envoyée à un convertisseur analogique numérique CAN. L'intensité de PL mesurée est d'autant plus grande que la résistance est grande (loi de la forme U=RI). On choisit donc la résistance de 1 MΩ pour les mesures de PL continue, l'objectif étant d'obtenir le maximum de PL. En PL résolue en temps, une faible valeur de résistance doit être utilisée car, sinon, le temps mesuré est celui imposé par la résis-

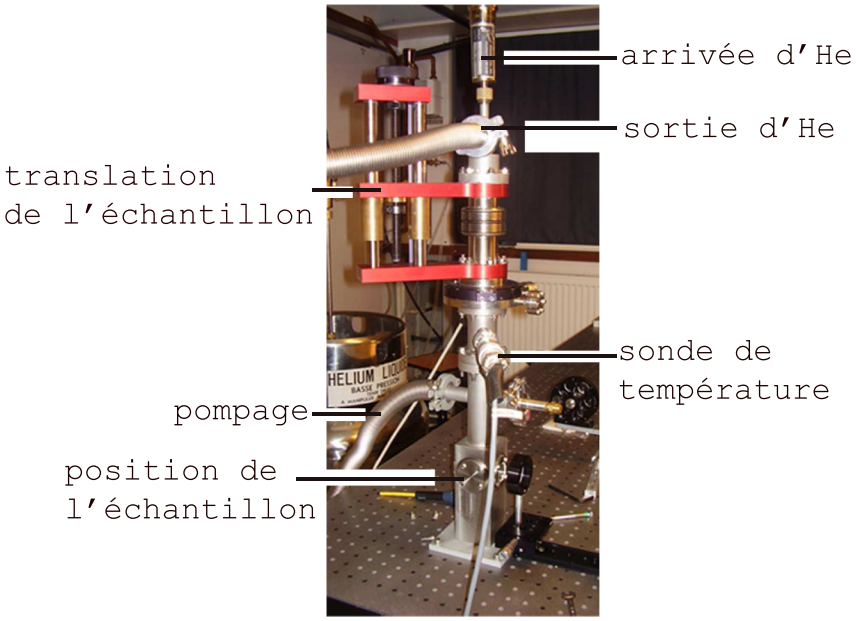

FIG. 2.13 – Photographie du cryostat.

tance et la capacité du PM. En effet, la réponse du PM est proportionnelle au temps caractéristique d'un condensateur ($\tau = RC$). Plus la résistance est grande, plus τ est grand. Par contre, le choix d'une faible résistance conduit à une faible intensité de PL. Les mesures en PL résolue en temps sont donc très délicates de ce point de vue. Nous utilisons un oscilloscope numérique placé à la sortie du détecteur et l'acquisition du signal de PL de l'échantillon se fait en moyennant plusieurs centaines de spectres. Cette moyenne permet d'obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant.

Pour les mesures aux basses températures, nous disposons d'un cryostat conçu et réalisé au laboratoire (Fig. 2.13). Le refroidissement est réalisé à l'aide d'une circulation d'hélium. L'échantillon est placé sur un doigt froid en cuivre entouré d'un écran froid qui permet de porter l'échantillon jusqu'à 5 K. La température de l'échantillon est régulée à l'aide d'un élément chauffant.

Réponse du dispositif de mesure — Les spectres de PL obtenus doivent être corrigés de la réponse du dispositif de mesure. En effet, les réseaux utilisés ainsi que le détecteur de photons ont des réponses caractéristiques. Pour obtenir les spectres de PL des échantillons, il faut donc déterminer la courbe de gain du dispositif de mesure. Cette courbe a été obtenue en faisant l'acquisition du spectre de PL d'une lampe à filament de tungstène dont le spectre est connu. Le gain du dispositif correspond au rapport entre les deux

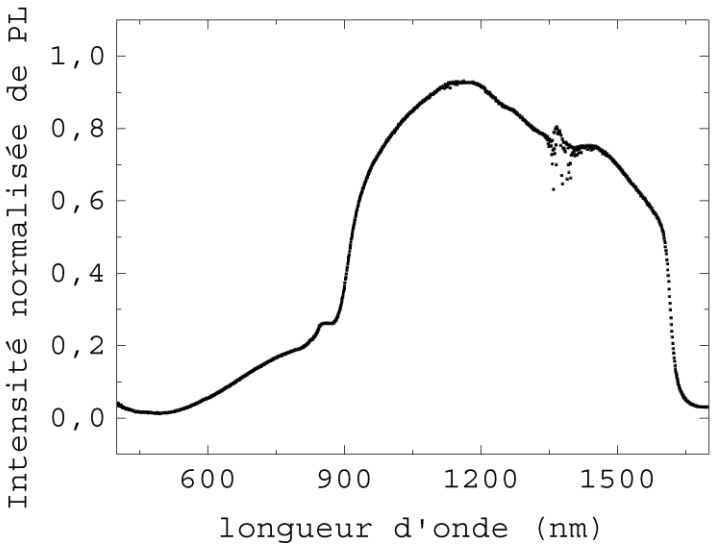

FIG. 2.14 – Gain du dispositif de PL 2. Cette courbe est obtenue à l'aide d'une source à filament de tungstène

spectres. La figure 2.14 montre la courbe de gain du dispositif 2.

La figure 2.15 montre les spectres de PL normalisés de nanocristaux de Si. Le spectre brut de PL présente trois bandes de PL à 800, 850 et 920 nm. Le spectre corrigé ne présente qu'une seule bande de PL à 800 nm. Cela montre que les deux autres bandes observées à 850 nm et 920 nm sont des bandes artificielles dues au dispositif de mesure.

Tous les spectres de PL présentés dans ce travail de thèse ont été corrigés de la réponse des différents dispositifs de mesure.

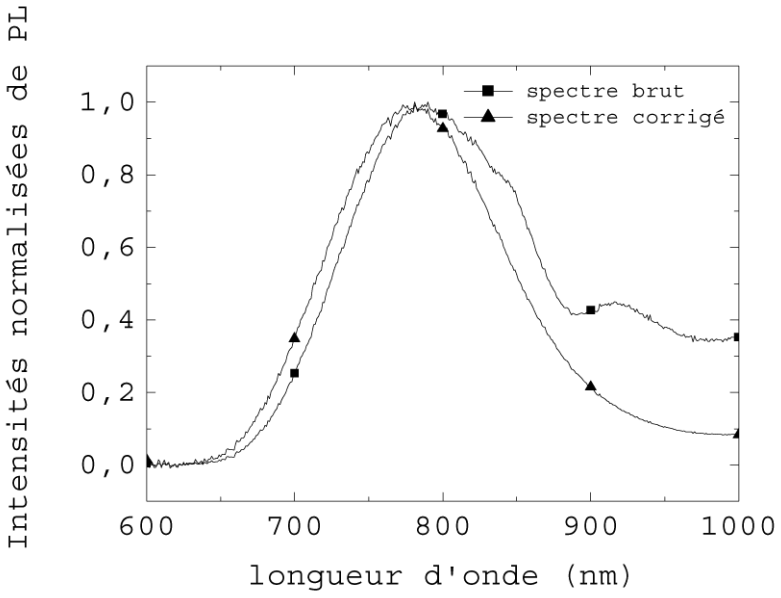

FIG. 2.15 – Spectres de PL brut et corrigé de nanocristaux de silicium. On observe des bandes artificielles à 850 nm et 920 nm sur le spectre brut.

Chapitre 3

Les multicouches SiO/SiO_2 dopées à l'erbium

.

La découverte de l'exaltation du signal d'émission des ions Er^{3+} lorsque ces derniers se trouvent en présence de nanocristaux de silicium (nc-Si) dans une matrice de silice a ouvert depuis quelques années un vaste champ d'investigation pour répondre au besoin d'amplification des signaux à 1,54 μm dans les télécommunications par fibres optiques. En effet, en présence de nc-Si, la section efficace d'absorption effective de l'erbium est augmentée de quatre ordres de grandeur par rapport à celle mesurée dans la silice [52]. Il a été proposé que ces nc-Si agissent comme sensibilisateurs pour l'excitation des ions Er^{3+} [47, 48, 49, 50, 51, 52]. Le processus d'excitation de l'ion Er^{3+} est indirect : les nc-Si absorbent l'énergie de la source de pompage et un transfert quasirésonnant de l'énergie [63] se produit vers l'ion Er^{3+} qui, une fois excité, se désexcite en émettant un photon à 1,54 μm.

Cependant, il y a peu de résultats sur l'effet de la taille des nc-Si sur l'efficacité de couplage avec les ions Er^{3+}. Fujii *et al.* [56] ont montré que la PL à 1,54 μm est très intense en présence d'une densité importante de nc-Si de petites tailles. Timoshenko *et al.* [72] observent aussi une augmentation de la PL à 1,54 μm lorsque la taille des nc-Si diminue. Le même résultat a été reporté par Franzò *et al.* [65] avec des nanoparticules amorphes de silicium (a-Si). Gourbilleau *et al.* [60] observent une augmentation de l'intensité de PL à 1,54 μm avec la taille des nc-Si jusqu'à 4 nm. Ils attribuent la diminution de l'intensité de PL à 1,54 μm au-delà de cette taille de nc-Si à la perte de confinement des excitons dans les nanocristaux de silicium.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des multicouches SiO/SiO_2 préparées par évaporation. Nous commençons par présenter les résultats de caractérisation chimique et structurale des films non dopés. Puis,

nous présentons les effets de la température de recuit, de la taille des nc-Si sur les propriétés de photoluminescence (PL) de ces multicouches. Nous terminons cette première partie sur l'étude de l'influence de la température sur les propriétés de PL des nc-Si. Dans une deuxième partie, nous étudions les propriétés de PL des multicouches SiO/SiO$_2$ dopées à l'erbium. Les effets de la température de recuit et de la concentration en erbium sur la PL à 1,54 μm sont examinés. Les processus de désexcitation non radiative sont étudiés en faisant varier la concentration en erbium et la température de mesure. Dans une dernière étude, nous examinons l'effet de la taille des nc-Si sur l'efficacité de couplage avec les ions Er^{3+}. Finalement, l'effet de l'épaisseur de la couche de SiO sur la PL à 1,54 μm est étudié.

3.1 Elaboration des multicouches SiO/SiO$_2$ dopées à l'erbium

Les multicouches SiO/SiO$_2$ étudiées dans ce chapitre ont été élaborées par évaporations successives de poudre d'oxyde de silicium (SiO) et de grains de silice (SiO$_2$) sur des substrats de silicium monocristallin (111) non dopés maintenus à 100 $^\circ$C. Un cache placé au-dessus des sources permet de déposer successivement du SiO et du SiO$_2$. On obtient ainsi des multicouches composées alternativement de couches de SiO et de SiO$_2$. Les vitesses de dépôts de SiO et SiO$_2$ sont égales à 0,1 nm. Dans les différentes études de ce chapitre, nous avons fait varier les épaisseurs de SiO de 2 nm à 7 nm, l'épaisseur de SiO$_2$ étant maintenue constante égale à 5 nm. Le dopage à l'erbium des multicouches SiO/SiO$_2$ a été réalisé à l'aide d'une cellule d'effusion. On a fait varier la température de la cellule entre 1000 $^\circ$C et 1175 $^\circ$C, ce qui a permis d'obtenir des concentrations d'erbium allant de 0,4 at.% à 5,5 at.%, ces concentrations étant définies par la proportion d'atomes d'erbium déposés par rapport au SiO. L'évaporation de l'erbium a lieu en continu. Ainsi, on obtient des multicouches SiO/SiO$_2$ dopées à l'erbium notées SiO :Er/SiO$_2$:Er dont les deux couches de SiO et SiO$_2$ sont dopées. Les détails de la calibration des concentrations sont décrits dans le chapitre 2. Deux types de traitements thermiques ont été effectués. Un four tubulaire permet de faire des recuits jusqu'à 900 $^\circ$C. Un autre four à bombardement électronique a permis de faire des recuits à plus hautes températures jusqu'à 1100 $^\circ$C. Ce four permet d'obtenir des nanocristaux de silicium.

Nous utilisons la nomenclature suivante pour désigner les échantillons utilisés dans ce chapitre. La lettre « M » désigne la structure multicouche SiO/SiO$_2$, le chiffre qui suit correspond à l'épaisseur de la couche de SiO en

Echantillons	Temp. cellule d'effusion (° C)	Conc. en erbium (at.) %
M3R1050C0.4	1000	0,4
M3R1050C0.8	1050	0,8
M3R1050C1.8	1100	1,8
M3R1050C3.4	1150	3,4
M3R1050C5.5	1175	5,5

TAB. 3.1 – Paramètres d'élaboration d'échantillons multicouches SiO :Er/SiO_2 :Er pour l'étude de l'effet de la concentration en erbium sur les propriétés optiques des films. Les épaisseurs des couches de SiO et SiO_2 sont maintenues respectivement à 3 nm et 5 nm.

nanomètres. Les noms des échantillons non recuits sont suivis de la mention « nR »pour « non recuit ». Pour les échantillons recuits, la température de recuit est notée en degré Celsius précédée de la lettre « R ». Par exemple, M4R400 désigne l'échantillon multicouche SiO/SiO_2 d'épaisseur de SiO égale à 4 nm et recuit à 400 ° C. Pour nommer les multicouches dopées à l'erbium, on ajoute un « C » suivi de la concentration en erbium. Ainsi, M4R400C0.4 désigne la multicouche précédente dopée à l'erbium à 0,4 at. %.

Trois catégories d'échantillons ont été élaborées en faisant varier différents paramètres d'élaboration (concentration en erbium, épaisseur de la couche de SiO et localisation du dépôt d'erbium).

Afin d'étudier l'effet de la concentration d'erbium sur les propriétés de luminescence des multicouches SiO :Er/SiO_2 :Er, cinq échantillons ont été élaborés. L'épaisseur de la couche de SiO est de 3 nm et l'épaisseur de SiO_2 vaut 5 nm. L'épaisseur totale des films est d'environ 200 nm. Ces échantillons sont ensuite recuits entre 970 ° C et 1070 ° C dans le four à bombardement électronique. Les paramètres d'élaboration sont résumés dans le tableau 3.1.

Afin d'étudier l'effet de l'épaisseur des couches de SiO, nous avons élaboré une autre série d'échantillons SiO :Er/SiO_2 :Er. Nous avons fait varier l'épaisseur de la couche de SiO de 2,5 nm à 7 nm. Les épaisseurs totales des films ont été maintenues constantes à 200 nm. Ces échantillons ont ensuite été recuits jusqu'à 1050 ° C. Les caractéristiques des échantillons sont notées dans le tableau 3.2. La concentration de l'erbium est 0,8 at. % dans ces films.

Puis, pour étudier l'effet de la localisation de l'erbium sur les propriétés de luminescence des multicouches dopées, nous avons réalisé deux configurations d'échantillons. La première configuration, notée SiO :Er/SiO_2, est dopée à 0,8 at. %. Dans cette configuration, l'erbium est contenu dans la couche de SiO. Dans la seconde configuration notée SiO/SiO_2 :Er, la couche de SiO_2

Echantillons	Epaisseur de SiO (nm)
M2C0.8	2
M2.5C0.8	2,5
M3C0.8	3
M4C0.8	4
M7.5C0.8	7,5

TAB. 3.2 – Paramètres d'élaboration d'échantillons multicouches SiO :Er/SiO_2 :Er pour l'étude de l'effet de l'épaisseur de la couche de SiO sur les propriétés de PL à 1,54 μm. L'épaisseur de la couche de SiO_2 est maintenue à 5 nm.

contient 0,8 at. Er %.

3.2 Caractérisations chimique et structurale des multicouches SiO/SiO_2 non dopées

3.2.1 Caractérisation chimique des multicouches SiO/SiO_2 non dopées

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique de caractérisation qui permet de suivre l'évolution de la composition chimique de la couche de SiO sous l'effet du traitement thermique. En effet, le groupement Si-O-Si présente plusieurs bandes d'absorption dans le domaine infrarouge qui sont dues à ses différents modes de vibrations. En particulier, on observe une bande très intense aux alentours de 1000 cm^{-1} due à la vibration de l'élongation asymétrique de l'atome d'oxygène dans le groupement Si-O-Si. A cause de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène, la fréquence d'absorption de cette vibration augmente avec la concentration en oxygène x de la couche de SiO_x.

Démixtion de la couche de SiO

La caractérisation chimique de la couche de SiO dans les multicouches SiO/SiO_2 a été effectuée dans l'équipe par Jambois *et al.* [3]. La figure 3.1 montre, pour des films de SiO de 200 nm et recuits entre 500 et 950 °C, les résultats de spectroscopie d'absorption infrarouge et EDXS. Cette dernière technique a permis de mesurer la composition globale des films, égale au nombre d'atomes d'oxygène sur le nombre d'atomes de silicium. Les spectres d'absorption infrarouge (Fig. 3.1a) ont été obtenus avec une résolution de 4 cm^{-1}. L'échantillon non recuit présente un pic intense vers 1000 cm^{-1} cor-

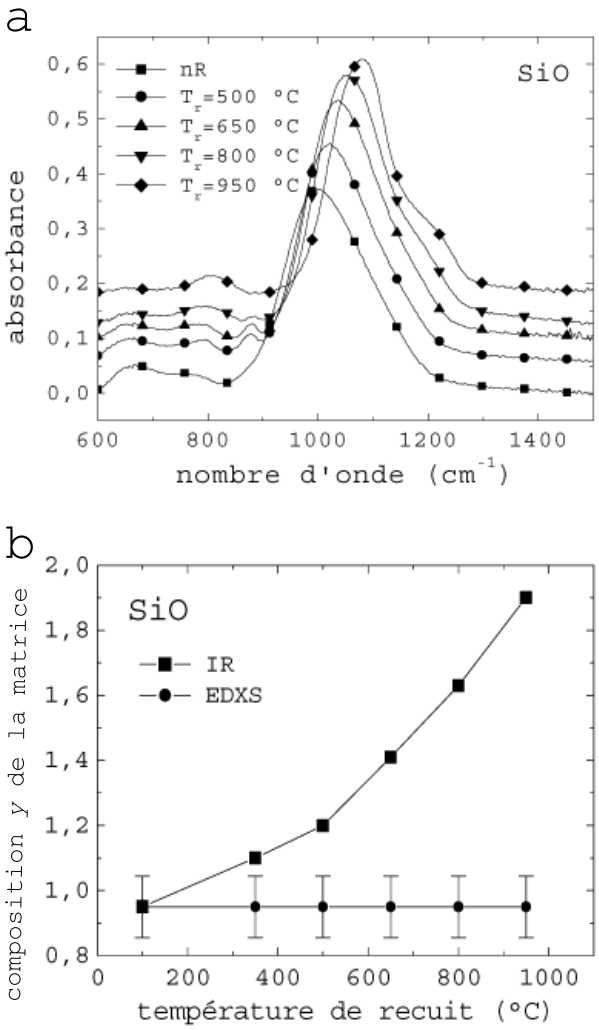

FIG. 3.1 – Etude spectroscopique d'une couche de 200 nm de SiO en fonction de la température de recuit. La figure a) montre les spectres d'absorption infrarouge pour différentes températures de recuit. La figure b) montre la composition globale du film (points) mesurée par EDXS et la composition de la matrice (carrés) mesurée par spectroscopie d'absorption infrarouge. D'après [1].

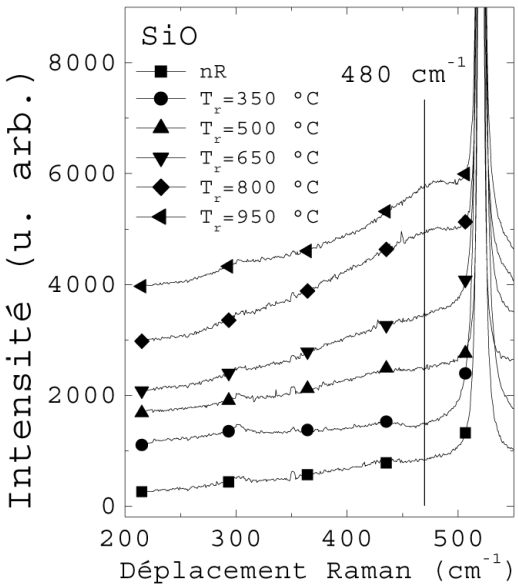

FIG. 3.2 – Spectres Raman des films d'oxyde de silicium déposés sur un substrat de silicium pour les valeurs des recuits thermiques T_r. D'après [1].

respondant au mode de vibration de l'élongation asymétrique de l'atome d'oxygène dans le groupement Si-O-Si. Ce pic permet de déterminer le degré d'oxydation de la matrice. Il se décale jusqu'à 1070 cm^{-1} pour l'échantillon recuit à 950 ° C. En effet, le coefficient y de la matrice de composition SiO_y est obtenu avec la relation 2.16 du chapitre 2 qui relie y à la fréquence ν du mode de vibration ($\nu = 918 + 81y$). L'évolution du coefficient y avec la température de recuit T_r est représentée (Fig. 3.1b) par des carrés. En plus, les mesures EDXS représentées par des points montrent que la composition globale du film est constante, quelle que soit la température de recuit. Cela indique qu'il n'y a pas d'oxydation du film pendant le recuit. L'échantillon non recuit correspond à $SiO_{0,95}$ et l'échantillon recuit à 950 ° C correspond à SiO_2. Cette évolution de la composition de la matrice montre qu'une phase riche en silicium apparaît. Les mesures Raman (figure 3.2) confirment l'apparition de cette phase de silicium pur. En effet, une bande attribuée au silicium amorphe est observée à 480 cm^{-1} à partir d'un recuit à 800 ° C. Un mécanisme de séparation de phase de la couche de SiO en Si et SiO_2 se produit dans le film selon l'équation $2SiO \rightarrow Si + SiO_y$.

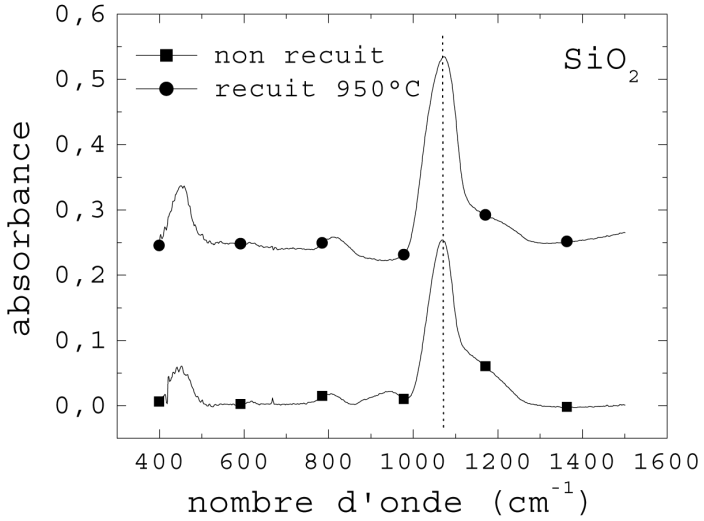

FIG. 3.3 – Spectres d'absorption infrarouge de films de SiO_2 non recuit et recuit à 950 °C. Le spectre de l'échantillon recuit à 950 °C est translaté pour des raisons de visibilité. D'après [3].

La couche barrière de SiO_2

La figure 3.3 montre les spectres d'absorption infrarouge de films de SiO_2 d'épaisseur 170 nm non recuit et recuit à 950 °C. Le film non recuit présente quatre bandes d'absorption correspondant aux modes de vibration du groupement Si-O-Si :

- une bande vers 450 cm^{-1} correspondant au mode de balancement ;
- une bande vers 805 cm^{-1} qui correspond à l'élongation symétrique ;
- une bande vers 1068 cm^{-1} correspondant à l'élongation asymétrique avec un épaulement à 1200 cm^{-1} dû au même mode, mais avec une vibration en antiphase des seconds voisins ;
- une bande observée vers 950 cm^{-1} que nous attribuons à des défauts.

La caractérisation spectroscopique de ce film montre que la composition de la couche barrière est proche de SiO_2. En effet, l'échantillon recuit à 950 °C ne montre plus que trois bandes d'absorption. La bande de défauts a disparu avec le recuit alors que la bande liée à la vibration asymétrique s'est très peu déplacée, de 1068 cm^{-1} à 1072 cm^{-1}. Cela suggère que la couche de SiO_2 est thermodynamiquement stable.

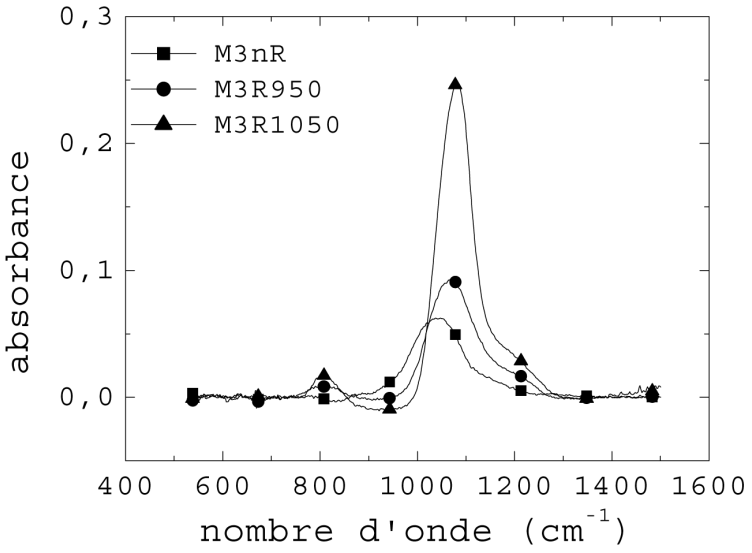

FIG. 3.4 – Spectres d'absorption infrarouge de la couche active de SiO pour les multicouches M5nR, M5R950 et M5R1050. D'après [3].

La couche active de SiO dans la multicouche SiO/SiO$_2$

Les spectres d'absorption infrarouge de la couche active de SiO sont représentés dans la figure 3.4 pour les échantillons recuits M3nR, M3R950 et M3R1050. Ces spectres ont été obtenus en soustrayant des spectres bruts de la multicouche SiO/SiO$_2$, la composante de la couche de SiO$_2$. L'intensité de l'absorption augmente et le pic de la vibration asymétrique se décale jusque 1050 $^\circ$C. Cela montre que la démixtion de la couche de SiO est retardée comparativement à ce qui se produit dans la couche épaisse de SiO. Ce retard de la séparation de phase de SiO est dû aux contraintes exercées par les couches barrières de SiO$_2$. De la même façon, Zacharias *et al.* [73] ont observé dans des multicouches Si/SiO$_2$ and Ge/SiO$_2$ que la température de cristallisation du silicium et du germanium était fortement augmentée par la présence des interfaces de l'oxyde.

3.2.2 Caractérisation structurale des multicouches SiO/SiO$_2$ non dopées

La caractérisation structurale des films multicouches a été réalisée par Jambois *et al.* [3] La figure 3.5 montre l'image de microscopie électronique en

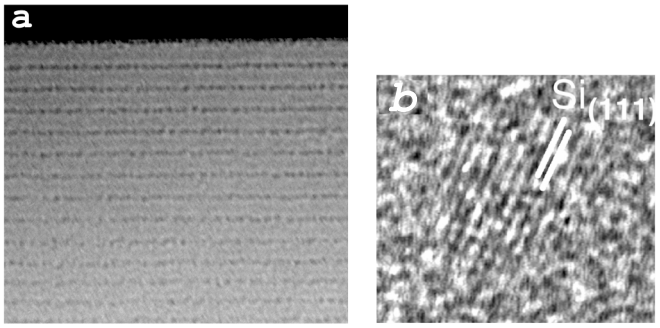

FIG. 3.5 – En (a), observation en coupe transverse de l'échantillon M3R1050. On voit que l'alternance des couches est conservée. En (b), l'image haute résolution d'un nanocristal de silicium dans une multicouche M5R1050 montre les plans (111) du silicium distants de 0,314 nm. On peut compter 11 plans atomiques, le diamètre du grain est donc de 3,14 nm, en considérant que l'on est dans les conditions de Scherzer. D'après [3].

transmission en coupe transverse de la multicouches M3R1050 (Fig. 3.5 a). L'épaisseur de la couche de SiO_2 vaut 5 nm. Les bandes noires parallèles correspondent aux couches de SiO et les bandes claires représentent les couches de SiO_2. On voit que l'alternance des couches de SiO et SiO_2 n'est pas détruite par le traitement thermique. La figure 3.5 (b) représente l'image MET haute résolution correspondant à une multicouche M5R1050. Elle montre les plans (111) du silicium distants de 0,314 nm. On peut observer 11 plans atomiques. La taille du grain est alors égale à 3,14 nm. Ceci montre que les nc-Si apparaissent à haute température de recuit, vers 1050 ° C. En effet, pour des températures de recuit inférieures, aucun caractère cristallin des grains n'a été observé.

L'étude de la distribution en taille des grains en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO a été réalisée par MET en faisant une statistique sur la population des grains, dans des systèmes tricouches comportant une couche de SiO insérée entre deux couches de SiO_2 recuites à 1050 ° C, avec des épaisseurs variables de SiO (entre 2 et 6 nm). La figure 3.6 montre la distribution en taille d'un échantillon avec une épaisseur de SiO égale à 3 nm.

Le tableau 3.3 résume les résultats obtenus pour toutes les épaisseurs. Pour les épaisseurs de SiO de 2, 3 et 4 nm, la taille moyenne des grains est en bon accord avec celles attendues, correspondant aux épaisseurs de SiO déposé. On contrôle donc la taille des nc-Si par l'épaisseur de la couche de SiO. Par contre, pour l'échantillon dont l'épaisseur vaut 5 nm, l'écart à la taille attendue est plus important et on note une large distribution en taille due à la présence de petits grains. De plus, la monocouche de 6 nm présente une distribution en taille bimodale caractérisée par des tailles moyennes de

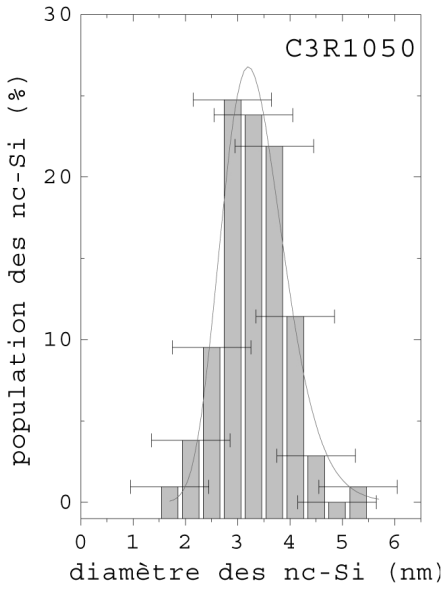

FIG. 3.6 – Distribution en taille des nc-Si pour une monocouche de SiO d'épaisseur 3 nm. D'après [3].

Epaisseur de SiO (nm)	Tailles des grains (nm)	Largeur à mi-hauteur (nm)
2	1,8	1,2
3	3,2	1,3
4	4,1	1,7
5	4	4,6
6	1,3 et 6,4	1,2 et 6

TAB. 3.3 – Résultats de l'étude de la distribution en taille des nc-Si en fonction de l'épaisseur de la couche active de SiO déposé. Ces données ont été obtenues par MET.

1,3 nm avec une largeur à mi-hauteur de 1,2 nm et 6,4 nm avec une largeur à mi-hauteur de 6 nm. On ne maîtrise plus la taille des nc-Si.

3.3 Propriétés de luminescence des multicouches SiO/SiO_2 non dopées

Nous avons montré dans le paragraphe précédent qu'il était possible d'obtenir des nc-Si de taille contrôlée jusque 4 nm par élaboration de multicouches SiO/SiO_2 traitées thermiquement. Ces structures multicouches contiennent des nanocristaux de silicium avec une distribution en taille étroite. Nous allons maintenant présenter les propriétés optiques de ces multicouches.

3.3.1 Evolution de la photoluminescence avec la température de recuit

La figure 3.7 montre les spectres de PL des multicouches M3nR, M3R650, M3R950 et M3R1050. L'échantillon non recuit montre un spectre très large qui s'étend de 400 nm à 700 nm avec un maximum autour de 530 nm. L'intensité de ce pic augmente avec la température de recuit et se décale vers les grandes longueurs d'onde. Puis elle diminue presque complètement pour le recuit à 950 ° C qui présente une autre faible bande de PL vers 825 nm. L'intensité de cette nouvelle bande de PL croît très fortement pour le recuit à 1050 ° C.

L'évolution de la PL a été interprétée en faisant intervenir plusieurs mécanismes. Jusqu'à 650 ° C, la PL est attribuée aux défauts de l'oxyde car aucune des techniques de caractérisation n'a montré la présence de silicium pur. Cette bande de défauts disparaît avec le traitement thermique et des agrégats de silicium apparaissent et croissent. Le décalage du spectre vers le rouge suggère que cette PL provient des agrégats de silicium. Le pic intense obtenu pour l'échantillon M3R1050 est corrélé à la présence de nanocristaux de silicium bien confinés. Nous montrerons dans le paragraphe suivant que l'énergie du pic de PL varie avec la taille de ces nc-Si, conformément à la théorie du confinement quantique.

3.3.2 Origine de la PL dans les multicouches SiO/SiO_2 – effet de la taille des nc-Si

La figure 3.8 (a) montre, pour différentes épaisseurs de SiO, les spectres normalisés de PL de multicouches SiO/SiO_2 recuites à 1050 ° C. Ces spectres

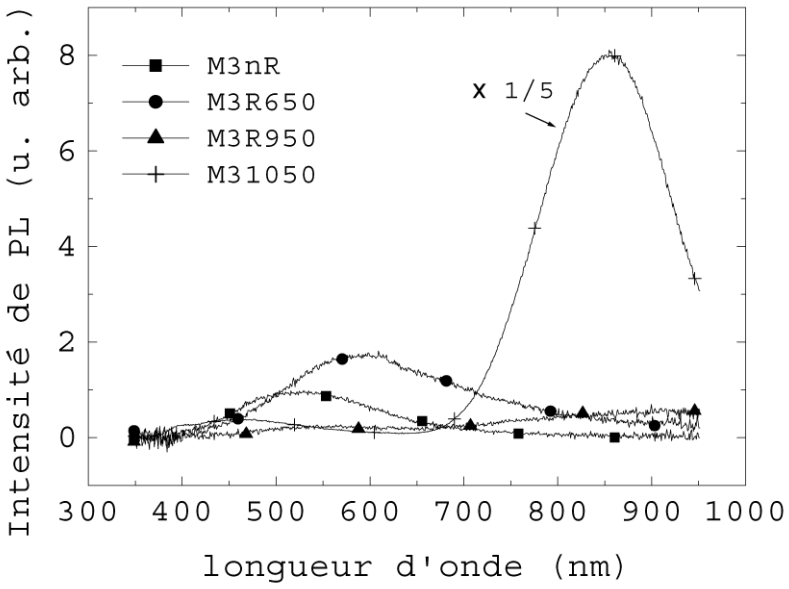

FIG. 3.7 – Spectres de PL représentant la luminescence des multicouches M3nR, M3R650, M3R950 et M3R1050. L'intensité de PL de l'échantillon M3R1050 a été divisée par 5. D'après [3].

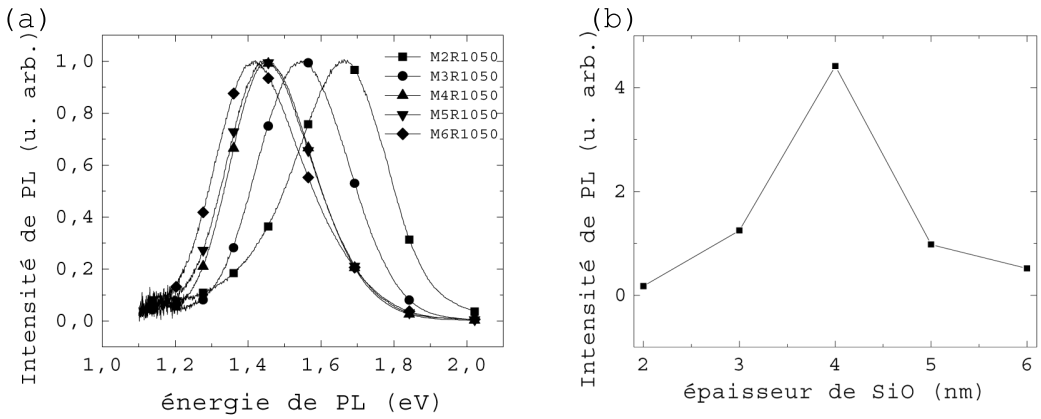

FIG. 3.8 – (a), spectres de PL représentant la luminescence de nc-Si de différentes tailles entre 2 nm et 6 nm. (b), évolution de l'intensité de PL des nc-Si en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO. D'après [3].

montrent de larges bandes de PL dont les maxima se situent au-dessus du gap du silicium (1,12 eV). En particulier, pour des grains dont la taille varie de 2 à 6 nm, l'énergie de PL décroît de 1,67 à 1,41 eV. Cela suggère fortement que la luminescence de ces multicouches provient de la recombinaison des excitons dans les nanocristaux de silicium. Ce résultat est en accord avec la théorie du confinement quantique qui prévoit que plus l'exciton est localisé et plus son énergie de PL est importante. La largeur de ces spectres traduit probablement la distribution en taille des grains.

La figure 3.8 (b) montre l'évolution de l'intensité de PL des nc-Si en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO. On observe une augmentation de l'intensité de PL jusqu'à 4 nm puis, au-delà, une baisse. Jambois *et al.* [3] ont attribué cette diminution de l'intensité de PL pour des tailles de nc-Si supérieures à 4 nm à une perte de confinement des porteurs. Par contre, pour les nc-Si de tailles inférieures à 4 nm, la faible intensité de PL a été attribuée à la mauvaise qualité de confinement des grains. En effet, plus l'épaisseur de la couche de SiO est faible, plus la démixtion est difficile, ce qui conduit à la formation de grains mal passivés. Les grains de Si sont alors enrobés d'une coquille d'oxyde sous-stœchiométrique [6], qui agit comme un piège pour les excitons qui vont s'y recombiner, d'où la faible luminescence observée dans le cas des nc-Si de petites tailles.

3.3.3 Temps de vie des nc-Si

L'intensité de PL (I_{PL}) des nc-Si est proportionnelle, à bas flux, au nombre N de nc-Si, à leur section efficace d'absorption σ, au flux de photons ϕ et au rendement radiatif $\eta = \frac{w_r}{w} = \frac{\tau}{\tau_r}$:

$$I_{PL} \propto \sigma\phi N\frac{\tau}{\tau_r} \tag{3.1}$$

avec $w_r = \frac{1}{\tau_r}$ le taux de désexcitation radiative et $w = \frac{1}{\tau}$ le taux de désexcitation total, comprenant les mécanismes radiatifs et non radiatifs.

Le temps de déclin τ mesuré tient compte de deux contributions, les temps de vie radiatifs τ_r et non radiatifs τ_{nr} qui sont liés au temps de déclin par la formule de Matthiessen ($\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}$).

En général, le déclin de luminescence ne suit pas une loi exponentielle simple dans une large classe de matériaux. Une loi exponentielle étirée est souvent utilisée pour décrire une distribution sur les temps de vie qui peut être liée à une distribution d'un paramètre caractérisant le matériau (désordre structural, taille des nanocristaux, ...).

L'intensité de PL s'exprime alors sous la forme : [74, 75, 76, 19]

$$I_{PL}(t) = I(0)e^{(-\frac{t}{\tau})^\beta} \tag{3.2}$$

avec $I(0)$ l'intensité de PL maximale à t = 0.

Le facteur β est compris entre 0 et 1 et reflète la distribution sur les temps de déclin. Lorsque β vaut 1, on retrouve une exponentielle simple, c'est-à-dire un seul temps de vie.

3.3.4 Propriétés optiques des nc-Si à basse température

Si on considère que, dans l'équation 3.2, β ne dépend pas de la température, alors seuls les temps de déclin τ et τ_r en dépendent. L'étude des mécanismes de désexcitation des nc-Si nécessite donc l'étude des dépendances de I_{PL}, de τ et τ_r avec la température. La figure 3.9 (a) montre une courbe typique de déclin de luminescence avec le temps après une excitation laser pour l'échantillon M4R1050 à 60 K. L'ajustement avec une exponentielle étirée conduit aux paramètres β = 0,825 et τ = 0,35 ms.

Le temps de vie radiatif s'obtient à un facteur multiplicatif près en divisant le temps de déclin mesuré τ par l'intensité de PL mesurée (équation 3.1). L'évolution du temps de vie radiatif τ_r de l'exciton en fonction de la température entre 4 K et 300 K est représentée dans la figure 3.9 (b) pour l'échantillon M3R1050. Le temps de vie varie peu entre 300 K et 50 K mais

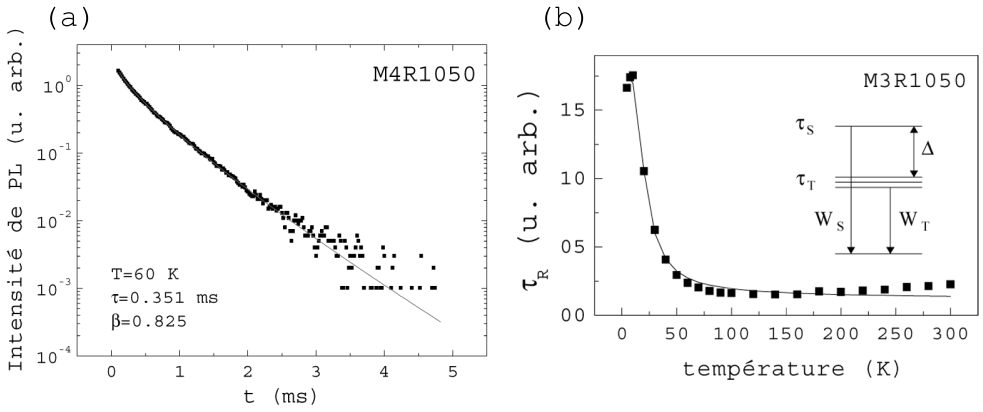

FIG. 3.9 – (a), courbe typique de déclin de l'intensité de PL avec le temps après une impulsion laser.(b), évolution du temps de vie radiatif τ_r en fonction de la température pour l'échantillon M3R1050. La longueur d'onde de détection est 830 nm. D'après [3].

il augmente très fortement à basse température en dessous de 50 K. Il augmente d'un facteur 15 entre 300 K et 4 K. Les évolutions de l'intensité et de l'énergie de PL des nc-Si sont représentées dans la figure 3.10. L'intensité de PL n'évolue pas de façon monotone et présente un maximum à 70 K (Fig. 3.10 a) alors que l'énergie de PL des nc-Si croît brutalement en dessous de 40 K (Fig. 3.10 b).

Ces évolutions de temps de vie et de l'intensité de PL avec la température ont été observées dans le silicium poreux [77] et décrites avec un modèle qui fait intervenir la population des états triplet et singulet dans les nanocristaux de silicium [78]. En effet, le modèle proposé par Calcott *et al.* [77] prévoit une levée de dégénérescence des niveaux excitoniques dans le nanocristal de silicium, qui conduit à la formation d'un état triplet dont le temps de vie τ_T est long (de l'ordre de la milliseconde) et d'un état supérieur singulet de temps de vie τ_S court (de l'ordre de la microseconde) (encart Fig. 3.9 b) ; les deux niveaux sont séparés par une énergie Δ. La population des excitons se distribue alors selon une loi d'équilibre thermique définie par :

$$w_r = \frac{3w_T + w_S.e^{\frac{-\Delta}{kT}}}{3 + e^{\frac{-\Delta}{kT}}} \tag{3.3}$$

avec w_T et w_S les taux de recombinaison des états triplet et singulet.

A basse température (kT $\ll \Delta$), w_r tend vers w_T, ce qui se traduit par un temps τ_T long. Le rendement radiatif à basse température est donc faible, d'où la diminution de l'intensité de PL observée dans la figure 3.10 (a). Par ailleurs, l'augmentation de l'énergie d'émission des nc-Si quand on baisse la

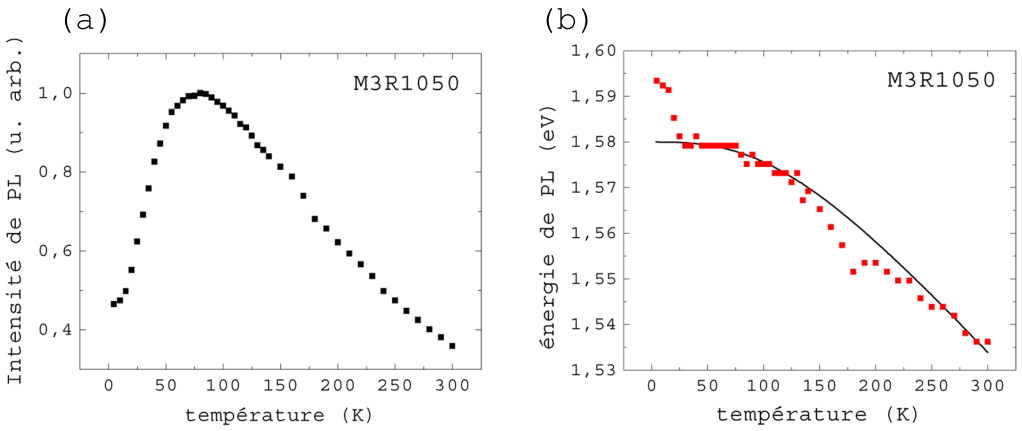

FIG. 3.10 – Evolution de l'intensité de (a) et de l'énergie (b) de PL avec la température pour l'échantillon M3R1050.

température est due au fait que les gros grains, qui présentent l'énergie de confinement la plus faible, sont saturés à basse température parce que le temps de vie est devenu très grand à ces températures [3].

3.4 Photoluminescence des multicouches SiO/SiO$_2$ contenant des nc-Si de taille 3 nm et dopés à l'erbium

3.4.1 Effet du recuit sur la PL

La figure 3.11 montre le spectre de PL continue de l'échantillon multicouche M3nRC0.8 à température ambiante. Ce spectre a été obtenu sur toute la gamme spectrale avec le dispositif de PL 1. On observe un très faible pic de PL vers 1535 nm qui correspond à la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+}.

La figure 3.12 montre les spectres de PL continue de l'échantillon M3C0.8 recuits entre 970 ° C et 1070 ° C. Tous les échantillons recuits montrent deux ou trois bandes de PL :

– une large bande de PL, qui est attribuée aux nc-Si et qui s'étend de 600 à 1000 nm avec un maximum vers 760 nm, est observée. Son intensité augmente avec la température de recuit et atteint son maximum à 1070 ° C ;

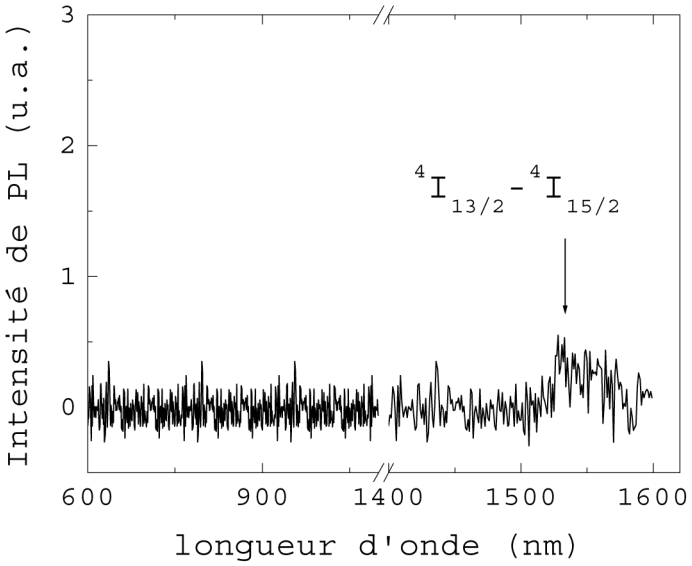

FIG. 3.11 – Spectre de PL d'un échantillon M3nRC0.8 obtenu avec la raie 355 nm du laser YAG :Nd^{3+}.

- l'intensité du pic d'erbium à 1535 nm augmente fortement avec la température de recuit et atteint son maximum vers 1050 ° C. En particulier, il y a un facteur 55 entre les intensités des échantillons non recuit et recuit à 1050 ° C ;
- un autre pic très faible correspondant à la transition entre le deuxième niveau excité et le niveau fondamental $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'erbium apparaît vers 980 nm.

Les échantillons recuits montrent un pic intense de PL à 1535 nm avec un épaulement à 1542 nm. L'augmentation de l'intensité de PL correspond à l'apparition de nc-Si dans les échantillons. Cette forte augmentation de l'intensité de PL à 1535 nm avec le traitement thermique a été souvent observée par divers auteurs [47, 48, 79, 50]. Elle a été attribuée à l'augmentation de la section efficace d'absorption effective de l'erbium due à la présence de nanocristaux de silicium. En effet, en présence de nanocristaux de Si, la section efficace d'absorption effective de l'erbium devient du même ordre de grandeur que celle des nc-Si [80]. Elle est augmentée de quatre ordres de grandeurs ($\sim 10^{-16}$ cm^2) par rapport à celle obtenue dans une matrice de silice ($\sim 10^{-20}$ cm^2) [27].

Le pic à 980 nm correspond à la transition radiative entre le deuxième

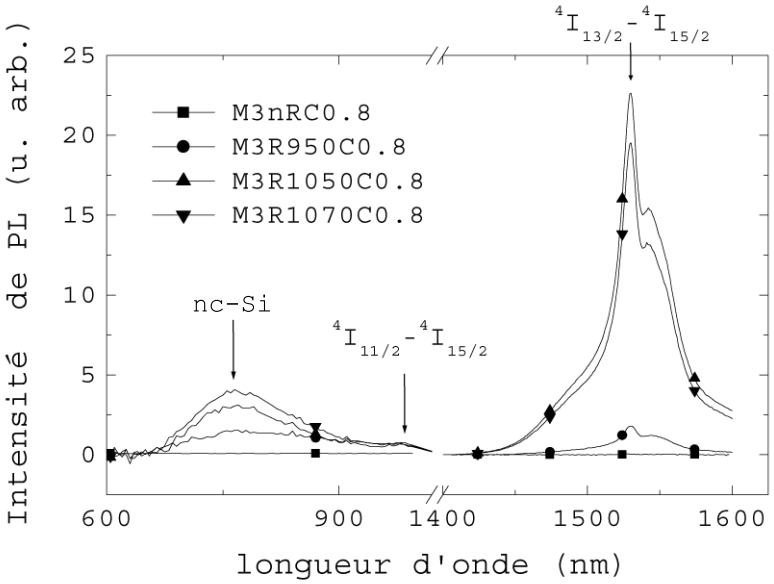

FIG. 3.12 – Evolution des spectres de PL de l'échantillon M3C0.8 en fonction de la température de recuit.

état excité $^4I_{11/2}$ et le niveau fondamental $^4I_{15/2}$ de l'erbium. La présence de ce pic montre que l'excitation de l'ion Er^{3+} se fait via un niveau d'énergie supérieur au niveau $^4I_{13/2}$.

3.4.2 Effet de la concentration en erbium sur la PL à 1,54 μm

Une autre façon d'augmenter l'intensité de PL à 1,54 μm consiste à incorporer plus d'erbium dans les échantillons. La figure 3.13 montre les spectres de PL continue des échantillons M3R1050C0.4, M3R1050C0.8, M3R1050C1.8, M3R1050C3.8 et M3R1050C5.5. Tous les échantillons montrent un pic intense de PL à 1535 nm caractéristique de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ avec un maximum pour l'échantillon M3R1050C0.8.

La figure 3.14 reporte l'évolution de l'intensité de PL à 1,54 μm en fonction de la concentration en erbium dans les multicouches M3R1050. On voit que :

– l'intensité de photoluminescence augmente avec la quantité d'ions Er^{3+} présents dans l'échantillon jusqu'à une valeur critique. Dans nos échantillons, cette valeur est voisine de 1 at. Er % ;

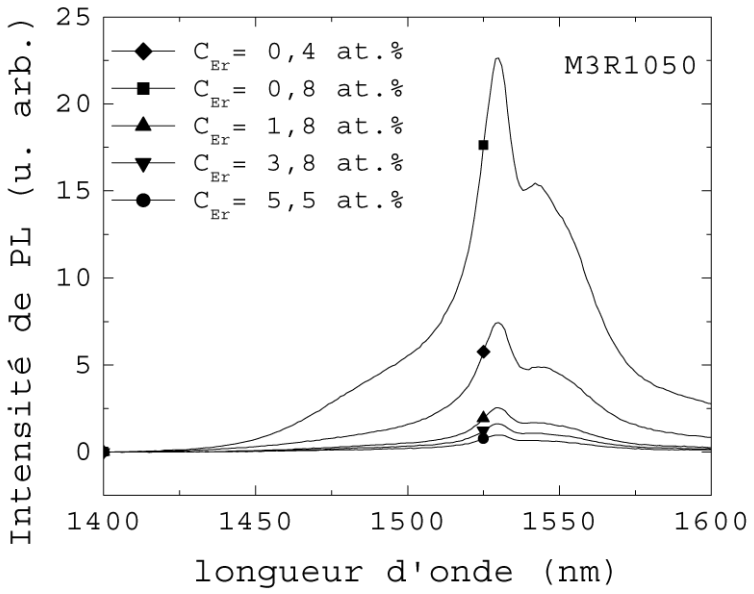

FIG. 3.13 – Spectres de PL des échantillons M3R1050C0.4, M3R1050C0.8, M3R1050C1.8, M3R1050C3.8 et M3R1050C5.5. Le maximum de PL est obtenu pour l'échantillon M3R1050C0.8.

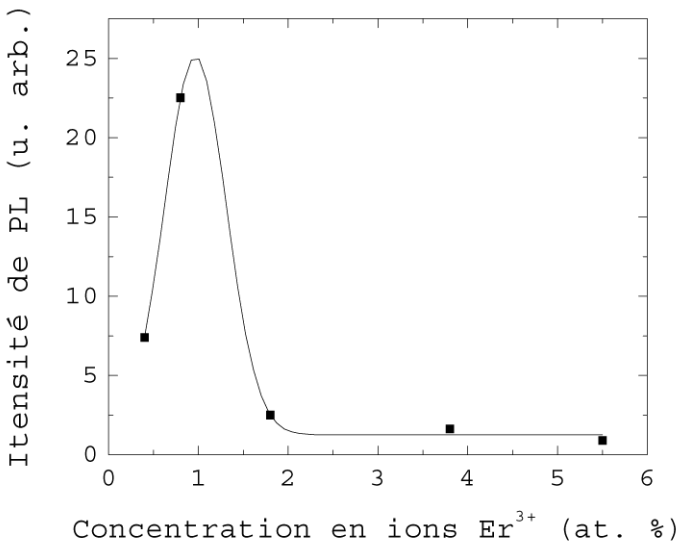

FIG. 3.14 – Evolution de l'intensité de photoluminescence à 1535 nm en fonction de la concentration en erbium dans des échantillons M3R1050. Le maximum de PL est obtenu pour une concentration en erbium d'environ 1 %.

– au-delà de cette valeur, l'intensité de photoluminescence décroît rapidement avec la concentration en erbium.

L'augmentation de l'intensité de PL à 1,54 μm jusqu'à 1 at. Er % est attribuée à une augmentation du nombre d'ions optiquement actifs. Dans cette gamme de concentration, l'intensité de PL doit être proportionnelle au nombre d'ions Er^{3+} actifs. Pour des valeurs de concentration plus élevées, la diminution de l'intensité de photoluminescence à 1,54 μm est attribuée aux interactions entre les ions Er^{3+}. En effet, si la distance qui les sépare est suffisamment faible, de l'ordre de 1 nm, des interactions de type Auger peuvent se produire entre les ions Er^{3+}. Cela conduit à une perte de l'intensité globale de PL. Ce phénomène a été observé dans d'autres systèmes et sera discuté dans le paragraphe 3.4.4.

3.4.3 Mise en évidence du couplage entre les nc-Si et les ions Er^{3+}

La figure 3.15 montre les spectres de PL continue de trois échantillons : l'échantillon non dopé (M3R1050) et les échantillons dopés (M3nRC0.8) et (M3R1050C0.8). L'échantillon contenant des nc-Si seuls (M3R1050) montre

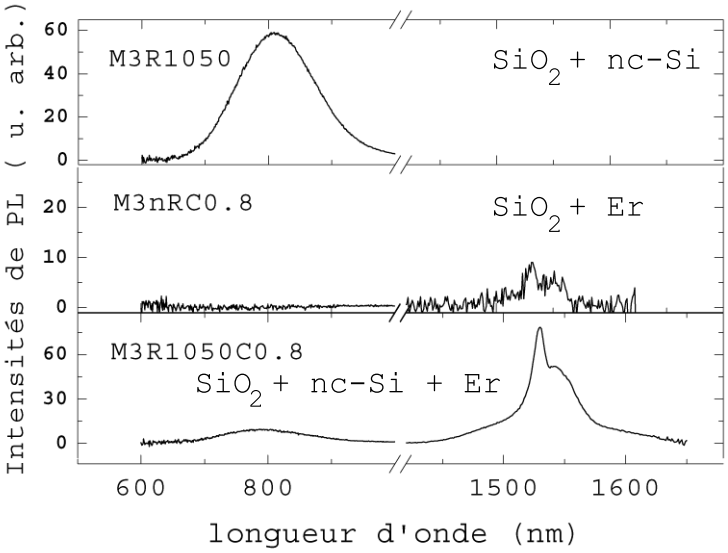

FIG. 3.15 – Effet de couplage entre les nanocristaux de silicium et les ions Er^{3+}. La bande de PL visible des nc-Si disparaît au profit du pic d'erbium à 1,54 μm.

une large bande de PL autour de 800 nm. Cette bande de PL correspond à la recombinaison des excitons dans les nc-Si. L'échantillon non recuit et dopé (M3nRC0.8) ne montre pas de PL dans le visible car il ne contient pas de nc-Si. Cependant un très faible signal de luminescence à 1,54 μm due à la transition $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} est observé. L'échantillon (M3R1050C0.8) contenant à la fois des nc-Si et l'erbium montre les deux bandes de PL. La bande de PL visible due aux nc-Si diminue fortement quand on incorpore l'erbium alors que le pic à 1,54 μm augmente d'un facteur 10. Ce phénomène traduit un effet de couplage et un transfert d'énergie entre les nc-Si et les ions Er^{3+}. Il a été observé par divers auteurs [47, 48, 61]. La section efficace d'absorption effective de l'erbium mesurée (de l'ordre de 10^{-16} - 10^{-17} cm^2 à 488 nm) est similaire à celle des nc-Si [78, 52, 81].

Un autre effet du transfert d'énergie des nc-Si vers les ions Er^{3+} peut être mis en évidence en étudiant l'effet du dopage sur la bande de PL des nc-Si. La figure 3.16 présente l'évolution de la bande de PL des nc-Si avec la concentration en erbium. Les échantillons des multicouches M3R1050, M3R1050C0.4, M3R1050C0.8 et M3R1050C1.8 montrent de larges bandes de PL avec un maximum qui dépend de la concentration en erbium. L'intensité de PL de l'échantillon non dopé M3R1050 a été divisée par 4 pour une meilleure comparaison entre les maxima des pics. Ces bandes de PL correspondent à la

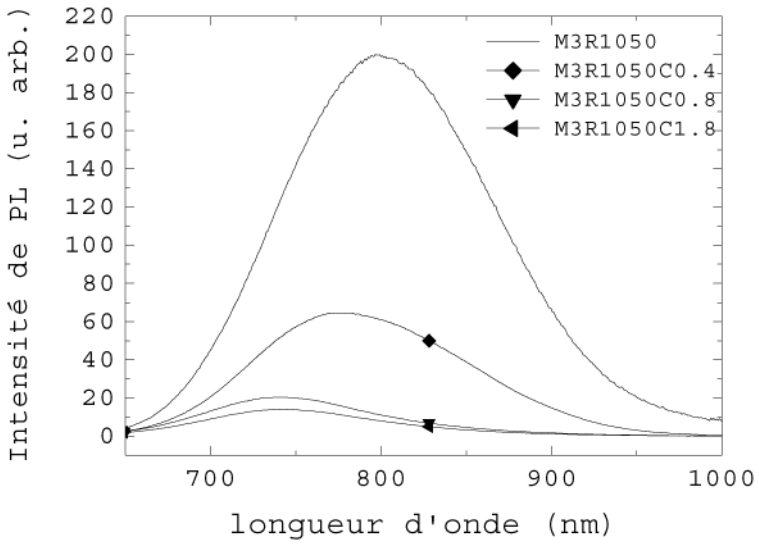

FIG. 3.16 – Effet de couplage entre les nanocristaux de silicium et les ions Er^{3+}. La bande de PL visible des nc-Si disparaît quand on augmente la concentration d'erbium.

recombinaison des excitons dans les nanocristaux de silicium qui ne sont pas couplés avec les ions Er^{3+} [50]. On voit d'une part une diminution de l'intensité de PL quand la concentration en erbium augmente, et d'autre part, un décalage de la bande de PL de 760 nm pour l'échantillon M3R1050C0.4 vers 742 nm pour les échantillons M3R1050C0.8 et M3R1050C1.8. Fujii *et al.* [56] n'ont pas observé ce décalage de l'énergie de PL des nc-Si avec la concentration en erbium dans les films élaborés par pulvérisation de Si et SiO_2. Dans notre étude, ce décalage de l'énergie de PL des nc-Si sera discuté plus loin. La décroissance de l'intensité de PL suggère un transfert de l'énergie des nc-Si vers les ions Er^{3+}.

3.4.4 Processus de désexcitation non radiative : effet de la concentration

Nous avons observé une diminution de l'intensité de PL continue à 1,54 μm à partir de 1 at. Er % (figure 3.14). Cette diminution de l'intensité de PL à 1,54 μm a été attribuée aux interactions entre les ions Er^{3+}. Elle traduit l'existence de processus de désexcitation non radiative des ions Er^{3+} actifs à haute concentration en erbium. Le schéma de ce processus de désexcitation est représenté dans la figure 3.17. Soit une assemblée de n ions Er^{3+}. Dans des conditions de bas flux, seul le premier ion de l'assemblée se trouve dans

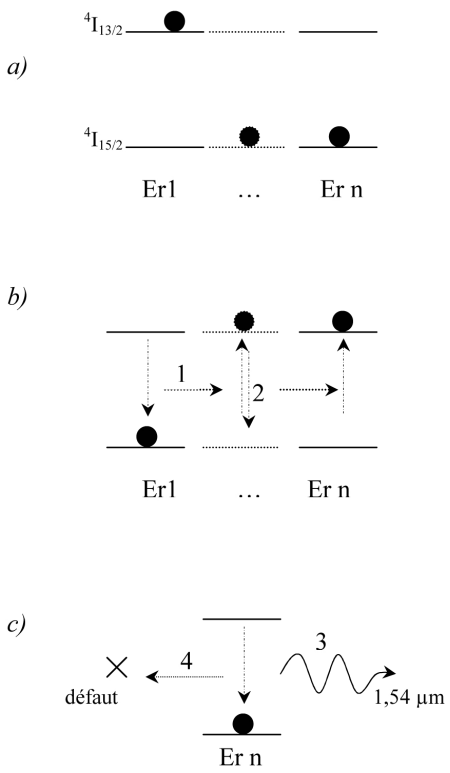

FIG. 3.17 – Schéma représentant le phénomène d'extiction de la PL à 1,54 μm due à la concentration.

le premier état excité $^4I_{13/2}$ (fig. 3.17 (a)), les autres sont dans l'état fondamental $^4I_{15/2}$. Il se désexcite (fig. 3.17 (b)) en transférant son énergie à son premier voisin (processus 1). On assiste alors à une migration de l'énergie entre les ions Er^{3+} de la chaîne (processus 2) jusqu'à ce qu'un photon soit émis à 1,54 μm (processus 3, Fig.3.17 (c)), ou jusqu'à ce que le dernier ion de la chaîne se désexcite de façon non radiative en transférant son énergie à un centre non radiatif (un défaut par exemple) (processus 4). En effet, à faible concentration d'erbium, seuls certains ions Er^{3+} « voient » les défauts. Les distances d'interaction entre les ions étant grandes, les interactions entre elles sont nulles et un ion Er^{3+} dans l'état excité se désexcite en émettant un photon ou, s'il est près d'un défaut, en lui transférant son énergie. A forte concentration en ions Er^{3+}, on crée une chaîne d'ions qui « voient » le même défaut. L'énergie perdue par un ion migre alors le long de la chaîne jusqu'au défaut. Cela provoque une diminution globale de l'intensité de PL à 1,54 μm.

Le taux de recombinaison $\frac{1}{\tau}$ est alors la somme des taux de déclin $\frac{1}{\tau_{Er}}$ à faible concentration en erbium, c'est-à-dire en l'absence d'interaction entre les ions et d'un terme de recombinaison non radiative supplémentaire $\frac{1}{\tau_{CQ}}$ (CQ

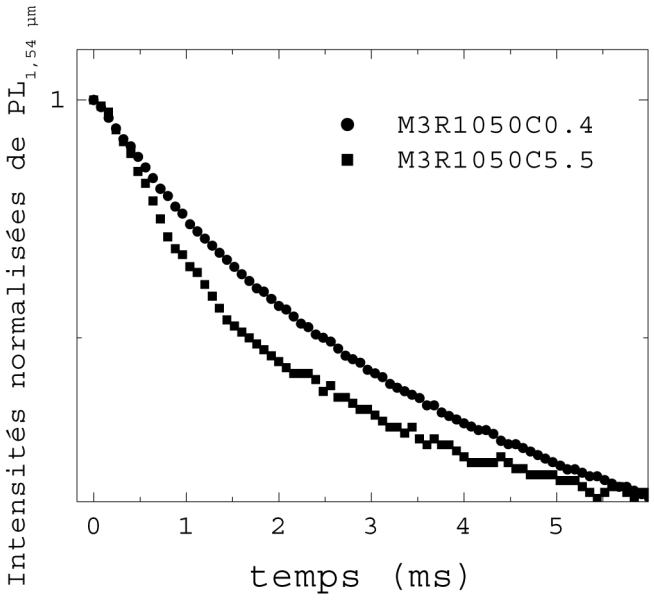

FIG. 3.18 – Temps de déclin à 1,54 μm pour des concentrations en erbium de 0,4 et 5,5 at. Er %.

pour « Concentration Quenching ») qui représente l'effet de la concentration en ions Er^{3+} :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{Er}} + \frac{1}{\tau_{CQ}} \tag{3.4}$$

avec $\frac{1}{\tau_{CQ}} = 8C_{Er-Er}N_qN_{Er}$ [82].

Notons que le terme $\frac{1}{\tau_{Er}}$ tient compte des autres processus non radiatifs. Le coefficient C_{Er-Er} décrit le couplage entre les ions Er^{3+}. N_q et N_{Er} sont respectivement les concentrations des centres non radiatifs et d'ions Er^{3+} optiquement actifs dans la matrice.

La figure 3.18 montre les déclins de luminescence à 1,54 μm pour les concentrations en erbium égales à 0.4 at. % et 5,5 at. %. Les échantillons sont excités avec la raie 355 nm du laser YAG :Nd avec une puissance 2 mW à 0,2 kHz. La taille du spot laser est égale à 2 mm.

La figure 3.19 montre l'évolution des temps de déclin à 1,54 μm des échantillons M3R1050C0.4, M3R1050C0.8, M3R1050C1.8, M3R1050C3.4 et M3R1050C5.5. Ces valeurs de temps de déclin ont été obtenues en ajustant les courbes de déclin de luminescence avec une exponentielle simple. Le temps de déclin varie de 2 à 1 ms dans la gamme de concentrations 0,4 at. Er % - 5,5 at. Er %.

Cette diminution du temps de déclin de l'ion Er^{3+} qui apparaît à forte

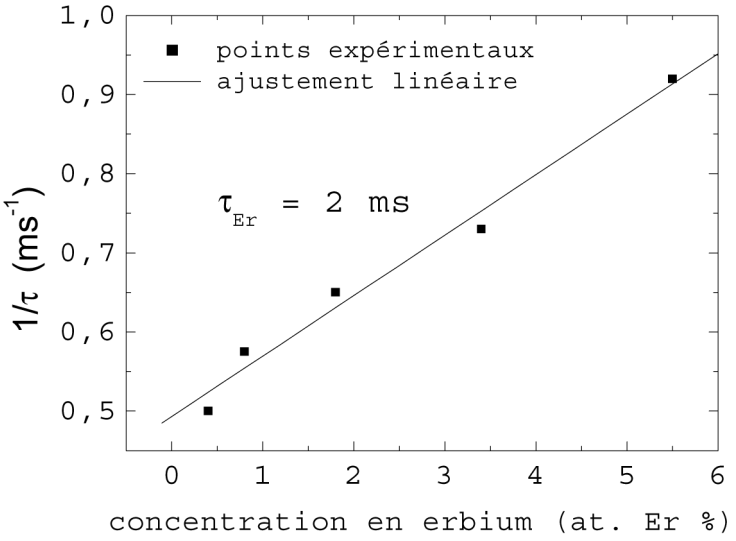

FIG. 3.19 – Evolution de l'inverse du temps de déclin de luminescence à 1,54 μm pour les échantillons M3R1050 avec des concentrations entre 0,4 et 5,5 at. Er %.

concentration en erbium est souvent observée dans des systèmes similaires [27, 55]. Elle est due à l'existence du processus de désexcitation non radiative appelé « concentration quenching » décrit ci-dessus.

Polman [27], dans le cas d'échantillons de silicate dopé par implantation ionique et recuits a trouvé des valeurs comparables puisqu'il a noté une diminution du temps de déclin de 12 ms à 1,3 ms lorsque la concentration en erbium varie de 0,15 at % à 2%. Les défauts ont été identifiés dans les films comme étant des groupements OH.

L'ajustement des points expérimentaux de la figure 3.19 permet de déterminer un temps de vie de l'erbium τ_{Er} égal à 2 ms et un paramètre $C_{Er-Er}N_q$ égal à 3x10^{-3} at. % s^{-1}.

3.4.5 Processus de désexcitation non radiative : étude en fonction de la température

Déclin de luminescence à 1,54 μm

Le temps de déclin de PL, mesuré en régime pulsé, dépend de deux contributions. L'une des contributions est radiative, elle est à l'origine de la luminescence, et l'autre est non radiative.

Si l'on considère que les processus de désexcitation non radiative sont activés thermiquement, le taux de recombinaison non radiative $\frac{1}{\tau_{nr}}$ est pro-

portionnel à l'inverse de la température selon la loi :

$$\frac{1}{\tau_{nr}} \propto e^{\frac{-E}{k_B T}} \tag{3.5}$$

où E est l'énergie d'activation des défauts, T la température de mesure et k_B la constante de Boltzmann. Le taux de déclin de luminescence vérifie alors :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + A.e^{\frac{-E}{k_B T}} \tag{3.6}$$

où A est le paramètre représentant le taux de recombinaison non radiative à haute température.

La figure 3.20 représente l'évolution du taux de recombinaison de PL à 1,54 μm en fonction de l'inverse de la température pour le film M3R1050C0.8. L'ajustement des points expérimentaux avec l'équation 3.6 permet de déterminer un taux de recombinaison à haute température A égal à 0,12 s^{-1}, un temps de vie τ_r égal à 3,8 ms et une énergie d'activation E égale à 3 meV. La valeur obtenue du temps de vie radiative est en accord avec celle généralement obtenue dans les échantillons contenant des nc-Si [55, 52]. Elle diffère de celle trouvée avec le modèle de « concentration quenching » (paragraphe 3.4.4) qui tient compte des processus de désexcitation non radiative activés à température ambiante. Par contre, l'énergie d'activation de défauts est faible comparée à celle du processus de transfert d'énergie inverse (energy backtransfer) observée dans le silicium massif cristallin [39].

Intensité de PL continue à 1,54 μm

Une analyse quantitative des processus de désexcitation non radiative peut aussi être obtenue en exploitant les évolutions des intensités intégrées de PL continue en fonction de la température. On considère alors que la variation de PL observée est due uniquement à des phénomènes non radiatifs activés thermiquement. Comme cela a été démontrée dans le chapitre 2, l'énergie d'activation est obtenue en utilisant l'équation $\log \frac{I_0 - I}{I} = \log C - \frac{E}{k_B T}$ avec I l'intensité de PL à la température T, I_0 l'intensité de PL à basse température, E l'énergie d'activation, k_B la constante de Boltzmann, T la température et C une constante.

La figure 3.21 (a) montre l'évolution du spectre de PL de l'échantillon multicouche M3R1050C0.8 entre 4 K et 300 K. Les spectres ont été obtenus avec la raie 355 nm du laser YAG :Nd sous une puissance de 15 mW à 3 kHz. L'intensité de PL à 1,54 μm augmente continuellement quand on refroidit l'échantillon de 300 K et 4 K avec un rétrécissement du pic principal à 1,54 μm. La figure 3.21 (b) montre les spectres normalisés à 4 K et 300 K. Elle

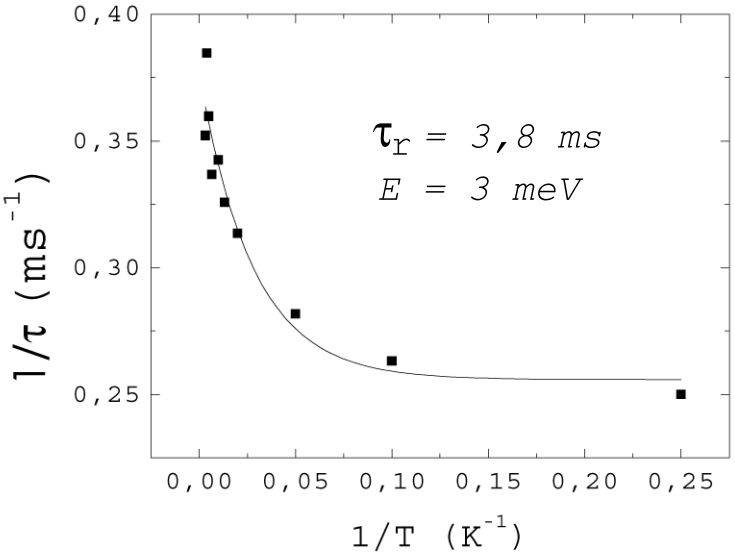

FIG. 3.20 – Evolution du temps de déclin de luminescence à 1,54 μm en fonction de la température pour le film M3R1050C0.8.

met en évidence le rétrécissement du spectre de PL de l'erbium qui est plus prononcé pour les petites longueurs d'onde (hautes énergies) ; cela peut s'expliquer par le fait que les transitions radiatives à basses températures se font entre le niveau le plus bas du multiplet $^4I_{13/2}$ et les autres états du multiplet fondamental $^4I_{15/2}$, comme le montre l'encart du schéma. A hautes températures, les niveaux supérieurs du multiplet sont remplis, ce qui augmente le nombre de transitions possibles et donc produit cet élargissement.

Les évolutions des intensités intégrées de PL en fonction de $\frac{1000}{T}$, où T est la température variant de 4 K et 300 K, ont été reportées dans la figure 3.22 pour les échantillons M3R1050C0.4 et M3R1050C0.8, l'intensité intégrée de PL ayant été prise entre 1400 nm et 1650 nm. Les deux échantillons montrent des évolutions d'intensité de PL qui varient peu avec la température. En effet, l'intensité de PL décroît de moins de 25 % pour l'échantillon M3R1050C0.4 et 58 % pour l'échantillon M3R1050C0.8 entre 4 K et 300 K. Ces évolutions sont très différentes de ce qui se produit dans le silicium massif cristallin où on note jusqu'à trois ordres de grandeurs entre les intensités de PL à 4 K et 300 K [39], montrant que les processus de désexcitation non radiative sont faibles dans nos échantillons. Les évolutions des intensités font apparaître deux régimes :

– entre 4 K et 50 K, l'intensité de PL de l'échantillon M3R1050C0.4 ne

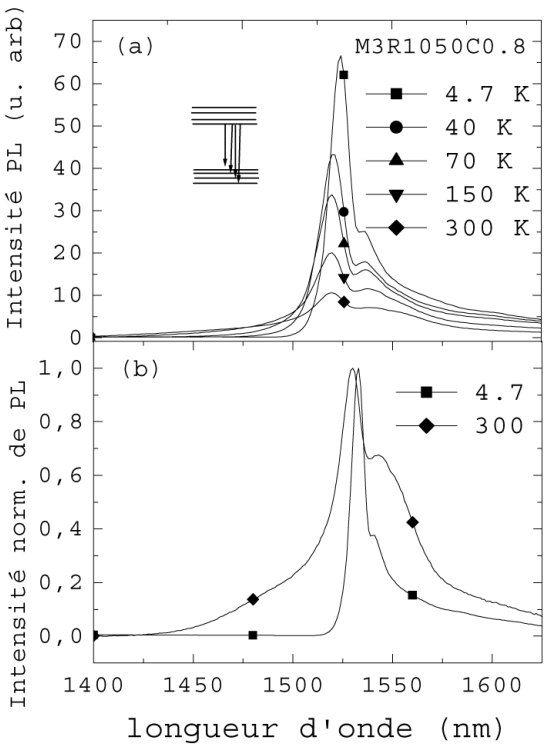

FIG. 3.21 – Evolution du spectre de PL de l'échantillon M3R1050C0.8 en fonction de la température entre 4 K et 300 K (a). Spectres normalisées à 4 K et 300 K (b).

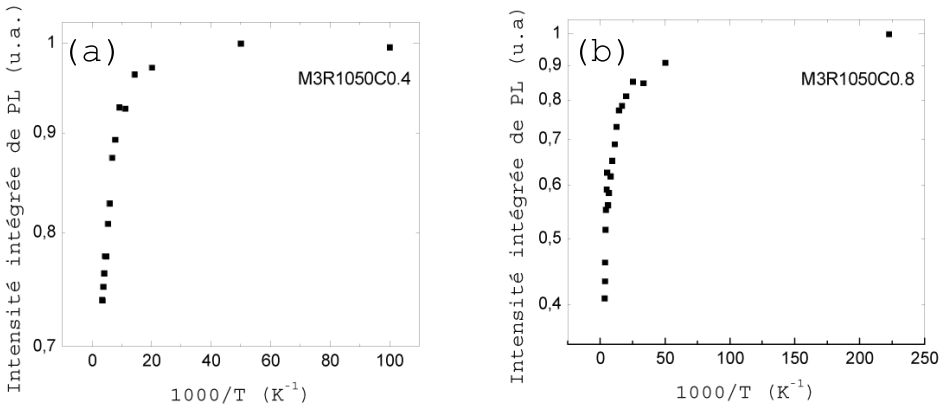

FIG. 3.22 – Evolution des intensités intégrées normalisées de PL à 1,54 μm en fonction de la température entre 4 K et 300 K pour les échantillons M3R1050C0.4 (a) et M3R1050C0.8 (b).

Echantillons	E (meV)
M3R1050C0.4	22,8
M3R1050C0.8	9,5

TAB. 3.4 – Energies d'activation des films M3R1050C0.4 et M3R1050C0.8 obtenues en utilisant la relation $\log \frac{I_0-I}{I} = \log C - \frac{E}{k_B T}$.

varie quasiment pas avec la température ;

– puis, au-dessus de 50 K, elle diminue brutalement. La même observation est faite pour l'échantillon M3R1050C0.8 mais la diminution de l'intensité intervient plus tôt, vers 20 K.

La figure 3.23 montre les évolutions des quantités $\log \frac{(I_0-I)}{I}$ en fonction de $\frac{1000}{T}$ pour les échantillons M3R1050C0.4 et M3R1050C0.8. Les ajustements linéaires de ces points expérimentaux font apparaître les énergies d'activation, dont les valeurs sont reportées dans le tableau 3.4.

Les énergies d'activation E obtenues à partir des évolutions des intensités de PL sont plus élevées que celles obtenues avec celles du temps de déclin. Cela suggère que les processus de désexcitation non radiative activés thermiquement qui influencent l'intensité de PL ne sont pas les mêmes que celles qui influencent le déclin de luminescence. En effet, lorsqu'on fait des expériences de PL continue, l'intensité de PL mesurée tient compte des processus d'excitation, de transfert d'énergie et de désexcitation, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on étudie uniquement le déclin de luminescence.

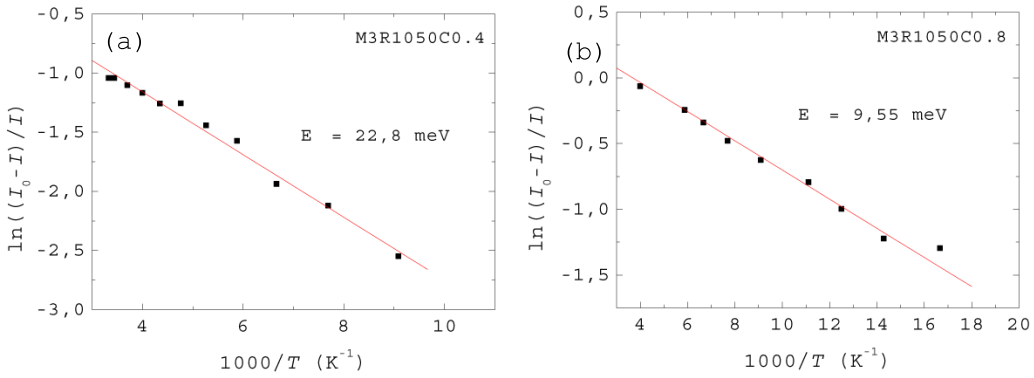

FIG. 3.23 – Evolution des quantités $\log \frac{(I_0-I)}{I}$ en fonction de $\frac{1000}{T}$ pour les échantillons M3R1050C0.4 (a) et M3R1050C0.8 (b).

3.4.6 Dépendance en température de la PL des nanocristaux de silicium

La figure 3.24 montre l'évolution du spectre de PL visible de l'échantillon M3R1050C1.8 pour différentes températures comprises entre 4 K et 300 K. Ces spectres ont été obtenus avec la raie 355 nm du laser YAG :Nd^{3+} avec une puissance de 15 mW. A toutes les températures, on observe une large bande de PL qui s'étend de 600 nm à 950 nm et qui provient de la recombinaison des excitons dans les nanocristaux de silicium. A côté de la large bande de PL attribuée aux nc-Si, on observe le pic à 980 nm qui correspond à la transition $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+}. Contrairement à l'évolution de la PL à 1,54 μm qui décroît de façon monotone entre 4 K et 300 K, l'évolution de l'intensité de PL des nc-Si dopés à l'erbium présente un maximum entre 50 K et 100 K.

La figure 3.25 montre les évolutions des intensités intégrées entre 600 nm et 900 nm de PL des nc-Si en fonction de la température de mesure pour différentes concentrations en erbium. On remarque que, quelle que soit la concentration en ions Er^{3+}, les nc-Si présentent la même évolution d'intensité de PL avec la température. Le maximum d'intensité de PL est obtenu à environ 70 K. Entre 4 K et 70 K, l'intensité de PL des nc-Si augmente de 40 % puis elle décroît de 80 % entre 70 K et 300 K. Par ailleurs, la figure 3.26 présente, pour différentes concentrations en erbium, l'évolution des énergies de PL des nc-Si en fonction de la température. Ces évolutions sont similaires à celles observées dans le cas de nanocristaux de silicium non dopés (Fig. 3.10).

Elles suggèrent que la PL observée dans les échantillons dopés correspond

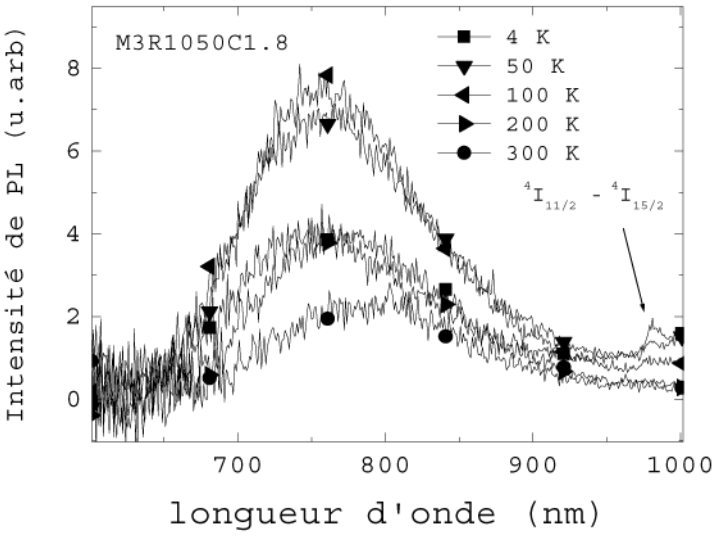

FIG. 3.24 – Evolution des spectres de PL des nc-Si en fonction de la température pour l'échantillon M3R1050C1.8.

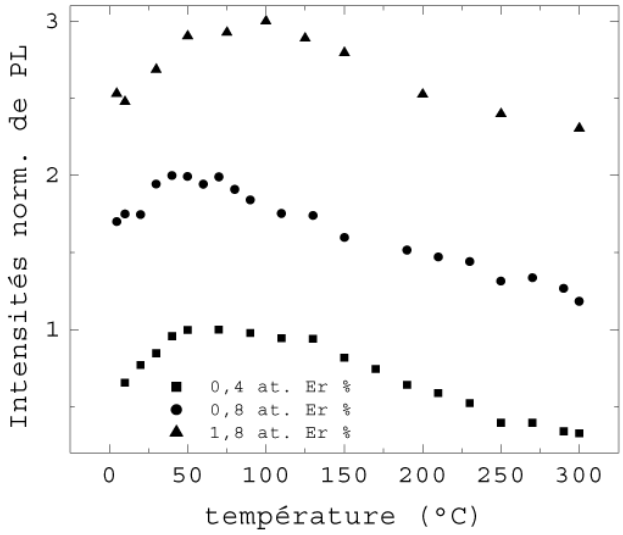

FIG. 3.25 – Evolution des intensités de PL des nanocristaux de silicium en fonction de la température pour les échantillons M3R1050C0.4, M3R1050C0.8 et M3R1050C1.8.

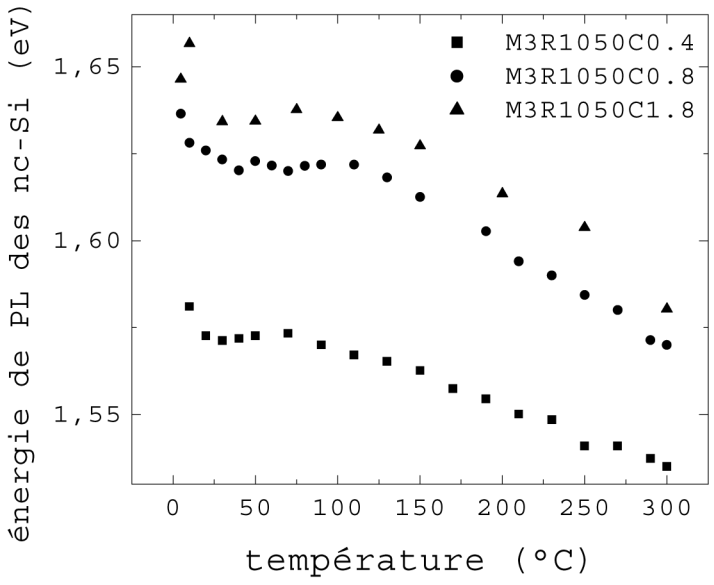

FIG. 3.26 – Evolution des énergies de PL des nc-Si en fonction de la température pour les échantillons M3R1050C0.4, M3R1050C0.8 et M3R1050C1.8.

à celle des nc-Si qui ne sont pas couplés aux ions Er^{3+}. Kik *et al.* [50] ont observé les mêmes évolutions d'intensité de PL des nc-Si dans des films de SiO_2 contenant des nanocristaux de silicium et dopés à l'erbium. Ils ont proposé un modèle qui considère deux assemblées de nanocristaux de silicium. La première assemblée de nc-Si est couplée aux ions Er^{3+} et ne contribue pas à la PL à 800 nm. L'autre assemblée des nc-Si n'est pas couplée aux ions Er^{3+}. Elle est à l'origine de la PL observée à 800 nm, ce qui justifie l'évolution observée de l'intensité de PL avec la température. De plus, ces évolutions de la PL des nc-Si, montrent que l'excitation de l'erbium ne se fait pas par absorption de photons émis par les nc-Si sinon on verrait aussi l'intensité de PL à 1,54 μm décroître en dessous de 70 K.

3.5 Effet de l'épaisseur de la couche de SiO sur la PL à 1,54 μm

Les multicouches SiO/SiO$_2$ nous ont permis d'obtenir des nc-Si de tailles contrôlées jusque 4 nm avec des distributions étroites. De plus, l'énergie de PL de ces nc-Si dépend leur taille (Fig. 3.8) [83]. Par ailleurs, le dopage à

l'erbium nous a permis de mettre en évidence un phénomène de couplage entre ces nc-Si et les ions Er^{3+}. Ce couplage se traduit par un transfert d'énergie des nc-Si vers les ions Er^{3+}. Dans le modèle proposé par Franzò *et al.* [49], un exciton photogénéré dans le nc-Si est rapidement piégé dans un état d'interface Si=O entre le nc-Si et la matrice de silice. Il se recombine en transférant son énergie vers le niveau $^4I_{9/2}$ de l'ion Er^{3+}. Une rapide relaxation vers le niveau $^4I_{11/2}$ se produit et conduit à l'émission d'un photon à 980 nm ou vers l'état $^4I_{13/2}$ suivie de l'émission d'un photon à 1535 nm. Dans ce cas, l'efficacité de couplage d'un nc-Si avec un ion Er^{3+} ne devrait pas dépendre de sa taille puisque le transfert d'énergie ne fait intervenir que le niveau à 1,5 eV de la liaison Si=O et le niveau $^4I_{9/2}$ de l'erbium. Dans cette étude, nous analysons l'effet de la taille des Si-nc sur la luminescence à 1,54 μm pour confirmer ou rejeter cette hypothèse.

3.5.1 Effet de la taille des nc-Si sur la luminescence à 1,54 μm

La figure 3.27 montre l'évolution du spectre de PL à 1,54 μm pour des épaisseurs de la couche de SiO de 2, 2,5, 3 et 4 nm dans des multicouches SiO/SiO_2 dopées à 0,8 at. Er % et recuits à 1050 $^\circ$C. Les intensités de ces spectres ont été corrigées pour correspondre à la même épaisseur totale de la couche de SiO. Ces échantillons sont notés M2R1050C0.8, M2.5R1050C0.8, M3R1050C0.8 et M4R1050C0.8. L'intensité de PL à 1,54 μm augmente avec l'épaisseur de la couche de SiO et atteint son maximum pour une épaisseur de la couche de SiO égale à 4 nm. Cette augmentation de l'intensité de PL à 1,54 μm avec la taille des nc-Si a été observée par Gourbilleau *et al.* [60] dans des multicouches Si/SiO_2 dopées à l'erbium et élaborées par pulvérisation magnétron réactive. En faisant varier la taille des nc-Si entre 1 et 7,5 nm, ils obtiennent le maximum de PL à 1,54 μm pour des grains de 4 nm. Ils ont attribué l'augmentation de l'intensité de PL à 1,54 μm à une augmentation du nombre d'ions Er^{3+} pouvant être excités. La diminution de l'intensité de PL à 1,54 μm pour des tailles de nc-Si supérieures à 4 nm est attribuée à la « perte » de confinement quantique des porteurs dans le nc-Si. En effet, lorsque la taille des nc-Si excède 5 nm, l'énergie du gap du silicium diminue. Cela pourrait favoriser les processus de désexcitation non radiative à 1,54 μm, notamment le mécanisme de transfert d'énergie inverse vers le silicium.

Afin de comprendre l'évolution de la PL à 1,54 μm, nous allons examiner les différents processus qui interviennent dans le phénomène de la photoluminescence. En effet, lorqu'on étudie la PL continue à 1,54 μm, trois processus sont à prendre en compte : l'excitation des nc-Si, le transfert possible de

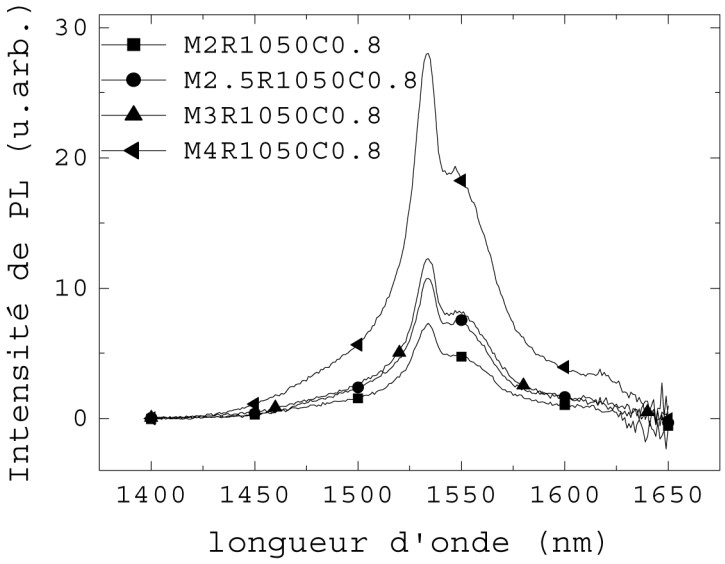

FIG. 3.27 – Evolution du spectre de PL à 1,54 μm en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO entre 2 nm et 4 nm.

taille des nc-Si (nm)	temps de déclin (ms)
2	1,5
3	1,3
4	1,9

TAB. 3.5 – Temps de déclin de luminescence de l'erbium à 1,54 μm pour des films contenant des nc-Si de taille 2, 3 et 4 nm.

l'énergie et la désexcitation de l'erbium.

Processus de désexcitation non radiative à 1,54 μm

La faible PL à 1,54 μm observée dans le cas des échantillons contenant des nc-Si de taille 2 nm peut être directement liée à la désexcitation de l'erbium. En effet, si l'ion Er^{3+} est dans un environnement où il existe une forte densité de défauts, les processus de désexcitation non radiative à 1,54 μm seront très importants. Nous avons mesuré le temps de déclin de luminescence à 1,54 μm pour les tailles de nc-Si égales à 2, 3 et 4 nm. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.5

Les temps de déclin obtenus sont en accord avec ceux obtenus dans la littérature [65, 55, 52]. Cependant, ils semblent peu dépendants de la taille

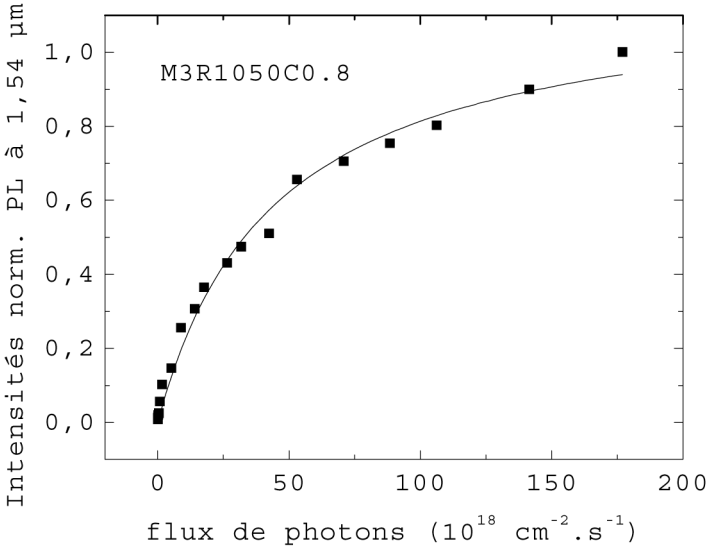

FIG. 3.28 – Evolution de l'intensité de PL à 1,54 μm en fonction du flux de photons pour des nanocristaux de silicium de taille 3 nm.

des nc-Si. En effet, il n'y a pas de corrélation directe entre les tailles de nc-Si et les temps de déclin mesurés. Dans ce cas, la faible intensité de PL obtenue pour l'échantillon contenant des nc-Si de taille 2 nm ne peut pas s'expliquer par l'existence de processus non radiatifs qui réduiraient le temps de déclin à 1,54 μm.

Section efficace d'absorption de l'erbium

Le modèle de Franzò [61] permet de mesurer la section efficace d'absorption des ions Er^{3+} en mesurant l'intensité de PL en fonction du flux de photons d'excitation :

$$\frac{I_{Er}}{I_{Er}^{max}} = \frac{\sigma_{eff}\tau_{Er}\phi}{1 + \sigma_{eff}\tau_{Er}\phi} \tag{3.7}$$

avec I_{Er} l'intensité de PL à 1,54 μm, I_{Er}^{max} l'intensité de PL à saturation, σ_{eff} la section efficace effective de l'erbium, ϕ le flux d'excitation de photons et τ_{Er} le temps de déclin de luminescence à 1,54 μm. Cette équation a été démontrée dans le chapitre 1 (paragraphe 1.2.4).

La figure 3.28 montre l'évolution de l'intensité de PL à 1,54 μm en fonction du flux de photons incidents pour le film M2R1050C0.8. Cette évolution est en accord avec l'équation 3.7. A bas flux, l'intensité de PL croît presque de

taille des nc-Si (nm)	σ_{eff} (10^{-17}cm^2)
2	1,4
3	1,3
4	1,4

TAB. 3.6 – Sections efficaces d'absorption effectives de l'erbium mesurées pour des nanocristaux de silicium de taille 2, 3 et 4 nm.

façon linéaire avec le flux d'excitation et tend vers la saturation à haut flux. L'ajustement des points expérimentaux avec une équation du type $y = a\frac{bx}{1+bx}$ permet de déterminer le produit des paramètres $\sigma_{eff} \times \tau_{Er}$. En reprenant les valeurs de temps de déclin τ_{Er} du tableau 3.5, on obtient les valeurs de section efficace effective de l'erbium, qui sont données dans le tableau 3.6 pour les différentes tailles de nc-Si. Elles sont en accord avec celles de la littérature [61, 64, 84]. Elles confirment un mécanisme d'excitation indirecte des ions Er^{3+} via les nanocristaux de silicium. Cependant, contrairement à ce qui a été observé par Garcia *et al.* [76], la section efficace d'absorption mesurée ne dépend pas de la taille des nc-Si. Le maximum de PL à 1,54 μm pour un diamètre de nc-Si égal à 4 nm ne peut donc à priori pas s'expliquer par les processus d'excitation de l'erbium.

Processus de transfert d'énergie entre les nanocristaux de silicium et les ions Er^{3+}

Etant donné que le maximum de PL à 1,54 μm ne semble s'expliquer ni par l'excitation, ni par la désexcitation de l'ion Er^{3+}, le processus de transfert d'énergie reste à prendre en compte.

Dans la figure 3.29, sont représentés pour les différentes tailles de nc-Si (2, 2,5, 3 et 4 nm) les spectres de PL visible des échantillons non dopés SiO/SiO_2 et dopés SiO :Er/SiO_2 :Er. La luminescence des échantillons non dopés est attribuée à la recombinaison des excitons dans les nanocristaux de silicium. Les échantillons dopés présentent une PL résiduelle qui est attribuée aux nc-Si qui ne sont pas couplés aux ions Er^{3+}. Si l'on compare l'intensité de cette PL résiduelle des échantillons dopés à celle des nc-Si sans dopage, on remarque que la proportion de nc-Si qui couple avec les ions Er^{3+} augmente avec la taille des nc-Si. Ce résultat suggère que pour une distribution en taille de nc-Si donnée, les ions Er^{3+} couplent préférentiellement avec les grains les plus gros.

Une mesure quantitative de l'efficacité de couplage peut être obtenue en calculant pour chaque distribution de nc-Si la proportion qui a couplé avec les ions Er^{3+}. Cette efficacité de couplage des nc-Si avec les ions Er^{3+} se

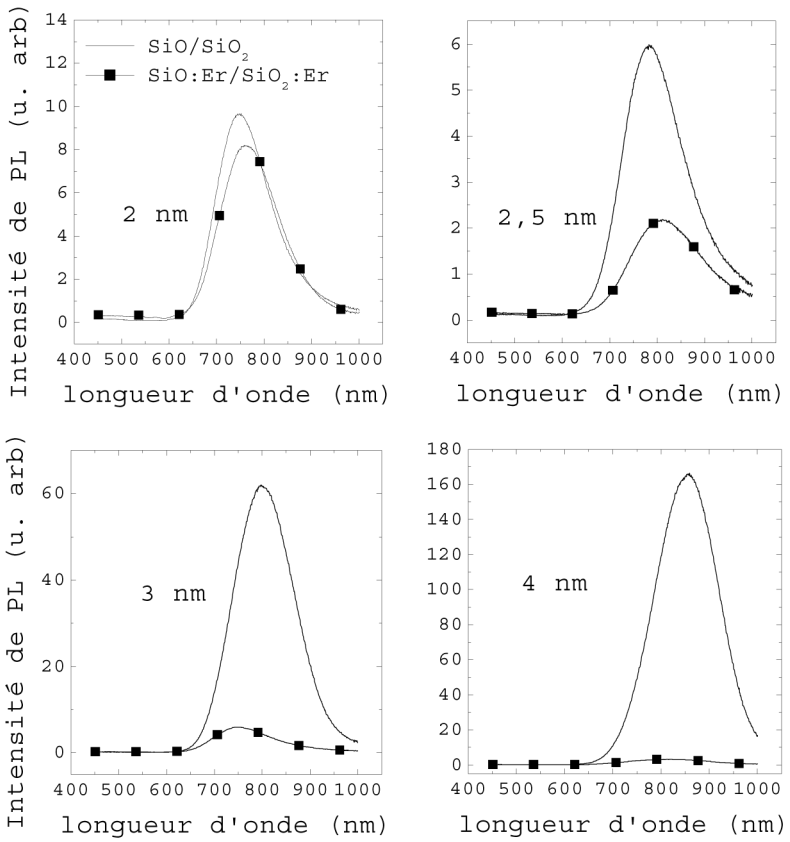

FIG. 3.29 – Spectres de PL des nc-Si avant et après dopage pour des tailles de nanocristaux de 2, 2,5, 3 et 4 nm.

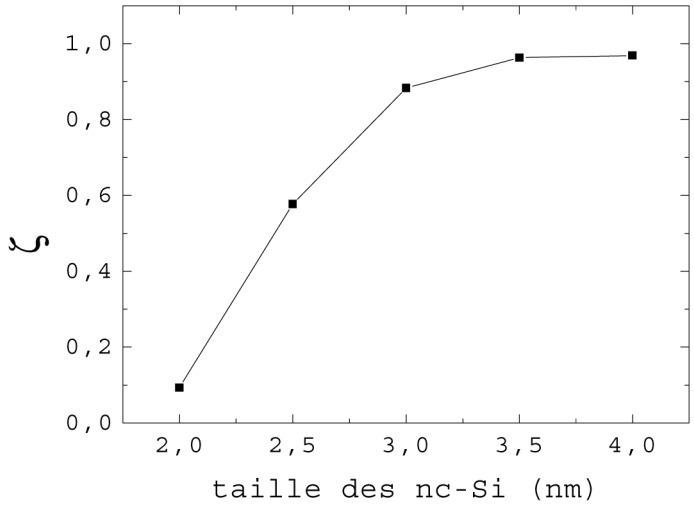

FIG. 3.30 – Evolution de l'efficacité de couplage ζ avec la taille des nc-Si.

calcule en faisant le rapport des intensités intégrées de PL avant et après dopage à l'erbium. Si l'on considère que la perte d'énergie de PL des nc-Si après dopage à l'erbium est due au transfert d'énergie vers les ions Er^{3+}, l'efficacité de couplage ζ s'écrit :

$$\zeta = \frac{I_{nc-Si} - I^{Er}_{nc-Si}}{I_{nc-Si}} \tag{3.8}$$

où I_{nc-Si} est l'intensité intégrée de PL des nc-Si en l'absence de dopage et I^{Er}_{nc-Si}, l'intensitée intégrée résiduelle de PL des nc-Si après dopage à l'erbium. Ce paramètre ζ représente la proportion de nc-Si qui a couplé avec les ions Er^{3+}. Son évolution est représenté dans la figure 3.30 en fonction de la taille des nc-Si. En effet, l'efficacité de couplage des nc-Si de taille 2 nm est faible (environ 10%). Cette efficacité de couplage ζ augmente presque de façon linéaire pour des tailles de nanocristaux allant de 2 nm à 3 nm et sature au delà de 3,5 nm où elle atteint 95%.

La figure 3.31 représente les spectres de PL normalisés des échantillons non dopés de tailles égales à 2, 3 et 4 nm. Au dessus des spectres, sont représentés les niveaux d'énergie de l'erbium. Il est probable que la faible efficacité de couplage des ions Er^{3+} avec les nc-Si de taille 2 nm soit liée au désaccord énergétique entre les niveaux des nc-Si (747 nm - 1,66 eV) et le niveau $^4I_{9/2}$ de l'erbium (830 nm - 1,5 eV). Dans le cas des nc-Si de taille 4 nm (855 nm - 1,45 eV), le désaccord énergétique étant plus faible, cela favorise

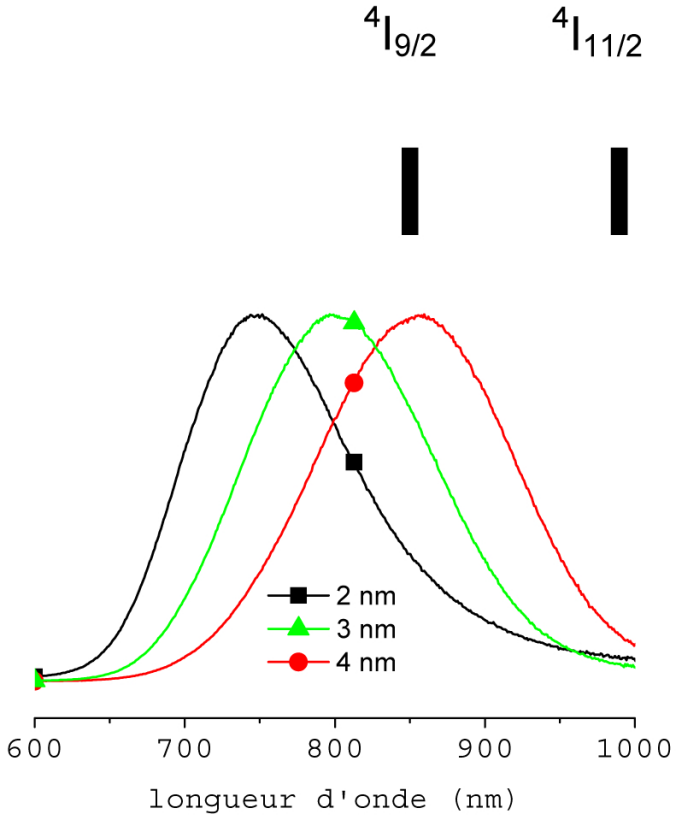

FIG. 3.31 – Spectres de PL normalisés des nc-Si de tailles 2, 3 et 4 nm et niveaux de l'ion Er^{3+}.

un transfert d'énergie efficace vers les ions Er^{3+}.

Effet de la concentration en erbium

La figure 3.32 présente, pour différentes concentrations en erbium, les spectres de PL normalisés pour des nanocristaux de taille 3 nm. Il apparaît clairement un décalage de la bande de PL des nc-Si qui n'ont pas couplé avec les ions Er^{3+} vers les hautes énergies quand la concentration en erbium augmente. En particulier, la multicouche M3R1050C0.4 montre une large bande de PL dont le maximum se situe vers 775 nm. Lorsqu'on augmente la concentration en erbium, ce maximum se décale vers 740 nm pour les échantillons M3R1050C0.8 et M3R1050C1.8. Cette évolution montre que la PL résiduelle après incorporation d'erbium est celle des plus petits nc-Si, ce qui confirme l'effet de couplage avec les nanocristaux de taille 4 nm.

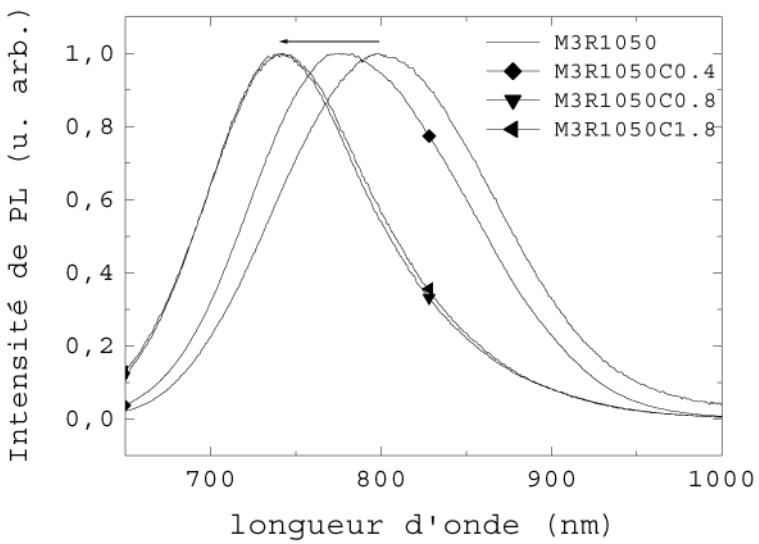

FIG. 3.32 – Evolution normalisée de la bande de PL de nc-Si avec la concentration en erbium.

3.5.2 Influence des épaisseurs de SiO supérieures à 5 nm

Nous présentons maintenant l'effet de l'épaisseur de la couche de SiO sur la PL à 1,54 μm pour des épaisseurs supérieures à celles permettant de contrôler la taille des nc-Si.

La figure 3.33 présente pour différentes épaisseurs de SiO (d_{SiO}), les évolutions des maxima d'intensité de PL à 1,54 μm en fonction de la température de recuit. Afin d'accroître la visibilité des courbes, les intensités de PL de l'échantillon avec une épaisseur de SiO égale à 4 nm ont été multipliées par 13.

Films d'épaisseurs $d_{SiO} \leq 5$ nm

L'intensité de PL à 1,54 μm augmente avec la température de recuit et sature vers 900 °C. Cette augmentation de l'intensité de PL à 1,54 μm avec le recuit est généralement attribuée à l'annihilation des défauts qui jouent le rôle de centres de recombinaison non radiative mais aussi à la formation de complexes Er–O nécessaire à l'activation optique des ions Er^{3+}. Dans nos films, la démixtion de la couche de SiO conduit à la formation d'agrégats de silicium vers 600 °C. Ces agrégats de silicium qui ont une grande section efficace d'absorption augmentent le nombre d'ions Er^{3+} pouvant être excités.

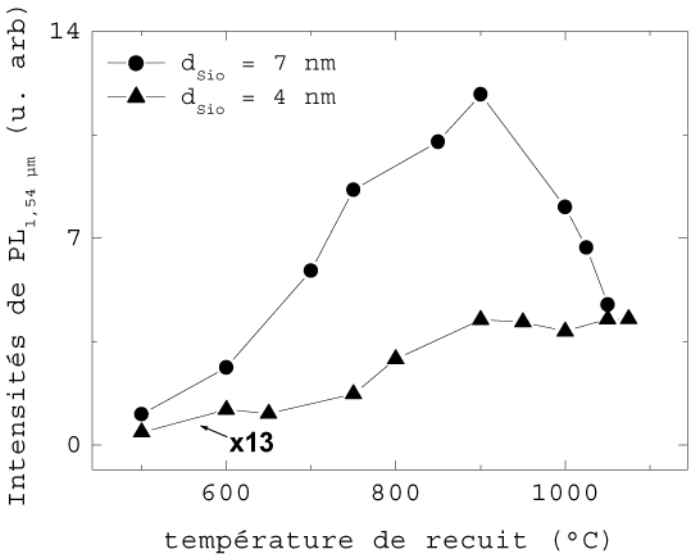

FIG. 3.33 – Evolution de l'intensité de PL à 1,54 μm pour différentes épaisseurs de couches de SiO (d_{SiO}) en fonction de la température de recuit.

Le nombre d'ions Er^{3+} optiquement actifs augmente ainsi avec l'apparition de plus en importante d'agrégats de silicium. L'intensité de PL est maximale lorsque les nc-Si ont atteint leur taille limite.

Films d'épaisseurs $d_{SiO} \geq 5$ nm

L'échantillon avec $d_{SiO} = 7$ nm présente une évolution différente de l'intensité de PL à 1,54 μm de celle de la couche $d_{SiO} = 4$ nm. Elle augmente avec la température de recuit, atteint son maximum à 900 $^\circ$C et redécroît pour les températures de recuit supérieures. L'augmentation de l'intensité de PL peut être attribuée à la passivation des défauts, à la formation de particules de silicium qui vont agir comme sensibilisateurs pour les ions Er^{3+} et à l'activation optique des ions Er^{3+}. La diminution de l'intensité de PL à 1,54 μm peut être attribuée à la diminution de la densité des agrégats de silicium du fait du phénomène de coalescence des grains. Cette diminution de la densité de particules de silicium entraîne une diminution du nombre d'ions Er^{3+} pouvant être excités et, par conséquent, la diminution globale de l'intensité de PL. La diminution de l'intensité de PL à 1,54 μm peut aussi suggérer l'apparition de processus de désexcitation non radiative en compétition avec les processus radiatifs [66]. Cet aspect sera développé dans le chapitre suivant.

La plus faible intensité de PL observée dans les cas de la multicouche avec d_{SiO} égale à 4 nm peut avoir plusieurs origines. Premièrement, la majorité des ions Er^{3+} présents dans la couche de SiO_2 sont optiquement inactifs à cause de l'épaisseur importante de cette couche. En effet, seuls les ions Er^{3+} qui sont à une distance de 0,5 nm des nanocristaux peuvent être excités [58]. Ces ions qui n'émettent pas de lumière peuvent absorber l'énergie de PL émise par ceux qui sont près des nc-Si. De plus, il y a probablement une forte densité de défauts aux interfaces Si/SiO_2. Ces défauts très proches des ions Er^{3+} vont agir comme des centres de recombinaison non radiative. L'énergie de PL des ions ou des agrégats de silicium qui sont trop proches des interfaces est ainsi perdue.

La différence entre les échantillons M7R1050C0.8 et M4R1050C0.8 est l'épaisseur de la couche de SiO. La densité de particules de silicium dans l'échantillon M7R1050C0.8 est probablement plus importante que dans M4R1050C0.8. Cela est en faveur d'une augmentation de la section efficace d'absorption effective de l'erbium et donc du rendement d'émission à 1,54 μm. Cela pose cependant le problème du couplage possible avec les particules de silicium non cristalline ou de très petite dimension, car à 700 °C, aucun caractère cristallin n'est observé.

3.6 Conclusion du chapitre

Nous avons élaboré par évaporation de SiO et SiO_2 des structures multicouches SiO/SiO_2. Des nc-Si de tailles contrôlées avec des distributions en tailles étroites sont formés en recuisant les échantillons à 1050 °C. Ces nc-Si luminescent dans le domaine visible, autour de 800 nm, avec des énergies qui dépendent de leur taille. Après dopage à l'erbium, les multicouches présentent une autre bande de PL à 1,54 μm correspondant à la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'erbium. L'augmentation de l'intensité de PL à 1,54 μm avec la formation de nc-Si traduit un phénomène de couplage entre les ions Er^{3+} et ces nc-Si qui se manifeste par un transfert d'énergie. La concentration d'erbium optimale conduisant au maximum de PL à 1,54 μm a été mesurée et vaut 1 %. L'étude des évolutions de l'intensité de PL et du déclin de luminescence à 1,54 μm en fonction de la température a montré que les processus de désexcitation non radiative activés thermiquement qui limitent la luminescence à 1,54 μm dans le silicium massif sont faibles dans ces multicouches. Un résultat important est la mise en évidence d'un couplage préférentiel des ions Er^{3+} avec les nanocristaux de silicium de taille 4 nm. En effet, l'échantillon contenant des nc-Si de taille 4 nm présente l'intensité maximale de PL à 1,54 μm. Ce résultat n'est pas dû aux processus d'excitation ou de désexci-

tation puisqu'aucun effet de taille n'a été observé dans la mesure des temps de déclin à 1,54 μm et des sections efficaces d'absorption de l'erbium. En fait, ce phénomène a été expliqué par l'accord énergétique entre les niveaux des nc-Si de taille 4 nm et ceux de l'ion Er^{3+} qui interviennent dans le processus de transfert d'énergie. Finalement, l'intensité de PL à 1,54 μm est plus importante avec une multicouche dont l'épaisseur de SiO est supérieure à 5 nm, c'est-à-dire dans des conditions où on ne forme plus des nc-Si de taille controlée. Ce résultat sera expliqué dans le chapitre suivant dans lequel on étudiera des films minces d'oxyde de silicium dopés à l'erbium et recuits en dessous de 1000 $^\circ$C.

Chapitre 4

Les couches minces SiO_x dopées à l'erbium

.

Nous avons montré dans le chapitre précédent que l'émission intense à 1,54 μm de l'erbium dans les matrices d'oxyde de silicium nécessite la formation de nanocristaux de silicium, qui agissent comme sensibilisateurs pour l'excitation de l'erbium. Ils absorbent l'énergie d'excitation et la transfèrent aux ions Er^{3+}. Cependant, certains auteurs, qui ont observé une forte luminescence de l'erbium dans des oxydes de silicium contenant des particules amorphes de silicium suggèrent que la nature cristalline ou amorphe des particules de silicium n'est pas déterminante pour l'excitation des ions Er^{3+} [65, 67, 85]. Malgré cette forte luminescence de l'erbium, d'autres auteurs [86, 87, 88, 89] ont noté qu'une très faible proportion des ions Er^{3+} sont réellement excités, en dessous de 10 %. L'intensité de PL des ions Er^{3+} devra donc être d'autant plus importante que la démixtion de la matrice produit une densité importante de particules de silicium. Les films de SiO_x, compte tenu du phénomène de démixtion, pourraient permettre d'obtenir un fort signal de luminescence de l'erbium. En effet, nous avions observé dans les multicouches SiO/SiO_2, une très forte augmentation de l'intensité de PL à 1,54 μm avec la température de recuit. De plus, ce maximum de l'intensité de PL à 1,54 μm était obtenu en dessous de la température de cristallisation du silicium dans les films.

Dans ce chapitre, nous commençons l'étude par la recherche de la composition chimique optimale en oxygène dans des films SiO_x dopés à l'erbium conduisant au maximum de PL à 1,54 μm. Des matrices SiO_x de compositions en oxygène différentes sont élaborées par coévaporation de Si et SiO_2. Le phénomène de démixtion dans ces films SiO_x est étudié par spectroscopie d'absorption infrarouge et la caractérisation optique est effectuée par spec-

SiO_x non dopés	SiO_x dopés Er
Si	Si :Er
$SiO_{0,4}$	$SiO_{0,4}$:Er
$SiO_{0,8}$	$SiO_{0,8}$:Er
SiO_1	SiO_1 :Er
$SiO_{1,2}$	$SiO_{1,2}$:Er
$SiO_{1,6}$	$SiO_{1,6}$:Er
SiO_2	SiO_2 :Er

TAB. 4.1 – Compositions des échantillons non dopés SiO_x et dopés avec 0,8 at. Er % SiO_x :Er.

troscopie de photoluminescence. La plus grande partie de ce chapitre est consacrée à la caractérisation des films de composition SiO_1 dopés à l'erbium et élaborés par évaporation directe de poudre de SiO. Une étude préalable des échantillons non dopés est présentée. Puis, la caractérisation de la luminescence de l'erbium dans ces films est abordée. Les effets de la température de recuit sur l'intensité de PL à 1,54 μm des films sont étudiés. Les processus de désexcitation et d'excitation de l'erbium ont été analysés par spectroscopie de PL résolue en temps pour comprendre les évolutions de l'intensité de PL à 1,54 μm avec la température de recuit.

4.1 Recherche de la composition optimale des films SiO_x dopés Er pour la luminescence à 1,54 μm

4.1.1 Elaboration des échantillons

Nous avons élaboré par coévaporation de Si et SiO_2, des échantillons d'oxyde de silicium de compositions globales SiO_x avec des concentrations en oxygène différentes et des échantillons SiO_x dopés à l'erbium (SiO_x :Er). Ces échantillons ont été obtenus en faisant varier les vitesses relatives de dépôt des deux sources. La concentration d'erbium est égale à 0,8 at.% dans tous les échantillons. Les compositions des échantillons sont résumées dans le tableau 4.1

4.1.2 Caractérisation des échantillons SiO_x par spectroscopie d'absorption infrarouge

Les films de SiO_x élaborés par coévaporation de Si et SiO_2 peuvent présenter une structure interne inhomogène. En effet, pour un x donné, un film SiO_x peut présenter des compositions microscopiques très différentes : le film peut être homogène ou peut présenter une phase de Si pur insérée dans une matrice de composition SiO_y avec $y \geq x$. La valeur de x, égale au rapport du nombre d'atomes d'oxygène sur le nombre d'atomes de silicium, peut être mesurée par EDXS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Elle a permis de montrer, dans le cas de films de SiO élaborés par évaporation directe de poudre de SiO, que la composition globale du film reste constante avec le traitement thermique sous vide [1]. Par contre, lors du traitement thermique, la composition de la matrice peut changer à cause de la démixtion qui se produit dans le film.

La spectroscopie d'absorption infrarouge qui est une technique sensible aux modes de vibrations des liaisons Si–O–Si permet de suivre l'évolution de la matrice de composition SiO_y. La relation linéaire entre y et la fréquence ν du mode de vibration s'écrit :

$$\nu = 918 + 81y \tag{4.1}$$

Les films non recuits

La figure 4.1 montre le spectre d'absorption infrarouge de l'échantillon $SiO_{0,4}$ non recuit, obtenu avec une résolution de 4 cm^{-1} entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1}. Ce spectre montre les pics caractéristiques des modes de vibration des groupements Si–O–Si, Si–H et Si–OH :

- les bandes à 455 cm^{-1} et à 800 cm^{-1} correspondent respectivement aux modes de balancement et d'élongation symétrique de la vibration de l'atome d'oxygène dans le groupement Si-O-Si ;
- le pic de faible intensité observé vers 881 cm^{-1} correspond à la liaison O_3-Si-H ;
- le pic très intense obtenu vers 1050 cm^{-1} correspond au mode de la vibration asymétrique du groupement Si-O-Si ;
- les bandes peu intenses observées aux alentours de 2133 cm^{-1} correspondent à la présence de liaisons Si–H.
- la bande observée vers 3460 cm^{-1} correspond à la présence de liaisons Si-O-H.

Rinnert *et al.* ont montré qu'une faible quantité d'hydrogène pouvait exister dans les films [1], suite à l'adsorption d'eau par les échantillons qui peuvent

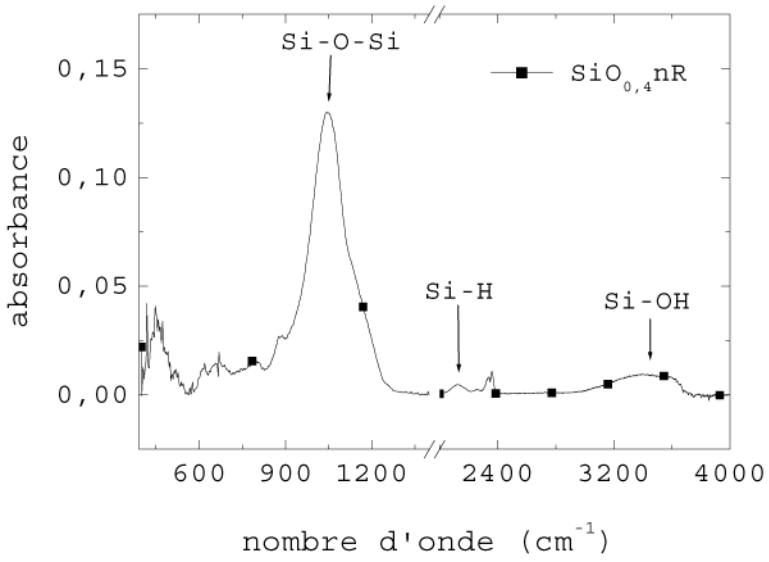

FIG. 4.1 – Spectre d'absorption infrarouge de l'échantillon non recuit, $SiO_{0,4}$nR.

présenter une porosité importante après leur élaboration. Des liaisons Si–H et Si–OH peuvent alors se former sous différentes configurations. Des mesures de désorption thermique ont permis de montrer que cette faible quantité d'eau sort de l'échantillon entre 100 et 450 ° C.

Le pic du mode de vibration d'élongation asymétrique de l'atome d'oxygène dans le groupement Si–O–Si permet de déterminer la composition de la matrice. La figure 4.2 montre les bandes d'absorption de ce mode pour différents échantillons SiO_x $(0,4 \leq x \leq 2)$ non recuits, obtenus après dépôt. On observe une augmentation de l'intensité de ce pic avec le coefficient x du film. De plus, le maximum se décale vers les grandes valeurs du nombre d'onde quand x augmente, allant de 1053 cm^{-1} pour l'échantillon $SiO_{0,4}$ à 1072 cm^{-1} pour l'échantillon SiO_2. Les valeurs y de la composition de la matrice, trouvées à l'aide de l'équation 4.1, sont données dans le tableau 4.2

A l'exception de l'échantillon SiO_2, tous les autres présentent une valeur de y supérieure à la valeur x correspondant à la composition moyenne de l'alliage SiO_x. Ce résultat suggère que les films sont inhomogènes et qu'il existe des zones de Si pur insérées dans une matrice enrichie en oxygène.

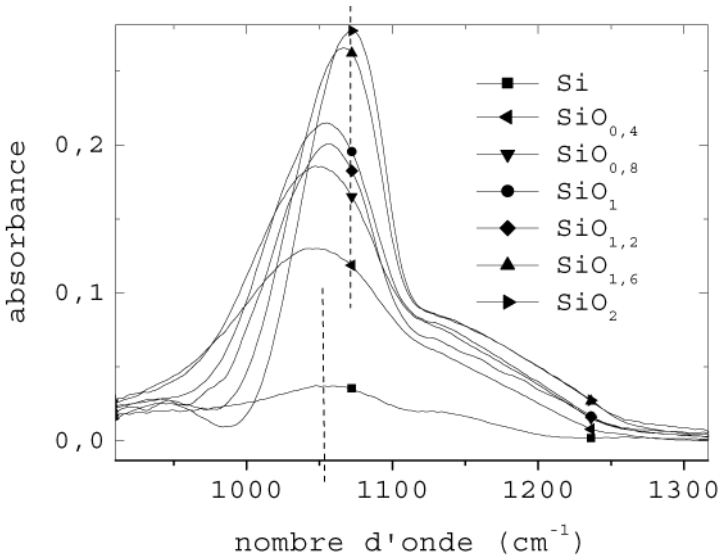

FIG. 4.2 – Spectres d'absorption infrarouge des échantillons non recuits SiO_x.

SiO_x non dopés	coefficient y trouvé avec l'équation 4.1
$SiO_{0,4}$	1,57
$SiO_{0,8}$	1,6
SiO_1	1,66
$SiO_{1,2}$	1,7
$SiO_{1,6}$	1,8
SiO_2	1,9

TAB. 4.2 – Coefficient y de la composition de la matrice SiO_y des films, obtenu en utilisant la relation 4.1.

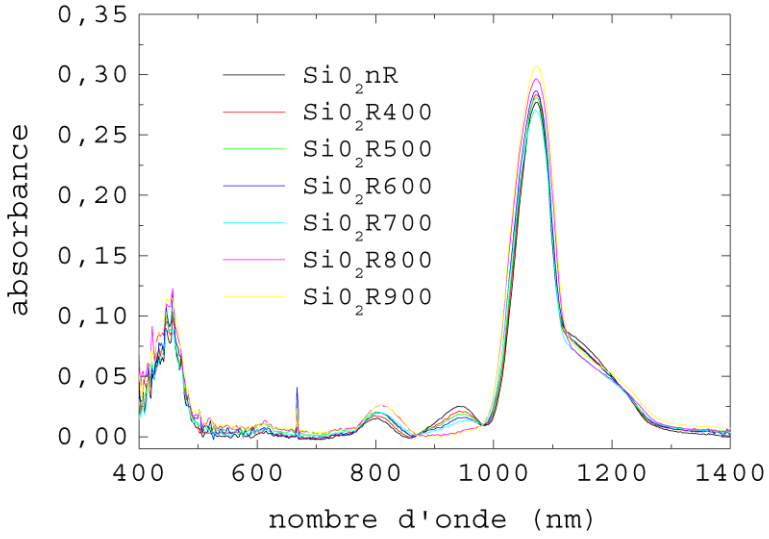

FIG. 4.3 – Evolution du spectre d'absorption infrarouge du film SiO_2 avec le recuit.

Effet du recuit

La figure 4.3 montre l'évolution du spectre d'absorption infrarouge du film SiO_2 avec la température de recuit jusqu'à 900 °C. Ces spectres ont été obtenus avec une résolution de 4 cm^{-1}. Les films présentent quatre bandes d'absorption :

- la bande à 455 cm^{-1} correspond aux modes de balancement du groupement Si–O–Si ;
- la bande à 812 cm^{-1} correspond aux modes d'élongation symétrique du groupement Si–O–Si ;
- la bande à 943 cm^{-1} est attribuée à des défauts ; cette bande disparaît avec le recuit ;
- la bande observée vers 1071 cm^{-1} correspond à l'élongation asymétrique de l'atome d'oxygène dans le groupement Si–O–Si. L'épaulement à 1200 cm^{-1} est dû au même mode de vibration et correspond à un mouvement des seconds voisins en antiphase.

Les fréquences ne varient pas avec la température de recuit, ce qui prouve la stabilité du film de SiO_2. Par contre, les films obtenus par coévaporation de Si et SiO_2 évoluent avec la température de recuit. Ainsi, la figure 4.4 montre, pour le film $SiO_{0,4}$, l'évolution du pic d'élongation asymétrique de l'atome d'oxygène dans le groupement Si–O–Si en fonction de la température de recuit. On observe un décalage de ce pic de 1048 cm^{-1} pour le film non

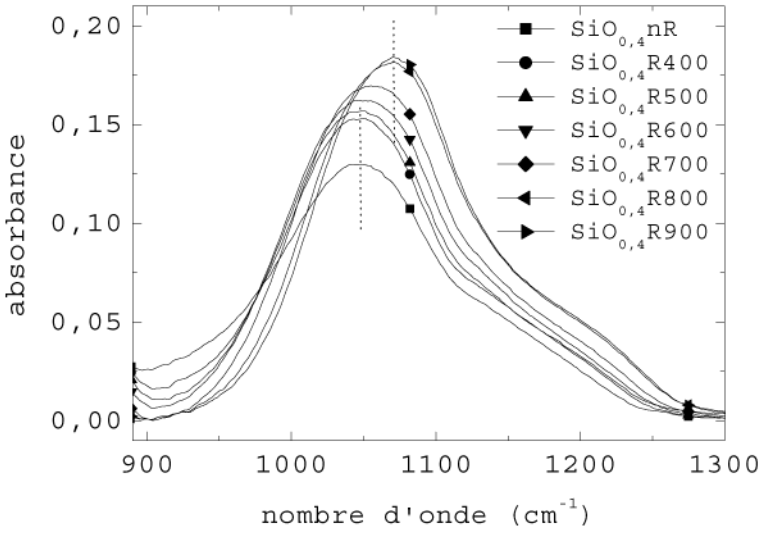

FIG. 4.4 – Evolution du pic d'élongation asymétrique de l'atome d'oxygène dans le groupement Si–O–Si en fonction de la température de recuit pour le film $SiO_{0,4}$. Les spectres ont été obtenus avec une résolution de 4 cm^{-1}.

recuit à 1070 cm^{-1} pour le film recuit à 900 ° C, qui traduit une évolution de la composition chimique de la matrice.

La figure 4.5 montre pour tous les échantillons SiO_x, les évolutions du coefficient y de la matrice avec le recuit. On observe deux évolutions bien distinctes de y avec la température de recuit :

- pour les films qui ont une valeur de x élevée, le coefficient y de la matrice varie peu. y vaut environ 1,83 pour le film $SiO_{1,6}$ et 1,9 pour le film SiO_2 sur toute la gamme de température de recuit. Pour le film $SiO_{1,2}$, y varie peu, de 1,71 à 1,78 ;
- pour les films dont la valeur de x est inférieure ou égale à 1, y varie beaucoup avec la température de recuit après 600 ° C. Le coefficient y augmente vite et tend vers 2 pour les hautes températures de recuit. En particulier, pour l'échantillon $SiO_{0,4}$, il vaut 1,57 pour le film non recuit et presque 1,9 pour le film recuit à 900 ° C.

Les évolutions du coefficient y avec le recuit confirment le phénomène de démixtion de la matrice [1]. La faible dépendance de y avec le recuit pour les échantillons contenant des concentrations élevées en oxygène montre leur stabilité thermodynamique.

En résumé, nous avons élaboré des films de SiO_x de composition globable x variable. Nous avons mis en évidence le phénomène de démixtion dans ces

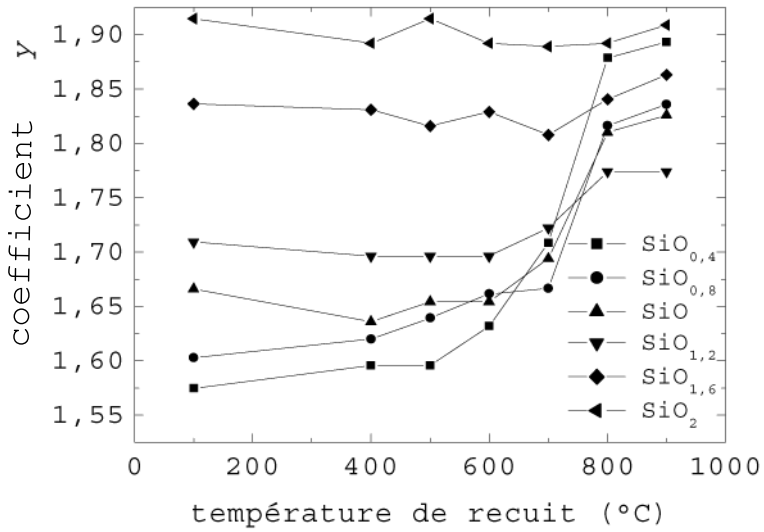

FIG. 4.5 – Evolution du coefficient y de la matrice SiO_y avec le recuit.

films. Cette démixtion est particulièrement active dans les films SiO_x avec $x \leq 1$. Nous allons maintenant étudier les propriétés de photoluminescence de ces films.

4.1.3 Caractérisation des films SiO_x par spectroscopie de photoluminescence

La figure 4.6 présente les spectres de PL dans le domaine visible des différents échantillons SiO_x recuits jusqu'à 900 ° C. Les échantillons $SiO_{1,6}$ et SiO_2 montrent une bande intense à haute énergie, vers 470 nm (2,6 eV). Les échantillons Si et $SiO_{0,4}$ présentent les mêmes bandes de PL mais avec des intensités plus faibles.

Les échantillons $SiO_{0,8}$, SiO_1 et $SiO_{1,2}$ montrent des spectres de PL qui ressemblent à ceux des films d'oxyde de silicium obtenus par évaporation directe de poudre de SiO [3]. On retrouve, à haute énergie, une bande de PL intense dont l'intensité diminue avec la température de recuit et, dans le domaine visible, autour de 700 nm, une bande de PL dont l'intensité et l'énergie du maximum varient avec la température. Le maximum de la bande de PL observée dans le domaine visible semble se décaler vers les basses énergies (grandes longueurs d'onde) avec la température de recuit.

L'analyse de ces courbes fait donc apparaître deux bandes de PL bien

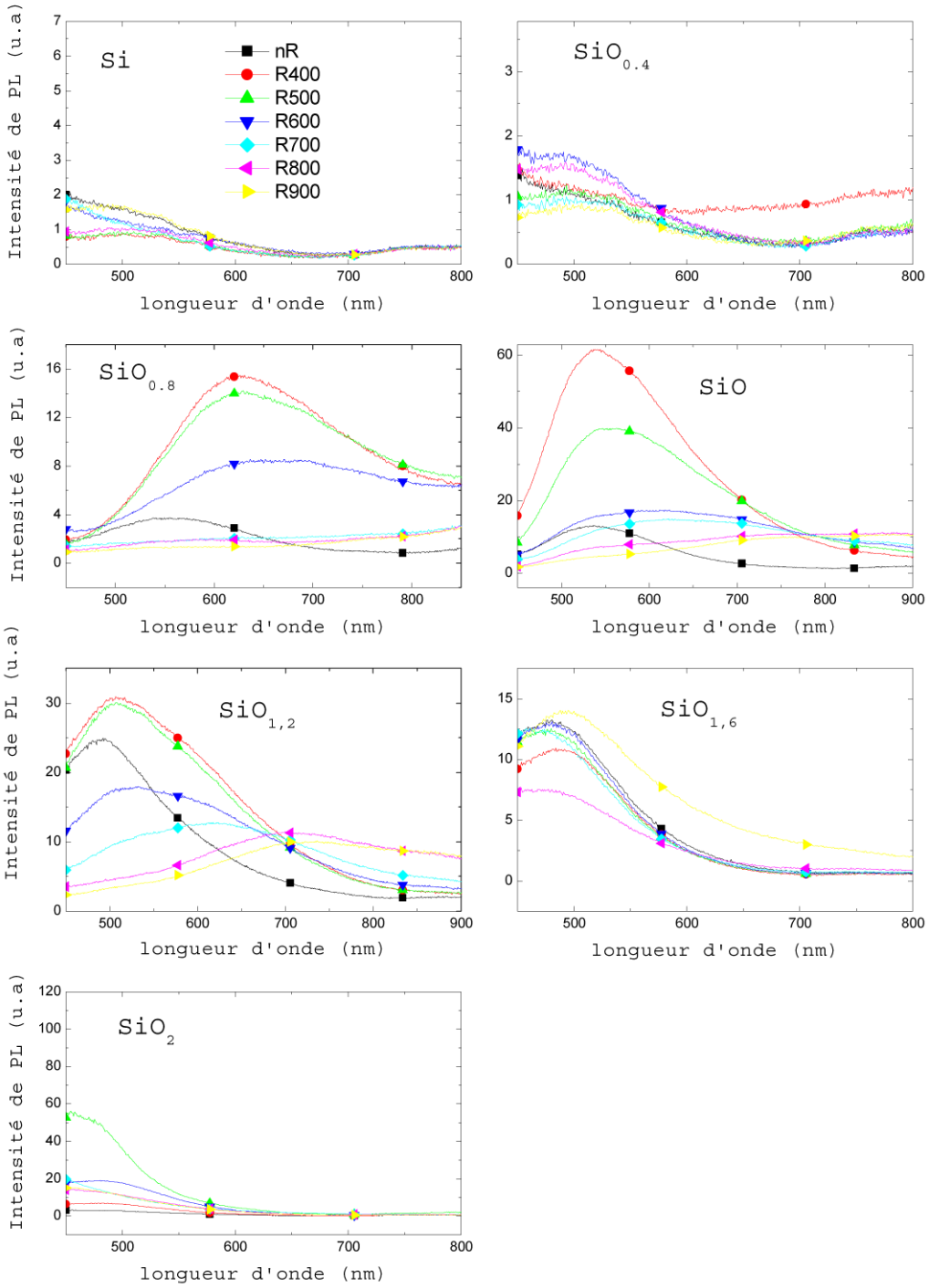

FIG. 4.6 – Spectres de PL dans le domaine visible des échantillons SiO_x recuits juqu'à 900 °C.

distinctes : une bande de PL à haute énergie et une autre à basse énergie. La bande de PL observée à haute énergie est souvent observée dans les oxydes de silicium et est attribuée à la luminescence des défauts de l'oxyde. Elle correspond à la présence de défauts de type NHOHC (Nonbridging Oxygen Hole Centers) [90, 23] : ce sont des défauts liés à la présence d'atomes d'oxygène non liés. L'autre bande de PL est corrélée à l'apparition de silicium pur par démixtion de la couche de SiO_x qui apparaît à partir de 600 °C (voir Fig. 4.5). L'origine de cette bande de PL obtenue dans le visible est encore sujette à controverse. La luminescence observée peut être attribuée soit :

- à la recombinaison des excitons dans les particules amorphes de silicium due au confinement spatial des porteurs ;
- soit à la recombinaison des excitons photogénérés dans la matrice à l'interface Si/SiO_x.

En effet, la démixtion de la couche de SiO_x produit des grains de Si amorphes confinés spatialement, ce qui augmente la probabilité de recombinaison radiative des excitons.

Nous avons donc obtenu de la PL visible dans les films de SiO_x recuits. L'origine de cette PL n'a pas été démontrée mais elle est corrélée à la formation de particules amorphes de Si. Nous allons maintenant doper ces films avec de l'erbium afin de déterminer la composition chimique optimale de la matrice SiO_x qui conduit au maximum de PL de l'erbium à 1,54 μm.

4.1.4 Influence du dopage à l'erbium

La figure 4.7 montre les évolutions des spectres de PL dans le domaine infrarouge des échantillons SiO_x :Er dopé à 0,8 at. % en fonction de la température de recuit. Les échantillons Si :Er et SiO_2 :Er ne montrent pas de PL quelle que soit la température de recuit. Tous les autres échantillons montrent des spectres correspondant à la transition $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'erbium.

Les échantillons non recuits présentent de très faibles intensités de PL. Cette PL augmente avec la température de recuit et atteint un maximum qui dépend de la composition en oxygène. En effet, l'échantillon $SiO_{0,4}$:Er présente un maximum à 400 °C. Ce maximum est décalé vers les hautes températures pour des compositions croissantes en O, jusqu'à des valeurs de 900 °C pour l'échantillon $SiO_{1,6}$:Er

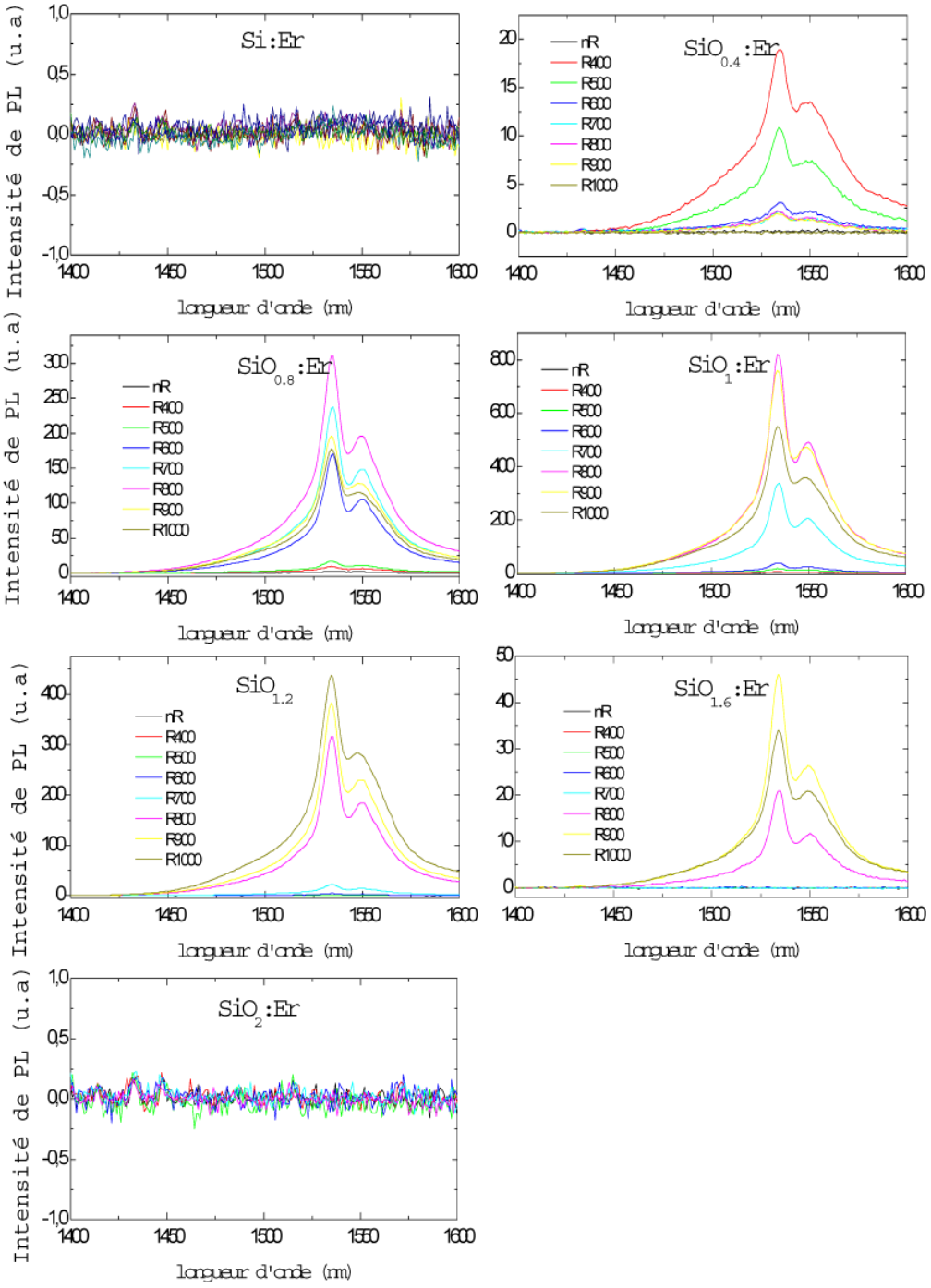

FIG. 4.7 – Spectres de PL dans le domaine infrarouge des échantillons SiO_x recuits juqu'à 900 ° C.

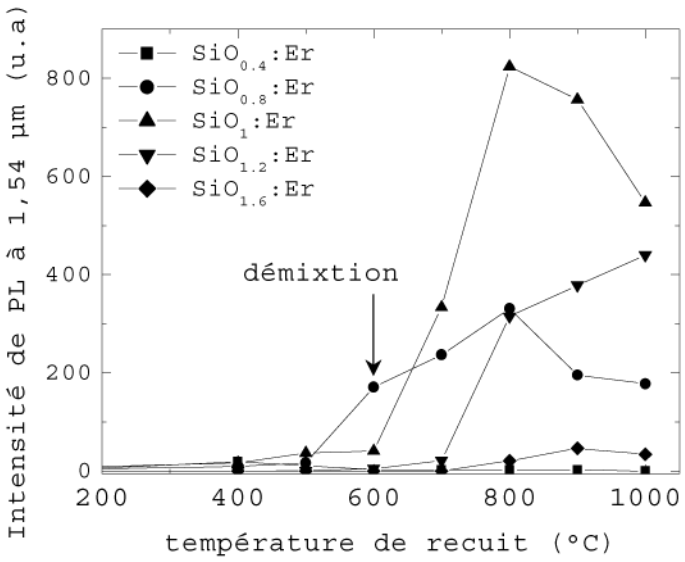

FIG. 4.8 – Evolution de l'intensité de PL à 1,54 μm en fonction de la température de recuit pour les échantillons SiO_x :Er.

La figure 4.8 reporte les évolutions des intensités de PL à 1,54 μm des échantillons SiO_x :Er (0,4$\leq x \leq$1,6) en fonction de la température de recuit. La très forte augmentation de l'intensité de PL à 1,54 μm correspond au début de la démixtion des couches de SiO_x, indiquée par une flèche sur la figure. En effet, en dessous de 600 $^\circ$C, aucun des échantillons ne présente un signal de PL intense. Puis, au-dessus de 600 $^\circ$C, les intensités de PL à 1,54 μm croissent brutalement. En particulier, il y a un facteur 20 entre les intensités de PL des échantillons SiO_1 :Er recuits à 600 $^\circ$C et 800 $^\circ$C. La formation de particules de silicium confinées semblent donc déterminante pour la luminescence de l'erbium à 1,54 μm. Un phénomène comparable a été observé dans le cas des échantillons contenant des nanocristaux de silicium (chapitre 3) et suggère un phénomène de couplage entre des particules de Si et les ions Er^{3+}.

Finalement, l'échantillon SiO_1 :Er correspond à la composition optimale pour obtenir le maximum de PL à 1,54 μm. L'échantillon non dopé SiO_1 présente des propriétés chimiques et optiques très similaires à celles de l'échantillon SiO obtenu par évaporation directe de poudre de d'oxyde de silicium. Comme ce dernier matériau présente l'avantage d'être plus simple à élaborer, nous allons étudier les propriétés de celui-ci afin de comprendre l'origine de la forte PL observée à 1,54 μm.

4.2 Elaboration des échantillons SiO obtenus par évaporation directe d'oxyde de silicium

Nous avons donc élaboré par évaporation de poudre de SiO sous ultra-vide des films d'oxyde de silicium dopés à l'erbium (SiO :Er), de 200 nm d'épaisseur. L'évaporation de l'erbium a été réalisée à l'aide d'une cellule d'effusion, la concentration d'erbium dans ces films variant de 0,4 at. % à 6 at. %. Les échantillons obtenus ont été ensuite recuits jusqu'à 900 ° C dans un four tubulaire sous une pression de 10^{-9} Torr.

Nous définissons une nomenclature similaire à celle des multicouches étudiées dans le chapitre précédent. L'échantillon d'oxyde de silicium non dopé sera noté SiO ; l'échantillon dopé à l'erbium sera noté SiO :Er. Lorsque l'échantillon est non recuit, le nom sera suivi de « nR » (par exemple, SiO,nR désigne l'échantillon monocouche d'oxyde de silicium non dopé et non recuit). S'il est recuit, il sera suivi d'un « R » et d'un nombre désignant la température de recuit (par exemple, SiO :Er,R900 désigne l'échantillon monocouche d'oxyde de silicium dopé à l'erbium et recuit à 900 ° C). La concentration en erbium de l'échantillon sera notée C, suivi de la valeur correspondante (par exemple SiO :Er,R900C0.8 représente l'échantillon SiO recuit à 900 ° C et dopé à 0,8 at. Er %).

Le tableau 4.3 présente les caractéristiques des échantillons qui seront étudiés dans ce chapitre.

Echantillons	Conc. en erbium (at.) %
SiO	0
SiO :ErC0.8	0,8
SiO :ErC1.4	1,4
SiO :ErC3.4	3,4
SiO :ErC6.0	6

TAB. 4.3 – Paramètres d'élaboration de couches SiO_x dopées à l'erbium. Tous les échantillons ont été recuits entre 400 ° C et 900 ° C.

4.3 Caractérisation des films de SiO et SiO :Er par spectroscopie d'absorption infrarouge

L'évolution de la composition chimique des échantillons SiO et SiO :ErC0.8 avec les traitements thermiques a été suivie par spectroscopie d'absorption infrarouge. Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés de 500

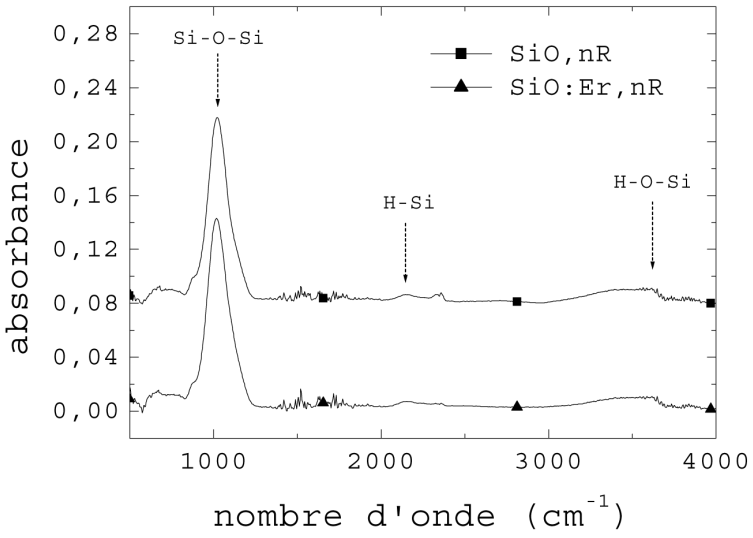

FIG. 4.9 – Spectres d'absorption infrarouge des échantillons SiO,nR et SiO :Er,nRC0.8.

cm^{-1} à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 8 cm^{-1}. La figure 4.9 montre les spectres d'absorption infrarouge des échantillons SiO,nR et SiO :Er,nR. Les deux échantillons présentent exactement les mêmes bandes d'absorption, ce qui signifie que le dopage à l'erbium n'a pas d'influence mesurable sur l'absorption des films. On distingue vers 800 cm^{-1} la bande d'absorption correspondant au mode d'élongation symétrique de l'atome d'oxygène dans le groupement Si–O–Si et à 1020 cm^{-1} la bande d'absorption correspondant à l'élongation asymétrique de l'atome d'oxygène dans le même groupement. De plus, on observe des bandes d'absorption liées à la présence d'hydrogène dans les films sous forme de liaisons H–Si dans une matrice oxydée vers 2150 cm^{-1} ou de liaisons silanols H-O-Si autour de 3500 cm^{-1}.

La figure 4.10 montre les évolutions du pic d'élongation asymétrique en fonction de la température de recuit pour les deux films SiO et SiO :ErC0.8. Pour des raisons de visibilité, les spectres ont été enregistrés avec une résolution de 4 cm^{-1}. On observe un décalage de ce pic de 1020 cm^{-1} pour le film SiO,nR à 1060 cm^{-1} pour le film SiO,R900. Ce décalage est un peu plus important pour le film dopé puisque la fréquence atteint 1072 cm^{-1} pour le film SiO :Er,R900C0.8.

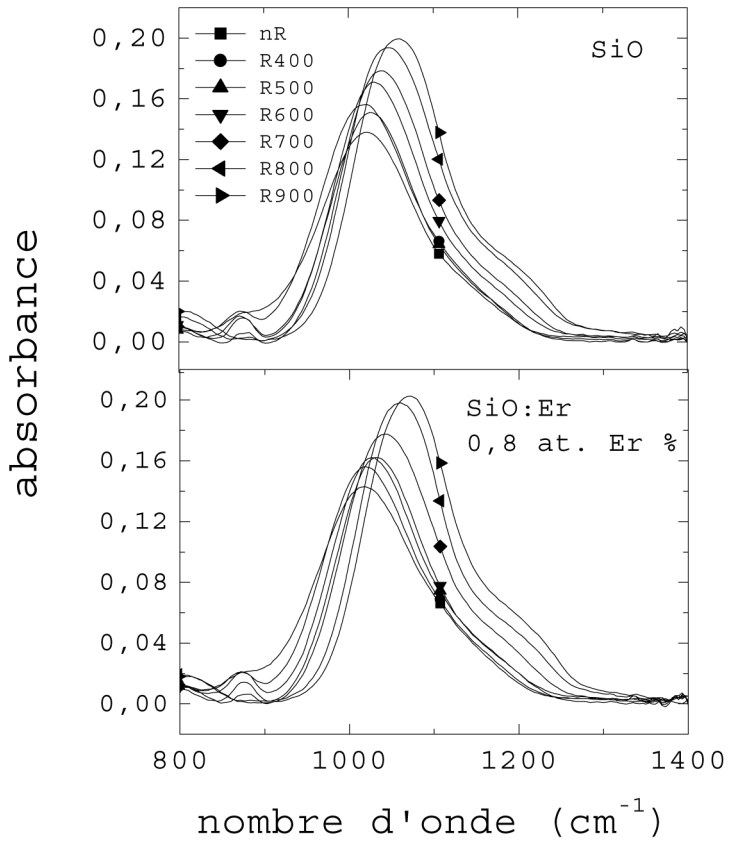

FIG. 4.10 – Evolution des spectres d'absorption infrarouge des échantillons SiO et SiO :ErC0.8 avec la température de recuit.

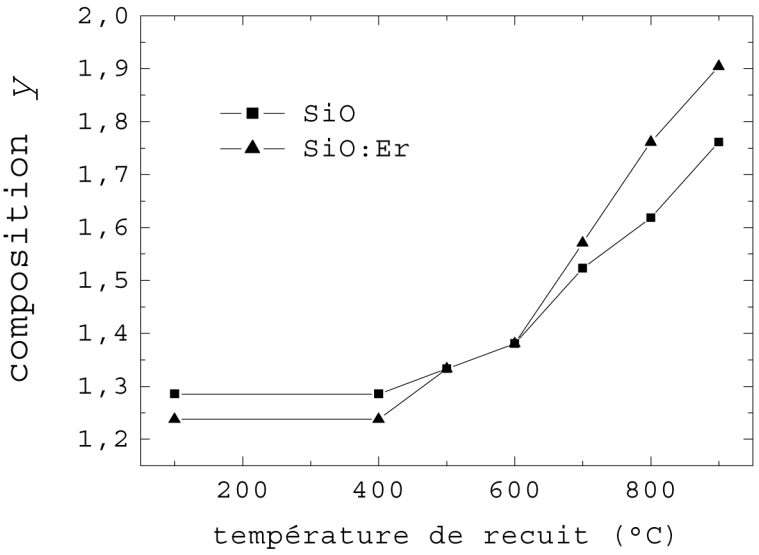

FIG. 4.11 – Coefficient y de la matrice de composition SiO_y déduite de l'évolution du pic d'élongation asymétrique avec la température de recuit pour les films SiO et SiO :Er.

Les évolutions de la composition y des matrices sont déduites des spectres d'absorption infrarouge et représentées sur la figure 4.11. Les deux échantillons présentent des évolutions très similaires. On retrouve dans le cas des échantillons non recuits des valeurs de y supérieures à 1 alors qu'on a évaporé directement du SiO. Cela montre l'inhomogénéité du film de SiO. La composition de la matrice y évolue de 1,28 à 1,76 pour les films non dopés et de 1,24 à 1,9 pour les films dopés. Comme les deux échantillons présentent quasiment les mêmes évolutions, on peut alors conclure que le dopage à l'erbium n'influence que très faiblement le phénomène de démixtion de la matrice SiO.

4.4 Caractérisation structurale de l'oxyde de silicium SiO par microscopie électronique à transmission

La caractérisation structurale de la couche de SiO a été réalisée par Jambois *et al.* [3] sur une couche mince de 40 nm en Microscopie Electronique à Transmission (MET) pour des recuits allant jusqu'à 1050 °C. Des nanoparticules de silicium de tailles inférieures à 2 nm et distantes d'une dizaine de

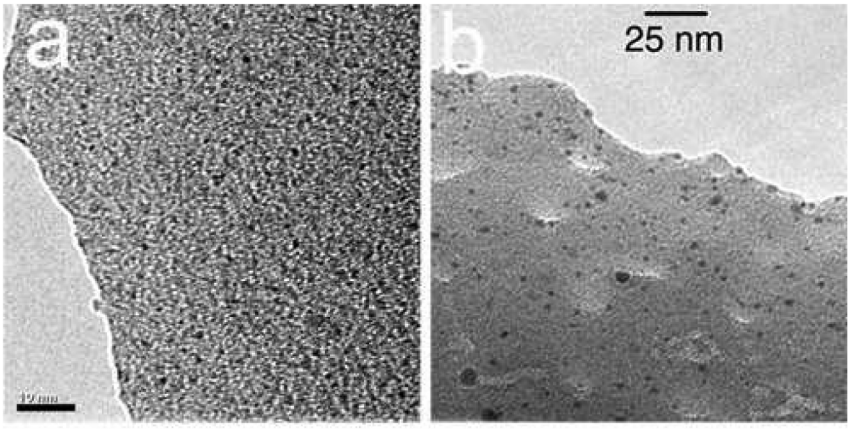

FIG. 4.12 – Vue de dessus en MET d'une couche de SiO recuite à 950 ° C montrant des agrégats de quelques nanomètres (a) et à 1050 ° C, montrant que les agrégats ont grossi en donnant une large distribution de taille (b).

nanomètres ont été observées dans l'échantillon recuit à 950 ° C (Fig. 4.12 a). Pour l'échantillon recuit à 1050 ° C, (Fig.4.12 b), la distribution en taille de ces nanocristaux est large. Certains grains ont un diamètre de plus de 10 nm. De plus, leur densité est plus faible, comparée à celle de l'échantillon recuit à 950 ° C. Cette diminution de la densité des grains suivie de l'augmentation de leur taille suggère un phénomène de coalescence.

En dessous de 950 ° C, aucune structure cristalline n'a été observée par MET [3]. La structure du film de SiO est donc amorphe en dessous de 950 ° C ou présente des nanocristaux de silicium de taille inférieure à la limite de la résolution du microscope. Les analyses de spectroscopie d'absorption infrarouge et Raman [1] ont cependant montré le phénomène de démixtion de la matrice de SiO conduisant à la formation de germes de Si amorphe. Malheureusement, il n'a pas été possible de définir la distribution en taille de ces agrégats de silicium car la technique MET conventionnelle ne permet pas de voir des grains amorphes.

Franzò *et al.* [65] ont montré par EFTEM (Energy Filtered TEM) la présence de nanoparticules amorphes de Si dans des oxydes de silicium dopés à l'erbium et recuits. Cette technique de caractérisation EFTEM permet de détecter tous les agrégats de Si indépendamment de leur orientation. En effet, pour le film de SiO_x recuit à 800 ° C, les images EFTEM ont montré que les nanoagrégats amorphes forment un réseau interconnecté alors qu'ils sont cristallins et bien séparés pour l'échantillon recuit à 1250 ° C.

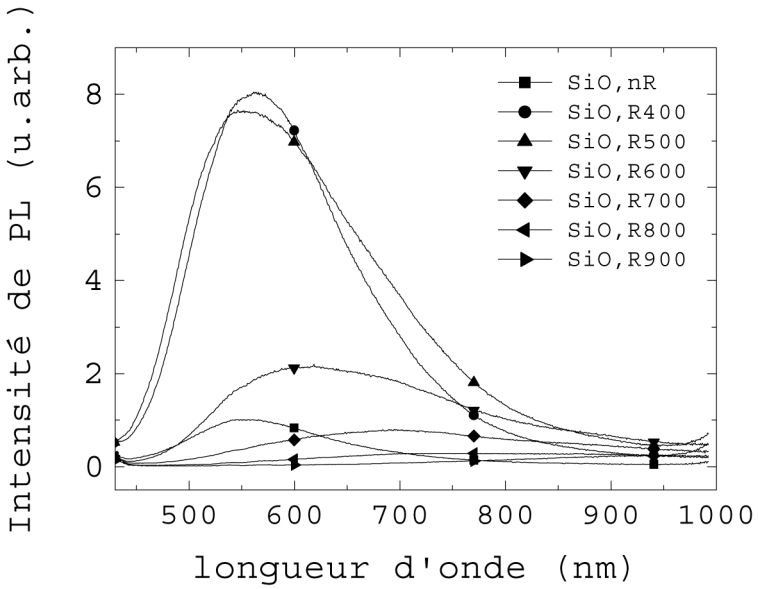

FIG. 4.13 – Spectres de PL des échantillons SiO recuits entre 400 et 900 ° C. L'excitation a été réalisée avec la lampe à vapeur de mercure sous une puissance de 200 W.

4.5 Propriétés optiques des films de SiO non dopés

4.5.1 PL continue

La figure 4.13 montre les spectres de PL visible de couches d'oxyde de silicium SiO recuites jusqu'à 900 ° C. L'échantillon SiO,nR présente un spectre de PL avec une large bande qui s'étend de 400 nm à 900 nm. Cette bande de PL que nous avions déjà observée dans les films obtenus par coévaporation de Si et de SiO_2 et dont le maximum est à 550 nm (2,26 eV) est attribuée aux défauts de l'oxyde. Une autre bande bien visible à partir de l'échantillon recuit à 600 ° C (SiO :Er,6500) est corrélée à la démixtion de la matrice. L'intensité de la bande de PL attribuée aux défauts de l'oxyde augmente jusqu'à 500 ° C et ne se décale pas en énergie. Puis, à partir de 600 ° C, il diminue progressivement pour disparaître complètement vers 900 ° C alors que la bande de PL corrélée à l'apparition de silicium pur persiste, mais reste faible. L'échantillon recuit à 900 ° C présente une faible luminescence à 900 nm.

Comme nous l'avions déjà noté, l'origine de la PL corrélée à l'apparition

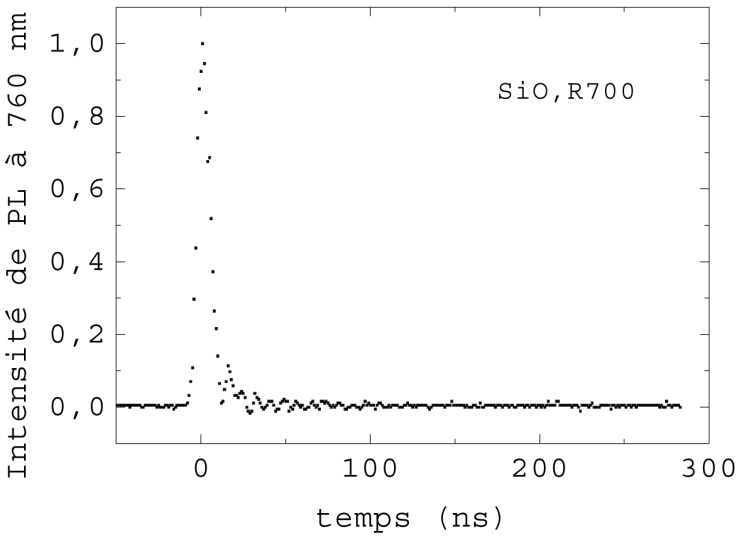

FIG. 4.14 – Déclin de luminescence de l'échantillon SiO à 760 nm obtenu avec une impulsion de la raie 355 nm du laser YAG :Nd.

de silicium pur dans les échantillons de SiO n'a pas été clairement identifiée. En effet, avant la température de recuit de 950 °C où des agrégats de taille inférieure à 2 nm avaient été observés, aucun effet de taille n'a pu être montré et on ne peut donc pas évoquer, comme dans le cas des nanocristaux de silicium, un effet de confinement quantique des porteurs. Cependant, la démixtion de la matrice produit des particules de Si amorphe spatialement confinées. La luminescence observée dans le visible peut donc provenir de la recombinaison des excitons dans ces particules de Si amorphe ou sur des états d'interface Si/SiO_y. Plusieurs résultats expérimentaux ont suggéré de la PL visible dans du silicium amorphe. Ainsi, Vasquez *et al.* [91] ont montré que la PL visible dans du silicium poreux provient de phases de silicium amorphe. De même, la PL visible obtenue dans du silicium poreux préparé par anodisation de couches de silicium amorphe [92, 93] ou à partir de multicouches a-Si/a-SiO_2 [94] a été attribuée au silicium amorphe.

4.5.2 Temps de vie

Afin de vérifier les hypothèses sur l'origine de la bande de PL observée dans le visible, nous avons fait des mesures de temps de déclin de luminescence sur cette bande de PL. La figure 4.14 montre le déclin de luminescence

de l'échantillon SiO,R700 à 760 nm après une impulsion de la raie 355 nm du laser YaG :Nd. On observe un déclin de luminescence très rapide, inférieure à la cinquantaine de ns, soit de l'ordre de grandeur de la réponse de notre système de détection. Le temps très court mesuré ne permet donc pas de déterminer l'origine de la luminescence. En effet, il peut très bien caractériser la recombinaison des excitons dans des particules amorphes de Si ou la recombinaison sur des défauts.

4.5.3 Effet de la température de mesure

La figure 4.15 présente les spectres de PL de l'échantillon SiO,R700 à 4 K et 300 K. Ces spectres ont été obtenus avec la raie 325 nm du laser He-Cd sur toute la gamme spectrale. A température ambiante, l'échantillon SiO,R700 ne montre qu'une très faible bande de PL aux alentours de 750 nm. La large bande visible obtenue avec l'excitation ultraviolette de la lampe UV n'apparaît plus. Cela suggère que l'on n'excite plus les défauts de l'oxyde. L'intensité de PL de cette bande que nous avions attribuée à la présence de Si amorphe augmente d'un facteur 10 à 4 K. Par ailleurs, une autre large bande de PL qui s'étend de 800 nm vers 1600 nm et dont le maximum se situe à 1058 nm (1,17 eV) est mesurée. Ce maximum correspond au gap du silicium. Nous l'avons attribué à la recombinaison des excitons dans le substrat. En effet, cette bande est aussi observée dans des films d'oxyde de germanium déposés sur substrat de silicium et n'est pas visible sur des films déposés sur substrat de verre [95]. Zacharias *et al.* [96] et Timoshenko *et al.* [72] ont aussi observé cette bande de PL dans des structures multicouches SiO/SiO_2 et l'attribuent à la recombinaison des excitons aux interfaces nc-Si/SiO_2.

4.6 Luminescence des films SiO dopés à l'erbium

4.6.1 Effet de la température de recuit

PL continue

La figure 4.16 montre l'évolution des spectres de PL dans le domaine visible de l'échantillon SiO :ErC0.8 en fonction de la température de recuit jusqu'à 900 °C. L'évolution des spectres est globalement la même que celle observée dans le cas de l'échantillon SiO non dopé et présentée dans la figure 4.13. Elle a été interprétée par l'existence de deux bandes de PL. La première bande de PL obtenue vers 550 nm a été attribuée aux défauts de l'oxyde alors

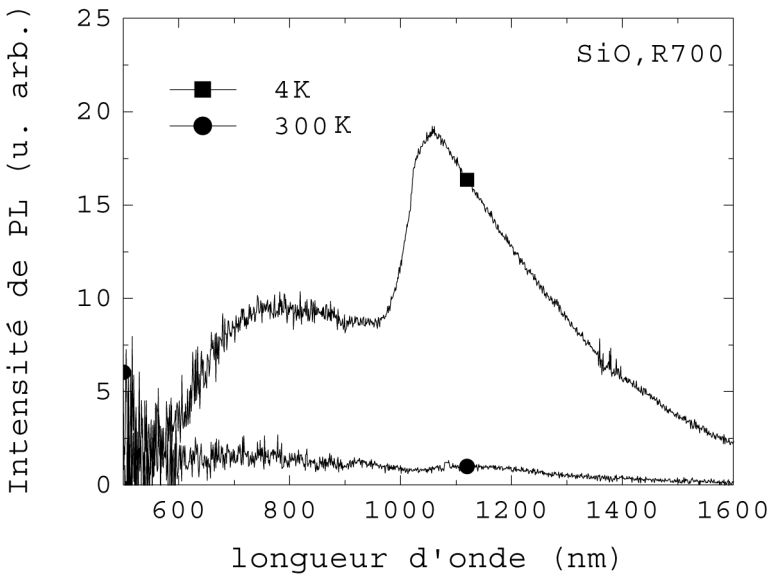

FIG. 4.15 – Spectres de PL à 4 K et 300 K de l'échantillon SiO,R700 obtenus avec la raie 325 nm du laser He-Cd et une puissance de 30 mW.

que l'autre bande de PL est corrélée à la formation d'agrégats de silicium.

La figure 4.17 montre les spectres de PL entre 950 nm et 1650 nm des échantillons SiO :ErC0.8 recuits entre 400 ° C et 900 ° C. Les intensités de PL ont été multipliées par 100 dans la région [950 nm - 1020 nm] pour des raisons de visibilité. L'échantillon SiO :Er,nR ne présente qu'un très faible signal de luminescence. Puis, pour les échantillons recuits, deux pics caractéristiques des transitions radiatives $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (980 nm) et $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1,54 μm) apparaissent. Les deux pics suivent exactement les mêmes évolutions. Leurs intensités de PL augmentent avec la température de recuit et atteignent leurs maxima à 700 ° C.

La figure 4.18 montre l'évolution de l'intensité de PL à 1,54 μm en fonction de la température de recuit pour l'échantilon SiO :ErC0.8. L'intensité de PL maximale obtenue à 700 ° C est sept fois plus importante que celle obtenue à 900 ° C.

La comparaison de l'évolution de la PL avec l'étude stucturale permet de corréler l'augmentation de la PL à 1,54 μm à la formation de particules de Si amorphe. En effet, pour l'échantillon non recuit qui ne présente qu'une large bande de défauts à 550 nm, un très faible signal de PL à 1,54 μm est détecté. L'augmentation du signal à 1,54 μm correspond à l'apparition de phases de Si pur. L'intensité de PL à 1,54 μm est alors maximale pour l'échantillon recuit à 700 ° C. La diminution de l'intensité de PL à 1,54 μm semble aussi

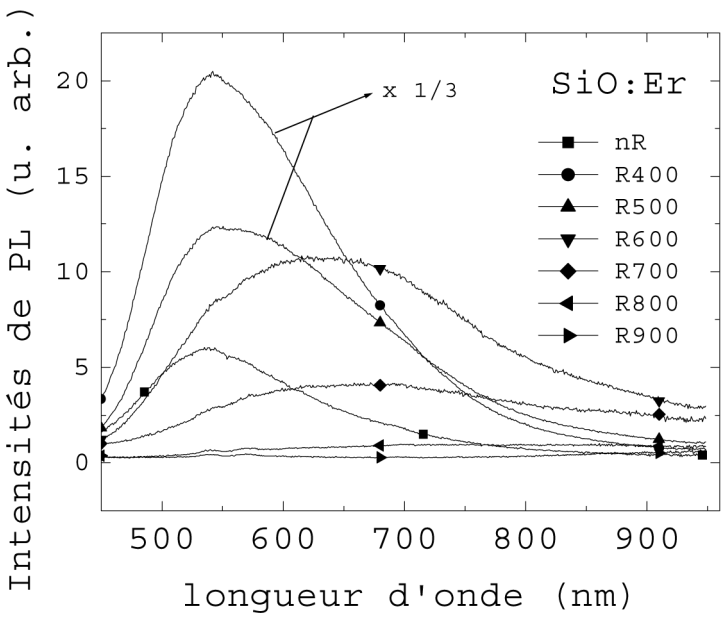

FIG. 4.16 – Spectres de PL de l'échantillon SiO,R700 obtenus avec les raies 313 et 334 nm de la lampe à vapeur de mercure.

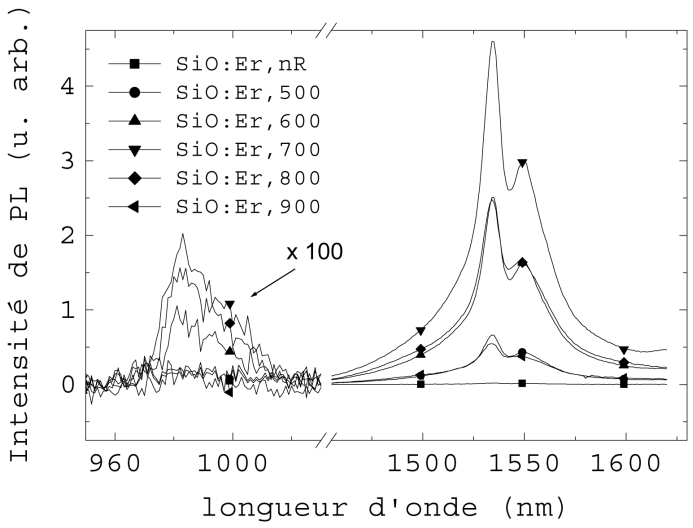

FIG. 4.17 – Evolution du spectre de PL de l'échantillon SiO :Er,R700 avec la température de recuit.

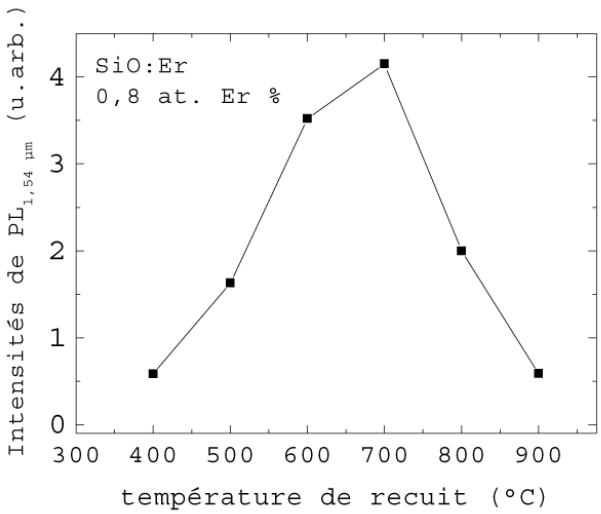

FIG. 4.18 – Evolution de l'intensité de PL à 1,54 μm en fonction de la température de recuit pour l'échantillon SiO :Er,R700C0.8.

être corrélée à la diminution de la PL dans le domaine visible (Fig. 4.13).

PL résolue en temps à 1,54 μm

Afin de caractériser le déclin de luminescence à 1,54 μm, nous avons réalisé des expériences de PL résolue en temps en excitant les échantillons SiO :Er avec la raie 355 nm du laser pulsé YAG :Nd. La figure 4.19 montre le déclin de luminescence à 1,54 μm de l'échantillon SiO :Er,R400C0.8. Le temps de déclin caractéristique τ est obtenu en ajustant la courbe de déclin de luminescence avec une exponentielle simple.

La figure 4.20 montre l'évolution du temps de déclin de l'erbium à 1,54 μm en fonction de la température de recuit entre 400 $^\circ$ C et 900 $^\circ$ C. Le temps de déclin de l'échantillon non recuit n'est pas représenté à cause du faible signal de luminescence. Pour l'échantillon recuit à 400 $^\circ$ C, le temps de déclin vaut 0,67 ms. Ce temps de déclin croît avec la température de recuit jusqu'à 600 $^\circ$ C où il vaut 1,5 ms. Pour des températures de recuit supérieures, il décroît et vaut 1 ms pour l'échantillon recuit à 900 $^\circ$ C. La baisse du temps de déclin après la température de recuit de 600 $^\circ$ C traduit l'apparition d'un nouveau processus de désexcitation non radiative de l'erbium, qui sera discuté dans la suite.

Pour comparaison, dans l'étude de Franzò *et al.* [65] le temps de déclin de l'erbium a été mesuré pour des échantillons recuits de 500 à 1250 $^\circ$ C avant

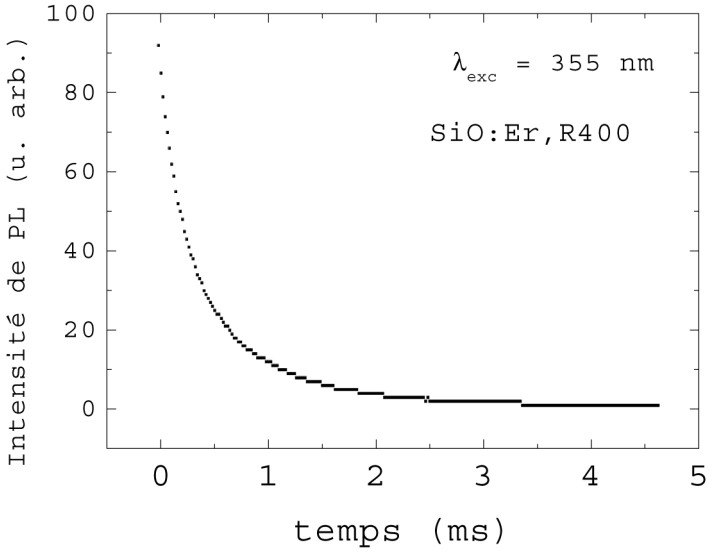

FIG. 4.19 – PL résolue en temps de l'échantillon SiO :Er,R700C0.8 obtenue avec une impulsion de 20 ns de la raie 355 nm du laser YAG :Nd.

l'implantation d'erbium, puis recuits à 900 ° C pour éliminer les défauts dus à l'implantation. Le temps de déclin mesuré est indépendant de la température de recuit et vaut environ 2 ms pour tous les échantillons. Nous pensons que cette invariance du temps de déclin à 1,54 μm dans leur étude est due au recuit final effectué à 900 ° C qui conduit alors à une structure identique pour tous les films.

4.6.2 Comparaison avec la multicouche

La figure 4.21 compare la PL à 1,54 μm de l'échantillon SiO :Er,R700C0.8 à celle de la multicouche M3R1050C0.8. Ces spectres ont été corrigés pour correspondre à la même épaisseur totale de la couche de SiO. L'intensité de PL est très intense dans la monocouche. On note un facteur ~ 10 entre les intensités des deux spectres. La plus faible intensité de PL obtenue dans le cas de la multicouche peut avoir diverses origines :

- la densité de nanocristaux de silicium qui couplent avec les ions Er^{3+} est probablement moins importante que la densité de particules amorphes de silicium dans la monocouche ;
- les interfaces Si/SiO_2 de la multicouche peuvent jouer le rôle de centres de recombinaison non radiative. De plus, les ions de la couche de SiO_2

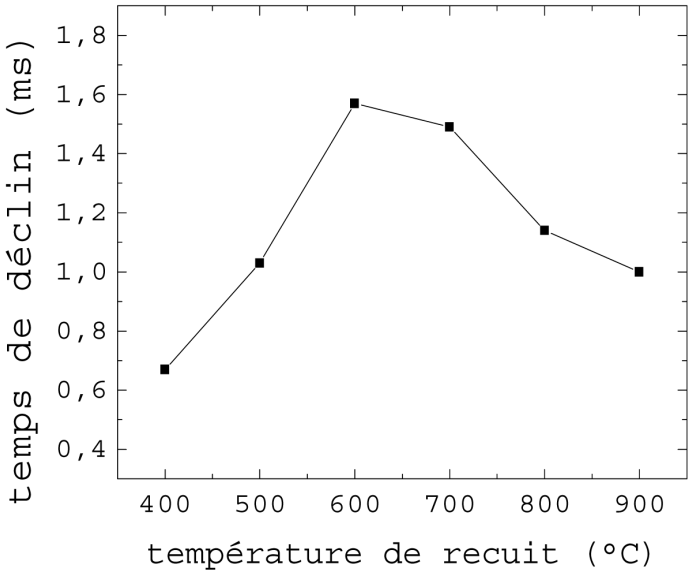

FIG. 4.20 – Evolution du temps de déclin à 1,54 μm en fonction de la température de recuit pour l'échantillon SiO :ErC0.8.

qui ne sont pas excités peuvent absorber le signal émis par les autres ions Er^{3+}.

Par ailleurs les formes des pics de PL sont similaires. En effet, les électrons des états $4f$ sont écrantés par ceux des couches externes. Ainsi la forme globale de la transition est la même, quelle que soit la matrice. On note cependant une petite différence : dans le cas de la monocouche, le creux entre le pic principal à 1,54 μm et l'épaulement à 1,55 μm est plus prononcé. Ce creux disparaît pour la couche recuite à 900 $^\circ$C, ce qui peut traduire la signature d'un environnement SiO_2.

4.6.3 Mécanisme de couplage probable des ions Er^{3+} avec des particules amorphes de Si

Les résultats de spectroscopie d'absorption infrarouge, de spectroscopie Raman et de MET ont montré que la démixtion de la couche de SiO conduit à la formation de particules amorphes de Si à partir de 500 - 600 $^\circ$C. Nous n'avons pas observé de PL intense à 1,54 μm dans les échantillons SiO :Er,nR et SiO :Er,R400 alors que la bande de défauts de l'oxyde à 550 nm est résonante avec le niveau $^4S_{3/2}$ de l'ion Er^{3+}. Le couplage avec ce niveau semble

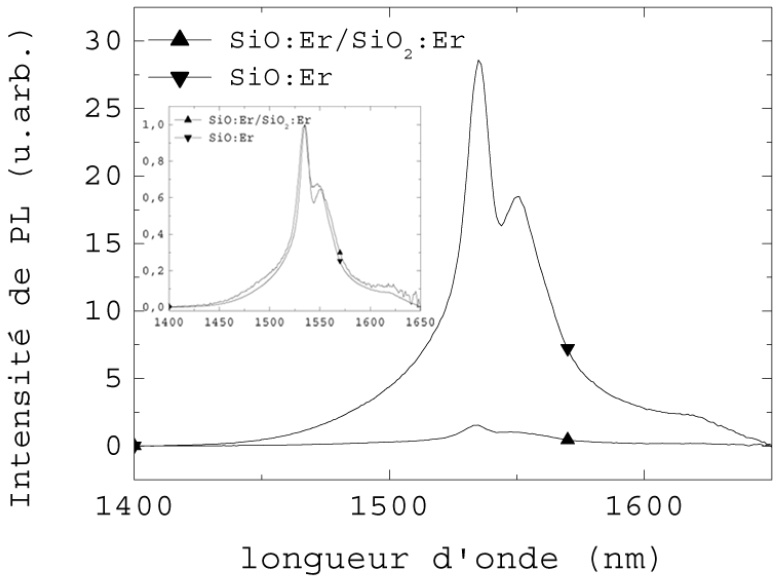

FIG. 4.21 – Comparaison des spectres de PL des échantillons SiO :Er,R700C0.8 et M3R1050C0.8. Les intensités de PL ont été corrigées pour correspondre à la même épaisseur totale de la couche de SiO. Dans l'encart, les courbes ont été normalisées pour permettre une meilleure comparaison de la forme du spectre.

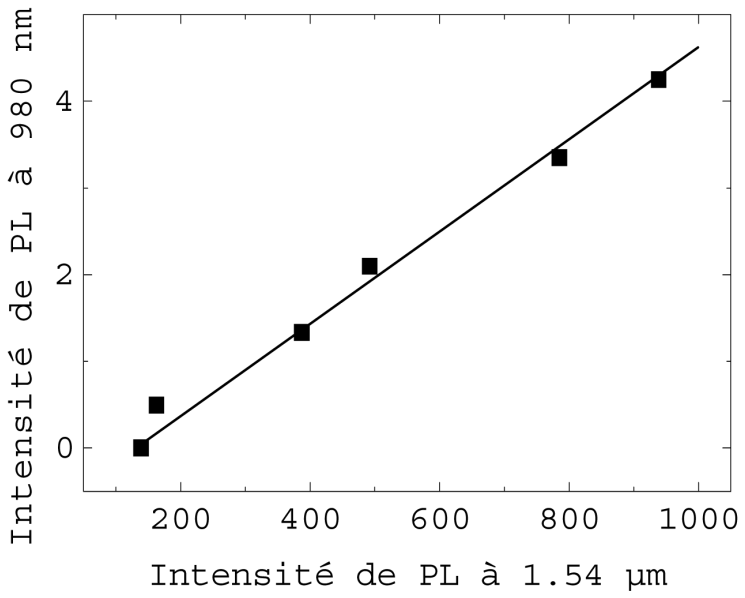

FIG. 4.22 – Corrélation entre les intensités des raies de PL à 1,54 μm et 980 nm.

donc très peu probable. A partir de 600 ° C, une large bande de PL corrélée à la formation de silicium pur apparaît vers 650 nm (Fig. 4.13). Cela montre que la formation de silicium pur joue un rôle important dans la luminescence de l'erbium. Ce phénomène suggère l'existence d'un couplage entre les particules de silicium générées par la démixtion de la couche active de SiO et les ions Er^{3+}. Ce mécanisme de couplage est probable puisque la bande de PL visible attribuée à la formation du Si pur est très large et couvre les niveaux $^4F_{9/2}$ et $^4I_{9/2}$ de l'erbium. L'existence du pic de PL à 980 nm montre que l'excitation de l'ion Er^{3+} se produit sur un niveau supérieur au niveau $^4I_{11/2}$, probablement le niveau $^4I_{9/2}$. La figure 4.22 reporte les évolutions relatives des intensités de PL des pics pour les différentes températures de recuit entre 400 et 900 ° C. On voit que l'intensité de PL à 1,54 μm dépend linéairement de celle à 980 nm, indiquant la très forte corrélation entre les deux transitions, ce qui prouve que les excitations de ces deux niveaux ont la même origine.

Section efficace d'absorption

Puisque l'augmentation de l'intensité de PL à 1,54 μm est en faveur d'un couplage avec des particules amorphes de Si, nous avons réalisé des mesures

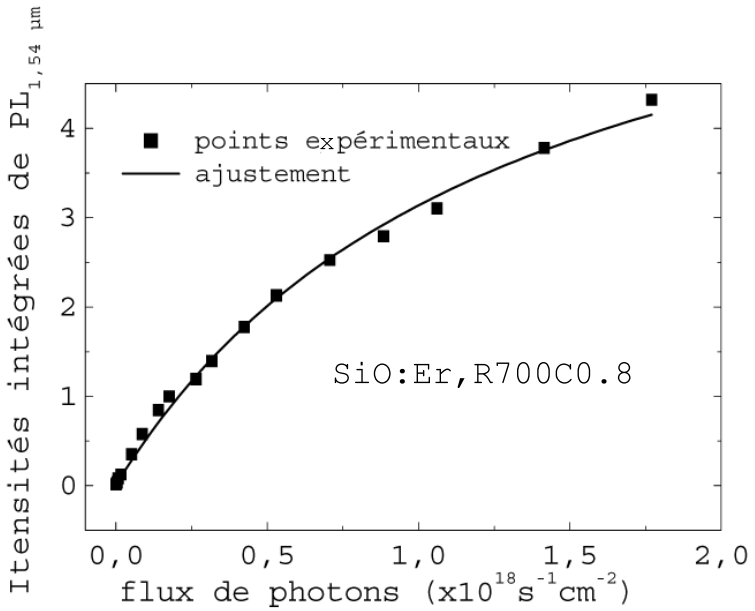

FIG. 4.23 – Evolution de l'intensité de PL à 1,54 μm en fonction du flux de photons pour l'échantillon SiO :Er,R700C0.8.

d'intensité de PL à 1,54 μm en fonction de la puissance du laser d'excitation pour déterminer la section efficace d'absorption des ions Er^{3+} en se basant sur un mécanisme similaire à celui existant avec les nanocristaux de silicium. L'évolution obtenue dans le cas de l'échantillon SiO :Er,R700C0.8 est représentée dans la figure 4.23. Le modèle de Franzò *et al.*[61] qui décrit le couplage entre des nc-Si et les ions Er^{3+} permet alors de déterminer la section efficace d'absorption effective de l'erbium. En effet, l'évolution de l'intensité de PL à 1,54 μm en fonction du flux de photons incidents est donnée par la relation :

$$\frac{I_{Er}}{I_{Er}^{max}} = \frac{\sigma_{eff}\phi\tau_{Er}}{1+\sigma_{eff}\phi\tau_{Er}} \tag{4.2}$$

où σ_{eff} est la section efficace d'absorption effective de l'erbium, τ_{Er} le temps de déclin de luminescence à 1,54 μm et ϕ le flux de photons du laser. La section efficace d'absorption effective est définie par l'expression suivante :

$$\sigma_{eff} = \frac{\Lambda N \tau \sigma}{\tau_{tr}^{Er}} \tag{4.3}$$

avec N le nombre de nc-Si, σ leur section efficace d'absorption, τ est le temps de recombinaison des excitons, τ_{tr}^{Er} le temps de transfert d'énergie des

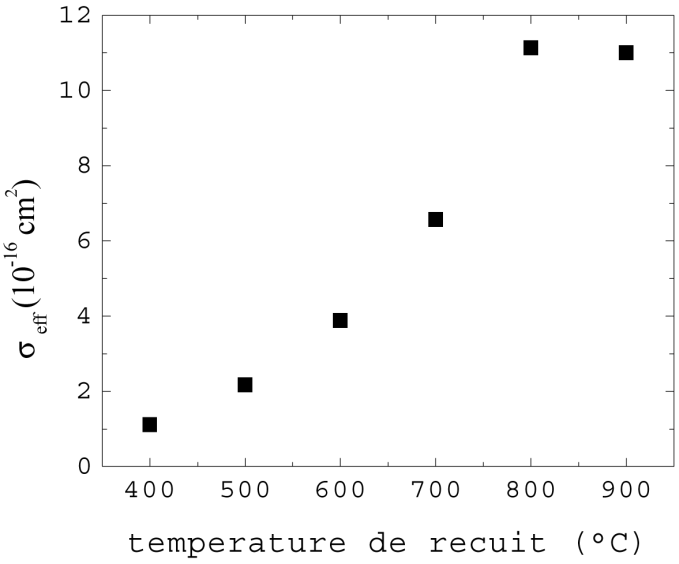

FIG. 4.24 – Evolution de la section efficace d'absorption effective de l'erbium en fonction de la température de recuit entre 400 ° C et 900 ° C.

nc-Si vers les ions Er^{3+} et Λ le volume d'interaction entre les nc-Si et les ions Er^{3+}.

Nous utilisons ce modèle en supposant l'existence de « coupleurs » qui pourraient être des nanoparticules amorphes de silicium. Comme dans le cas des nc-Si, ces coupleurs absorbent l'énergie des photons incidents et la transfèrent aux ions Er^{3+}. Les points expérimentaux de la figure 4.23 s'ajustent bien avec l'expression 4.2. En considérant le temps de déclin de 1,5 ms pour l'échantillon recuit à 700 ° C (Fig. 4.20), on obtient une section efficace d'absorption effective égale à 6,6 $\times$ 10^{-16} cm^2.

La figure 4.24 montre l'évolution de la section efficace d'absorption effective de l'erbium avec la température de recuit. On voit que la section efficace d'absorption effective de l'erbium croît de façon monotone. Elle vaut 1,1 $\times$ 10^{-16} cm^2 pour l'échantillon recuit à 400 ° C et 11 $\times$ 10^{-16} cm^2 pour l'échantillon recuit à 900 ° C. Entre 400 ° C et 700 ° C, elle augmente d'un facteur $\sim$ 6, ce qui en accord avec l'augmentation de l'intensité de PL à 1,54 μm qui augmente d'un facteur 7 entre ces mêmes températures de recuit. L'augmentation de l'intensité de PL à 1,54 μm jusqu'à des recuits de 700 ° C peut donc être attribuée à une augmentation de la section efficace d'absorption effective de l'erbium, c'est-à-dire une augmentation de la densité de coupleurs.

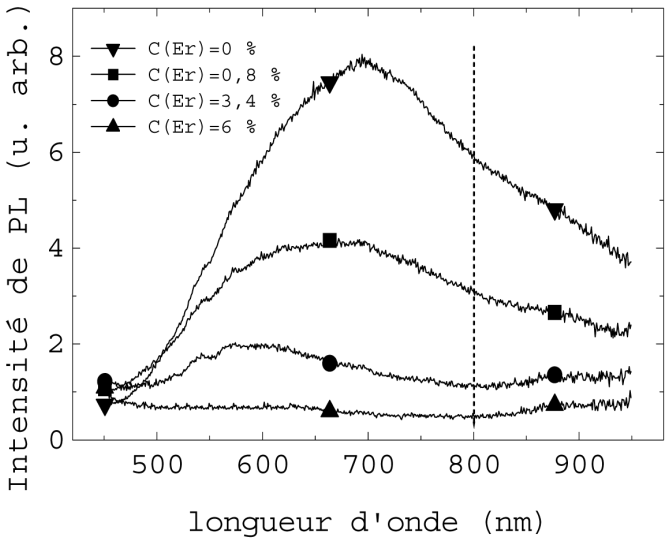

FIG. 4.25 – Evolution de la bande visible du spectre de PL de l'échantillon SiO :Er,R700 avec la concentration en erbium. La diminution de la bande de PL semble plus marquée autour de 800 nm.

Effet de la concentration en erbium sur la PL visible

Nous avons mesuré l'effet de la concentration en erbium sur la bande de PL visible. La figure 4.25 montre l'évolution du spectre de PL visible de l'échantillon SiO :Er,R700 pour des concentrations en erbium de 0,4 à 6 at.%. Cette bande de PL disparaît progressivement quand la concentration en erbium augmente. Lorsque la concentration d'erbium augmente d'un facteur 4 (de 0,8 to 3,4 at.%), l'intensité de PL décroît d'un facteur 3 et elle disparaît complètement pour 6 at.Er %. Une décroissance similaire de la PL des nc-Si est souvent observée et interprétée comme un couplage entre ces nc-Si et les ions Er^{3+} [67]. Cette évolution de la PL dans le domaine visible est donc un argument en faveur d'un couplage entre les particules amorphes de Si et les ions Er^{3+}.

4.6.4 Discussion sur l'évolution de l'intensité de PL à 1,54 μm avec la température de recuit

Nous avons observé un signal intense de PL à 1,54 μm à partir de 500 $^\circ$ C. Cette température correspond à la démixtion, ce qui laisse penser que la formation de particules amorphes de Si est déterminante pour l'obtention

d'un signal intense de PL à 1,54 μm.

On a montré que la bande de PL visible était vraisemblablement due à ces particules amorphes, même si la faible valeur du temps de vie n'a pas permis de dire si la recombinaison des excitons se produit dans la particule amorphe, ou sur des défauts à l'interface Si/SiO_y entre la particule et la matrice. La disparition de cette bande de PL visible avec l'incorporation d'erbium (Fig. 4.25) est en faveur d'un phénomène de couplage entre les ions Er^{3+} et les particules amorphes de Si ou les défauts d'interface Si/SiO_y. Cette hypothèse d'un couplage des ions Er^{3+} avec les particules amorphes a d'ailleurs été avancée par divers auteurs [65, 67].

L'interprétation de l'existence du maximum de PL à 1,54 μm à 700 $^\circ$C peut être faite en considérant plusieurs processus activés par le traitement thermique. Une première interprétation serait liée à l'activation optique des ions Er^{3+} par la formation de complexes Er–O [38] avec un maximum de la densité de ces complexes à 700 $^\circ$C. Cette hypothèse est difficile à vérifier. On peut également interpréter ce maximum en prenant en compte la corrélation entre l'intensité de PL et le temps de déclin à 1,54 μm. En effet, l'intensité de PL et le temps de déclin à 1,54 μm présentent des évolutions très similaires avec l'existence d'un maximum à 600 $^\circ$C pour le temps de déclin et 700 $^\circ$C pour l'intensité de PL à 1,54 μm. Ces évolutions montrent que l'intensité de PL à 1,54 μm est fortement corrélée au temps de déclin à 1,54 μm. Les variations de l'intensité de PL à 1,54 μm sont donc dues à des variations des processus de désexcitation non radiative. Ce résultat est compréhensible si l'on considère l'équation de dépendance de l'intensité de PL avec le flux d'excitation. En effet, à bas flux, l'intensité de PL à 1,54 μm est proportionnelle au temps de déclin ($I_{PL} \propto \sigma_{eff}\phi\tau_{Er}$) et par conséquent, toute variation du temps de déclin entraîne une variation de l'intensité de PL. Les variations de l'intensité de PL à 1,54 μm sont alors guidées par les processus de désexcitation non radiative.

Par ailleurs, la section efficace d'absorption effective de l'erbium croît avec la température de recuit jusqu'à 900 $^\circ$C (Fig. 4.24). Cette augmentation de la section efficace d'absorption de l'erbium est en accord avec la formation de germes de Si. En effet, l'équation 4.3 montre que la section efficace d'absorption est proportionnelle au nombre de centres coupleurs. De plus, l'augmentation de l'intensité de PL à 1,54 μm est en très bon accord avec celle de la section efficace d'absorption entre les recuits 400 $^\circ$C et les recuits 700 $^\circ$C. Cette corrélation suggère que le nombre de coupleurs est le paramètre déterminant qui conduit à l'augmentation de l'intensité de PL à 1,54 μm jusqu'à des recuits de 700 $^\circ$C.

On peut penser que la diminution de l'intensité de PL à 1,54 μm après 700 $^\circ$C peut être attribuée à une diminution du nombre de coupleurs. Mais

cette hypothèse est à rejeter puisque, comme le montre la figure 4.24, la section efficace d'absorption effective de l'erbium augmente toujours avec la température de recuit. Par contre, la diminution du temps de déclin à 1,54 μm montre l'importante des processus non radiatifs après 700 $^\circ$C qui contribuent à la diminution de la PL. Ces processus non radiatifs peuvent être dus à la précipitation de l'erbium ou encore à la formation d'interfaces Si/SiO_x, qui peuvent agir comme des centres de recombinaison non radiative. Franzò *et al.* [66] ont aussi montré que l'excès de silicium dans les films de SiO_x a un double rôle. Il contribue à l'augmentation de l'efficacité d'excitation de l'erbium mais introduit aussi une voie de désexcitation non radiative.

Dans l'étude de Franzò *et al.* [65], le maximum de PL à 1,54 μm est obtenu pour l'échantillon pré-recuit à 800 $^\circ$C. Ils ont attribué l'existence de ce maximum à un maximum d'efficacité d'excitation de l'erbium. En effet, à cette température de pré-recuit, les nanoparticules de silicium sont agglomérées et forment un réseau d'agrégats de silicium interconnectés. Dans ces conditions, la distance d'interaction entre un agrégat de silicium et un ion Er^{3+} est plus courte que lorsque les agrégats de silicium sont bien séparés. Dans le cas de nos échantillons, la structure des films est probablement similaire à 700 $^\circ$C. La démixtion de la couche de SiO_x commence et se poursuit jusqu'à 900 $^\circ$C comme le montrent les résultats de spectroscopie d'absorption infrarouge (Fig. 4.10). La structure de notre film à 700 $^\circ$C est probablement composée de silice contenant des germes de silicium de très petites tailles et des grandes zones riches en silicium. L'existence du maximum de PL à 700 $^\circ$C peut alors être interprétée comme la contribution d'une forte densité de particules amorphes de silicium et du minimum de processus de désexcitation non radiative.

4.7 Etude des processus de désexcitation non radiative

Nous avons montré précédemment le rôle important joué par les processus de désexcitation non radiative sur l'intensité de la PL à 1,54 μm. Cette section va donc être consacrée aux mécanismes de désexcitation non radiative qui réduisent la PL à 1,54 μm à température ambiante. Comme dans le cas des multicouches contenant des nc-Si (voir chapitre précédent), nous avons mesuré les évolutions des temps de déclin et d'intensité de PL à 1,54 μm en fonction de la température et de la puissance afin d'évaluer l'origine des processus de désexcitation non radiative.

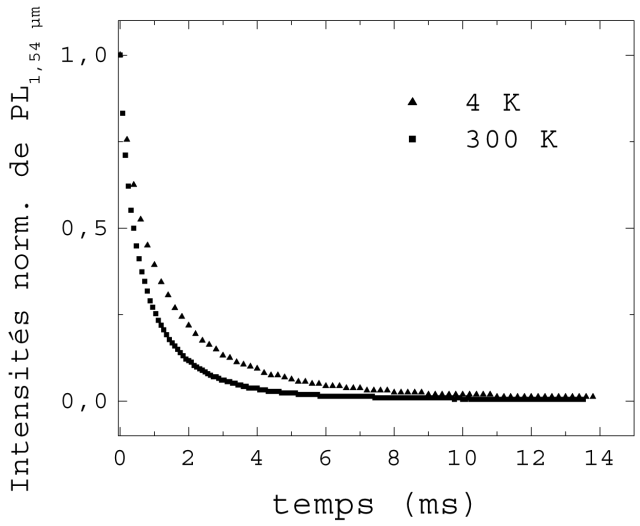

FIG. 4.26 – Spectres de PL de l'échantillon SiO :Er,R700 à 4 K et 300 K obtenus avec une impulsion de 100 μJ de la raie 355 nm du laser YAG :Nd.

4.7.1 Processus de désexcitation non radiative activés thermiquement

Dépendance du temps de déclin à 1,54 μm avec la température

La figure 4.26 compare les spectres de déclin de luminescence à 1,54 μm de l'échantillon SiO :Er,R700C0.8 à 4 K et à 300 K. La faible dépendance en température du temps de déclin montre que les processus de désexcitation non radiative qui limitent la luminescence de l'erbium dans le silicium massif sont fortement réduits dans les échantillons SiO.

La figure 4.27 reporte l'évolution du taux de recombinaison à 1,54 μm avec la température entre 4 K et 300 K pour l'échantillon SiO :Er,R700. L'augmentation brutale du temps de déclin en dessous de 20 K montre qu'il existe des processus de désexcitation non radiative activés thermiquement. Pour caractériser ces processus de désexcitation non radiative, on peut écrire le taux de recombinaison de la façon suivante :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{Er}} + A.e^{\frac{-E}{kT}} \tag{4.4}$$

en considérant que $\frac{1}{\tau_{nr}} = A.e^{\frac{-E}{kT}}$ est la contribution des processus de désexcitation non radiative et que le temps de vie radiatif est indépendant de la température. Le temps τ_{Er} est le temps de vie de l'erbium en l'absence de

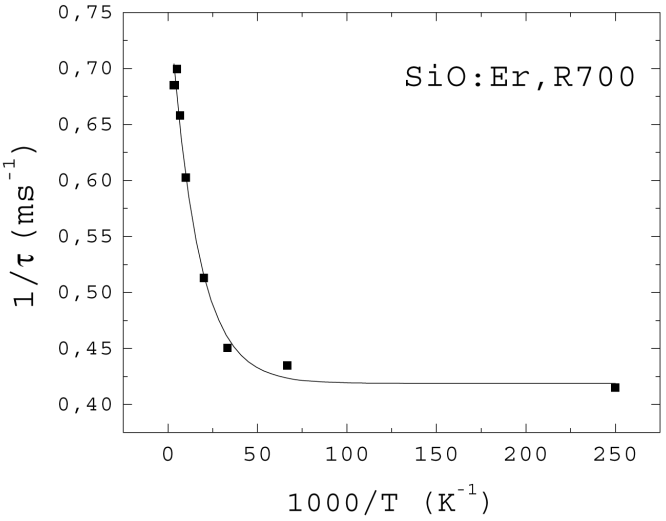

FIG. 4.27 – Evolution du taux de recombinaison de PL de l'échantillon SiO :Er,R700 avec la température.

processus de désexcitation non radiative activé thermiquement. Ce temps τ_{Er} peut en effet tenir compte d'autres processus de désexcitation non radiative, notamment ceux introduits par les interactions Er–Er. L'ajustement des points expérimentaux de la figure 4.27 avec l'équation 4.4 donne une énergie d'activation de 5,7 meV et un temps τ_{Er} de 2,4 ms. Le temps de vie mesuré τ_{Er}, est du même ordre de grandeur que le temps de vie de l'erbium en présence de nanocristaux de silicium. Par contre, la faible énergie d'activation est très différente de celle attribuée au processus de transfert d'énergie inverse (energy back-transfer) dans le silicium cristallin qui est de l'ordre de 150 meV [39].

Dépendance de l'intensité de PL à 1,54 μm avec la température

Comme le temps de déclin et l'intensité de PL sont liés, on doit pouvoir observer une signature de ces processus de désexcitation non radiative en analysant l'évolution de l'intensité de PL à 1,54 μm en fonction de la température. La figure 4.28 montre l'évolution du spectre de PL de l'échantillon SiO :Er,R700 en fonction de la température entre 4 K et 300 K. Ces spectres montrent la PL caractéristique de l'ion Er^{3+} avec un pic principal à 1,54 μm et un épaulement à 1,55 μm. L'intensité de PL à 1,54 μm augmente quand on diminue la température. L'augmentation de la largeur à mi-hauteur du

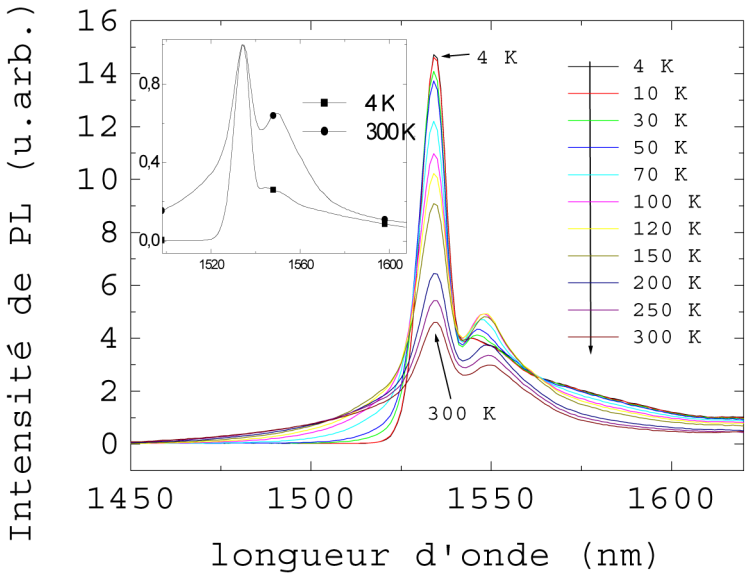

FIG. 4.28 – Evolution des spectres de PL de l'échantillon SiO :Er,R700 en fonction de la température (les spectres à 4 K et 300 K sont représentés en encart).

spectre entre 4 K (8,6 nm) et 300 K (17 nm) traduit la dépendance de l'occupation des états des niveaux dégénérés $^4I_{13/2}$ et $^4I_{15/2}$ avec la température (encart Fig. 4.28). En effet, la population de ces niveaux suit une loi de Boltzman. Comme les niveaux $^4I_{13/2}$ et $^4I_{15/2}$ de l'erbium sont fortement dégénérés, cela autorise un plus grand nombre de transitions, d'où l'élargissement du pic à haute température.

La figure 4.29 montre l'évolution de l'intensité intégrée du pic de PL à 1,54 μm en fonction de $\frac{1000}{T}$ où T est la température de mesure pour les échantillons SiO :Er,R500, SiO :Er,R700 et SiO :Er,R900. Les trois échantillons présentent des évolutions similaires. Les intensités de PL décroissent quand on augmente la température entre 4 K et 300 K. Cette diminution est très faible comparée aux évolutions obtenues dans le silicium cristallin massif dopé à l'erbium dans lequel on observe une diminution jusqu'à trois ordres de grandeurs. Cela confirme que les processus de désexcitation non radiative à 1,54 μm sont faibles dans nos échantillons SiO. Ces évolutions des intensités de PL à 1,54 μm font apparaître deux régimes bien distincts. L'intensité de PL de l'échantillon SiO :Er,R700 reste constante entre 4 K et 50 K puis elle diminue brutalement. Cette baisse intervient plus vite (vers 10 K) dans le cas de l'échantillon SiO :Er,R900 alors que les deux régimes

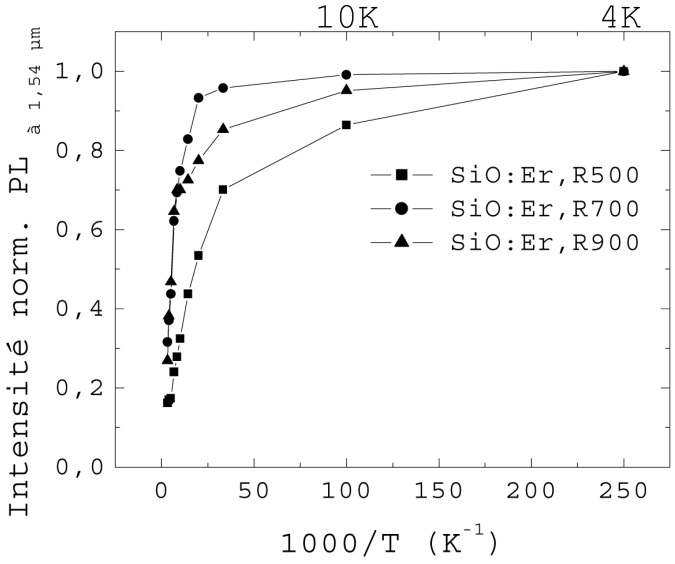

FIG. 4.29 – Evolution des intensités intégrées normalisées de PL à 1,54 μm des échantillons SiO :Er,R500, SiO :Er,R700 et SiO :Er,R900 en fonction de $\frac{1000}{T}$ où T est la température.

paraissent moins évidents pour l'échantillon SiO :Er,R500. Aussi, la diminution de l'intensité de PL est plus importante pour les échantillons recuits à 500 ° C et à 900 ° C. Ces évolutions sont conformes à l'hypothèse de l'existence de processus de désexcitation non radiative plus importants dans les échantillons SiO :Er,R500 et SiO :Er,R900.

Si un processus non radiatif a la probabilité $e^{\frac{-E}{kT}}$ de se produire, on peut écrire :

$$\frac{(I_0 - I)}{I} = C.e^{\frac{-E}{kT}} \tag{4.5}$$

où I est l'intensité de PL à la température T et I_0 l'intensité de PL à basse température. Il est possible de déterminer une énergie d'activation E de ce processus. La figure 4.30 montre l'évolution de la quantité $\ln\frac{(I_0-I)}{I}$ pour l'échantillon recuit à 700 ° C en fonction de l'inverse de la la température. L'ajustement de la courbe à haute température permet de déterminer une énergie d'activation à haute température de 8,2 meV. Cette valeur est en accord avec celle obtenue avec l'évolution du temps de déclin. De plus, elle est comparable à celle trouvée dans le cas des échantillons de silice contenant des nc-Si.

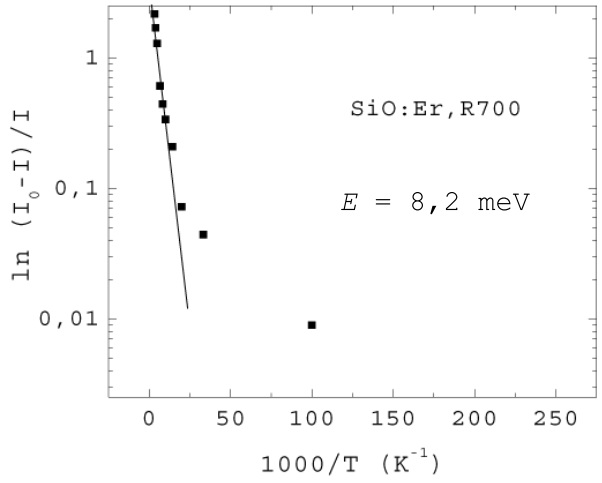

FIG. 4.30 – Evolution de la quantité $\ln\frac{(I_0-I)}{I}$ en fonction de l'inverse de la température pour l'échantillon SiO :Er,R700C0.8. L'ajustement linéaire des points de la courbe à haute température permet d'obtenir une énergie d'activation.

4.7.2 Effet de la concentration

Mécanisme de « up-conversion »

La figure 4.31 montre l'évolution des temps de déclin τ à 1,54 μm en fonction du flux d'excitation laser à 355 nm pour les échantillons SiO :Er,R700C0.8 et SiO :Er,R600C6. La durée d'une impulsion est égale à 20 ns. On voit que, dans le cas de l'échantillon SiO :Er,R700C0.8, le temps de déclin à 1,54 μm dépend très peu de l'énergie d'excitation alors qu'il diminue dans le cas de l'échantillon SiO :Er,R600C6. Nous interprétons cette dépendance par un phénomène de « up-conversion » [27, 55]. Ce processus de désexcitation non radiative de l'erbium intervient à forte puissance d'excitation et à forte concentration en erbium, c'est-à-dire lorsque la distance entre les ions Er^{3+} est suffisante pour qu'ils entrent en interaction les uns avec les autres. La figure 4.32 présente le schéma du processus de « up-conversion ». Si la puissance d'excitation est suffisante pour mettre une assemblée d'ions Er^{3+} dans l'état excité $^4I_{13/2}$, le premier ion de l'assemblée peut se désexciter de façon non radiative avec un temps τ_{up} en transfèrant son énergie à son voisin. Ce transfert d'énergie résonant conduit le deuxième ion Er^{3+} dans l'état excité $^4I_{9/2}$ (situation a). Une relaxation vers le niveau inférieur $^4I_{11/2}$ se produit et il s'ensuit une émission radiative à 980 nm (situation b). La probabilité d'émission de photons à 1,54 μm est réduite car cette transition devient ma-

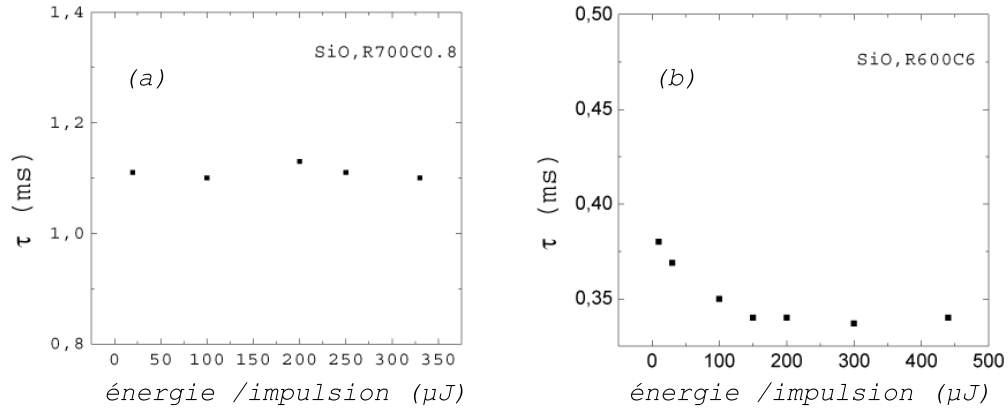

FIG. 4.31 – Evolution des temps de déclin de PL à 1,54 μm en fonction du flux d'excitation de la raie 355 nm du laser YAG :Nd pour les échantillons SiO,R700C0.8 (a) et SiO,R600C6 (b). La durée d'une impulsion est 20 ns.

joritairement non radiative à cause des interactions avec les autres ions. Ce mécanisme montre que, pour des flux d'excitation importants et des concentrations en erbium élevées, les interactions Er–Er peuvent être très nombreuses et entraîner une réduction du temps de déclin mesuré. On devrait alors voir la PL à 1,54 μm diminuer au profit de celle à 980 nm. Dans notre cas, la mise en évidence de ce processus de désexcitation non radiative à 1,54 μm par la mesure des intensités de PL n'a pas été possible à cause de la trop faible intensité de PL obtenue à 980 nm dans le film dopé à 6 at. Er %.

Concentration quenching

La figure 4.33 montre l'évolution de l'intensité de PL à 1,54 μm en fonction de la température de recuit pour des concentrations en erbium entre 0,8 et 6 at.%. Les évolutions sont similaires quelles que soient les concentrations en erbium avec l'existence d'un maximum de PL qui dépend de la concentration en erbium. Ce maximum se situe à 600 $^\circ$C pour les fortes concentrations (3,4 et 6 %) alors qu'il est à 700 $^\circ$C pour les deux plus faibles concentrations (0,8 et 1,4 %). Cette différence peut s'expliquer de la façon suivante. A forte concentration, la précipitation et la formation d'agrégats d'erbium est favorisée à plus basse température de recuit, d'où la baisse prématurée de l'intensité de PL à 1,54 μm.

L'évolution de l'intensité de PL à 1,54 μm en fonction de la concentration en erbium est représentée dans la figure 4.34 pour les échantillons recuits à 700 $^\circ$C. Le maximum de PL à 1,54 μm est obtenu pour une concentration

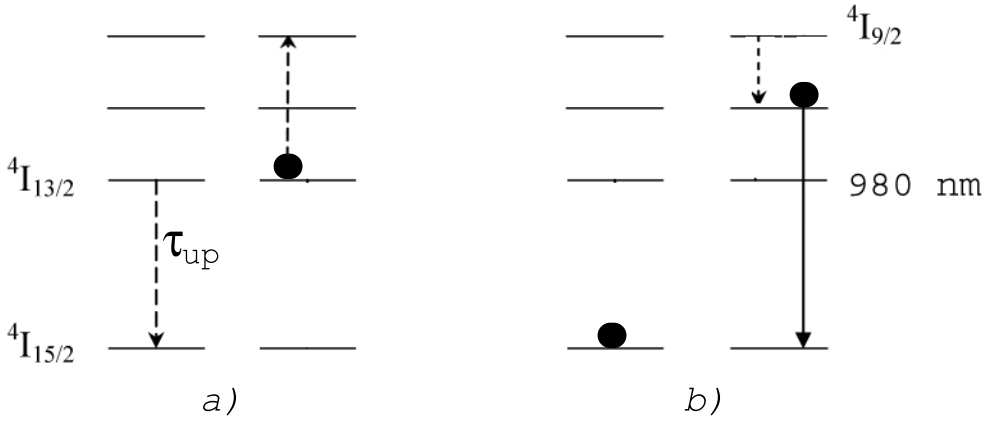

FIG. 4.32 – Représentation schématique du phénomène de « up-conversion ».

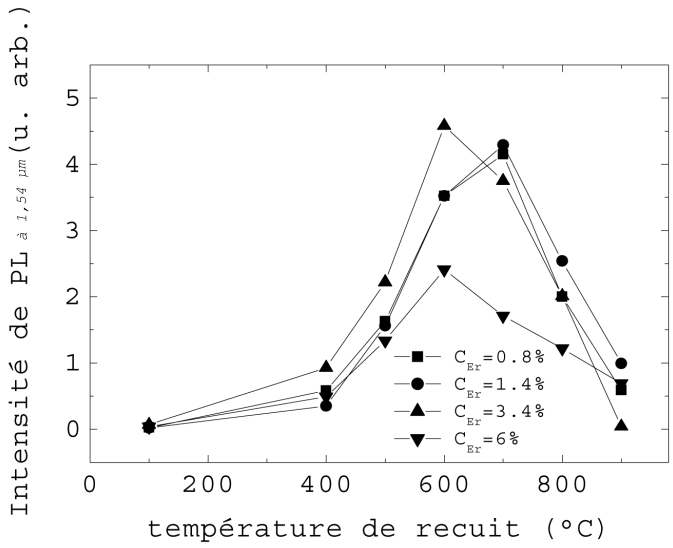

FIG. 4.33 – Evolution de l'intensité de PL à 1,54 μm en fonction de la température de recuit pour les échantillons SiO :ErC0.8, SiO :ErC1.4, SiO :ErC3.4 et SiO :ErC6.

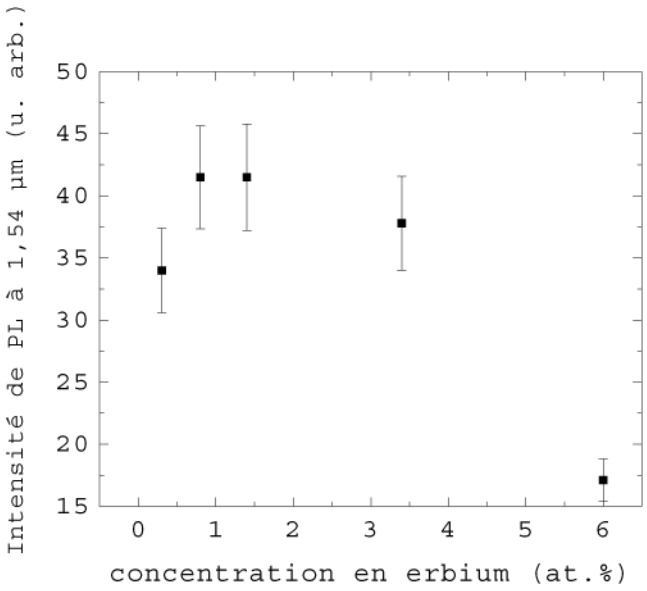

FIG. 4.34 – Evolution de l'intensité de PL à 1,54 μm en fonction de la concentration en erbium. La température de recuit est égale à 700 ° C pour tous les échantillons.

en erbium égale environ à 1 at.%. Pour des concentrations en erbium supérieures, l'intensité de PL à 1,54 μm décroît. L'intensité de PL de l'échantillon contenant 6 at.% d'erbium est environ trois fois plus faible que l'intensité de celui contenant 0,8 at.%. Cette évolution est due au phénomène de « concentration quenching » qui a été étudié dans le chapitre 3 et qui traduit des interactions entre ions Er^{3+} [51].

Nous avons observé dans le cas de nos échantillons SiO dopés à l'erbium, l'existence d'un processus de désexcitation non radiative activé thermiquement. Ce processus non radiatif est caractérisé par une énergie d'activation de quelques meV et ne correspond donc pas aux processus non radiatifs actifs dans le silicium cristallin massif. Ce résultat montre l'intérêt du dopage de film de SiO. Nous avons aussi mis en évidence l'existence de processus de désexcitation non radiative actifs pour des concentrations en erbium élevées. Nous allons maintenant analyser les processus d'excitation de l'erbium.

4.8 Mécanismes d'excitation de l'erbium

Le maximum d'intensité de PL à 1,54 μm a été obtenu pour l'échantillon SiO :Er,C0.8 à 700 ° C. L'existence de ce maximum a été interprété en

analysant les processus de désexcitation (temps de déclin) et par la mesure des sections efficaces d'absorption de l'erbium. Nous allons maintenant nous intéresser au processus de transfert d'énergie vers l'ion Er^{3+}.

Parmi les modèles qui décrivent les processus de transfert d'énergie entre les nanocristaux de silicium et les ions Er^{3+}, ceux de Franzò *et al.* [61] et Kenyon *et al.* [64] permettent d'obtenir les évolutions de PL continue ainsi que la dépendance avec le flux d'excitation. Les études sont généralement réalisées avec une excitation continue ou modulée. Cependant, peu d'expériences sont effectuées avec un laser pulsé. Watanabe *et al.* [63] ont réalisé une étude en régime pulsé de films de SiO_2 contenant des nc-Si et dopés à l'erbium et ont pu, dans le cadre d'un modèle simple, déterminer les temps de montée de luminescence à 1,54 μm. La dépendance temporelle de l'intensité de PL peut alors être étudiée en faisant apparaître un temps de transfert d'énergie.

4.8.1 Le modèle de Franzò adapté aux temps courts

Le modèle proposé par Franzò *et al.* [61], décrit dans le chapitre 1, s'applique aux expériences où on travaille à flux de pompage constant. En effet, l'intensité de PL à 1,54 μm s'écrit en fonction du flux de photons ϕ d'excitation :

$$\frac{I_{Er}}{I_{Er}^{max}} = \frac{\sigma_{eff}\tau_{Er}\phi}{1+\sigma_{eff}\tau_{Er}\phi}\left(1-e^{-\frac{t}{\tau_{on}}}\right) \tag{4.6}$$

avec

$$\frac{1}{\tau_{on}} = \sigma_{eff}\phi + \frac{1}{\tau_{Er}}. \tag{4.7}$$

Si $t \gg \tau_{on}$, on est en régime continu et l'equation 4.6 devient :

$$\frac{I_{Er}}{I_{Er}^{max}} = \frac{\sigma_{eff}\tau_{Er}\phi}{1+\sigma_{eff}\tau_{Er}\phi} \tag{4.8}$$

I_{Er} est l'intensité de PL à 1,54 μm, I_{Er}^{max} l'intensité de PL à saturation, σ_{eff} la section efficace d'absorption effective de l'erbium et τ_{Er} le temps de déclin à 1,54 μm. Les équations 4.7 et 4.8 permettent de déterminer la section efficace d'absorption effective de l'erbium. En PL résolue en temps, on utilise une excitation modulée (par exemple une excitation continue qu'on hache à l'aide d'un « chopper »). On obtient ainsi le temps d'établissement de la luminescence τ_{on} en fonction du flux d'excitation et la section efficace d'absorption effective de l'erbium est représentée par la pente de la droite décrite par l'équation 4.7. En régime continu, la section efficace d'absorption effective de l'erbium peut être obtenue en ajustant l'évolution de l'intensité de PL

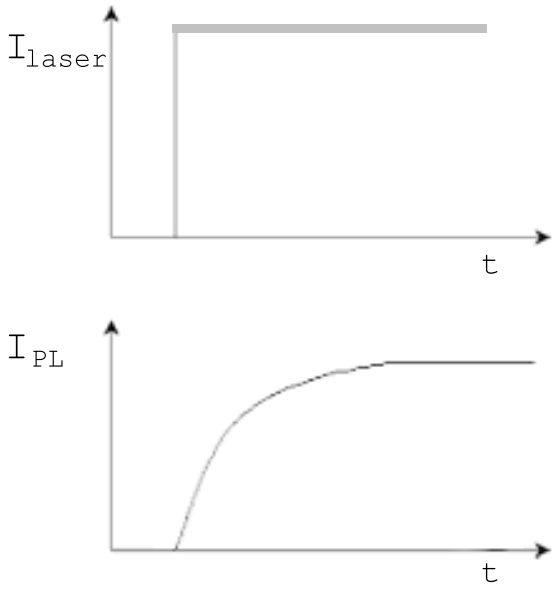

FIG. 4.35 – Excitation laser modulée à l'aide d'un chopper et réponse de l'échantillon à cette excitation.

continue avec le flux d'excitation. L'équation 4.8 permet alors de déterminer le produit $\sigma_{eff} \times \tau_{Er}$, le temps de déclin τ_{Er} étant déterminé préalablement.

Le temps τ_{on} ne représente pas le temps d'excitation de l'erbium car, lorqu'on utilise une excitation modulée, la durée de l'excitation est grande devant le temps d'excitation de l'erbium. La figure 4.35 représente une situation où la PL est obtenue suite à une excitation continue modulée de façon idéale à l'aide d'un chopper. Le flux d'excitation ϕ est constant sur un temps long supérieur au temps de montée de la luminescence de l'ion Er^{3+}. Par conséquent, certains ions sont dans leur phase de désexcitation alors que l'excitation n'est pas coupé. Le temps mesuré est alors un temps convolué avec celui de la montée du chopper.

Pour avoir accès au temps d'excitation de l'erbium, il faut placer le système dans l'état excité à l'aide d'une impulsion laser très courte et mesurer l'évolution de la PL avec le temps. La figure 4.36 montre la PL obtenue avec des impulsions laser très courtes. On peut alors observer la montée de la PL suivie du déclin de la PL. En effet, si on suppose que la durée d'une impulsion est très courte, de sorte que le temps d'excitation de l'erbium est supérieur à la durée de l'impulsion, les conditions initiales du modèle de Franzò changent. On suppose alors qu'à t=0, le flux d'excitation ϕ est nul et par conséquent, l'équation décrivant la population des centres coupleurs (excitons dans le cas

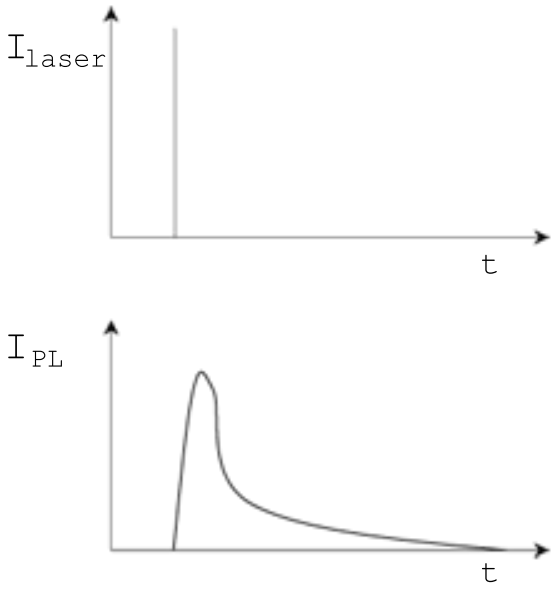

FIG. 4.36 – Excitation laser pulsée (ns) et réponse de l'échantillon à cette excitation.

des nanocristaux de silicium) s'écrit :

$$\frac{dN_c}{dt} = -\frac{N_c}{\tau} \tag{4.9}$$

avec N_c le nombre de centres coupleurs et τ leur temps de recombinaison. La solution de cette équation est alors :

$$N_c = N_c^0 e^{\frac{-t}{\tau}} \tag{4.10}$$

avec N_c^0 le nombre de centres coupleurs à t=0.

En réinjectant cette solution dans l'équation 1.4, on obtient l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dN_{Er}^*}{dt} + \left(\frac{1}{\tau_{Er}} + \frac{1}{\tau_{eff}} e^{\frac{-t}{\tau}}\right) N_{Er}^* = \eta \frac{N_{Er}}{\tau_{eff}} e^{\frac{-t}{\tau}} \tag{4.11}$$

avec $\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{\Lambda N_c^0}{\tau_{tr}^{Er}}$

Cette équation montre que la population des ions Er^{3+} excités est augmentée par le transfert d'énergie des centres coupleurs vers les ions. La diminution de la population est due à l'émission de photons à 1,54 μm, caractérisée par un temps τ_{Er} et une réexcitation des ions déjà dans l'état excité $^4I_{13/2}$ vers les

autres niveaux supérieurs. Par ailleurs, cette équation différentielle est complexe à résoudre, aussi nous avons cherché à utiliser un modèle plus simple soluble analytiquement.

4.8.2 Modèle dynamique à deux niveaux

Nous allons maintenant proposer un modèle dynamique simple qui permet de rendre compte de nos résultats expérimentaux. Dans ce modèle, une nanoparticule amorphe de Si (a-Si) peut se désexciter avec un temps caractéristique τ, ou transférer son énergie à un ion Er^{3+} à travers un temps de couplage τ_{tr}^{Er}. Cet ion Er^{3+} se désexcite avec un temps τ_{Er} (Fig. 4.37). L'évolution des populations des particules de silicium excitées peut être décrite par l'équation suivante :

$$\frac{dN_c}{dt} = gN - \frac{N_c}{\tau} \tag{4.12}$$

avec g le taux de génération des excitons et

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{tr}^{Er}} + \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nrad}} \tag{4.13}$$

L'équation 4.13 montre que le temps de déclin τ tient compte de tous les processus de désexcitation de la nanoparticule amorphe de silicium. En effet, il comporte le temps τ_{rad} qui conduit à la luminescence vers 800 nm, le temps τ_{nrad} qui représente l'ensemble des voies de désexcitation non radiative et τ_{tr}^{Er} le temps de transfert vers l'erbium.

Pour l'erbium, on a :

$$\frac{dN_{Er}^*}{dt} = \frac{N_c}{\tau_{tr}^{Er}} - \frac{N_{Er}^*}{\tau_{Er}} \tag{4.14}$$

où N_{Er}^* est le nombre d'ions Er^{3+} dans l'état excité $^4I_{13/2}$, τ_{tr}^{Er} le temps de transfert d'énergie vers l'erbium et τ_{Er} le temps de déclin de luminescence.

A t=0, on a N_c^0 centres coupleurs et $g = 0$ car l'impulsion laser est terminée. L'équation 4.12 a alors pour solution :

$$N_c = N_c^0 e^{\frac{-t}{\tau}} \tag{4.15}$$

et l'équation 4.14 devient :

$$\frac{dN_{Er}^*}{dt} = \frac{1}{\tau_{tr}^{Er}} N_c^0 e^{\frac{-t}{\tau}} - \frac{1}{\tau_{Er}} N_{Er}^* \tag{4.16}$$

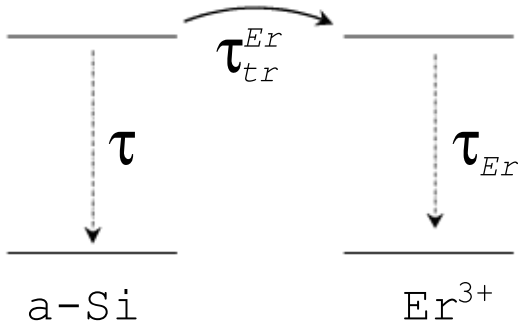

FIG. 4.37 – Représentation schématique du transfert d'énergie entre une particule amorphe de Si (a-Si) et un ion Er^{3+}.

La solution de l'équation homogène associée est de la forme :

$$N_{Er}^{*}(t) = Ae^{\frac{-t}{\tau_{Er}}} \tag{4.17}$$

En cherchant une solution particulière de la forme $f = \alpha e^{\frac{-t}{\tau}}$, on obtient l'équation d'évolution de la population des ions Er^{3+} :

$$N_{Er}^{*} = Ae^{-\frac{t}{\tau_{Er}}} + \frac{N_c^0}{\frac{\tau_{tr}^{Er}}{\tau_{Er}} - \frac{\tau_{tr}^{Er}}{\tau}} e^{\frac{-t}{\tau}} \tag{4.18}$$

En considérant les conditions aux limites à t=0, N_{Er}^{*}=0, on en déduit que $A = -\frac{N_c^0}{\frac{\tau_{tr}^{Er}}{\tau_{Er}} - \frac{\tau_{tr}^{Er}}{\tau}}$

d'où :

$$N_{Er}^{*}(t) = \frac{N_c^0}{\frac{\tau_{tr}^{Er}}{\tau} - \frac{\tau_{tr}^{Er}}{\tau_{Er}}} (e^{\frac{-t}{\tau_{Er}}} - e^{\frac{-t}{\tau}}) \tag{4.19}$$

Une équation similaire a été proposée par Watanabe *et al.* [63] pour mesurer le temps de transfert d'énergie entre les nanocristaux et les ions Er^{3+}.

Le modèle ci-dessus est simple et considère que le transfert d'énergie vers l'ion Er^{3+} se fait via le premier état excité $^4I_{13/2}$. Or on sait que ce processus se fait probablement par le niveau $^4I_{9/2}$ puiqu'on observe un signal de luminescence à 980 nm. Le temps de transfert d'énergie de la particule de silicium vers l'ion Er^{3+} doit alors tenir compte du temps de relaxation $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$

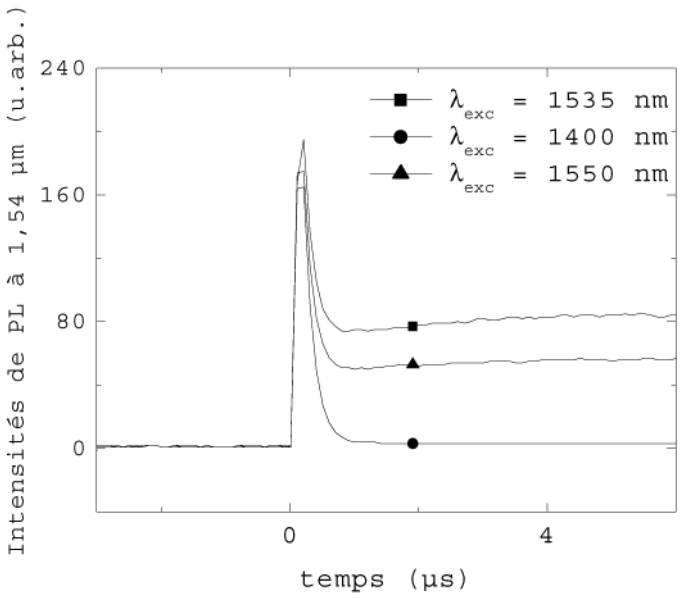

FIG. 4.38 – Intensité de PL à 1,54 μm de l'échantillon SiO :Er,R700 excité avec une impulsion de la raie 355 nm et détectée à différentes longueurs d'onde.

4.8.3 Principe de la mesure du temps d'excitation

La PL résolue en temps à 1,54 μm de l'échantillon SiO :Er,R700C0.8 obtenue avec la raie 355 nm d'un laser YAG :Nd est présentée dans la figure 4.38. On a en plus superposé les dépendances temporelles de l'intensité de PL obtenue à diverses longueurs d'onde de détection λ_{det} (1400 et 1550 nm). A 1400 nm où la contribution de la transition de l'erbium $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ est à priori nulle, ce signal est toujours visible et n'est donc pas lié à l'erbium. Son origine n'a pas été clairement identifié mais peut être attribuée à la recombinaison des excitons générés dans le film à l'interface avec le substrat.

La figure 4.39 montre le traitement du signal expérimental de PL obtenu à 1,54 μm. On soustrait au signal brut obtenu à 1,54 μm le signal mesuré à 1400 nm. Le signal corrigé correspond donc seulement à la luminescence de l'erbium. Tous les signaux de PL qui seront présentés dans la suite ont été traités de cette façon.

4.8.4 Analyse qualitative des évolutions des temps d'excitation de l'erbium

Nous allons commencer par décrire qualitativement les évolutions des intensités de PL observées en faisant varier différents paramètres comme

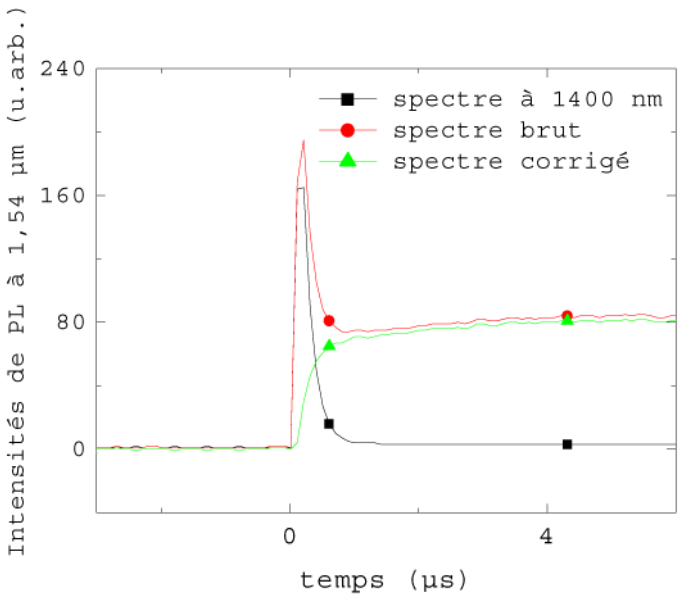

FIG. 4.39 – Traitement du signal de PL à 1,54 μm de l'échantillon SiO :Er,R700 obtenu avec une impulsion de la raie 355 nm du laser YAG :Nd.

l'energie d'excitation, la température de recuit et la température de mesure.

Effet de l'énergie d'excitation

La figure 4.40 (a) montre les signaux de PL résolue en temps de l'échantillon SiO :Er,R700C0.8 pour des flux d'excitation de 10 μJ à 400 μJ. La durée d'une impulsion laser est égale à 20 ns. On observe une augmentation de l'intensité de PL à 1,54 μm avec le flux d'excitation. De plus, l'intensité de PL tend vers une saturation à partir de 100 μJ. Cela suggère que, si la population de photoporteurs générés est trop importante dans le film, on peut avoir des processus de type Auger non radiatif.

Les intensités normalisées de PL correspondant représentées Fig. 4.40 (b) se superposent parfaitement. Les temps de montée de l'erbium ne sont donc pas influencés par la puissance de pompage.

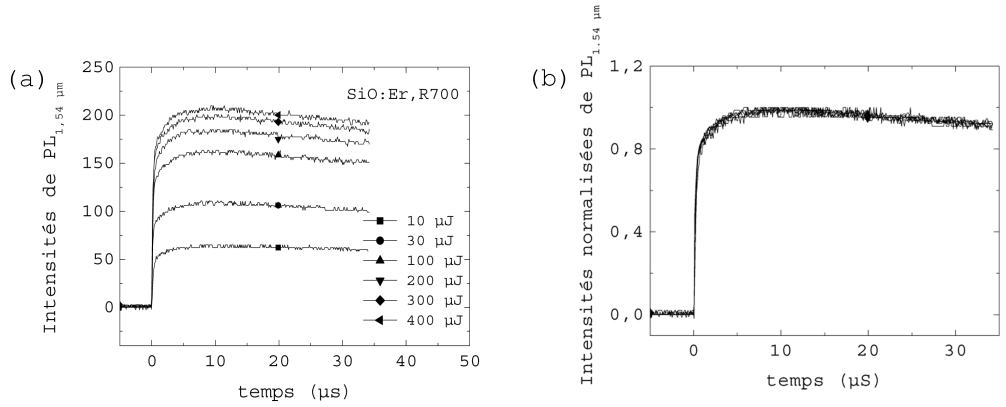

FIG. 4.40 – (a), PL résolue en temps à 1,54 μm en fonction du flux d'excitation pour l'échantillon SiO :Er,R700C0.8. La durée d'une impulsion est 20 ns.(b), intensités normalisées des mesures de PL représentées en (a).

Influence de la température de recuit

Nous allons maintenant mesurer l'évolution du temps de montée à 1,54 μm avec la structure de la matrice de SiO. La figure 4.41(a) montre les intensités normalisées de PL résolue en temps pour les échantillons SiO :ErC0.8 recuits de 400 ° C à 900 ° C. Le temps de montée à 1,54 μm semble augmenter avec le recuit. En particulier, l'échantillon SiO :Er,R400 montre un temps de montée très court. On observe une évolution similaire sur l'autre série d'échantillon SiO :Er de concentration 3,4 at. Er % (Fig. 4.41 (b) L'échantillon SiO :Er,R400C3.4 montre aussi un temps de montée très court. Ce temps de montée augmente avec le recuit et reste constant à partir de l'échantillon SiO :Er,R600C3.4.

Influence de la température de mesure

La figure 4.42 montre les spectres normalisés de PL résolue en temps à 1,54 μm de l'échantillon SiO :Er,R700C0.8 à 4 K et 300 K. La montée de la PL est plus lente à 4 K qu'à 300 K. Ce résultat peut être interprété en considérant le temps de vie des porteurs photogénérés dans les particules de silicium. En effet, pour qu'un photoporteur généré dans la particule de silicium transfère son énergie à un ion Er^{3+}, il faut que son temps de vie radiatif soit plus long que le temps de transfert d'énergie. Le temps de transfert peut donc être limité par le temps de vie radiatif du photoporteur. Nous avions observé dans le cas des nc-Si, une augmentation brutale du temps de vie radiatif à basse température (Fig. 3.9 (b) du chapitre 3). On fait l'hypothèse que le

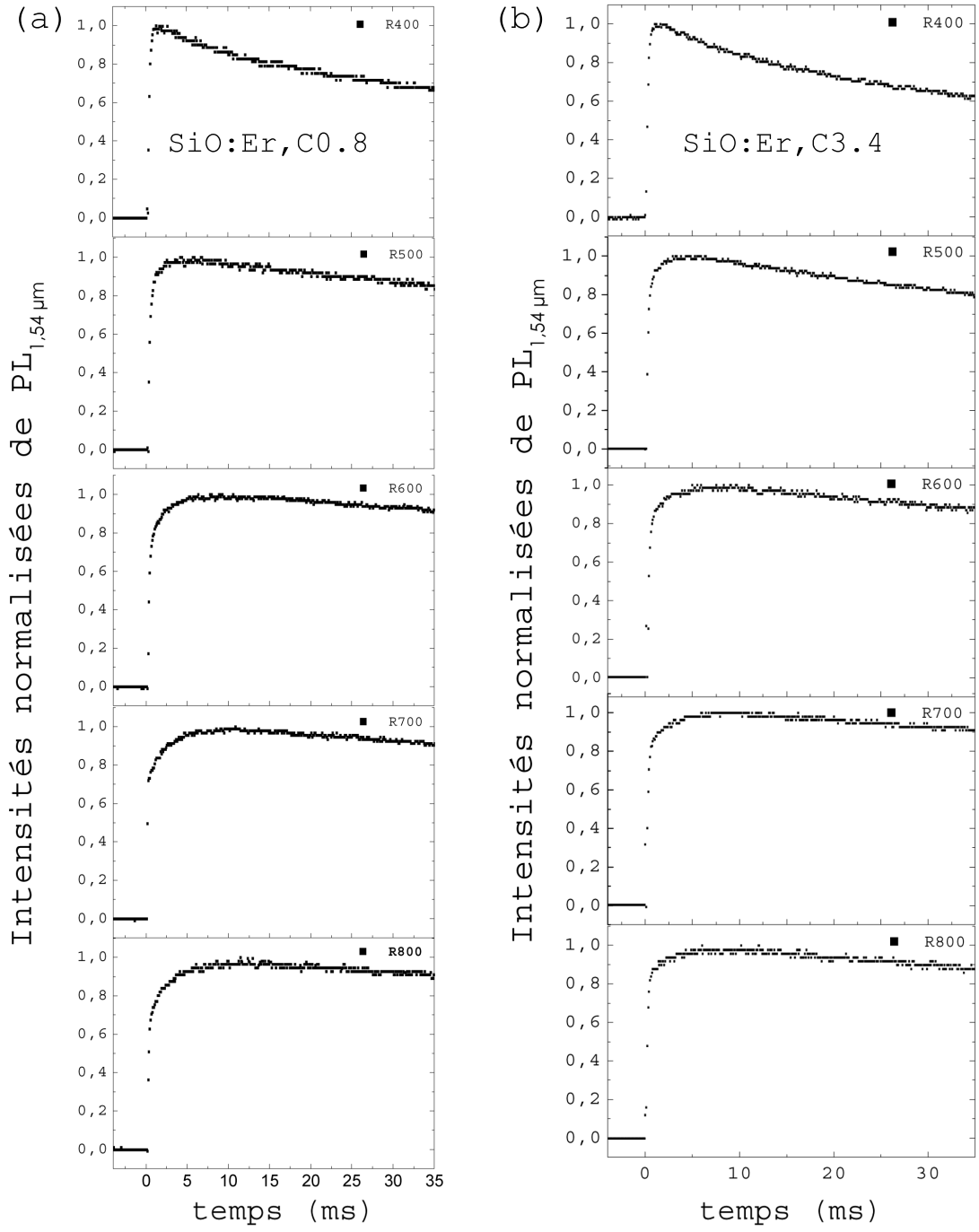

FIG. 4.41 – Intensités normalisées de PL résolue en temps à 1,54 μm en fonction de la température de recuit entre 400 °C et 800 °C, pour l'échantillon SiO :Er,C0.8 (a) et l'échantillon SiO :Er,C3.4 (b).

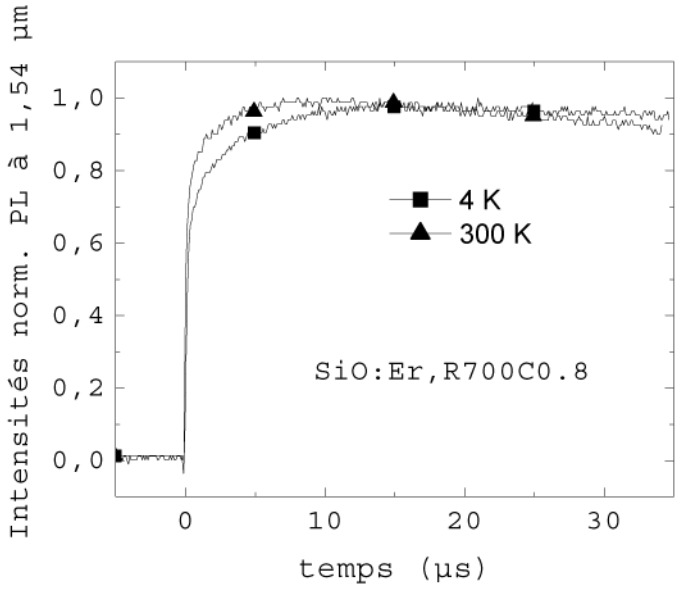

FIG. 4.42 – Intensités normalisées de PL résolue en temps à 1,54 μm pour l'échantillon SiO :Er,C0.8 à 4 K et 300 K.

temps de vie des particules amorphes de Si évolue de la même manière avec la température. Dans ce cas, à 4 K, la limite est repoussée vers une plus grande valeur et le temps de transfert τ_{tr4K} mesuré est alors supérieur à celui mesuré à 300 K.

4.8.5 Analyse quantitative des évolutions des temps de montée à 1,54 μm

Le temps de montée de l'erbium à 1,54 μm est déterminé par deux processus (Fig. 4.43). Il tient compte du temps de transfert d'énergie du silicium vers le niveau de couplage de l'ion Er^{3+}, probablement le niveau $^4I_{9/2}$ (processus (1)) et du déclin du niveau de pompage vers le niveau $^4I_{13/2}$ (processus (2)). Le temps de déclin du niveau de pompage vers le niveau $^4I_{13/2}$ de l'erbium (temps du processus (2)) peut être estimé en considérant qu'il correspond au temps de montée de l'erbium dans une matrice ou l'erbium est excité de façon directe (par exemple dans SiO_2). Comme les électrons des niveaux $4f$ de l'erbium sont écrantés par ceux des couches externes, les niveaux d'énergie des états multiplets devraient dépendre peu de la matrice dans laquelle sont incorporés les ions Er^{3+} et le temps des transitions des états $^4I_{9/2}$ vers les

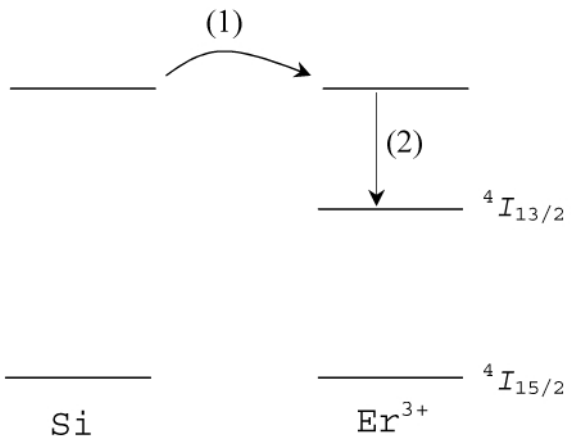

FIG. 4.43 – Schéma représentant les processus d'excitation de l'erbium pour la détermination du temps de montée.

états $^4I_{13/2}$ aussi. Ce temps a été mesuré par Falconieri *et al.* [97] et vaut 3,8 μs dans une matrice de silice.

Nous allons maintenant déterminer les valeurs des temps de montée en utilisant le modèle d'interaction entre la nanoparticule amorphe de silicium (na-Si) et l'ion Er^{3+} décrit précédemment (paragraphe 4.8.2).

La figure 4.44 montre l'ajustement obtenu sur une partie de la courbe de PL de l'échantillon SiO :ErR700C0.8 avec l'équation 4.19. En effet, l'équation 4.19 ne permet pas d'ajuster toute la courbe expérimentale surtout la phase de montée de la PL. On obtient un temps d'excitation égal à 1,4 μs qui est faible comparé au 3,8 μs obtenue dans une matrice de silice [97]. Cette faible valeur de temps d'excitation a été observée dans des systèmes similaires et suggère une excitation de l'erbium directement par le niveau $^4I_{13/2}$ [98, 97, 60]. En effet, si l'excitation de l'erbium se fait par le niveau $^4I_{9/2}$, le temps d'excitation mesuré doit être supérieur à 3,8 μs qui représente le temps des relaxations du niveau $^4I_{9/2}$ vers le niveau $^4I_{13/2}$ de l'erbium.

Un meilleur ajustement a été obtenu en intégrant dans l'équation 4.19 un paramètre β qui traduit une distribution sur les temps de transfert. En effet, la montée de la PL ne décrit pas une exponentielle simple mais une exponentielle étirée. Nous supposons que cela est dû à une distribution sur les distances d'interaction qui se traduit alors par une distribution sur les temps de transfert d'énergie entre les nanoparticules amorphes de Si et les ions Er^{3+}. Le schéma 4.45 illustre cette distribution des distances d'interaction.

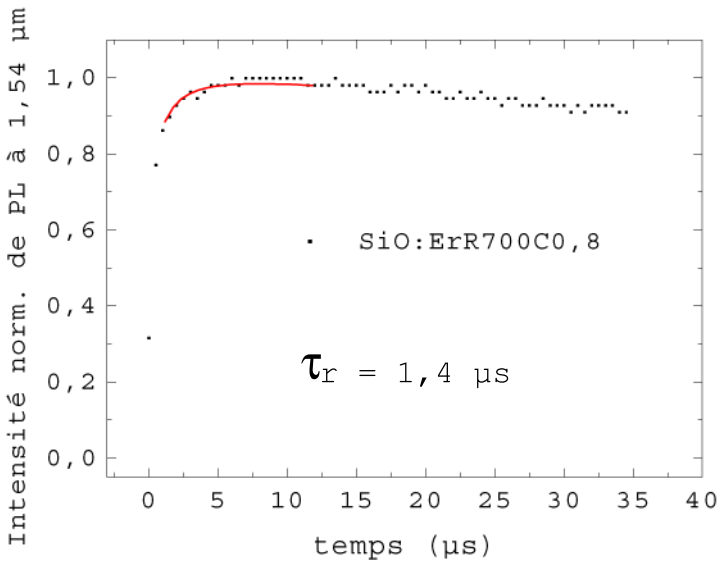

FIG. 4.44 – PL résolue en temps de l'échantillon SiO :ErR700C0.8 obtenue avec la raie 355 nm du laser YAG :Nd. La courbe en trait continu correspond à l'ajustement obtenu avec l'équation 4.19.

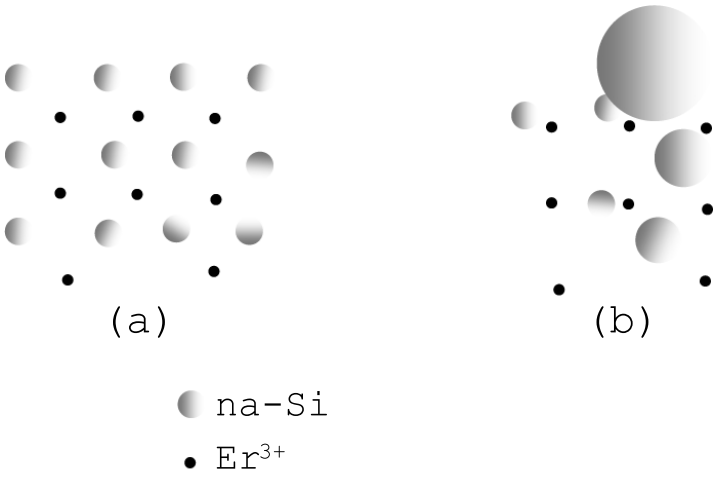

FIG. 4.45 – Schéma représentant (a) les ions Er^{3+} dans une distribution homogène de germes de silicium et (b), la distribution en taille des particules de silicium qui entraîne une distribution sur les temps de transfert d'énergie.

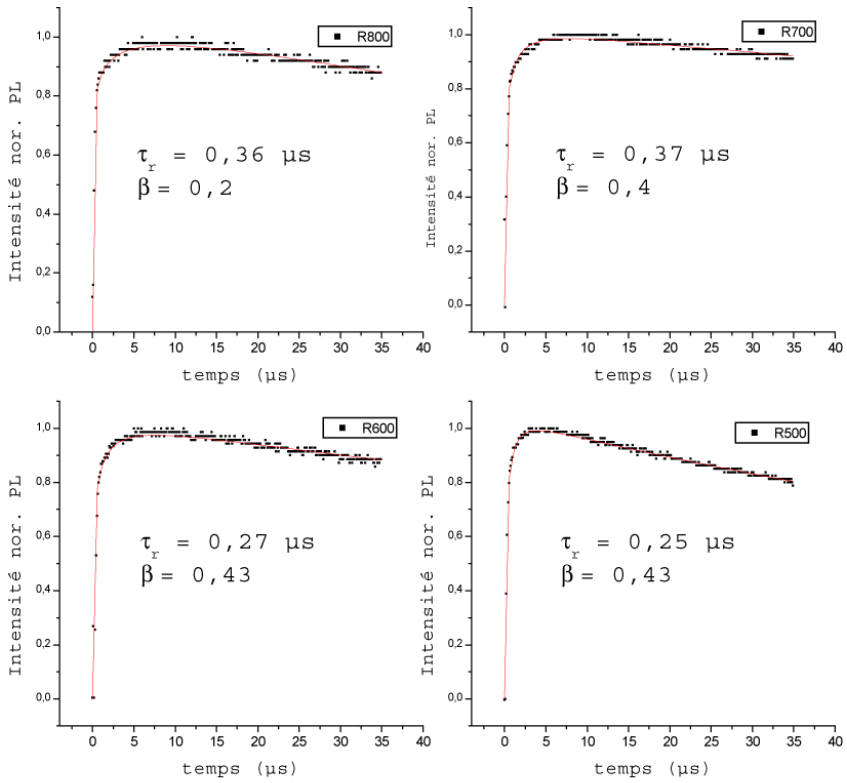

FIG. 4.46 – PL résolue en temps à 1,54 μm de l'échantillon SiO :ErR700C0.8 après une impulsion laser. Les points représentent les courbes expérimentales et les courbes continues correspondent aux ajustements des points expérimentaux avec l'équation 4.19 en prenant une exponentielle étirée dans la montée de la PL.

En (a), on a une distribution homogène des nanoparticules amorphes de Si ; les ions Er^{3+} sont à la même distance moyenne des na-Si. Les temps de transfert d'énergie ont tous pratiquement la même valeur. Dans le cas de l'échantillon recuit (b), le phénomène de coalescence des particules de silicium entraîne une augmentation de la distribution en taille des grains et par conséquent une augmentation sur la distribution des distances d'interaction. Les temps de transfert d'énergie sont alors distribués en fonction de la distance d'interaction.

Pour tenir compte de cette distribution sur les distances d'interaction na-Si – Er^{3+}, on introduit le paramètre β sur la montée de la PL :

$$I_{1,54\mu m} = A(e^{-\frac{t}{\tau}} - e^{-(\frac{t}{\tau_m})^{\beta}}) \tag{4.20}$$

L'ajustement des courbes de PL de la figure 4.41 avec l'équation 4.20

Echantillons	τ_m (μs)	τ (μs)	β
SiO :ErR500C0.8	0,25	235	0,43
SiO :ErR600C0.8	0,27	240	0,43
SiO :ErR700C0.8	0,37	216	0,4
SiO :ErR800C0.8	0,36	154	0,2

TAB. 4.4 – Paramètres utilisés dans l'équation 4.20 pour décrire l'établissement de la PL pour l'échantillon SiO :ErC0.8.

Echantillons	τ_m (μs)	τ (μs)	β
SiO :ErR500C3.4	0,25	140	0,5
SiO :ErR600C3.4	0,25	231	0,4
SiO :ErR700C3.4	0,2	337	0,4
SiO :ErR800C3.4	0,2	169	0,2

TAB. 4.5 – Paramètres utilisés dans l'équation 4.20 pour décrire l'établissement de la PL pour l'échantillon SiO :ErC3.4.

permet de déterminer les paramètres τ_r, τ et β. La figure 4.46 montre l'ajustement en trait continu obtenu avec l'équation 4.20 pour l'échantillon SiOR,700C0.8. On obtient un très bon accord entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques sauf pour les échantillons recuits à 400 ° C. Les paramètres τ_m, τ et β obtenus pour les échantillons SiO :Er,C0.8 et SiO :Er,C3.4 sont donnés dans les tableaux 4.4 et 4.5.

Les temps de déclin sont de l'ordre de quelques centaines de microsecondes. Elles sont inférieures à celles attendues. Ce résultat est dû au fait que les courbes de PL ne montrent que le début (20 premières microsecondes) de la décroissance de la PL qui s'étend sur plusieurs millisecondes. Les temps de déclin obtenus dans ce cas ne correspondent pas réellement aux temps caractéristiques de l'erbium même si on obtient la même évolution que celle de la figure 4.20 qui montre un maximum pour les échantillons recuits autour de 700 ° C.

Dans le cas de l'échantillon SiO :ErC0.8, le temps de montée augmente avec la température de recuit, en variant de 0,25 μs à 0,36 μs pour des recuits allant de 500 ° C à 800 ° C. Il est indépendant de la température de recuit pour l'échantillon SiO :ErC3.4.

L'interprétation sur le temps de montée de l'erbium doit se faire en tenant compte du paramètre β. Ce paramètre β traduit le désordre dans le matériau, c'est-à-dire la distribution en distance d'interaction entre la nanoparticule amorphe de Si et l'ion Er^{3+}. Il doit être compris entre 0 et 1. Si cette distance d'interaction est homogène, β vaut 1 et on a un seul temps

de montée. β proche de 0 traduirait une distribution infinie en distance d'interaction. Si on considère qu'au début de la démixtion de la matrice (vers 500 ° C), des germes de Si apparaissent avec une distribution homogène en taille, le paramètre β doit être important et diminuer avec le recuit à cause de la croissance des grains et du phénomène de coalescence. C'est ce que l'on obtient puisque le paramètre vaut 0,43 et 0,55 pour les échantillons SiO :ErR500C0.8 et SiO :ErR500C3.4 et 0,2 pour les échantillons SiO :ErR800C0.8 et SiO :ErR800C3.4.

4.9 Conclusion du chapitre

Nous avons élaboré des films d'oxyde de silicium de composition en oxygène différente. L'échantillon SiO_1 représente l'échantillon de composition optimale pour la luminescence de l'erbium à 1,54 μm. L'échantillon SiO élaboré par évaporation directe de poudre d'oxyde de silicium présente des propriétés optiques très similaires à celles de l'échantillon obtenu par coévaporation de Si et SiO_2. Des couches minces de SiO dopées avec différentes concentrations en erbium ont alors été élaborées et recuites jusqu'à 900 ° C. Ces échantillons présentent deux bandes de photoluminescence. Une première bande de PL très peu intense et qui apparaît avec la formation de particules de silicium dans les films a été observée vers 700 nm. L'origine de cette bande de PL n'a pas été identifiée mais de nombreux arguments soutiennent l'hypothèse qu'elle proviendrait de la luminescence de particules amorphes de Si confinés. Une autre bande de PL intense à 1,54 μm correspondant à l'émission de l'erbium a été obtenue. L'intensité de ce pic de luminescence de l'erbium augmente avec la température de recuit et cette augmentation commence avec la formation de particules de silicium. Nous avons alors suggéré un phénomène de couplage des ions Er^{3+} avec ces particules amorphes de silicium. Le maximum de PL à 1,54 μm a été obtenu pour l'échantillon dopé à 0,8 at. Er % et recuit à 700 ° C. L'évolution de l'intensité de PL à 1,54 μm avec la température de recuit a été interprétée en analysant les processus d'excitation et de désexcitation de l'erbium. La section efficace d'absorption effective de l'erbium a été mesurée et les valeurs obtenues sont en accord avec l'hypothèse d'un couplage probable des ions Er^{3+} avec les particules de silicium. Cette section efficace d'absorption effective de l'erbium augmente avec la température de recuit jusqu'à 900 ° C. Cette évolution est compatible avec la formation d'une forte densité de particules de silicium sous l'effet du recuit et qui agissent comme sensibilisateurs pour l'excitation de l'erbium. Le temps de déclin de luminescence à 1,54 μm suit la même évolution que la PL montrant que la PL observée à 1,54 μm est guidée par les processus non

radiatifs. La diminution de l'intensité de PL à 1,54 μm après 700 $^\circ$C a alors été attribuée à ces processus de désexcitation non radiative probablement due à la précipitation de l'erbium ou à la formation d'interfaces Si/SiO_x qui peuvent être des centres de recombinaison non radiative. L'étude des processus de désexcitation non radiative de l'erbium révèle l'existence de processus activés thermiquement caractérisés par une énergie d'activation faible, de quelques meV. Ce processus de désexcitation non radiative n'a pas pu être identifié mais montre, comme dans le cas d'échantillons contenant des nanocristaux de silicium, que ces processus sont faibles dans nos échantillons. De plus, nous avons observé d'autres processus de désexcitation à 1,54 μm liés aux interactions Er–Er et qui sont actifs à fortes concentrations en erbium « up-conversion » et « concentration quenching ».

Un modèle dynamique utilisant une exponentielle simple ne permet pas de décrire le processus d'excitation de l'erbium. Une exponentielle étirée qui traduit une distribution des temps de transfert a alors été introduite et permet de mieux décrire nos résultats expérimentaux. Il apparaît que la structure de l'échantillon entraîne une distribution sur les temps de transfert d'énergie vers l'erbium et nécessite de modéliser la montée de la PL avec un paramètre de dispersion β qui traduit la distribution sur les distances d'interaction entre les particules de silicium et les ions Er^{3+}. Des temps de montée très courts, inférieurs à la microseconde, ont ainsi été mesurés.

Conclusion générale et perspectives

.

Dans cette étude, le dopage de films minces à l'erbium a été réalisé dans deux systèmes différents à base d'oxyde de silicium. Les deux systèmes étudiés et qui font l'objet des deux chapitres de résultats expérimentaux sont d'une part, la matrice de silice contenant des nanocristaux de silicium et d'autre part, les films d'oxyde de silicium contenant des particules amorphes de silicium. Nous nous sommes essentiellement intéressé aux propriétés de luminescence de l'erbium à 1,54 μm dans les deux systèmes.

La matrice de silice contenant des nanocristaux de silicium a été obtenue en élaborant des multicouches SiO/SiO_2 recuites à 1050 $^\circ$C. Ces nanocristaux de silicium qui apparaissent au cours du recuit par démixion de l'oxyde, luminescent dans le domaine visible avec des énergies qui dépendent de leurs tailles. Après dopage à l'erbium, un phénomène de couplage entre les nanocristaux de silicium et les ions Er^{3+} qui se traduit par une excitation indirecte des ions Er^{3+} a été observé. En effet, les nanocristaux de silicium absorbent l'énergie d'excitation et la transfèrent aux ions Er^{3+}. Ce phénomène de couplage conduit à une forte augmentation du signal de luminescence à 1,54 μm. La concentration d'erbium optimale conduisant au maximum d'intensité de PL à 1,54 μm est d'environ 1 %. L'étude des évolutions de l'intensité de PL et du déclin de luminescence à 1,54 μm en fonction de la température de mesure a montré que les processus de désexcitation non radiative activés thermiquement sont faibles en présence de nanocristaux de silicium. Par ailleurs, une étude sur l'efficacité de couplage de nanocristaux de silicium, de tailles variant de 2 à 4 nm, avec les ions Er^{3+} a été réalisée. Un couplage préférentiel des ions Er^{3+} avec les nanocristaux de silicium de taille 4 nm a été démontré. Ce résultat n'est pas dû aux processus d'excitation ou de désexcitation de l'erbium puisqu'aucun effet de taille sur les temps de déclin et la section efficace d'absorption effective de l'erbium n'a été observé. Ce couplage préférentiel des ions Er^{3+} a alors été interprété en considérant les

écarts d'énergie entre les niveaux des nanocristaux de silicium et ceux de l'ion Er^{3+} qui pourraient intervenir dans le processus de transfert d'énergie. Un très bon accord des niveaux d'énergie des nanocristaux de taille 4 nm avec ceux de l'erbium a été mis en évidence, suggérant un transfert d'énergie résonnant, à l'origine du maximum de PL observée à 1,54 μm.

Le second système étudié ne contient pas de nanocristaux de silicium. Des films minces d'oxyde de silicium de compositions différentes en oxygène et dopés à l'erbium ont été élaborés par coévaporation de Si et SiO_2 et recuits en dessous de 1000 ° C. Un phénomène de démixtion particulièrement actif pour les faibles compositions en oxygène a été observé. L'échantillon SiO_1 représente la composition optimale pour l'obtention du maximum de PL à 1,54 μm. Nous avons alors élaboré par évaporation directe de poudre de SiO des couches minces de SiO dopées avec différentes concentrations d'erbium jusqu'à 6 at.%. Le maximum de PL à 1,54 μm est obtenu pour l'échantillon dopé à 0,8 at. Er % et recuit à 700 ° C. Une autre bande de PL peu intense corrélée à l'apparition de particules de silicium a été observée vers 700 nm. L'origine de cette bande de PL qui disparaît avec l'incorporation d'erbium pourrait être liée à la PL du silicium amorphe. Le maximum de PL à 1,54 μm pour un recuit à 700 ° C a été attribué à la présence d'une forte densité de particules de silicium qui agissent comme sensibilisateurs pour l'excitation de l'erbium. De plus, le temps de déclin à 1,54 μm est fortement corrélé à l'évolution de l'intensité de PL avec le recuit, ce qui montre que la PL est guidée par les processus non radiatifs. La diminution de l'intensité de PL à 1,54 μm pourrait être liée à la précipitation de l'erbium ainsi qu'à l'existence de défauts d'interfaces entre les particules de silicium et la matrice. L'excitation de l'erbium a été étudiée en mesurant le temps de montée de la luminescence après pompage par une impulsion laser nanoseconde. Des temps d'excitation de l'erbium inférieurs à la microseconde ont été obtenus. Les résultats ont été interprétés à l'aide d'un modèle dynamique simple. Les résultats expérimentaux sont bien simulés à condition d'introduire une fonction exponentielle étirée pour caratériser la montée de la luminescence. Le paramètre β caractéristique de cette fonction traduit l'existence d'une distribution sur les temps d'excitation qui s'interprète comme une distribution sur les distances entre les particules amorphes de Si et les ions Er^{3+}.

En perspectives, il serait souhaitable d'identifier dans les couches minces SiO_x, les processus de désexcitation non radiative responsables de la diminution de l'intensité de PL à 1,54 μm après le recuit à 700 ° C. Cette étude nécessite une connaissance précise de l'évolution de la structure des films avec le recuit. Une étude structurale des films par EFTEM permettrait de valider le couplage des ions Er^{3+} avec des nanoparticules amorphes de silicium ainsi que l'existence de processus non radiatifs générés par des particules

amorphes de tailles importantes (processus de transfert d'énergie inverse vers le silicium). Aussi, puisque les multicouches SiO/SiO_2 permettent d'obtenir des distributions en tailles étroites de grains, la mesure du temps d'excitation de l'erbium dans cette matrice conduirait à un paramètre β qui tend vers 1. Enfin le dopage avec d'autres terres rares, comme le thulium ou le néodyme est envisagé.

Bibliographie

[1] H. Rinnert. PhD thesis, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1, 1999.

[2] M. Molinari. PhD thesis, Thèse de l'Université Henri Poincaré - Nancy-1, 2002.

[3] O. Jambois. PhD thesis, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1, 2005.

[4] H. Rinnert, M. Vergnat, G. Marchal, and A. Burneau. *Appl. Phys. Lett.*, 72 :3157, 1998.

[5] M. Molinari, H. Rinnert, and M. Vergnat. *Appl. Phys. Lett.*, 82 :3877, 2003.

[6] O. Jambois, H. Rinnert, X. Devaux, and M. Vergnat. *J. Appl. Phys.*, 100 :123504, 2006.

[7] J.R. Chelikowsky and M.L. Cohen. *Phys. Rev. B*, 14(2) :556–582, 1976.

[8] A.G. Cullis and L.T. Canham. *Nature*, 353(6342) :335–338, 1991.

[9] A.G. Cullis, L.T. Canham, and P.D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.*, 82 :909, 1997.

[10] O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi. Elsevier, 2000.

[11] M.L. Brongersma. *Appl. Phys. Lett.*, 76(3) :351, 2000.

[12] F. Iacona, G. Franzò, and C. Spinella. *J. Appl. Phys.*, 87 :1295, 2000.

[13] S. Munekuni, T. Yamanaka, Y. Shimogaichi, R. Tohmon, Y. Ohki, K. Nagasawa, and Y. Hama. *J. Appl. Phys.*, 68 :1212, 1990.

[14] G. Pacchioni and G. Ierańo. *Phys. Rev. B*, 57(2) :818–832, 1998.

[15] S.M. Prokes. *Appl. Phys. Lett.*, 62 :3244, 1993.

[16] C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo. *Phys. Rev. B*, 48(15) :11024–11036, 1993.

[17] K. Leung and KB Whaley. *Phys. Rev. B*, 56(12) :7455–7468, 1997.

[18] M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan, and C. Delerue. *Phys. Rev. B*, 82(1) :197–200, 1999.

[19] J. Heitmann, F. Müller, L. Yi, M. Zacharias, D. Kovalev, and F. Eichhorn. *Phys. Rev. B*, 69(19) :195309, 2004.

[20] K. Nishio, J. Kōga, T. Yamaguchi, and F. Yonezawa. *Phys. Rev. B*, 67(19) :195304, 2003.

[21] E. Bustarret, M. Ligeon, I. Mihalcescu, and J. Oswald. *Thin Solid Films*, 255(1-2) :234–237, 1995.

[22] Z.H. Lu, D.J. Lockwood, and J.M. Baribeau. *Nature*, 378(6554) :258–260, 1995.

[23] K.S. Min et al. *Appl. Phys. Lett.*, 69(14) :2033, 1996.

[24] N.F. Mott and E.A. Davis. *New York*, 1979.

[25] R.A. Street, C.C. Tsai, J. Kakalios, and W.B. Jackson. *Philosophical Magazine Part B*, 56(3) :305–320, 1987.

[26] M. J. Estes and G. Moddel. *Phys. Rev. B*, 54(20) :14633–14642, Nov 1996.

[27] A. Polman. *J. Appl. Phys.*, 82 :1, 1997.

[28] M. Dejneka and B. Samson. *MRS Bulletin*, 24(9) :39–45, 1999.

[29] A. Polman. *J. Appl. Phys.*, 77(3) :1256, 1995.

[30] P.N. Favennec, H. L'Haridon, D. Moutonnet, M. Salvi, and M. Gauneau. *J. Appl. Phys.*, 29 :L524–L526, 1990.

[31] S. Coffa, F. Priolo, G. Franzo', V. Bellani, A. Carnera, and C. Spinella. *Phys. Rev. B*, 48(16) :11782–11788, Oct 1993.

[32] F. Priolo, G. Franzò, S. Coffa, A. Polman, S. Libertino, R. Barklie, and D. Carey. *J. Appl. Phys.*, 78 :3874, 1995.

[33] S. Libertino, S. Coffa, G. Franzó, and F. Priolo. *J. Appl. Phys.*, 78 :3867, 1995.

[34] P.G. Kik, M.J.A. de Dood, K. Kikoin, A. Polman, and P.L. Photoluminescence. *Appl. Phys. Lett.*, 70 :1721, 1997.

[35] T. Gregorkiewicz, D.T.X. Thao, J.M. Langer, H.H.P.T. Bekman, M.S. Bresler, J. Michel, and L.C Kimerling. *Phys. Rev. B*, 61(8) :5369–5375, 2000.

[36] D.J. Eaglesham, J. MICHEL, E.A. Fitzgerald, D.C. Jacobson, and J.M. Poate. *Appl. Phys. Lett.*, 58(24) :2797, 1991.

[37] A. Polman, J.S. Custer, E. Snoeks, and G.N. van den Hoven. *Appl. Phys. Lett.*, 62(5) :507–509, 1993.

[38] F. Priolo, S. Coffa, G. Franzò, C. Spinella, A. Carnera, and V. Bellani. *J. Appl. Phys.*, 74 :4936, 1993.

[39] F. Priolo, G. Franzò, S. Coffa, and A. Carnera. *Phys. Rev. B*, 57(8) :4443–4455, 1998.

[40] J. Michel, J.L. Benton, R.F. Ferrante, D.C. Jacobson, D.J. Eaglesham, E.A. Fitzgerald, Y.H. Xie, J.M. Poate, and L.C. Kimerling. *J. Appl. Phys.*, 70 :2672, 1991.

[41] G.N. van den Hoven. *J. Appl. Phys.*, 78(4) :2642, 1995.

[42] J.M. Langer and L.V. Hong. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 17(34) :L923–L927, 1984.

[43] A. Suchocki and J.M.suchocki Langer. *Phys. Rev. B*, 39(11) :7905–7916, 1989.

[44] T. Oestereich, C. Swiatkowski, and I. Broser. *Appl. Phys. Lett.*, 56 :446, 1990.

[45] A.R. Zanatta and F.L. Freire Jr. *Phys. Rev. B*, 62(3) :2016–2020, 2000.

[46] V.F. Masterov, F.S. Nasredinov, P.P. Seregin, and V. Kh. *Appl. Phys. Lett*, 72 :728, 1998.

[47] A.J. Kenyon, P.F. Trwoga, M. Federighi, and C.W. Pitt. *J. Phys. : Condens. Matter*, 6 :L319–L324, 1994.

[48] M. Fujii, M. Yoshida, Y. Kanzawa, S. Hayashi, and K. Yamamoto. *Appl. Phys. Lett.*, 71 :1198–1200, 1997.

[49] G. Franzò, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Priolo, and F. Iacona. *Appl. Phys. Lett.*, 76 :2167, 2000.

[50] P.G. Kik, M.L. Brongersma, and A. Polman. *Appl. Phys. Lett.*, 76(17) :2325–2327, 2000.

[51] P.G. Kik and A. Polman. *J. Appl. Phys.*, 88(4) :1992–1998, 2000.

[52] F. Priolo, G. Franzò, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Iacona, and A. Irrera. *J. Appl. Phys.*, 89 :264, 2001.

[53] H. Przybylinska, W. Jantsch, Y. Suprun-Belevitch, M. Stepikhova, L. Palmetshofer, G. Hendorfer, A. Kozanecki, RJ Wilson, and BJ Sealy. *Phys. Rev. B*, 54(4) :2532–2547, 1996.

[54] M. Ishii and Y. Komukai. *Appl. Phys. Lett.*, 79 :934, 2001.

[55] D. Pacifici, G. Franzò, F. Priolo, F. Iacona, and L. Dal Negro. *Phys. Rev. B*, 67(24) :245301, 2003.

[56] M. Fujii, M. Yoshida, S. Hayashi, and K. Yamamoto. *J. Appl. Phys.*, 84(8) :4525–4531, 1998.

[57] E. Snoeks, P.G. Kik, and A. Polman. *Optical Materials*, 5(3) :159–167, 1996.

[58] J.H. Jhe, J.H. Shin, K.J. Kim, and D.W. Moon. *Appl. Phys. Lett.*, 82(25) :4489–4491, 2003.

[59] T. Kimura, H. Isshiki, S. Ide, T. Shimizu, T. Ishida, and R. Saito. *J. Appl. Phys.*, 93 :2595, 2003.

[60] F. Gourbilleau, R. Madelon, C. Dufour, and R. Rizk. *Optical Materials*, 27(5) :868–875, 2005.

[61] V. Vinciguerra G. Franzò and F. Priolo. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 69(1) :3–12, 1999.

[62] S.Y. Seo and J.H. Shin. *Appl. Phys. Lett.*, 78(18), 2001.

[63] K. Watanabe, M. Fujii, and S. Hayashi. *J. Appl. Phys.*, 90(9), 2001.

[64] A.J. Kenyon, C.E. Chryssou, C.W. Pitt, T. Shimizu-Iwayama, D.E. Hole, N. Sharma, and C.J. Humphreys. *J. Appl. Phys.*, 91 :367, 2002.

[65] G. Franzò, S. Boninelli, D. Pacifici, F. Priolo, F. Iacona, and C. Bongiorno. *Appl. Phys. Lett.*, 82 :3871, 2003.

[66] G. Franzò, E. Pecora, F. Priolo, and F. Iacona. *Appl. Phys. Lett.*, 90 :183102, 2007.

[67] A. Hryciw, C. Blois, A. Meldrum, T. Clement, R. DeCorby, and Q. Li. *Optical Materials*, 28(6-7) :873–878, 2006.

[68] M.A. Paesler, D.A. Anderson, E.C. Freeman, G. Moddel, and W. Paul. *Phys. Rev. B*, 41(21) :1492–1495, 1978.

[69] PG Pai, SS Chao, Y. Takagi, and G. Lucovsky. *J. Vacuum Sci. Technol. A.*, 4(3) :689–694, 1986.

[70] S.Y. Lin. *J. Appl. Phys.*, 82 :5976, 1997.

[71] H.Z. Song, X.M. Bao, NS Li, and X.L Wu. *Appl. Phys. Lett.*, 72 :356, 1998.

[72] V.Y. Timoshenko, MG Lisachenko, OA Shalygina, BV Kamenev, DM Zhigunov, SA Teterukov, PK Kashkarov, J. Heitmann, M. Schmidt, and M. Zacharias. *J. Appl. Phys.*, 96(4) :2254–2260, 2004.

[73] M. Zacharias and P. Streitenberger. *Phys. Rev. B*, 62(12) :8391–8396, 2000.

[74] L. Pavesi and M. Ceschini. *Phys. Rev. B*, 48(23) :17625–17628, 1993.

[75] N. Ookubo and S. Sawada. *Phys. Rev. B*, 51(24) :17526–17534, 1995.

[76] C. Garcia, B. Garrido, P. Pellegrino, R. Ferre, JA Moreno, JR Morante, L. Pavesi, and M. Cazzanelli. *Appl. Phys. Lett.*, 82(10) :1595–1597, 2003.

[77] P.D.J. Calcott, K.J. Nash, L.T. Canham, M.J. Kane, and D. Brumhead. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 5(7) :L91–L98, 1993.

[78] K. S. Min E. Boer T. Tambo M. L. Brongersma, A. Polman and H. A. Atwater. *Appl. Phys. Lett.*, 72(20) :2577–2579, 1998.

[79] J.H. Shin et al. *Appl. Phys. Lett.*, 76(15) :1999, 2000.

[80] DJ Lockwood, ZH Lu, and J.M. Baribeau. *Phys. Rev. B*, 76(3) :539–541, 1996.

[81] F. Gourbilleau, M. Levalois, C. Dufour, J. Vicens, and R. Rizk. *J. Appl. Phys.*, 95 :3717, 2004.

[82] F. P. Auzel. *in Radiationless Processes, edited by B. DiBartolo (Plenum, New York)*, 1980.

[83] O. Jambois, H. Rinnert, X. Devaux, and M. Vergnat. *J. Appl. Phys.*, 98 :046105, 2005.

[84] C.C. Kao, C. Barthou, B. Gallas, S. Fisson, G. Vuye, J. Rivory, A. Al Choueiry, A.M. Jurdyc, B. Jacquier, and L. Bigot. *J. Appl. Phys.*, 98 :013544, 2005.

[85] A. Meldrum, A. Hryciw, A.N. MacDonald, C. Blois, T. Clement, R. DeCorby, J. Wang, and Q. Li. *J. Lumin.*, 121(2) :199–203, 2006.

[86] P. Pellegrino, B. Garrido, J. Arbiol, C. Garcia, Y. Lebour, and J.R. Morante. *Appl. Phys. Lett.*, 88 :121915, 2006.

[87] M. Wojdak, M. Klik, M. Forcales, O.B. Gusev, T. Gregorkiewicz, D. Pacifici, G. Franzò, F. Priolo, and F. Iacona. *Phys. Rev. B*, 69(23) :233315, 2004.

[88] C.J. Oton, W.H Loh, and A.J. Kenyon. *Appl. Phys. Lett.*, 89 :031116, 2006.

[89] B. Garrido, C. García, P. Pellegrino, D. Navarro-Urrios, N. Daldosso, L. Pavesi, F. Gourbilleau, and R. Rizk. *Appl. Phys. Lett.*, 89 :163103, 2006.

[90] A.J. Kenyon, P.F. Trwoga, C.W. Pitt, and G. Rehm. *J. Appl. Phys.*, 79 :9291, 1996.

[91] R.P. Vasquez, R.W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov, and T.L. Lin. *Appl. Phys. Lett.*, 60 :1004, 1992.

[92] E. Bustarret, M. Ligeon, JC Bruyère, F. Muller, R. Hérino, F. Gaspard, L. Ortega, and M. Stutzmann. *Appl. Phys. Lett.*, 61 :1552, 1992.

[93] RB Wehrspohn, J.N. Chazalviel, F. Ozanam, and I. Solomon. *Phys. Rev. B*, 77(9) :1885–1888, 1996.

[94] B.T. Sullivan, D.J. Lockwood, H.J. Labbé, and Z.H. Lu. *Appl. Phys. Lett.*, 69 :3149, 1996.

[95] M. Ardyanian. PhD thesis, Université Henri Poincaré Nancy-1, 2007.

[96] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, and J. Bläsing. *Appl. Phys. Lett.*, 80(4) :661–663, 2002.

[97] E. M. Falconieri, Borsella, L. De Dominicis, F. Enrichi, G. Franzò, F. Priolo, F. Iacona, F. Gourbilleau, and R. Rizk. *Appl. Phys. Lett.*, 87 :061109, 2005.

[98] M. Fujii, K. Imakita, K. Watanabe, and S. Hayashi. *J. Appl. Phys.*, 95 :272–280, 2004.

Résumé

Propriétés de luminescence de films d'oxyde de silicium dopés à l'erbium

Ce travail de thèse porte sur la photoluminescence (PL) de l'erbium à 1,54 μm dans deux systèmes contenant des particules de silicium. Le premier système contient des nanoristaux de silicium de taille contrôlée obtenus dans des multicouches SiO/SiO_2 recuites à haute température. Un phénomème de couplage est mis en évidence entre les nc-Si et les ions Er^{3+}. La PL à 1,54 μm a été étudiée en fonction de la taille des nc-Si. Le second système est constitué par des couches minces SiO_x ($x \leq 2$). Ces films ne contenant pas de nc-Si présentent un signal de PL intense à 1,54 μm avec un maximum pour l'échantillon SiO_1 recuit à 700 $^\circ$ C. L'origine de cette PL est corrélée à la structure des films. Des mesures de PL résolue en temps à 300 K et à 4 K ont permis d'étudier les mécanismes de luminescence à 1,54 μm.

Mots clés : Photoluminescence, nanocristaux de silicium, dopage à l'erbium.

Abstract

Photoluminescence properties from Er-doped silicon oxid films

Photoluminescence (PL) at 1.54 μm from erbium is studied in two systems containing silicon clusters. The first one consists of size-controlled silicon nanoclusters (Si-nc) obtained by annealing SiO/SiO_2 multilayers. A coupling effect between Si-nc and Er^{3+} ions has been proved. The Si-nc size effect on PL at 1.54 μm has been also studied. The second system consists of SiO_x ($x \leq 2$) films. These films which not contain Si-nc show intense PL at 1.54 μm and the maximum is obtained for the SiO_1 sample annealed at 700 $^\circ$ C. The origin of this PL is correlated to the structure of the films. Time-resolved PL measurements at room-temperature and at helium temperature have been performed to study the luminescence mechanisms at 1.54 μm.

Keywords : Photoluminescence, silicon nanoclusters, Erbium doping.