



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Institut Jean Lamour - Département de la Physique de la Matière et des Matériaux
Université de Lorraine – U.F.R. Faculté des Sciences et Technologies – Vandoeuvre-lès-Nancy
Secteur Physique Géosciences Chimie Mécanique

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine

en Physique par

Emilie STEVELER

Etude des mécanismes de photoluminescence dans les nitrures et oxydes de silicium dopés aux terres rares (Er, Nd)

Soutenance publique devant la commission d'examen le 23 octobre 2012

Membres du jury :

Rapporteurs :

F. GOUBILLEAU	Directeur de Recherche CNRS, CIMAP - ENSICAEN, Caen
B. MOINE	Directeur de Recherche CNRS, LPCML, Lyon

Examineurs :

C. BONAFOS	Chargée de Recherche CNRS, CEMES, Toulouse
A. SLAOU	Directeur de Recherche CNRS, InESS, Strasbourg
H. RINNERT	Professeur à l'Université de Lorraine, IJL, Nancy (Directeur de thèse)
M. VERGNAT	Professeur à l'Université de Lorraine, IJL, Nancy (Co-directeur de thèse)

A Guillaume,

A mes proches.

Remerciements

Je tiens, en premier lieu, à remercier vivement les membres du jury, son président Abdelilah Slaoui, les deux rapporteurs Fabrice Gourbilleau et Bernard Moine ainsi que Caroline Bonafos pour avoir examiné ce travail.

Je remercie les membres de l'équipe Nanomatériaux au sein de laquelle j'ai passé ces trois années de thèse. J'adresse tout d'abord mes remerciements à Hervé Rinnert et Michel Vergnat pour avoir encadré ce travail. Je remercie tout particulièrement Hervé pour le temps (et il y en a eu des heures passées sur la manipe de photolum !) et la confiance qu'il m'a accordés, sa bonne humeur et sa sympathie. Ce fût un réel plaisir de travailler à ses côtés et, si j'ai passé d'excellentes années au sein de l'équipe 104, c'est en grande partie grâce à lui ! Je remercie Michel pour l'élaboration des couches minces sans lesquelles aucune étude de photoluminescence n'aurait été possible, ses précieux conseils lors de la rédaction du manuscrit et ses relectures attentives et efficaces.

Je remercie également Alexandre Bouché pour les heures passées à élaborer les échantillons et à refaire le monde en salle banche, Xavier Devaux pour les images de microscopie électronique en transmission, Ganye Wora Adeola pour avoir encadré mon stage de recherche de maîtrise, Mathieu Stoffel pour sa sympathie et Patrice Miska pour m'avoir laissé son bureau du cinquième étage après mon éviction du bureau du quatrième lors de ma dernière année de doctorat.

Un grand merci à Mathias Grün, Jennifer Weimmerskirch et Lucas Eichenberger qui ont, à un moment ou à un autre, partagé mon bureau. Je vous remercie tous les trois pour les discussions scientifiques (et toutes les autres) ainsi que pour votre gentillesse. Un merci particulier à Jennifer qui a pris le temps de relire ce travail de thèse. Merci également pour les soirées resto/ciné entre filles de l'équipe 104 que nous avons eu l'occasion de faire avec Julie Goffard à chacun de ses séjours à Nancy. Enfin je remercie Guillaume Rollin pour son aide apportée lors de l'installation du dispositif de PLE.

Je tiens également à remercier tous les membres de l'Institut Jean Lamour et plus particulièrement les membres du département de la Physique de la Matière et des Matériaux grâce à qui j'ai passé trois années très agréables.

Je remercie vivement les membres de l'équipe 102 pour leur sympathie, en particulier Yannick Fagot-Revurat, Bertrand Kierren, Luc Moreau et Daniel Malterre. Un grand merci à Daniel pour avoir installé son stagiaire de Master dans mon bureau et pour nous avoir permis de nous rencontrer (...). J'adresse également mes remerciements à Thierry Réveillé pour ne pas m'avoir systématiquement mise à la porte du bureau d'Aurélie, Stéphane Andrieu pour les pots de thèse (très) arrosés, Stéphane Mangin pour les bons moments passés avec les expériences de supraconductivité, Karine Dumesnil pour la drôle d'aventure *Femmes de Sciences*

2011, Jérôme Eugène pour sa sympathie, Sylvie Robert pour son humour et les expériences de RX, Danielle Pierre pour sa gentillesse, Christian Senet pour avoir résolu de nombreux problèmes informatiques, Marc Alnot pour m'avoir initiée au traitement des données XPS, Stéphane Suire pour le remplissage express des bidons d'hélium, Jean-Georges Mussot pour sa bonne humeur, Jean-Luc Vasseur pour sa sympathie et son aide lors de l'installation du laser OPO et Sylvain Weber pour les mesures RBS réalisées sur mes échantillons. Je remercie également Bertrand Berche, responsable du Département de Physique, pour m'avoir donné la possibilité d'enseigner la physique malgré un « monitorat » de chimie physique.

Je remercie Manuel Dossot du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement pour les expériences RAMAN réalisées avant que l'Institut Jean Lamour n'acquière son propre équipement.

Je remercie tous les thésards de l'IJL et d'ailleurs rencontrés au fil des années pour leur amitié, leur soutien et les excellents moments passés au labo et en dehors.

Je remercie tout d'abord Guillaume Vasseur avec qui j'ai eu plaisir à partager le bureau du 4^{ème} étage durant ma deuxième année de thèse. Notre colocation fût brève mais a permis, à ce que j'ai entendu dire, un rapprochement entre les équipes 102 et 104. On a finalement déménagé vers deux bureaux différents du 5^{ème} étage mais c'est pas grave... On a sauvé le fauteuil !!! En tout cas, merci pour tout, notre rencontre restera un des meilleurs souvenirs de cette thèse.

Un grand merci à Aurélie Inglebert et Amandine Duluard, mes drôles de dames, pour leur amitié sans faille, les nombreuses soirées, les stages résidentiels, les pots, les rennes de Noël... Amandine, merci pour toutes les marches que nous avons faites dans Nancy durant le printemps 2009 et l'été 2010. Lili, merci pour les interminables discussions de l'été 2011 et pour m'avoir toujours encouragée pendant cette période. Je remercie également Cédric Tournier-Colleta et Sébastien Bardin pour les nombreux moments sympathiques passés ensemble. Merci à Cédric pour l'incroyable shooting photos de novembre 2010 et à Séb pour ses encouragements et bons conseils pendant les mois de rédaction. Merci à Christel Berthelot pour avoir partagé avec moi ~~la salle info~~ le « bureau » du 2^{ème} pendant plus d'un an et pour avoir toujours été là, même pendant son périple à New-York. Je remercie Thibaut Very pour l'amitié que nous partageons depuis notre entrée à la fac de sciences. Merci à Anthony Thomas et à Clément Baillard pour les bons moments passés à organiser le séminaire de l'EMMA 2010. Je remercie également Amina Neggache, Hanna Riahi, Mathias Bersweiler, Sophie Mantelli, Sylvain Legall, Simon Dap, David Coulette et Jérémy Legrand pour leur amitié et les agréables moments que nous avons partagés.

Je remercie mes collègues d'enseignement Thierry Delatour, Gwendal Kervern, Erwan André et Cédric Carteret pour les sympathiques heures de TP de chimie physique passées ensemble. J'adresse particulièrement mes remerciements à Thierry pour avoir été mon tuteur et pour m'avoir accordé toute sa confiance. Merci également à Muriel Voinot pour sa gentillesse. Je remercie finalement Clément Jacobs pour la préparation des TP de physique, sa bonne humeur et sa sympathie.

Je remercie Denis Maillet, directeur de l'école doctorale EMMA et Dragi Karevski, responsable du site UHP, pour m'avoir donné la possibilité de réaliser cette

thèse à l'EMMA. Un grand merci également à Christine Sartori et Martine Gaulier pour leur grande gentillesse et leur disponibilité.

Un grand merci à mes parents pour m'avoir toujours encouragée et soutenue durant mes études et à mon frère qui a toujours su être présent malgré la distance.

Je remercie également Estelle avec qui l'aventure « LPM » a commencé en stage de maîtrise en mai 2008, Elodie et Bénédicte pour leur amitié et leur soutien.

Merci aux Red Touch (<https://www.facebook.com/red.touch.official>) dont la musique et les concerts ont rythmé les mois de rédaction de cette thèse.

Enfin, je dédie ce travail de thèse à Guillaume sans qui rien n'aurait été pareil. Merci pour son soutien et sa patience, je le sais, ça n'a pas été facile tous les jours.

Table des matières

Symboles et abréviations

Introduction générale 1

Chapitre 1 - Étude bibliographique..... 5

1.1	Potentiel applicatif des terres rares	5
1.1.1	Eclairage, lasers, affichage.....	5
1.1.2	Télécommunications optiques	6
1.1.3	Photovoltaïque.....	7
1.2	Spectroscopie des terres rares Er et Nd	9
1.2.1	Structure électronique.....	9
1.2.2	Règles de sélection	13
1.3	Propriétés d'émission des terres rares dans les matériaux à base de Si.....	14
1.3.1	Propriétés optiques du silicium : du massif au nano	14
1.3.2	Propriétés optiques de l'erbium dans les matériaux à base de silicium	15
1.3.2.1	Erbium dans la silice.....	15
1.3.2.2	Erbium dans le silicium cristallin massif.....	15
1.3.2.3	Erbium dans la silice contenant des nanocristaux de Si.....	16
1.3.2.4	Erbium dans les matrices à base de silicium contenant de l'azote	23
1.3.3	Propriétés optiques du néodyme dans les oxydes de silicium	26
1.4	Transfert d'énergie	27
1.4.1	Généralités	28
1.4.2	Interaction de type échange	28
1.4.3	Interaction électrostatique dipôle-dipôle : FRET	29
1.4.4	Transfert d'énergie entre nc-Si et ions de terres rares.....	30
	Bibliographie du chapitre 1.....	31

Chapitre 2 - Techniques expérimentales 35

2.1	Méthodes d'élaboration des couches minces	35
2.1.1	Evaporation	35
2.1.2	Traitements thermiques	41
2.1.2.1	Four tubulaire.....	41
2.1.2.2	Four RTA (Rapid Thermal Annealing)	42
2.2	Méthodes de caractérisation des couches minces.....	42
2.2.1	Spectroscopie d'absorption infrarouge.....	42
2.2.1.1	Principe	42
2.2.1.2	Les bandes d'absorption IR dans les oxydes de silicium	43
2.2.1.3	Les bandes d'absorption infrarouge dans les nitrures de silicium.....	44
2.2.1.4	Dispositif expérimental	44

2.2.2	Spectroscopie Raman	45
2.2.2.1	Principe	45
2.2.2.2	Bandes Raman caractéristiques du silicium cristallin et amorphe.....	46
2.2.2.3	Cas des nanocristaux de silicium	47
2.2.2.4	Dispositif expérimental	47
2.2.3	Microscopie électronique en transmission (MET).....	48
2.2.3.1	Principe	48
2.2.3.2	Mode image	48
2.2.3.3	Mode diffraction	48
2.2.3.4	Dispositif expérimental	49
2.2.4	Spectroscopies de Photoluminescence (PL).....	49
2.2.4.1	Spectroscopie de PL continue	49
2.2.4.2	Spectroscopie d'excitation de photoluminescence (PLE).....	50
2.2.4.3	Spectroscopie de PL résolue en temps	51
2.2.4.4	Dispositifs expérimentaux.....	53
	Bibliographie du chapitre 2.....	58

Chapitre 3 - Etude des mécanismes de couplage avec les ions Er^{3+} dans SiO_xN_y 59

3.1	<i>La photoluminescence de l'erbium dans une matrice de nitrure de silicium</i>	60
3.1.1	Analyse structurale des films SiN _x :Er.....	60
3.1.1.1	Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge	60
3.1.1.2	Analyse par spectroscopie Raman.....	61
3.1.1.3	Analyse par microscopie électronique en transmission (MET).....	63
3.1.1.4	Bilan de l'étude de la structure.....	64
3.1.2	Photoluminescence de l'erbium et de la matrice SiN _x	65
3.1.2.1	Photoluminescence des films de SiN _x :Er	65
3.1.2.2	Etude des mécanismes d'excitation de l'Er	67
3.2	<i>Influence de la composition des films de SiO_xN_y:Er sur la photoluminescence de l'erbium</i>	76
3.2.1	Analyse structurale	76
3.2.1.1	Composition chimique.....	76
3.2.1.2	Structure des films non recuits	79
3.2.1.3	Structure des films recuits	81
3.2.1.4	Bilan de l'étude de la structure.....	84
3.2.2	Photoluminescence en fonction de la composition des films de SiO _x N _y :Er	85
3.2.3	Analyse et interprétation des résultats.....	87
3.2.3.1	Etude de la désexcitation de l'Er : mesure du temps de déclin.....	87
3.2.3.2	Processus d'excitation indirecte de l'erbium dans les films contenant des nc-Si.....	88
3.2.3.3	Excitation indirecte de l'erbium selon la température de recuit.....	90
3.2.3.4	Etude de l'activation optique des ions Er ³⁺	91
3.2.3.5	Etude de l'importance relative des excitations indirecte et directe selon la température de recuit.....	92
3.2.3.6	Processus d'excitation indirecte de l'erbium dans les films ne contenant pas de nc-Si	93

3.3	<i>Conclusion du chapitre</i>	95
-----	-------------------------------------	----

	Bibliographie du chapitre 3.....	97
--	----------------------------------	----

Chapitre 4 - Etude des mécanismes de couplage entre nc-Si et ions Nd³⁺ dans SiO_x 99

4.1	<i>Rappels sur les propriétés des films d'oxyde de silicium non dopés</i>	100
-----	---	-----

4.1.1	Alliages de SiO _x élaborés à partir de SiO et SiO ₂	100
-------	---	-----

4.1.1.1	Propriétés structurales	100
---------	-------------------------------	-----

4.1.1.2	Propriétés de luminescence	103
---------	----------------------------------	-----

4.1.2	Multicouches de SiO/SiO ₂ non dopées	104
-------	---	-----

4.1.2.1	Propriétés structurales	104
---------	-------------------------------	-----

4.1.2.2	Propriétés de luminescence	105
---------	----------------------------------	-----

4.2	<i>Présentation de la photoluminescence du Nd</i>	107
-----	---	-----

4.3	<i>Etude du système silice SiO₂ dopée au néodyme</i>	108
-----	---	-----

4.3.1	Excitation directe des ions Nd ³⁺ et activation optique.....	108
-------	---	-----

4.3.2	Temps caractéristique d'excitation directe des ions Nd ³⁺ dans SiO ₂ : temps de montée	110
-------	--	-----

4.3.3	Temps caractéristique de désexcitation des ions Nd ³⁺ dans SiO ₂ : temps de déclin	111
-------	--	-----

4.3.4	Section efficace d'absorption directe des ions Nd ³⁺ et modélisation de l'excitation directe	112
-------	---	-----

4.4	<i>Démonstration du couplage entre les ions Nd³⁺ et les nc-Si dans SiO_{1,5}</i>	115
-----	---	-----

4.4.1	PL continue du Nd avec ou sans nc-Si.....	116
-------	---	-----

4.4.2	Démonstration de l'excitation indirecte	116
-------	---	-----

4.4.3	Influence de la concentration en néodyme.....	118
-------	---	-----

4.4.3.1	Photoluminescence continue	118
---------	----------------------------------	-----

4.4.3.2	Temps de déclin des nc-Si.....	122
---------	--------------------------------	-----

4.4.3.3	Phénomène d'extinction due à la concentration.....	124
---------	--	-----

4.4.4	Sections efficaces et modélisation.....	127
-------	---	-----

4.4.4.1	Modélisation	127
---------	--------------------	-----

4.4.4.2	Mesures de sections efficaces d'absorption des ions Nd ³⁺ et des nc-Si.....	132
---------	--	-----

4.5	<i>Conclusion du chapitre</i>	133
-----	-------------------------------------	-----

	Bibliographie du chapitre 4.....	136
--	----------------------------------	-----

Chapitre 5 - Influence de la taille des nc-Si et de la structure des films sur le couplage avec les ions Nd³⁺137

5.1	<i>Influence de la taille des nc-Si sur le couplage</i>	137
-----	---	-----

5.1.1	Influence de la quantité de silicium dans les monocouches de SiO _x :Nd sur le couplage avec les ions Nd ³⁺	138
-------	--	-----

5.1.2	Influence de l'épaisseur de SiO dans les multicouches SiO/SiO ₂ sur le couplage avec les ions Nd ³⁺	140
-------	---	-----

5.1.2.1	PL continue des nc-Si et des ions Nd^{3+}	140
5.1.2.2	Temps de vie des nc-Si	142
5.1.2.3	Excitations directe et indirecte des ions Nd^{3+}	143
5.2	<i>Influence de la structure des films : couplage dans les couches ne contenant pas de nc-Si</i>	145
5.2.1	Etude de la PL d'échantillons de $\text{SiO}_x\text{:Nd}$ en fonction de la température de recuit des films	145
5.2.2	Vieillessement des films recuits à basse température	148
5.2.3	Absence d'extinction due à la concentration en Nd	150
5.2.4	Etude de l'excitation indirecte par spectroscopie de PLE	152
5.2.5	Rôle des défauts luminescents	153
5.2.6	Mesure de section efficace d'absorption effective du Nd	154
5.2.7	Etude de multicouches SiO/SiO_2 dopées au Nd ne contenant pas de nc-Si	156
5.2.7.1	Etude de la PL du Nd en fonction de la température de recuit	156
5.2.7.2	Etude de la PL du Nd en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO dans les films recuits à basse température (700 °C)	158
5.2.7.3	Vieillessement des multicouches recuites à 700 °C	160
5.3	<i>Conclusion du chapitre</i>	161
	Bibliographie du chapitre 5	162
 Chapitre 6 - Mesures à basse température : saturation de la PL des nc-Si et du Nd		163
6.1	<i>Saturation de la PL des nc-Si dans des multicouches SiO/SiO_2 non dopées</i>	164
6.1.1	Dépendance en température du temps de déclin des nc-Si	164
6.1.2	Dépendance en température de l'intensité de PL des nc-Si	166
6.2	<i>Saturation de la PL dans des couches minces de $\text{SiO}_{1,5}$ dopées au Nd et contenant des nc-Si</i>	171
6.2.1	Influence de la puissance laser sur la PL	171
6.2.2	Rôle des nc-Si sur la saturation de la PL du Nd à forte puissance d'excitation	173
6.2.3	Saturation de la PL à basse température	175
6.2.3.1	Etude de la PL à basse température pour une excitation indirecte	175
6.2.3.2	Origine de la saturation de la PL des ions Nd^{3+}	177
6.2.3.3	Comparaison entre excitations directe et indirecte des ions Nd^{3+} ...	179
6.3	<i>Conclusion du chapitre</i>	181
	Bibliographie du chapitre 6	182
 Conclusion générale et perspectives		183

Symboles et abréviations

Symboles grecs

λ	Longueur d'onde
σ	Section efficace d'absorption
τ	Temps de déclin (ou temps de vie)
ϕ	Flux

Abréviations

a-Si	Silicium amorphe
c-Si	Silicium cristallin
CL	Centre luminescent
Er	Erbium
<i>et al.</i>	« et les autres personnes » (du latin « <i>et alii</i> »)
I(PL)	Intensité de photoluminescence
IR	Infrarouge
LA	Longitudinal accoustique
LO	Longitudinal optique
MET	Microscopie électronique en transmission
nc-Si	Nanocristal de silicium
Nd	Néodyme
np-Si	Nanoparticule de silicium
OPO	Oscillateur paramétrique optique
PL	Photoluminescence
PLE	Excitation de photoluminescence
PV	Photovoltaïque
RBS	Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford
RTA	Traitement thermique rapide
Si	Silicium
SiN _x	Nitrure de silicium
SiO _x	Oxyde de silicium
SiO _x N _y	Oxynitrure de silicium
TA	Transverse accoustique
TO	Transverse optique
TR ³⁺	Ions de terres rares trivalents
UV	Ultraviolet
XPS	Spectroscopie de photoélectrons X

Introduction générale

Depuis la découverte par Canham *et al.* d'une intense photoluminescence (PL) du silicium poreux dans le domaine visible en 1990, l'intérêt de la recherche en optoélectronique pour l'émission optique des matériaux à base de silicium s'est fortement développé. Il serait en effet très intéressant d'obtenir une optoélectronique « tout silicium » compatible avec la microélectronique utilisant des composants exclusivement à base de silicium. Cependant, du fait du caractère indirect de sa bande interdite, le silicium massif cristallin est un faible émetteur de lumière. La réduction de sa taille à des dimensions nanométriques permet cependant de modifier fortement la structure électronique du silicium et conduit à de l'émission radiative dans le domaine visible. Malgré l'augmentation significative de l'intensité de luminescence des nanocristaux de silicium (nc-Si) sous l'effet du confinement quantique, l'intensité reste trop faible pour espérer obtenir des applications mettant en jeu l'émission radiative du Si. Il a alors fallu développer des voies alternatives afin d'obtenir d'intenses émissions de photons à partir de ce matériau. C'est ainsi que le dopage de matrices à base de silicium avec des impuretés émettrices de lumière a vu le jour. Les ions de terres rares sont de bons candidats pour obtenir cette fonctionnalité. Cependant de nombreuses transitions entre états électroniques des terres rares sont interdites. Ceci implique une faible absorption des terres rares par excitation résonante (ou directe) vers leurs états électroniques et entraîne un faible rendement radiatif des terres rares après excitation directe. Afin d'obtenir un rendement radiatif élevé, il est nécessaire d'exciter les terres rares par transfert d'énergie d'un donneur via des mécanismes d'excitation indirecte (non résonante). Dans la recherche de ces mécanismes d'excitation indirecte, la démonstration du couplage entre des nanocristaux de silicium insérés dans une matrice de silice et les ions Er^{3+} a suscité beaucoup d'intérêt. En effet, l'excitation indirecte de l'erbium par transfert d'énergie non radiatif de nc-Si vers la terre rare permet d'accroître l'intensité de PL des ions Er^{3+} de façon considérable. Finalement, une fois excitées de manière efficace, les terres rares permettent d'obtenir des émissions de photons allant de l'infrarouge (IR) jusqu'à l'ultraviolet (UV) et offrent de réelles perspectives d'applications dans des domaines variés comme l'affichage, les lasers, le photovoltaïque (PV) ou les télécommunications optiques. En fonction de l'application visée, il convient de choisir l'élément de terre rare émettant à la longueur d'onde adaptée à l'application.

Dans le domaine des télécommunications optiques, les ions Er^{3+} dont la longueur d'onde d'émission (1,54 μm) correspond au minimum de pertes dans les fibres optiques en silice sont fréquemment utilisés dans la réalisation d'amplificateurs optiques. La forte augmentation du signal de PL de l'erbium obtenue grâce au

couplage avec les nc-Si constitue une formidable voie d'exploration pour l'amplification optique. De plus, l'excitation des ions Er^{3+} ne nécessitant plus l'utilisation d'un laser résonant puissant, des lampes ou diodes électroluminescentes peu coûteuses peuvent être utilisées.

Dans le domaine des énergies renouvelables (PV, géothermie, énergie éolienne...) constituant un enjeu écologique et économique majeur, de grands efforts de recherche ont été réalisés ces dernières années. L'efficacité énergétique, rapport entre l'énergie produite et l'énergie absorbée, se doit d'être en constante augmentation et la commission européenne a d'ailleurs fixé dans son projet de directive du 22 juin 2011 l'objectif d'améliorer l'efficacité énergétique de 20 % d'ici à 2020. Ce progrès ne pourra être possible qu'en réduisant les consommations énergétiques d'une part et en développant des équipements à haute performance énergétique d'autre part. Dans le domaine du PV, une progression du rendement des cellules solaires est indispensable. En ce qui concerne les cellules solaires à base de Si, le rendement est limité en partie par la mauvaise conversion d'une grande partie du spectre solaire. Une partie de l'énergie des photons UV du spectre solaire ne peut être convertie en électricité par les actuelles cellules PV à base de silicium et est perdue en chaleur. La conversion de ces photons UV trop énergétiques en plusieurs photons visibles ou proche IR dont l'énergie est plus faible et exploitable en totalité par les cellules PV, permettrait d'accroître le rendement des cellules solaires. Comme démontré dans le cas de l'erbium, les ions Nd^{3+} , émetteurs de photons dans le proche IR (920 nm), pourraient être couplés à des nanocristaux de silicium absorbant fortement les photons UV. Le possible transfert d'énergie des nc-Si vers la terre rare entraînerait la conversion de photons UV absorbés par les nc-Si en photons proche IR émis par les ions Nd^{3+} . Les ions Nd^{3+} offrent donc de belles perspectives d'amélioration du rendement des cellules photovoltaïques.

Ce travail de thèse est dédié à l'étude des transitions radiatives dans les matériaux de nitrure et d'oxyde de silicium dopés aux ions de terres rares pour des applications dans les domaines des télécommunications optiques (Er^{3+}) et du photovoltaïque (Nd^{3+}). Les études menées ont pour objet la recherche de processus d'excitation indirecte efficace des ions Er^{3+} et Nd^{3+} dans des matrices à base de silicium dans le but d'améliorer le rendement radiatif de ces terres rares. Nous portons en particulier notre attention sur l'influence de la matrice hôte et des nanocristaux de silicium (nc-Si) sur les propriétés de photoluminescence des ions de terres rares étudiés.

Dans l'équipe « Nanomatériaux », de nombreux travaux se sont déjà portés sur la caractérisation de matériaux à base de silicium. L'équipe possède une grande expérience dans l'élaboration des oxydes (thèses H. Rinnert, O. Jambois et G. Wora Adeola) et nitrures (thèse M. Molinari) de silicium. La co-évaporation de poudres de SiO et SiO_2 permet d'obtenir des films minces d'oxyde de silicium de compositions différentes. Des traitements thermiques entraînent une séparation de phase menant à la formation de grains de silicium dans une matrice enrichie en oxygène.

Afin de contrôler la croissance des grains, des multicouches SiO/SiO₂ ont été élaborées dans l'équipe (thèse O. Jambois). Cette technique a permis au groupe d'élaborer des nc-Si de dimension contrôlée dans les couches actives de SiO avec une

faible distribution en taille, grâce aux couches de SiO_2 servant de barrière de diffusion pour le Si. L'énergie de luminescence des nanocristaux dépendant de leur taille, les multicouches permettent de contrôler l'énergie d'émission des couches minces.

Au sein de l'équipe, le dopage à l'erbium d'oxyde de silicium a fait l'objet de la thèse de G. Wora Adeola. L'excitation indirecte des ions Er^{3+} par transfert d'énergie non radiatif des nc-Si vers la terre rare a alors été démontrée dans des matrices d'oxyde de silicium. Dans la littérature, très peu d'études ont été réalisées sur le dopage des oxydes de silicium avec d'autres ions de terres rares que l'erbium. L'étude présentée dans cette thèse sur les ions Nd^{3+} insérés dans des oxydes de silicium a pour objectif de déterminer si d'autres terres rares que l'erbium peuvent être couplées à des nc-Si et si un comportement général des terres rares vis-à-vis des nc-Si peut être mis en évidence.

Les nitrures de silicium ont, quant à eux, été beaucoup moins étudiés que les oxydes de silicium. Ces matériaux sont très utilisés dans le domaine de la microélectronique, par exemple comme couche antireflet dans les cellules photovoltaïques, mais sont encore très peu étudiés pour leurs propriétés optiques. Toutefois, les nitrures de silicium présentent un grand intérêt pour les dispositifs électroluminescents du fait d'une largeur de bande interdite (5,3 eV pour Si_3N_4) plus faible que dans les oxydes de silicium (11 eV pour SiO_2). Dans l'équipe, les échantillons de nitrure de silicium sont préparés par évaporation réactive de silicium sous un flux d'ions azote issus d'un plasma. Les films, constitués d'une phase de Si pur ainsi que d'une phase de nitrure de silicium, évoluent peu avec les traitements thermiques ; les nanoparticules de Si amorphe présentes dès le dépôt cristallisent après recuits à haute température. La PL des nitrures de silicium est observée entre 500 et 700 nm pour des températures de recuit d'au moins 650 °C, la température d'apparition de la PL dépendant de la teneur en azote dans les films. L'origine de cette PL n'est pas claire et est attribuée soit à du confinement de porteurs dans les grains de Si soit à l'existence de défauts luminescents. Dans ce travail de thèse, le dopage de nitrures de silicium avec des ions Er^{3+} a été réalisé dans le but de comparer les propriétés optiques des nitrures et oxydes de silicium dopés à l'erbium. Plusieurs interrogations se posent à nous. Les nc-Si se forment-ils dans les nitrures de la même façon que dans les oxydes ? Dans les nitrures, les nc-Si peuvent-ils exciter indirectement les ions Er^{3+} aussi efficacement que dans les oxydes ? L'oxygène joue-t-il un rôle dans l'excitation indirecte des ions Er^{3+} ?

Le premier chapitre de cette thèse résume les principaux résultats de la littérature concernant les intérêts des terres rares, leur spectroscopie ainsi que leurs propriétés d'émission dans les matériaux à base de silicium. On s'intéresse également au type de transfert d'énergie pouvant se produire entre les ions de terres rares et les nanocristaux de silicium.

Les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration et la caractérisation chimique, structurale et optique des échantillons sont décrites dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des mécanismes de couplage avec les ions Er^{3+} dans des matrices de nitrure de silicium puis d'oxynitrure de silicium. On s'intéresse notamment aux différents processus d'excitation indirecte de la terre

rare en lien avec l'excès de silicium, la structure des films et la quantité d'oxygène incorporée dans les échantillons.

Le quatrième chapitre rappelle tout d'abord les propriétés structurales et optiques des monocouches d'oxyde de silicium SiO_x et des multicouches SiO/SiO_2 . Les propriétés optiques des ions Nd^{3+} insérés dans une matrice de silice sont ensuite présentées ; dans ce système, la terre rare est exclusivement excitée avec des énergies résonantes avec les états électroniques du Nd. Enfin la dernière partie de ce chapitre est consacrée à la démonstration du couplage entre les nc-Si et les ions Nd^{3+} dans des monocouches d'oxyde de silicium.

Dans le cinquième chapitre, les influences de la taille des nc-Si et de la structure des couches minces sur le couplage avec les ions Nd^{3+} sont étudiées. Afin de contrôler la taille des nc-Si, le travail s'est porté sur deux systèmes : des monocouches de SiO_x avec différentes quantités d'excès de Si et des multicouches SiO/SiO_2 dont l'épaisseur de SiO varie de 2 à 6 nm.

Le chapitre six est finalement dédié à la dépendance en température des propriétés optiques des nc-Si et des ions Nd^{3+} et porte notamment sur l'effet de saturation de l'intensité de PL des nanocristaux et de la terre rare à basse température.

Chapitre 1 - Étude bibliographique

Ce chapitre présente tout d'abord le potentiel applicatif des terres rares dont les applications sont diverses (éclairage, lasers, affichage, télécommunications optiques, photovoltaïque, magnétisme...). Nous donnerons ici quelques exemples d'utilisation des terres rares dans des couches minces à base de silicium nanocristallisé. La spectroscopie des terres rares est ensuite exposée avec le détail des transitions électroniques et règles de sélection pour l'erbium et le néodyme. Par la suite sont présentés les principaux résultats de la littérature concernant la luminescence de l'erbium et du néodyme dans des matrices à base de silicium. Enfin un bref rappel est réalisé sur les différents types de transfert d'énergie et nous nous intéressons au transfert d'énergie entre nanocristaux de silicium et ions de terre rare.

1.1 Potentiel applicatif des terres rares

Depuis les travaux réalisés par Ennen *et al.* [1] dans les années 1980, l'étude des semi-conducteurs dopés avec des ions de terre rare trivalents (TR^{3+}) a suscité beaucoup d'intérêt et apparaît comme prometteuse pour des applications dans l'optoélectronique, notamment grâce aux propriétés optiques des ions de terres rares. En effet, ces derniers possèdent des raies d'émissions fines qui sont peu sensibles à l'environnement cristallin et couvrent la quasi-totalité du domaine spectral avec des longueurs d'onde allant du proche infrarouge à l'ultraviolet.

1.1.1 Eclairage, lasers, affichage

En 1891, Carl Auer Von Welsbach, chimiste autrichien, fut l'un des premiers à utiliser les terres rares grâce à la réalisation d'un manchon incandescent permettant l'éclairage par candoluminescence du gaz de ville. Cette technique, toujours utilisée dans l'éclairage de camping au gaz, consiste à faire brûler un manchon de coton préalablement trempé dans une solution aqueuse de nitrates de thorium et de cérium.

Au début du 20^{ème} siècle, la forte luminescence des ions de terres rares est bien connue mais il faut attendre les années 1960 pour voir se développer les lasers à solides dopés avec des terres rares : en 1960, Maiman [2] fait la démonstration du premier laser à rubis ($Al_2O_3:Cr^{3+}$) ; il est suivi par Snitzer [3] en 1961 et Sorokin [4] en 1962 qui réalisent respectivement des lasers à base de verres de barium dopés Nd^{3+} et à base de cristal de SrF_2 dopé Sm^{2+} . Par la suite, de nombreuses études se sont portées sur l'obtention de l'effet laser grâce aux ions de terres rares : le laser YAG: Nd^{3+} ($Y_2Al_5O_{12}:Nd^{3+}$), très intéressant pour des applications à forte puissance, a

notamment été mis au point en 1964. Plus récemment, de nombreux travaux de recherche se sont focalisés sur l'ion Yb^{3+} dans le but de réaliser des lasers à impulsions femtosecondes de forte puissance moyenne pompés par diode laser [5].

Les terres rares sont également utilisées dans l'élaboration de luminophores (émetteurs de lumière) pour des applications d'affichage : les tubes fluorescents trichromatiques utilisent ainsi la superposition des émissions de trois terres rares dans le bleu (Eu^{2+} dans $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$), le rouge (Eu^{3+} dans Y_2O_3 ou Y_2O_3) et le vert (Tb^{3+} dans LaPO_4 ou YGdBO_3). Les télévisions couleurs à tube cathodique utilisent également l'émission des terres rares avec les ions Eu^{3+} servant à la réalisation de la couleur rouge. De la même façon, les trois couleurs primaires des téléviseurs LCD et plasma sont obtenues grâce aux ions d'euporium divalent (bleu), d'euporium trivalent (rouge) et de terbium trivalent (vert). Le revêtement luminophore des lampes à décharge, quant à lui, est composé de plusieurs oxydes de terre rare (Y, Ce, Eu, Tb...) ; ainsi, les lampes à vapeur de mercure basse pression, lampes fluorescentes les plus courantes, sont des lampes trichromatiques faisant intervenir l'ion Eu^{2+} dans $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ pour le bleu, l'ion Eu^{3+} dans Y_2O_3 pour le rouge et des transferts d'énergie de l'ion Ce^{3+} vers l'ion Tb^{3+} dans $(\text{Ce},\text{Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ pour le vert. Enfin, les luttes pour la sauvegarde de l'environnement ont poussé à la suppression de l'utilisation de mercure dans les dispositifs d'éclairage et à une réduction de la consommation d'énergie : la recherche s'est donc tournée vers de nouveaux moyens d'éclairage et a permis l'émergence de diodes blanches constituées de trois luminophores à base d'ions de terres rares émettant dans le bleu (Eu^{2+}), le rouge (Eu^{3+}) et le vert (Tb^{3+}) et utilisées comme ampoules à basse consommation d'énergie.

1.1.2 Télécommunications optiques

De nombreux travaux se sont également portés sur le dopage de semi-conducteurs avec des ions de terres rares dans le domaine de l'optoélectronique pour l'industrie microélectronique. En effet, le développement incessant d'applications nécessitant toujours plus de vitesse et de mémoire a mené l'industrie de la microélectronique à envisager d'autres moyens de communication que les interconnexions électroniques entre puces. La communication optique, insensible aux effets capacitifs limitant le débit entre composants, est très prometteuse pour l'amélioration de la vitesse de télécommunication. Le développement de cette technologie se devait d'être compatible avec l'industrie tout silicium existante ; cependant, le silicium étant un semi-conducteur à gap indirect, ses propriétés d'émission de lumière sont faibles. Afin d'obtenir tout de même d'importantes émissions de photons de la part des matériaux à base de silicium, le dopage aux ions de terres rares est utilisé dès les années 1980. On s'intéresse notamment au dopage à l'erbium du silicium et de la silice enrichie en silicium : en effet, les ions Er^{3+} émettent des photons à une longueur d'onde de $1,54\text{ }\mu\text{m}$ correspondant au minimum de pertes dans les fibres optiques en silice. Ces pertes sont provoquées par la diffusion Rayleigh, l'absorption des liaisons hydroxyles (O-H) ou encore à l'absorption infrarouge des espèces Si-O. Des amplificateurs optiques de fibres de silice dopée à l'erbium (EDFA pour Erbium-Doped Fiber Amplifier) ont ainsi été élaborés par

Payne *et al.* [6] et permettent l'amplification du signal lumineux sans conversion préalable en signal électrique. Ces amplificateurs transmettent l'information sur de longues portées avec de faibles pertes (inférieures à 0,2 dB.km⁻¹) ; 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 niveaux d'énergie de l'erbium, typiquement à 980 nm. D'autre part, la faible solubilité de l'erbium dans la silice et les importantes interactions non radiatives entre ions Er³⁺ nécessitent l'utilisation d'amplificateurs de grande taille afin d'obtenir des gains intéressants (20 à 30 m pour des gains de 30 dB). Afin de s'affranchir de cette seconde difficulté, de petits amplificateurs optiques (EDWAs pour Erbium-Doped Waveguides Amplifiers) très compacts ont été développés et commercialisés au début des années 2000 avec des tailles de 20 cm pour des gains allant jusqu'à 20 dB.

Les amplificateurs optiques de fibres de silice dopée à l'erbium sont aujourd'hui devenus des éléments standard des réseaux de télécommunications optiques longue distance et permettent de compenser les pertes lumineuses inhérentes aux fibres optiques de silice.

1.1.3 Photovoltaïque

Ces dernières années ont vu se développer de grands efforts de recherche concernant les énergies renouvelables et notamment le photovoltaïque. En effet, l'amélioration du rendement des cellules solaires est aujourd'hui un enjeu écologique important ; ce rendement est théoriquement d'environ 30 % pour les cellules à base de silicium et est fortement limité par plusieurs facteurs. D'une part, une fraction du spectre solaire (environ 18 %) n'est pas exploitable par les cellules photovoltaïques puisque les photons correspondants sont trop peu énergétiques. D'autre part, 30 % du spectre solaire est constitué de photons ultraviolets très énergétiques dont une partie de l'énergie est convertie et perdue en chaleur. Dans le but d'améliorer le rendement des cellules photovoltaïques, une piste de recherche consiste à limiter la thermalisation en élaborant des couches de conversion photonique visant à convertir un photon UV en plusieurs photons visibles ou proche IR dont l'énergie est entièrement exploitable par les cellules solaires. Des calculs menés par Trupke *et al.* [7] ont montré que l'utilisation de telles couches de conversion pourrait porter le rendement des cellules jusqu'à une valeur de plus de 39 %. Des couches de conversion photonique peuvent être réalisées grâce à des ions de terres rares selon plusieurs approches.

La première consiste à coupler plusieurs terres rares entre elles, comme l'ont fait plusieurs auteurs [8, 9]. Wegh *et al.* [8] obtiennent par exemple l'émission de deux photons visibles (entre 500 et 700 nm) issus de deux ions Eu³⁺ après excitation d'un ion Gd³⁺ avec un photon UV à 202 nm. Récemment, le couplage entre un ion Eu³⁺ et deux ions Nd³⁺ a également été démontré [9]. La Figure 1-1 (a) présente le schéma de couplage simple entre les niveaux d'énergie de deux terres rares imaginaires I et II ; ce modèle rend compte de la conversion d'un photon de haute énergie absorbé par la terre rare I en deux photons visibles émis par la terre rare II après deux transferts d'énergie successifs de I vers II. Les ions Gd³⁺ et Eu³⁺ (ou Eu³⁺ et Nd³⁺) sont respectivement assimilés aux terres rares I et II.

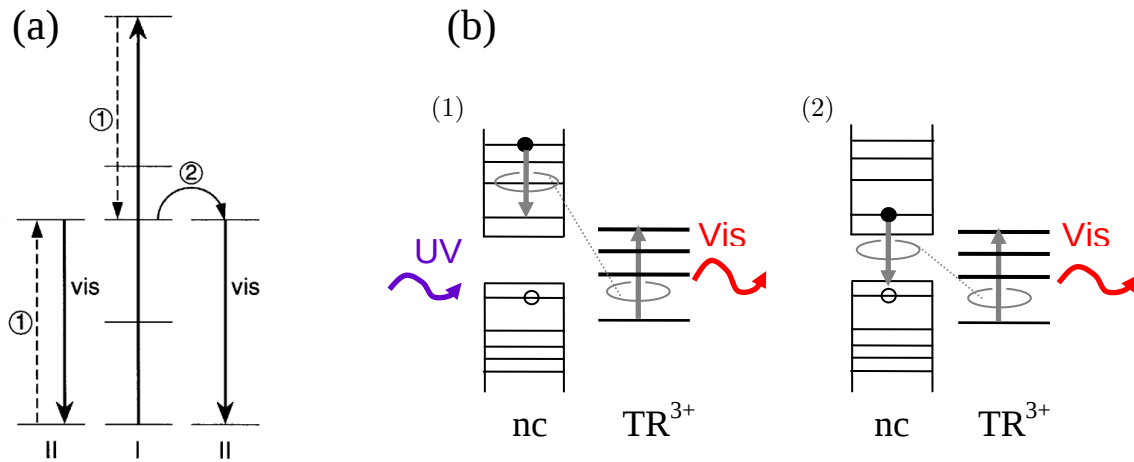


Figure 1-1 : (a) Schéma de couplage entre les niveaux d'énergie de deux types de terres rares imaginaires I et II permettant la conversion d'un photon UV en deux photons visibles, d'après Wegh *et al.* [8] (b) Schéma du couplage entre nanocristaux et ions de terres rares TR^{3+} permettant également la conversion d'un photon UV en deux photons visibles.

Cette approche est très intéressante en théorie, puisqu'elle offre une efficacité de conversion photonique pouvant aller jusqu'à 190 % ; en revanche, elle est peu rentable en pratique du fait de la faible section efficace d'absorption des terres rares rendant difficile l'excitation de l'ion I.

Les deux autres approches d'élaboration de couches de conversion photonique sont basées sur le couplage entre ions de terres rares et nanocristaux de semiconducteurs. Dans ce cas, l'excitation du donneur (nanocristal) est bien plus aisée que dans le cas du couplage entre deux terres rares du fait d'une section efficace d'absorption des nanocristaux de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des ions de terres rares. Un tel couplage entre nanocristaux de semiconducteurs et terres rares a d'ailleurs d'ores et déjà été démontré dans le cas de nc-Si et d'ions Er^{3+} [10]. Ce mécanisme de couplage sera précisé par la suite.

La première de ces approches consiste à réaliser un découpage de photon UV en deux photons IR à l'aide d'un nanocristal et de deux ions de terres rares. La Figure 1-1 (b) représente le schéma du couplage correspondant et montre la conversion d'un photon UV en deux photons visibles. Un photon UV de haute énergie est d'abord absorbé par un nanocristal (nc) ; une relaxation intra-bande de l'exciton ainsi créé dans le nc (étape 1) permet d'exciter une première terre rare et une relaxation inter-bande (étape 2) entraîne l'excitation d'une seconde terre rare. Enfin, la désexcitation des deux terres rares engendre l'émission de deux photons visibles ou proche infrarouges. Une telle approche n'a encore jamais été mise en évidence.

La seconde approche basée sur le couplage entre des nanocristaux semiconducteurs et des ions de terres rares consiste à utiliser la multiplication de porteurs dans les nanocristaux de semiconducteurs [11, 12] (Figure 1-2). En effet, l'absorption d'un photon ultraviolet de haute énergie par un nanocristal crée un exciton de haute énergie et la relaxation intra-bande de cet exciton peut entraîner la formation d'un second exciton dans un autre nanocristal.

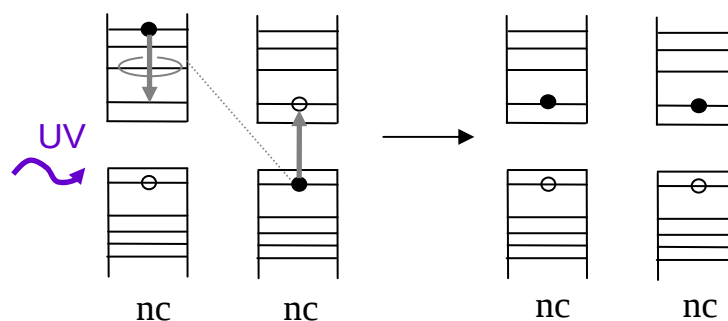


Figure 1-2 : Schéma de la multiplication de porteurs dans des nanocristaux permettant l'obtention de deux excitons à partir d'un unique photon UV.

La multiplication de porteurs a d'ores et déjà été observée dans des nc-Si insérés dans une matrice d'oxyde de silicium [13]. Chacun de ces deux nc-Si excité pourrait ensuite transférer son énergie par relaxation inter-bande vers un ion de terre rare, ce qui donnerait lieu à l'émission de deux photons visibles ou proche IR selon la terre rare choisie. Il y aurait donc effectivement conversion d'un photon UV en deux photons visibles ou proche IR.

Finalement le choix de la terre rare est primordial puisqu'il conditionne la longueur d'onde d'émission. Malgré la démonstration du couplage entre les nc-Si et les ions Er^{3+} , cette terre rare ne peut pas être utilisée pour des applications photovoltaïques puisque ses longueurs d'onde d'émission ne conviennent pas pour cette application. En revanche, les ions Nd^{3+} possèdent des transitions radiatives dans le proche IR (à 920 et 1100 nm) rendant cette terre rare potentiellement intéressante pour le photovoltaïque. De plus, le Nd est un bon candidat pour bénéficier de l'excitation indirecte via les nc-Si puisque l'énergie de la transition électronique intra- $4f$ de l'état fondamental vers l'état excité $^4\text{F}_{5/2}$ est très proche de l'énergie des excitons dans les nc-Si. Les matériaux à base de silicium dopés aux ions Nd^{3+} pourraient donc être utilisés comme couche de « down-conversion » pour les cellules photovoltaïques en autorisant des conversions photoniques de photons ultraviolets en photons infrarouges moins énergétiques. Le couplage entre nc-Si et ions Nd^{3+} fait l'objet de ce travail de thèse et sera démontré dans le chapitre 4.

Les ions de terres rares sont donc des espèces offrant de nombreuses applications dans des domaines très divers, notamment l'éclairage, les lasers, l'affichage, les télécommunications optiques et le PV. Ces applications sont rendues possibles grâce aux propriétés optiques issues des transitions radiatives entre états $4f$; l'origine de ces transitions va maintenant être présentée.

1.2 Spectroscopie des terres rares Er et Nd

1.2.1 Structure électronique

Les terres rares sont des éléments remarquables de par leur structure électronique particulière : en effet, leur couche interne $4f$ est incomplète, tandis que

les couches externes 5s et 5p sont, quant à elles, entièrement remplies. Les configurations électroniques des atomes d'erbium et de néodyme sont respectivement $[\text{Xe}]-4f^{12} 5d^0 6s^2$ et $[\text{Xe}]-4f^4 5d^0 6s^2$. Lorsqu'elles sont introduites dans une matrice comme le silicium, les terres rares Er et Nd perdent trois électrons externes et leurs configurations électroniques deviennent $[\text{Xe}]-4f^{11} 5d^0 6s^0$ pour l' Er^{3+} et $[\text{Xe}]-4f^3 5d^0 6s^0$ pour le Nd^{3+} . La couche 4f des ions Er^{3+} et Nd^{3+} étant partiellement remplie, c'est elle qui va gouverner les propriétés optiques d'absorption et d'émission de ces terres rares. La dégénérescence d'une telle configuration $4f^n$ est très élevée et s'obtient par la formule (1-1) : elle vaut respectivement 364 et 1001 pour les ions Er^{3+} et Nd^{3+} .

$$C_{14}^n = \frac{14!}{n!(14-n)!} \quad (1-1)$$

Cependant divers effets permettent de lever cette dégénérescence : les principaux sont l'interaction coulombienne (dont l'hamiltonien est noté H_{ee}), l'interaction spin-orbite (H_{so}) et le champ cristallin (H_{cc}). Les énergies correspondant à ces hamiltoniens n'ont pas le même ordre de grandeur et dépendent fortement de l'élément chimique considéré. Ainsi, pour les ions des métaux de transition, on obtient l'ordre $H_{so} \ll H_{cc} \ll H_{ee}$ tandis que, pour les ions de terres rares, on arrive à $H_{cc} \ll H_{so} \ll H_{ee}$. La faible influence du champ cristallin sur les terres rares provient de la faible extension radiale des fonctions d'onde des électrons de la couche 4f. En effet, les rayons des orbitales 4f sont inférieurs à ceux des orbitales 5s et 5p, les électrons 4f sont donc écrantés par les électrons 5s et 5p. Lorsque les terres rares sont insérées dans une matrice diélectrique amorphe ou cristalline, les liaisons se forment avec les électrons 5s et 5p périphériques : la couche 4f, incomplète, ne subit alors quasiment pas l'influence du champ cristallin. Ainsi, pour lever la dégénérescence de la couche 4f des ions Er^{3+} ou Nd^{3+} , nous prenons en compte, dans l'ordre, les effets de l'interaction coulombienne, de l'interaction spin-orbite et enfin du champ cristallin.

Considérons d'abord l'hamiltonien H d'un ion libre (ou isolé) à N électrons (équation (1-2)) où les différents termes représentent, dans l'ordre, la somme sur tous les électrons de l'opérateur énergie cinétique du $i^{\text{ème}}$ électron, la somme sur tous les électrons de l'opérateur attraction coulombienne entre le $i^{\text{ème}}$ électron et le noyau et la somme sur tous les électrons de l'opérateur de répulsion coulombienne entre les $i^{\text{ème}}$ et $j^{\text{ème}}$ électrons. On rappelle que $e^2 = q^2 / 4\pi\epsilon_0$.

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_i \frac{Z e^2}{r_i} + \sum_{i,j(i>j)} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1-2)$$

Dans l'équation (1-2), les interactions relativistes sont négligées, notamment l'interaction spin-orbite. A cause du terme multiélectronique de répulsion coulombienne, cet hamiltonien est insoluble. Pour résoudre ce problème, on tient compte de la répulsion entre électrons par un potentiel effectif. En première approximation, on suppose que ces effets d'interaction entre électrons peuvent être décrits par un potentiel à symétrie centrale $V(r_i)$. L'hamiltonien prend alors la forme de H_0 (1-3) où $V(r_i)$ tient compte du terme d'interaction avec le noyau et d'un terme à symétrie centrale modélisant les interactions entre électrons.

$$H_0 = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_i V(r_i) \quad (1-3)$$

Cet hamiltonien H_0 s'écrit sous la forme d'une somme d'hamiltoniens à un électron et présente une symétrie sphérique pour chaque électron : le moment cinétique individuel $\vec{L}_i$ de chaque électron est conservé. Les fonctions d'onde monoélectroniques sont donc caractérisées par les mêmes nombres quantiques que l'atome d'hydrogène, à savoir les nombres quantiques principal (n) et secondaire (l).

Un ion libre est un système invariant par rotation, son moment cinétique total (somme des moments cinétiques orbital $\vec{L}_i$ et de spin $\vec{S}_i$ de chaque électron) est donc conservé. Or, dans l'approximation du potentiel central, on a supposé l'invariance par rotation d'un seul électron (on considère une symétrie du système plus riche que la symétrie réelle). Il est donc nécessaire d'introduire un hamiltonien H_{ee} (1-4) tenant compte des interactions coulombiennes négligées dans H_0 ; il faut également tenir compte de l'interaction spin-orbite grâce au terme H_{so} (1-5) représentant la somme sur tous les électrons de l'opérateur spin-orbite du $i^{\text{ème}}$ électron. L'hamiltonien total H s'écrit alors selon l'équation (1-6) ; dans le cas des terres rares, H_{ee} est d'abord traité en perturbation sur H_0 puis H_{so} est à son tour traité en perturbation sur $H_0 + H_{ee}$. L'effet du champ cristallin sera discuté ultérieurement.

$$H_{ee} = -\sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i,j(i>j)} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i V(r_i) \quad (1-4)$$

$$H_{so} = \sum_i \xi(r_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i \quad (1-5)$$

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{so} \quad (1-6)$$

En traitant H_{ee} en perturbation sur H_0 , on brise l'invariance par rotation d'un seul électron que l'on avait supposée dans l'approximation du potentiel central. L'hamiltonien obtenu ne dépend pas des variables de spin des électrons, de sorte que les degrés de liberté orbital et de spin sont toujours découplés. En revanche, l'ion est maintenant invariant par rotation de toutes les variables orbitales des électrons et par rotation de toutes les variables de spin. On considère alors que le moment cinétique orbital total $\vec{L}$ (1-7) et le moment cinétique total de spin $\vec{S}$ (1-8) de l'atome sont indépendamment conservés.

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{L}_i \quad (1-7)$$

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{S}_i \quad (1-8)$$

A ce stade, l'atome est caractérisé par les valeurs propres L et S qui définissent un niveau énergétique appelé terme spectroscopique. On le note ^{2S+1}L et sa dégénérescence est de $(2L+1)(2S+1)$. Une méthode fastidieuse permet de déterminer

tous les termes spectroscopiques d'une configuration électronique. Pour les ions de terres rares Er^{3+} et Nd^{3+} , on se contentera ici de donner le terme spectroscopique de plus basse énergie obtenu par les règles de Hund : ^4I ($L=6$) pour la couche $4f^{11}$ de l'ion Er^{3+} et ^4I ($L=6$) pour la couche $4f^3$ de l'ion Nd^{3+} .

Il reste maintenant à introduire le terme de spin-orbite qui couple les degrés de liberté orbital et de spin selon le couplage de Russell-Saunders [14]. La symétrie est abaissée de sorte que l'atome devienne uniquement invariant par la rotation simultanée de ses degrés de liberté orbital et de spin. On définit alors le moment cinétique total par l'équation (1-9) en prenant $|L-S| < J < L+S$.

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (1-9)$$

L'ion est désormais caractérisé par les valeurs de L et de S mais aussi par la valeur de J . Le niveau énergétique correspondant, appelé niveau spectroscopique, est noté $^{2S+1}L_J$ et sa dégénérescence vaut $(2J+1)$. Par le couplage spin-orbite, chaque terme spectroscopique verra sa dégénérescence partiellement levée et donnera naissance à autant de niveaux spectroscopiques que de valeurs possibles pour J . Dans le cas des ions Er^{3+} et Nd^{3+} , le terme spectroscopique ^4I va éclater en 4 niveaux : $^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ et $^4\text{I}_{9/2}$. La troisième règle de Hund stipule que, pour un terme spectroscopique donné, dans un atome dont la couche externe est à moitié pleine ou moins, le niveau de plus faible énergie est celui minimisant J , tandis que, pour un atome dont la couche externe est plus qu'à moitié remplie, le niveau de plus faible énergie est celui de J le plus élevé. Le niveau $^4\text{I}_{9/2}$ correspond donc au niveau fondamental de l'ion Nd^{3+} et le niveau $^4\text{I}_{15/2}$ au niveau fondamental de l'ion Er^{3+} .

A cette étape, les niveaux énergétiques obtenus sont ceux de l'ion libre dont la symétrie est sphérique (aucune interaction avec l'environnement n'est encore considérée). Lorsque l'ion est placé dans une matrice hôte, la symétrie sphérique est brisée et les niveaux spectroscopiques sont éclatés en sous-niveaux Stark sous l'influence du champ électrique créé par l'environnement (Figure 1-3). Le champ cristallin permet donc de lever la dégénérescence en fonction de la symétrie du site d'insertion et élargit les niveaux d'énergie par multiplication des sous-niveaux.

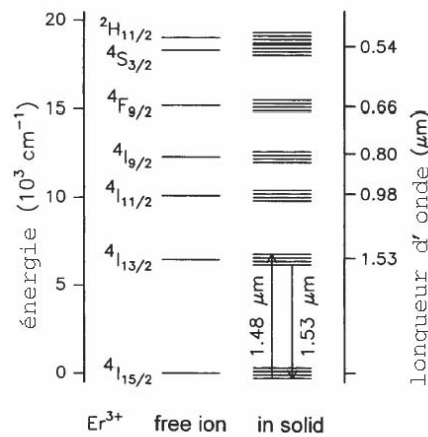


Figure 1-3 : Diagramme d'énergie de l'ion Er^{3+} libre et dans une matrice solide. Lorsque l'ion Er^{3+} est introduit dans une matrice hôte, l'effet du champ cristallin produit par les atomes de la matrice conduit à une levée partielle de la dégénérescence des niveaux énergétiques.

La levée de dégénérescence peut être totale ($2J+1$ sous-niveaux Stark) si la symétrie du site d'incorporation est basse et si J est entier ; dans le cas où J est demi-entier, l'insensibilité du spin au champ électrique et l'existence d'un spin non-apparié ne permet qu'une levée de dégénérescence en $(2J+1)/2$ sous-niveaux. Dans ce second cas, un champ magnétique est nécessaire pour lever totalement la dégénérescence.

Dans le cas des ions Er^{3+} et Nd^{3+} , l'environnement et la symétrie du site d'incorporation dans des matrices d'oxyde ou de nitrure de silicium ne sont pas connus. Il est donc impossible de déterminer avec précision le diagramme énergétique de ces ions dans ces matériaux après application du champ cristallin. Cependant, bien que nous ignorions dans quel site se trouve l'ion de terre rare, l'influence du champ cristallin est minime grâce à l'écrantage des électrons 4f par les électrons 5s et 5p. On considérera donc que les niveaux d'énergie d'une terre rare au sein d'un matériau hôte dépendent très peu de la nature et de la qualité de ce dernier et on s'intéressera uniquement aux transitions entre les niveaux d'énergie de l'ion libre. Les niveaux énergétiques pris en compte sont donc les mêmes, que la terre rare se trouve dans une matrice d'oxyde ou de nitrure de silicium.

1.2.2 Règles de sélection

Les transitions radiatives intra-4f des ions de terres rares sont dipolaires électriques [15] et la règle de Laporte [16] impose que de telles transitions soient interdites entre niveaux de même parité pour un ion isolé. La règle de sélection sur le spin impose également que la variation de moment cinétique de spin total soit nulle (1-11). De plus, en présence du couplage spin-orbite, des règles de sélection supplémentaires sont ajoutées ; elles sont présentées en (1-12) et (1-13) pour les transitions dipolaires électriques. On définit le nombre quantique M par $-J < M < +J$.

$$\Delta L = \pm 1 \quad (1-10)$$

$$\Delta S = 0 \quad (1-11)$$

$$\Delta J = \pm 1, 0 \quad (1-12)$$

$$\Delta M = \pm 1, 0 \quad (1-13)$$

Or, on constate que certaines transitions non autorisées de l'erbium et du néodyme engendrent tout de même une bande de luminescence. C'est le cas des transitions $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ et $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ de l'erbium donnant des bandes de photoluminescence autour de 980 nm et 1,54 μm dans des matrices à base de silicium [17, 18]. La première est doublement interdite par les règles de sélection sur ΔL et ΔJ , tandis que la seconde n'est interdite que par la règle de sélection concernant ΔL . De la même façon, les ions Nd^{3+} insérés dans une matrice d'oxyde de silicium donnent lieu à des transitions radiatives à 920, 1100 et 1400 nm correspondant aux transitions $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{n/2}$, avec n valant respectivement 9, 11 et 13 [19]. Ces trois transitions sont pourtant interdites par les deux règles de sélection sur ΔL et ΔJ . L'existence de bandes de luminescence caractéristiques de transitions à priori interdites est certainement la conséquence d'un mélange d'états. Ce mélange est probablement dû

aux interactions avec le champ cristallin permettant le recouvrement de fonctions d'onde avec d'autres fonctions d'onde possédant des valeurs de L et J différentes et appartenant à d'autres configurations excitées ($4f^{n-1}5d^1$ par exemple).

Les probabilités de transitions radiatives peuvent être déterminées par le calcul grâce à la théorie de Judd-Ofelt [20, 21]. Ces probabilités entre deux niveaux donnés sont fortement liées au temps de vie radiatif de cette transition et il est important de noter que les transitions théoriquement interdites mais expérimentalement observées ont des temps de vie longs (de l'ordre de la milliseconde) ; ceci limite fortement leur intensité de luminescence.

1.3 Propriétés d'émission des terres rares dans les matériaux à base de Si

1.3.1 Propriétés optiques du silicium : du massif au nano

De nombreuses activités de recherche sont actuellement dédiées à l'étude des propriétés optiques de couches minces à base de silicium. Le silicium est en effet le matériau le plus utilisé dans le domaine de la microélectronique en raison de son abondance, sa faculté à être dopé ainsi que la bonne maîtrise de sa technologie. La luminescence dans les matériaux semi-conducteurs tels que le silicium provient de la recombinaison de paires électrons-trous à travers la bande interdite ; cependant, en raison du gap indirect du Si, la recombinaison d'excitons dans ce matériau nécessite l'intervention de phonons (particules peu énergétiques possédant une quantité de mouvement importante). Les interactions entre trois particules (électron, trou et phonon) étant peu probables, la durée de vie radiative de l'exciton est élevée (plusieurs ms) et le rendement de luminescence est très faible. Il est donc difficile d'obtenir des transitions radiatives à partir de silicium massif. En outre, la valeur de la bande interdite du silicium massif est de 1,1 eV, ce qui correspond à des émissions infrarouges et ne convient pas pour des applications optoélectroniques dans le visible.

Dès 1990, la découverte par Canham [22] d'une intense bande de luminescence dans le visible à partir de silicium poreux et à température ambiante a relancé l'intérêt de l'étude des propriétés optiques du silicium. Il propose que la luminescence observée provient du confinement quantique [23, 24, 25] de l'exciton dans le silicium dont la dimension est réduite. La théorie du confinement quantique prévoit effectivement une augmentation de l'énergie d'émission (augmentation du gap) ainsi qu'un accroissement du taux de recombinaison radiative lorsque la taille des agrégats de Si diminue [24, 26]. Lorsqu'un cristal de silicium est réduit à des dimensions nanométriques (≤ 10 nm), les porteurs de charge sont spatialement confinés : ceci conduit à un étalement de la fonction d'onde de l'exciton dans l'espace des $\vec{k}$ et introduit une relaxation des règles de sélection sur le vecteur d'onde $\vec{k}$. Cette relaxation favorise des transitions directes bande à bande sans nécessiter l'utilisation de phonon et permet donc d'obtenir une probabilité de recombinaison radiative plus élevée. Cependant, le domaine spectral d'émission du silicium nanométrique reste peu étendu et se situe principalement entre 700 et 850 nm [27].

Le silicium étant un faible émetteur de lumière, une voie alternative s'est développée afin d'obtenir des émissions de photons à partir de ce matériau : elle consiste à introduire des impuretés dans des matrices isolantes telles que SiO_2 ou Si_3N_4 . Ces impuretés peuvent être des ions de transition (Mn^{2+} , Cr^{3+} ...) ou de terres rares (Er^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} ...). Ces vingt dernières années, le dopage de matrices d'oxyde ou de nitrure de silicium avec des ions de terres rares a montré l'existence de transitions radiatives intenses. Les principaux résultats de la littérature obtenus pour l'erbium et le néodyme sont détaillés ci-après.

1.3.2 Propriétés optiques de l'erbium dans les matériaux à base de silicium

1.3.2.1 Erbium dans la silice

La formation de précipités d'erbium, dont la taille peut atteindre une dizaine de nanomètres, limite fortement la solubilité de cette terre rare dans la silice ; la solubilité de l'erbium est donc faible ($10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$), ce qui rend difficile son dopage dans SiO_2 . En absence de précipitation, des études [28] ont montré qu'il y a formation de complexes ErO_6 où l'erbium occupe un site de coordination octaédrique ; il semblerait également que cette configuration soit indispensable à l'activation optique de l'erbium dans la silice. La luminescence de l'erbium à $1,54 \mu\text{m}$ obtenue dans une matrice de silice pure est peu intense. Cette faible luminescence est la conséquence d'une faible section efficace d'absorption directe des ions Er^{3+} (de l'ordre de 10^{-20} – 10^{-21} cm^2) et d'un temps de vie radiatif long (jusqu'à 14 ms) [29]. L'excitation de l'erbium nécessite donc l'utilisation de lasers très puissants dont l'énergie doit être, en outre, résonante avec les niveaux d'énergie des états électroniques des ions Er^{3+} . Ainsi pour le pompage d'amplificateurs optiques dopés à l'erbium (EDFA) réalisés en silice, on utilise des lasers émettant à 980 nm dont l'énergie correspond à l'absorption de l'état fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ vers l'état excité $^4\text{I}_{11/2}$ de l'erbium. L'excitation de l'erbium est donc directe et se fait via le niveau $^4\text{I}_{11/2}$. Une fois ce niveau excité, une relaxation non radiative amène l'ion Er^{3+} dans l'état $^4\text{I}_{13/2}$, puis une désexcitation radiative vers le niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ entraîne l'émission de photons à $1,54 \mu\text{m}$.

1.3.2.2 Erbium dans le silicium cristallin massif

Comme dans la silice, l'erbium est très peu soluble dans le silicium cristallin massif ($3 \times 10^{17} \text{ at.cm}^{-3}$ [30]) où il est, le plus souvent, incorporé par implantation ionique. Les traitements thermiques à haute température, utilisés pour supprimer les défauts engendrés par l'implantation ionique de l'erbium et activer optiquement les ions de terre rare, favorisent la précipitation de l'erbium [31]. La luminescence de l'erbium est donc limitée par la faible quantité d'erbium incorporée dans le silicium cristallin mais aussi par les interactions non radiatives entre ions Er^{3+} proches voisins ou agglomérés.

Une étude menée par Polman *et al.* a montré que, dans le silicium cristallin massif, l'excitation de l'erbium n'est pas directe, mais elle se fait par interaction avec

les porteurs photogénérés dans la matrice [32]. Leur équipe a réalisé des expériences d'excitation de photoluminescence (PLE) sur l'erbium implanté dans des films de silice et de silicium cristallin (Figure 1-4) : contrairement à la silice dans laquelle l'erbium est excité de manière résonante par absorption à 980 nm de l'état fondamental $^4I_{15/2}$ vers l'état $^4I_{11/2}$, le silicium cristallin permet une excitation indirecte de l'erbium qui décroît lorsque la longueur d'onde excitatrice augmente. Les mécanismes d'excitation dans ces deux matrices sont effectivement très différents. Dans le cas du silicium cristallin, on parle de section efficace d'absorption effective des ions Er^{3+} (d'environ 10^{-15} cm^2) qui est de six ordres de grandeur supérieure à la section efficace d'absorption directe de l'erbium (par excitation résonante) dans la silice [30]. Malgré cette section efficace d'absorption effective élevée, la photoluminescence de l'erbium dans le silicium cristallin reste faible à température ambiante. Ceci est dû à l'existence de deux types de processus de désexcitation non radiative activés thermiquement qui entrent en compétition avec l'émission de photons de l'erbium à 1,54 μm . Le premier est un processus de désexcitation de type Auger : lorsque l'on dope le silicium avec de l'erbium, ce dernier cède trois électrons à la matrice et entraîne une augmentation de la densité d'électrons dans le silicium. Un ion Er^{3+} excité peut alors interagir de manière non radiative avec un exciton du silicium selon un processus Auger [33, 34]. Le second processus de désexcitation non radiative est un « transfert d'énergie inverse » [29] de l'ion Er^{3+} vers le silicium. Ces deux processus nécessitent l'intervention de phonons, ils sont donc très actifs à température ambiante mais peuvent être réduits à basse température de mesure (inférieure à 30 K) [35].

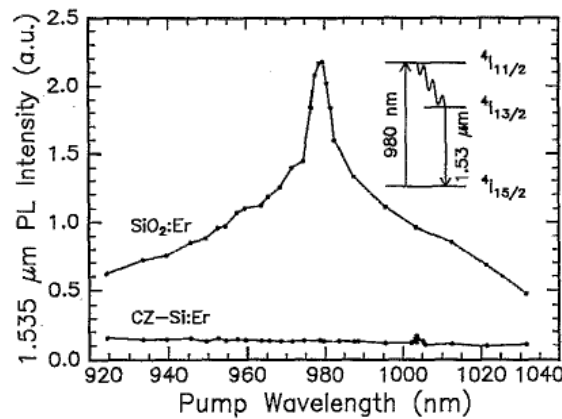


Figure 1-4 : Intensité de PL de l'erbium à 1,54 μm mesurée à 77K sur des échantillons de CZ-Si et de SiO_2 dopés à l'erbium en fonction de la longueur d'onde d'excitation. En encart : Schéma du mécanisme d'excitation de l'erbium via l'état $^4I_{11/2}$. D'après [32].

1.3.2.3 Erbium dans la silice contenant des nanocristaux de Si

A température ambiante, malgré une forte section efficace d'absorption effective de l'erbium, l'intensité de PL de cette terre rare dans le silicium cristallin est fortement limitée par les processus de désexcitation non radiative activés thermiquement (de type Auger et transfert d'énergie inverse). Ces processus sont liés

à l'interaction entre les porteurs libres du silicium et l'état $^4I_{13/2}$ des ions Er^{3+} . Afin d'optimiser la luminescence de l'erbium, de nombreux travaux se sont portés sur la recherche d'une matrice hôte permettant de réduire au maximum les désexcitations non radiatives de la terre rare. Le dopage à l'erbium de la silice contenant des nanocristaux de silicium a ainsi été très largement étudié [36, 37, 38, 39]. En effet, l'introduction de nc-Si dans les échantillons correspond à une diminution de la taille des structures de silicium cristallin et engendre un accroissement de la largeur de bande interdite du silicium. En augmentant le gap du semi-conducteur, l'écart d'énergie entre le niveau $^4I_{13/2}$ des ions Er^{3+} et le bas de bande de conduction du silicium devient plus important, ce qui entraîne une réduction considérable du processus de transfert d'énergie inverse. De plus, l'augmentation du gap du silicium engendre une réduction de la concentration de porteurs libres et ainsi la diminution des désexcitations non radiatives de type Auger. Une étude menée par Priolo *et al.* [40] a montré que l'intensité de PL de l'erbium à 1,54 μm est quasiment constante entre 16 et 300 K dans des matrices de SiO_2 et de SiO_2 contenant des nc-Si, tandis qu'elle varie de plus de deux ordres de grandeur dans le silicium cristallin massif. Ceci démontre effectivement que les processus de désexcitation non radiative activés thermiquement (de type Auger et transfert d'énergie inverse) sont pratiquement inexistants dans la silice ainsi que dans la silice contenant des nc-Si.

En 1994, Kenyon *et al.* [41] sont les premiers à constater une augmentation de l'excitation effective de l'erbium lorsque ce dernier est implanté dans une matrice de SiO_2 contenant des nc-Si par rapport à une matrice de SiO_2 n'en contenant pas. Fujii *et al.* [39] observent également que, dans une matrice de silice contenant des nc-Si, l'intensité de PL à 1,54 μm est jusqu'à trois ordres de grandeur supérieure à celle mesurée dans une matrice de silice n'en contenant pas. En outre, une bande de PL correspondant à la transition $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} apparaît à 980 nm en présence de nc-Si. Cette bande n'apparaît pas en absence de nanocristaux de Si et suggère que l'excitation indirecte de l'erbium se fait via des niveaux supérieurs à l'état $^4I_{11/2}$.

Plusieurs études [38, 42, 43, 44] ont démontré que l'excitation de l'erbium dans une matrice de SiO_2 contenant des nc-Si est indirecte et se fait par interaction avec les excitons photogénérés dans les nanocristaux. L'énergie d'excitation est absorbée par les nc-Si qui transfèrent ensuite leur énergie aux ions Er^{3+} ; ces derniers se désexcitent à leur tour en émettant à 1,54 μm . La Figure 1-5 montre l'évolution des spectres de PL de films de silice contenant des nc-Si et des ions Er^{3+} en fonction de la concentration en erbium. En absence d'erbium, une bande de PL est observée vers 800 nm et est attribuée à la recombinaison des excitons dans les nc-Si. Avec l'incorporation d'erbium, le signal de luminescence de la terre rare à 1,54 μm apparaît tandis que l'intensité de la luminescence des nc-Si diminue progressivement avec des concentrations croissantes en erbium. Il existe donc une compétition entre les processus d'émission de photons à 800 nm et à 1,54 μm ; ceci traduit un couplage et correspond à un transfert d'énergie des excitons dans les nc-Si vers les ions Er^{3+} .

Des mesures de PL continue haute résolution [10] ont montré que les ions erbium responsables de la luminescence à 1,54 μm ne sont pas situés dans les nc-Si mais dans la matrice SiO_2 . En effet, le spectre de PL de l'ion Er^{3+} obtenu dans une matrice de silice contenant des nc-Si est très semblable à celui obtenu dans une matrice de silice n'en contenant pas (Figure 1-6) : ceci démontre que l'environnement de l'ion erbium est identique dans les deux échantillons.

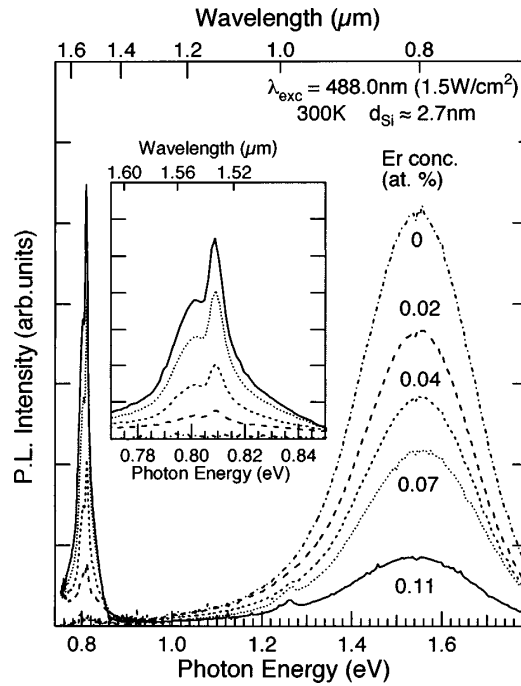


Figure 1-5 : Evolution des spectres de PL d'échantillons de silice contenant des nanocristaux de silicium et des ions Er^{3+} en fonction de la concentration en erbium. D'après [45].

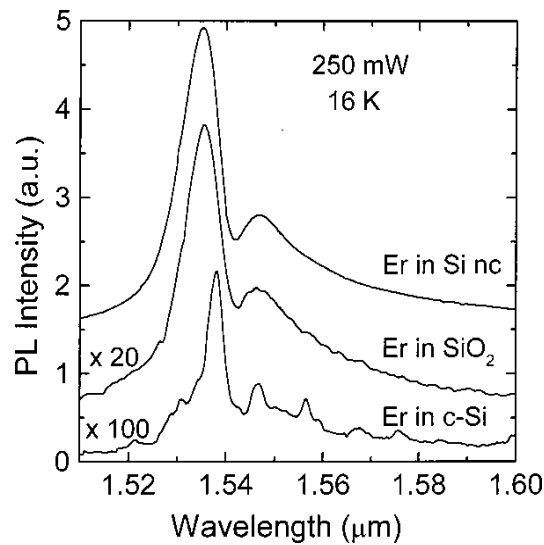


Figure 1-6 : Spectres de PL haute résolution de l'erbium dans différentes matrices : silice contenant des nc-Si (Si nc), silice (SiO_2) et silicium cristallin (c-Si). D'après [10].

Plusieurs groupes [17, 46, 47] ont décrit les processus d'excitation, de désexcitation et d'émission se produisant par couplage entre les nc-Si et les ions Er^{3+} . Le modèle proposé par Franzò *et al.* [10, 17] est présenté en détail ci-après.

o Modèle de couplage de Franzò

Le modèle de couplage entre nc-Si et ions Er^{3+} proposé par Franzò *et al.* [10] est représenté dans la Figure 1-7. Par excitation photonique, un exciton est généré dans un nc-Si puis est piégé dans un état d'interface Si=O [48] (a) entre le nc-Si et la matrice de silice. La recombinaison de cet exciton entraîne la luminescence typique des nc-Si autour de 800 nm (b). En présence d'erbium, un transfert d'énergie résonant se produit de l'exciton vers le niveau $^4\text{I}_{9/2}$ de l'ion Er^{3+} qui est ainsi excité ; une relaxation rapide se produit alors vers le niveau $^4\text{I}_{11/2}$ de l'erbium (c). Dès lors, plusieurs processus peuvent se produire : une émission de photons à 980 nm (transition $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) ou une relaxation vers l'état métastable $^4\text{I}_{13/2}$ suivie d'une émission à 1,54 μm (transition $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) (d). Un processus de type Auger peut également se produire entre l'ion Er^{3+} excité et les excitons du nc-Si (e). Les processus d'émission à 800 nm (b) et de transfert d'énergie vers la terre rare (c) sont en compétition.

L'origine de la PL à 800 nm est cependant controversée : certains groupes [37, 39] l'attribuent à la recombinaison radiative des excitons dans les nc-Si tandis que Franzò *et al.* [17] font l'hypothèse de l'existence de centres luminescents (CL). La Figure 1-8 présente les deux principaux modèles de couplage entre nc-Si et ions Er^{3+} : le transfert d'énergie d'un nc-Si vers un ion Er^{3+} est exposé en (a) ; les hypothèses d'un transfert d'énergie du nc-Si vers un centre luminescent et d'une recombinaison radiative de l'exciton photogénéré dans le nc-Si sont respectivement présentées en (b) et (c). Dans le cas de (c), le dopage à l'erbium doit entraîner une réduction de l'intensité de PL et du temps de déclin des nc-Si. En effet, si le transfert d'énergie vers la terre rare est privilégié, c'est que le temps de transfert est plus court que le temps de recombinaison des excitons dans les nc-Si : dans le cas de (c), le temps de vie des excitons doit donc diminuer si la concentration en ions Er^{3+} augmente.

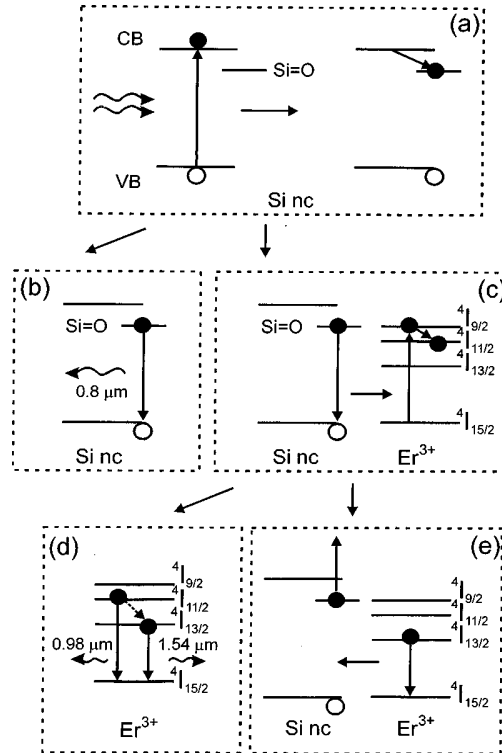


Figure 1-7 : Processus d'excitation de l'erbium dans SiO_2 contenant des nc-Si. D'après [10].

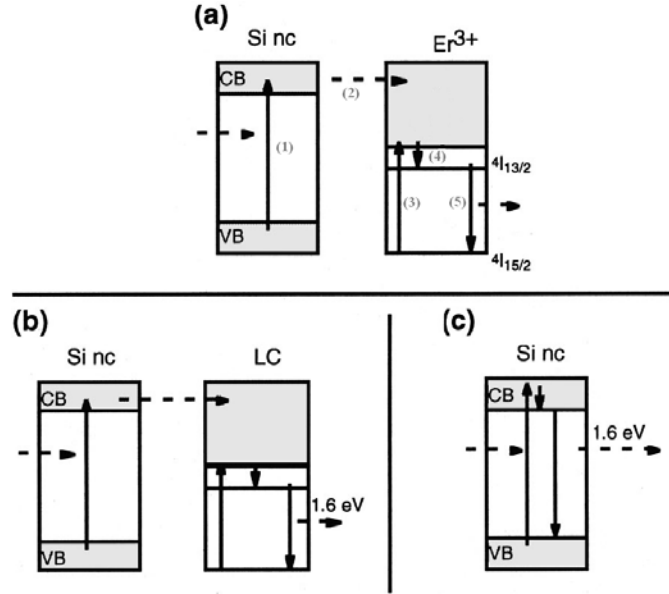


Figure 1-8 : Mécanismes de transfert d'énergie des nc-Si vers les ions Er³⁺ (a), de luminescence des centres luminescents (ici LC) associés aux nc-Si (b) et de luminescence des nc-Si par recombinaison radiative des excitons confinés (c). D'après [46].

Franzò *et al.* [17] n'ayant pas observé de variation du temps de vie des nc-Si avec le dopage à l'erbium, ils ont conclu à l'existence de CL situés à l'interface entre les nc-Si et la matrice de SiO₂. Il y a donc compétition entre les transferts d'énergie des nc-Si vers les CL et vers les ions Er³⁺. En augmentant la concentration en erbium, le transfert vers la terre rare devient prépondérant : la PL des CL à 800 nm diminue donc au profit de la PL de l'erbium à 1,54 μm .

Le modèle phénoménologique de Franzò menant aux processus d'excitation des nc-Si, des CL et des ions Er³⁺ est décrit par les équations suivantes :

$$\frac{dN_{exc}}{dt} = \sigma \phi N - \frac{N_{exc}}{\tau} \quad (1-14)$$

où N_{exc} est 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 tient compte des temps de transfert effectif vers l'erbium τ_{tr}^{eff} et vers le CL τ_{tr}^{CL} selon la relation (1-15).

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{tr}^{CL}} + \frac{1}{\tau_{tr}^{eff}} \quad (1-15)$$

$$\frac{dN_{CL}^*}{dt} = \frac{N_{exc}}{\tau_{tr}^{CL}} - \frac{N_{CL}^*}{\tau_{CL}} \quad (1-16)$$

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

$$\frac{dN_{Er}^*}{dt} = R^* - \frac{N_{Er}^*}{\tau_{Er}} \quad (1-17)$$

où N_{Er}^* est la population d'ions Er^{3+} dans l'état excité $^4I_{13/2}$, R^* le taux d'excitation par couplage donnant lieu à une excitation vers 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 des CL (I_{CL}) à 800 nm et des ions Er^{3+} (I_{Er}) à 1,54 μm sont respectivement données par les relations (1-18) et (1-19) et s'obtiennent en résolvant les trois équations de population (1-14), (1-16) et (1-17).

$$I_{CL} \propto \frac{N_{CL}^*}{\tau_{CL}^{rad}} \quad (1-18)$$

$$I_{Er} \propto \frac{N_{Er}^*}{\tau_{Er}^{rad}} \quad (1-19)$$

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

Les auteurs définissent également le temps d'interaction effective avec l'erbium τ_{tr}^{eff} par la relation (1-20) et obtient la population d'excitons à l'état stationnaire (1-21) puis la population de CL dans l'état excité à l'état stationnaire (1-22).

$$\tau_{tr}^{eff} = \frac{\tau_{tr}^{Er}}{N_{Er} \Lambda} \quad (1-20)$$

où N_{Er} est la population totale d'ions Er^{3+} et τ_{tr}^{Er} le temps de transfert d'énergie de l'exciton vers un ion Er^{3+} situé dans le volume d'interaction Λ .

$$N_{exc} = \sigma \phi N \frac{\tau_{tr}^{eff} \tau_{tr}^{CL}}{\tau_{tr}^{eff} + \tau_{tr}^{CL}} \quad (1-21)$$

$$N_{CL}^* = \sigma \phi N \frac{\tau_{tr}^{eff} \tau_{CL}}{\tau_{tr}^{eff} + \tau_{tr}^{CL}} \quad (1-22)$$

Expérimentalement, le groupe constate que, lorsque la concentration en Er^{3+} augmente, le transfert d'énergie vers l'erbium devient prédominant au détriment du transfert vers les CL : pour de fortes concentrations en Er, on a donc $\tau_{tr}^{eff} \ll \tau_{tr}^{CL}$. Dans ce cas, l'intensité de PL des CL est décrite par (1-23) et diminue avec l'accroissement de la concentration en Er^{3+} , conformément à l'expérience.

$$I_{CL} \propto \sigma \phi N \frac{\tau_{CL}}{\tau_{CL}^{rad} \tau_{tr}^{CL}} \frac{\tau_{tr}^{Er}}{N_{Er} \Lambda} \quad (1-23)$$

Afin de déterminer l'intensité de PL à 1,54 μm , il est nécessaire de résoudre l'équation (1-17). Franzò fait alors l'hypothèse que R^* représente le taux d'excitation de l'erbium vers l'état $^4\text{I}_{13/2}$ et se met sous la forme (1-24) soit (1-25).

$$R^* = \frac{N_{exc}}{\tau_{tr}} (N_{Er} - N_{Er}^*) \Lambda \eta - \frac{N_{exc}}{\tau_{tr}} N_{Er}^* \Lambda + \frac{N_{exc}}{\tau_{tr}} N_{Er}^* \Lambda \eta \quad (1-24)$$

où le premier terme correspond au taux d'excitation des ions Er^{3+} dans l'état fondamental vers l'état $^4\text{I}_{13/2}$ avec une probabilité η , le deuxième terme correspond au taux d'excitation d'un ion Er^{3+} dans l'état $^4\text{I}_{13/2}$ vers un niveau supérieur et le troisième terme est le taux de désexcitation d'un ion Er^{3+} dans un état supérieur à $^4\text{I}_{13/2}$ vers l'état $^4\text{I}_{13/2}$ avec la même probabilité η .

$$R^* = \frac{N_{exc}}{\tau_{tr}} \Lambda (\eta N_{Er} - N_{Er}^*) \quad (1-25)$$

Dans le régime stationnaire, la population des ions Er^{3+} dans l'état $^4\text{I}_{13/2}$ est alors donnée par (1-26) où σ_{eff} est la section efficace effective d'excitation de l'erbium vers l'état $^4\text{I}_{13/2}$ et est définie par (1-27).

$$N_{Er}^* = \frac{\sigma_{eff} \tau_{Er} \phi}{1 + \sigma_{eff} \tau_{Er} \phi} \eta N_{Er} \quad (1-26)$$

$$\sigma_{eff} = \frac{\Lambda N \tau}{\tau_{Er} \tau_{tr}} \sigma \quad (1-27)$$

L'intensité de PL de l'erbium à 1,54 μm est alors décrite par (1-28) où $I_{Er}^{\max}$ est l'intensité de PL à saturation.

$$\frac{I_{Er}}{I_{Er}^{\max}} = \frac{\sigma_{eff} \tau_{Er} \phi}{1 + \sigma_{eff} \tau_{Er} \phi} \quad (1-28)$$

Afin de résoudre (1-17), Franzò *et al.* font l'hypothèse que la population d'excitons dans les nc-Si atteint très vite son régime stationnaire, bien avant les ions Er^{3+} . L'intensité de PL à 1,54 μm peut alors s'écrire (1-29) où τ_{on} est le temps d'établissement de la luminescence défini par (1-30).

$$\frac{I_{Er}}{I_{Er}^{\max}} = \frac{\sigma_{eff} \tau_{Er} \phi}{1 + \sigma_{eff} \tau_{Er} \phi} (1 - e^{-\frac{t}{\tau_{on}}}) \quad (1-29)$$

$$\frac{1}{\tau_{on}} = \sigma_{eff} \phi + \frac{1}{\tau_{Er}} \quad (1-30)$$

o *Cas des nanoparticules de silicium amorphe*

Une étude réalisée par Franzò *et al.* [49] suggère que des nanoparticules de silicium amorphe sont aussi efficaces que des nc-Si pour exciter l'erbium. Le groupe obtient un maximum de PL de l'erbium pour un film de SiO_x dopé à l'erbium recuit à 800 °C dans lequel des nanoparticules de Si amorphe sont observées en microscopie électronique en transmission avec filtrage en énergie (EFTEM). Les échantillons recuits à plus haute température et contenant des nc-Si présentent une PL jusqu'à cinq fois inférieure à celle obtenue pour un recuit à 800 °C. Franzò propose que, dans les deux cas, les ions Er^{3+} sont excités de manière indirecte via un processus d'absorption par le silicium et que la PL à 1,54 μm est plus élevée dans le cas du film recuit à 800 °C du fait d'un nombre plus important de sensibilisateurs. Les courtes distances d'interaction entre nanoparticules de Si amorphe et ions Er^{3+} favorisent alors le transfert d'énergie [50]. D'autres équipes [51, 52] ont également obtenu de fortes intensités de PL de l'erbium dans des films d'oxyde de silicium recuits à basse température et contenant des nanoparticules de Si amorphe.

1.3.2.4 Erbium dans les matrices à base de silicium contenant de l'azote

o *Rappel sur les matrices non dopées*

Le nitrure de silicium amorphe est un des matériaux diélectriques les plus utilisés dans le domaine de la microélectronique ; il peut par exemple être utilisé comme couche antireflet dans les cellules photovoltaïques. Cependant, il est encore très peu étudié pour ses propriétés optiques ou ses possibles applications optoélectroniques, contrairement à l'oxyde de silicium très exploité dans ces domaines. Le nitrure de silicium présente également un grand intérêt pour les dispositifs électroluminescents. En effet, la valeur du gap de SiN_x qui varie selon la stoechiométrie x (5,3 eV pour Si_3N_4 cristallin [53]) permet l'utilisation des nitrures pour le confinement d'agrégats de Si. De plus, la largeur de bande interdite plus faible dans les SiN_x que dans les SiO_x devrait permettre une meilleure injection et un meilleur transport des porteurs dans les dispositifs électroluminescents [54, 55, 56].

La précipitation de nc-Si dans des films de nitrure de silicium riches en Si a été mise en évidence après traitement thermique à haute température par Scardera *et al.* [57]. Sur les spectres d'absorption IR de leurs films de nitrure de silicium, les auteurs ont observé l'apparition d'un épaulement entre 1000 et 1100 cm^{-1} qu'ils ont attribué à la formation de liaisons Si- N_4 .

L'étude des propriétés optiques des SiN_x par plusieurs groupes a donné lieu à l'identification de plusieurs bandes de PL. Le travail de Vasilev *et al.* [58] sur des films de nitrure de silicium amorphe a montré l'existence, à température ambiante, de deux intenses bandes de PL autour de 2,6 et 3,2 eV (correspondant respectivement aux longueurs d'onde 475 et 390 nm environ) ; le groupe attribue ces bandes à la présence de défauts luminescents localisés à l'intérieur du gap.

D'autres études sur des nitrures de silicium amorphes [59, 60] ont montré une large bande de PL autour de 2,4 eV (515 nm). Les résultats obtenus suggèrent que les défauts des nitrures se comportent comme des centres de recombinaison non radiative et contribuent à l'extinction de la PL à 2,4 eV ; cette bande de PL est attribuée à une recombinaison des porteurs entre états de queues de bandes. La même hypothèse

a été avancée par Molinari [61, 62] dans le cas des nitrures de silicium hydrogénés riches en silicium.

Les travaux de Gritsenko *et al.* [63] sur des nitrures de silicium contenant des grains de Si dont la taille varie de 1,5 à 5 nm ont montré la présence d'une bande de PL située entre 2,8 eV (440 nm) et 3,2 eV (390 nm). Le groupe a constaté que l'intensité de la bande de PL ainsi que sa position étaient liées à la quantité de Si en excès dans les films. Leurs résultats suggèrent que la PL pourrait être due au confinement de porteurs dans les grains de Si ; cependant, l'hypothèse de défauts radiatifs comme origine de la PL n'est pas écartée. Les études de films de SiN_x menées par Park *et al.* [64] suggèrent aussi que le confinement quantique dans des nanoparticules de Si amorphes est à l'origine de la PL observée entre 2 et 2,76 eV.

Notons que les hypothèses de recombinaison radiative entre états de queues de bandes et de défauts de la matrice se comportant comme des centres de recombinaison radiative sont souvent utilisées pour expliquer la présence de bandes de luminescence à haute énergie (entre 1,8 et 2,3 eV) dans les oxynitrures de silicium [65, 66, 67]. En outre, une étude réalisée sur des oxynitrures de silicium [68] a montré la présence de deux bandes de PL : la première autour de 570 nm est attribuée à la recombinaison radiative de défauts caractéristiques des sous-oxydes et la seconde située vers 800 nm est attribuée à la recombinaison d'excitons dans des nanoparticules de Si.

La PL dans le domaine du visible observée pour les nitrures et oxynitrures de silicium se situe le plus souvent à haute énergie et est de faible intensité à température ambiante ; ceci est finalement peu intéressant pour les applications optoélectroniques.

o Le dopage à l'erbium

La PL des ions Er^{3+} dans des matrices de SiN_x a été peu étudiée comparée aux oxydes de silicium. Elle a cependant été mise en évidence par plusieurs groupes dans des matrices de nitrure de silicium amorphes élaborées par pulvérisation réactive [69, 70, 71, 72]. Cinq bandes de PL ont notamment été observées à 525, 550, 660, 980 et 1540 nm ; elles correspondent respectivement aux transitions des états excités $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ et $^4\text{I}_{13/2}$ vers l'état fondamental $^4\text{I}_{5/2}$.

Des études menées sur des nitrures de silicium dopés à l'erbium contenant des nanoparticules de Si amorphes [73, 74] ont montré la présence d'une bande de PL située entre 470 et 640 nm selon la taille des grains de Si ; cette PL est attribuée au confinement quantique de porteurs dans les nanoparticules. Ces travaux ont également mis en évidence l'excitation indirecte des ions Er^{3+} par transfert d'énergie des nanoparticules de Si vers la terre rare. En effet, Bian *et al.* [74] ont observé une diminution de l'intensité de PL des nanoparticules de Si à 570 nm lorsque la concentration en erbium augmente et démontré ainsi le couplage entre les grains de Si amorphes et les ions Er^{3+} . Finalement ces travaux ont permis de constater que le couplage avec la terre rare semble plus efficace pour les plus petites tailles de nanoparticules, la PL de l'erbium à 1,54 μm étant quatre fois plus intense en présence de particules de 1,4 nm qu'en présence de celles de 2,5 nm [73].

Les travaux de Dal Negro *et al.* [72, 75] sur des multicouches SiN_x/Si dopées à l'erbium ont montré la présence de la PL de clusters de Si amorphes autour de 750-

800 nm ; leur étude suggère également que les petites particules de Si d'un diamètre moyen de 2,5 nm participent efficacement à l'excitation indirecte des ions Er^{3+} par transfert d'énergie avec une section efficace d'absorption effective des ions Er^{3+} de l'ordre de 10^{-16} cm^2 .

Des études [76, 77] de films de nitrure de silicium amorphes dopés à l'erbium ont montré l'existence de transfert d'énergie vers la terre rare pour des énergies d'excitation supérieures et inférieures au gap optique de la matrice hôte. Pour l'excitation indirecte avec des énergies inférieures à la largeur de bande interdite de la matrice de SiN_x amorphe, les auteurs suggèrent que des états électroniques induits par le désordre et localisés dans les queues de bandes de la matrice pourraient jouer un rôle dans le couplage avec les ions Er^{3+} .

L'excitation indirecte des ions Er^{3+} dans une matrice de nitrure de silicium a également été étudiée par Bell *et al.* [78]. L'utilisation d'une excitation avec des photons de haute énergie (363,8 nm) leur a permis d'exciter efficacement à la fois les ions Er^{3+} de manière résonante vers l'état $^2\text{K}_{15/2}$ et la matrice hôte. Le groupe suggère également que les ions Er^{3+} peuvent être excités par transfert d'énergie depuis la matrice de SiN_x amorphe.

Outre leur excitation indirecte, l'excitation résonante des ions Er^{3+} a été observée dans les nitrures de silicium [78]. Les auteurs ont notamment mis en évidence l'absorption résonante aux longueurs d'onde d'excitation 520, 540, 650 et 800 nm correspondant aux transitions de l'état fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ vers les états excités $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$.

Une étude précédemment menée au sein de l'équipe « Nanomatériaux » dans le cadre d'un stage de Master a montré que la PL des ions Er^{3+} à 1,54 μm était optimale pour une concentration de 0,8 at.% en terre rare dans des films de nitrure de silicium élaborés par évaporation réactive.

Finalement, peu d'études ont été réalisées sur le dopage à l'erbium d'oxynitrures de silicium. Les travaux de Chelnokov *et al.* [79] sur le co-dopage à l'erbium et à l'ytterbium de guides d'onde optique à base d'oxynitrure de silicium ont notamment permis de montrer que la PL de l'erbium à 1,54 μm pouvait être obtenue dans des oxynitrures de silicium. Une étude réalisée sur des oxynitrures de silicium préparés par pulvérisation non réactive [80] a montré que la quantité d'oxygène joue un rôle crucial dans le processus d'émission des ions Er^{3+} à 1,54 μm et qu'il est nécessaire d'avoir des quantités égales d'azote et d'oxygène dans les films afin d'optimiser la PL de la terre rare. Ce résultat est expliqué par l'importance de l'oxygène dans l'environnement local des ions Er^{3+} pour l'activation optique de ces derniers et par l'apparition de défauts non radiatifs entraînant une extinction de la PL à trop forte concentration en oxygène.

Ces différentes études ont été réalisées dans des films de nitrure de silicium dopés à l'erbium et contenant des np-Si amorphes. Contrairement aux nombreux travaux réalisés sur le couplage entre les nc-Si et les ions Er^{3+} dans les oxydes de silicium, il semble qu'aucune étude ne se soit réellement portée sur la PL de l'erbium en présence de np-Si cristallisées dans des nitrures de silicium. Sur toutes les études menées sur les nitrures de silicium dopés à l'erbium, la littérature montre peu de résultats très convaincants sur la PL des nc-Si et sur le rôle éventuel des nc-Si dans un couplage avec les ions Er^{3+} dans les nitrures. L'étude de nitrures et d'oxynitrures

de silicium dopés à l'erbium contenant des nc-Si (observés en MET) fait l'objet du chapitre 3 de ce travail de thèse. L'objectif est en particulier d'étudier le rôle des nc-Si dans l'excitation indirecte des ions Er^{3+} dans les nitrures et oxynitrures de silicium.

1.3.3 Propriétés optiques du néodyme dans les oxydes de silicium

Les bandes de luminescence du Nd à 920, 1100 et 1400 nm ont été observées dans des films de gel de silice [81] ainsi que dans des matrices d'oxyde de silicium préparées par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [82], pulvérisation [83, 84] ou évaporation [85].

Plusieurs études menées sur les oxydes de silicium dopés au Nd ont montré l'existence d'un processus d'excitation indirecte des ions Nd^{3+} grâce à des nanoparticules de Si (np-Si) amorphes présentes dans les films [82, 85, 86]. En effet, l'intensité de la PL attribuée au confinement quantique dans les clusters de Si amorphes (autour de 650-750 nm) diminue lorsque la concentration en néodyme dans les films augmente : ceci révèle qu'une désexcitation non radiative des np-Si amorphes se produit en présence de la terre rare et montre l'existence d'un processus de transfert d'énergie des np-Si vers les ions Nd^{3+} . De plus, cette excitation indirecte via des np-Si amorphes permet d'augmenter l'intensité de PL des ions Nd^{3+} de plusieurs ordres de grandeur par rapport à celle obtenue dans des films ne contenant pas de np-Si [85, 87]. Les résultats obtenus par MacDonald *et al.* [85] les ont poussés à conclure que le mécanisme d'excitation indirecte des ions Nd^{3+} via les nanoparticules de Si amorphes était similaire à celui des ions Er^{3+} en présence de nc-Si. Le rôle de la quantité d'excès de Si sur la PL des ions Nd^{3+} a été étudié par Seo *et al.* [82] qui ont observé une diminution de l'intensité de PL du Nd avec l'augmentation de l'excès de Si et donc avec l'augmentation de la taille moyenne des np-Si. Les auteurs ont conclu que seules les np-Si des films contenant moins de 44 % de Si pouvaient exciter efficacement les ions Nd^{3+} de manière indirecte. En effet, un faible excès de Si est nécessaire pour donner lieu à la formation de np-Si suffisamment petites pour avoir des états excitoniques avec une énergie au moins égale à celle de l'état $^4\text{F}_{3/2}$ (1,35 eV) à l'origine de la PL du Nd.

D'autres études se sont intéressées à l'excitation indirecte des ions Nd^{3+} dans des films de SiO_2 contenant des nanocristaux de silicium [17, 83, 88]. Comme en présence de np-Si amorphes, les différents auteurs concluent à un transfert d'énergie efficace des excitons confinés dans les nc-Si vers les ions Nd^{3+} . De plus, les travaux de Watanabe *et al.* [83] ont permis de montrer que la PL des ions Nd^{3+} dépend fortement de la taille des nc-Si. Leurs résultats suggèrent que seuls les nc-Si dont l'énergie de recombinaison des excitons est supérieure à l'énergie de l'état excité $^4\text{F}_{3/2}$ du Nd (1,35 eV) peuvent exciter efficacement les ions Nd^{3+} . Ceci démontre que l'excitation indirecte de la terre rare vers l'état $^4\text{F}_{3/2}$ est possible grâce aux nc-Si.

En plus de l'excitation indirecte, l'absorption résonante du néodyme de son état fondamental $^4\text{I}_{9/2}$ vers plusieurs de ses états excités a été observée dans des films d'oxyde de silicium riche en silicium aux longueurs d'onde 460, 508, 526, 583, 746 et 800 nm [89]. D'après la littérature [90, 91, 92], ces bandes d'absorption directe correspondent respectivement aux transitions de l'état fondamental $^4\text{I}_{9/2}$ vers les états

$^2D_{3/2}$, $^2G_{9/2}$, $^4G_{11/2}$, $^2K_{15/2}$ (460 nm), vers les états $^4G_{9/2}$ et $^2K_{13/2}$ (508 nm), vers les états $^4G_{7/2}$ et $^4F_{9/2}$ (526 nm), vers les états $^4G_{5/2}$ et $^2G_{7/2}$ (583 nm), vers les états $^4F_{7/2}$ et $^4S_{3/2}$ (746 nm) et vers les états $^4F_{5/2}$ et $^2H_{9/2}$ (800 nm).

Par ailleurs, un phénomène d’extinction de la PL des ions Nd^{3+} appelé « concentration quenching » a été observé par plusieurs auteurs [85, 93, 94] dans des oxydes de silicium pour de fortes concentrations en néodyme (généralement supérieures à 0,2-0,5 at.% selon les études). Ce phénomène se manifeste par une diminution de l’intensité de PL des ions Nd^{3+} mais également par une chute du temps de déclin de PL de la terre rare. Lorsque la concentration en Nd passe de 0,12 à 1,9 at.%, MacDonald *et al.* [85] voient ainsi le temps de déclin de PL de la terre rare chuter de 30 à 5 μs . Cette extinction de la PL à forte concentration est généralement attribuée à des relaxations croisées entre ions Nd^{3+} proches voisins ou à l’agglomération des ions sous forme d’oxyde Nd_2O_3 [86, 95].

Plusieurs publications montrent finalement l’intérêt des oxydes de silicium dopés au néodyme pour le développement d’appareils luminescents. MacDonald *et al.* [96] ont montré que l’obtention d’une intense PL des ions Nd^{3+} dans des verres de SiO recuits à des températures aussi basses que 300 °C permet la réalisation de microcavités Fabry-Perot centrées à 915 nm (transition radiative $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ du Nd). De plus, l’émission de photons du Nd à 1100 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) est suivie d’une relaxation non radiative de l’état $^4I_{11/2}$ vers l’état fondamental empêchant la réabsorption du photon émis à 1100 nm par un autre ion Nd^{3+} . Ceci confère aux matériaux dopés au Nd la possibilité d’atteindre un gain net plus facilement que dans le cas d’un dopage à l’erbium où le retour à l’état fondamental se fait par transition radiative à 1,54 μm et donc où les photons émis peuvent être réabsorbés par d’autres ions Er^{3+} . Même si l’absorption dans les fibres optiques en silice est plus élevée à 1100 nm qu’à 1,54 μm , les fibres dopées au néodyme pourraient être très avantageuses pour obtenir un gain net. Ainslie *et al.* [94] ont d’ailleurs réalisé des études sur des fibres optiques en silice dopées au néodyme.

Les chapitres 4 à 6 de cette thèse sont consacrés à l’étude de films d’oxyde de silicium dopés au néodyme élaborés par évaporation ; le dopage des couches minces a été réalisé à l’aide d’une cellule d’effusion. Cette méthode d’élaboration, peu utilisée dans la littérature, permet un excellent contrôle de la concentration en terre rare, cette dernière étant un paramètre primordial dans l’étude du couplage entre les nc-Si et les ions Nd^{3+} . De plus, la réalisation de films SiO_x avec différentes stœchiométries x et de multicouches SiO/SiO₂ a permis d’étudier en détail l’effet de la taille des nc-Si sur les propriétés optiques du néodyme ce qui fait l’objet du chapitre 5. Enfin, la dépendance en température des propriétés optiques des nc-Si et des ions Nd^{3+} présentée dans le dernier chapitre constitue une étude originale permettant de renforcer le modèle de couplage entre les nc-Si et la terre rare.

1.4 Transfert d’énergie

Il est généralement admis que, dans la silice contenant des nc-Si, l’excitation de l’erbium se fait par transfert d’énergie des nc-Si vers les ions Er^{3+} [38, 42, 43]. La compréhension du processus de transfert d’énergie des nc-Si vers des ions TR^{3+} est

essentielle afin d'optimiser le rendement de luminescence de la terre rare. Nous nous intéresserons donc aux différents types de transfert d'énergie pouvant se produire dans des matrices contenant des nanocristaux de Si et des ions de terres rares.

1.4.1 Généralités

Un transfert d'énergie se produit entre un donneur D (également appelé sensibilisateur) et un accepteur A qui récupère cette énergie. Pour des accepteurs dans l'état fondamental, différents types de transfert d'énergie peuvent être mis en évidence (Figure 1-9) : les transferts d'énergie radiatif résonant, non radiatif résonant et non radiatif assisté par phonons.

Dans le cas d'un transfert d'énergie radiatif, le donneur se désexcite par émission de photons qui sont ensuite absorbés par l'accepteur. Pour un transfert radiatif en présence d'un accepteur, le spectre d'émission du donneur laisse apparaître un trou spectral par rapport au spectre du donneur seul ; ce trou correspond à l'absorption par l'accepteur.

Lors d'un transfert d'énergie non radiatif, le donneur se désexcite sans émission de photon. Si, de plus, le transfert d'énergie est non résonant, le donneur cède, en se désexcitant, une quantité d'énergie différente de celle nécessaire à l'excitation de l'accepteur. La conservation de l'énergie se fait alors par émission de phonons dans la matrice : on parle de transfert d'énergie assisté par phonons.

On sait que le transfert d'énergie des nc-Si vers les ions Er^{3+} est non radiatif. Pour un tel transfert d'énergie, trois types d'interactions peuvent se produire : l'interaction magnétique, l'interaction d'échange et l'interaction électrostatique. Cependant, tous ces types de transferts ne peuvent pas être envisagés dans le cas qui nous occupe : en effet, pour les terres rares, l'interaction magnétique est généralement négligée devant l'interaction électrostatique. Nous nous intéressons donc aux interactions d'échange et électrostatique dipôle-dipôle.

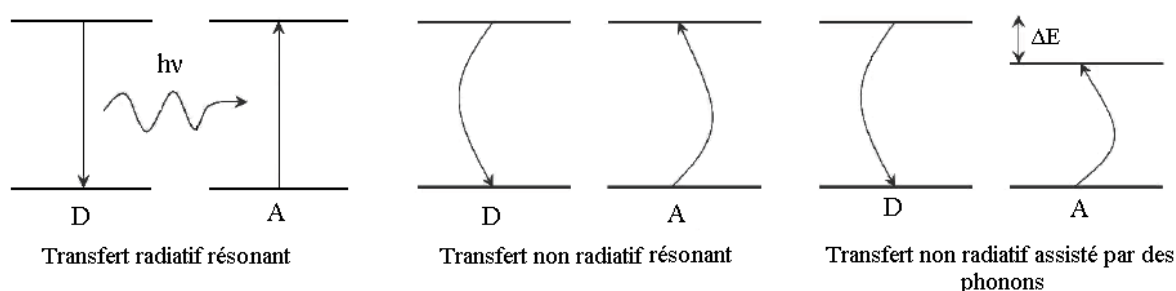


Figure 1-9 : Différents processus de transfert d'énergie se produisant entre un donneur D et un accepteur A.

1.4.2 Interaction de type échange

L'échange d'électrons entre les orbitales d'un donneur et d'un accepteur peut avoir lieu lorsque D et A sont suffisamment proches l'un de l'autre pour que leurs

nuages électroniques se recouvrent. Le transfert d'énergie par échange est donc qualifié de transfert à courte portée. La probabilité de transfert pour une interaction d'échange [97] $P(R)$ entre D et A est telle que :

$$P(R) \propto \exp(-2R/r_0) \quad (1-31)$$

où r_0 est le rayon de Bohr effectif et R la distance moyenne entre D et A. Cette expression est valide si on admet que toutes les orbitales ont la même dépendance radiale asymptotique, à savoir $\exp(-r/r_0)$.

Dans le cas des terres rares, la valeur du rayon de Bohr r_0 est faible et est généralement petite devant la distance R : on peut alors considérer que l'interaction par échange est négligeable et qu'elle n'est probablement pas le moyen de transfert d'énergie des nc-Si vers les ions Er^{3+} .

1.4.3 Interaction électrostatique dipôle-dipôle : FRET

Le FRET [98] (Förster Resonance Energy Transfer) est un transfert d'énergie non radiatif d'un fluorophore (espèce capable d'émettre une fluorescence) donneur à l'état excité vers un fluorophore accepteur situé à proximité immédiate. Ce type de transfert considère une interaction électrostatique dipôle-dipôle entre D et A : l'onde électromagnétique $\vec{E}$ servant à l'excitation du donneur génère un dipôle électrique $\vec{P}_D$ au sein de D ; ce dipôle engendre un champ électrique $\vec{E}_D$ défini par (1-33).

$$\vec{P}_D = \alpha_D \epsilon_0 \vec{E} \quad (1-32)$$

$$\vec{E}_D = \frac{3\vec{n}(\vec{P}_D \cdot \vec{n}) - \vec{P}_D}{R^3} \quad (1-33)$$

où α_D est la polarisabilité du donneur, R la distance moyenne entre D et A et $\vec{n}$ le vecteur unitaire dans la direction (D, A).

L'accepteur qui ressent le champ $\vec{E}_D$ induit alors un moment dipolaire $\vec{P}_A$ qui entraîne la création d'un champ électrique $\vec{E}_A$ agissant sur le donneur. On appelle α_A la polarisabilité de A.

$$\vec{P}_A = \alpha_A \epsilon_0 \vec{E}_D \propto R^{-3} \quad (1-34)$$

$$E_A \propto P_A \cdot R^{-3} \propto R^{-6} \quad (1-35)$$

Ainsi, l'énergie d'interaction W a une dépendance en R^{-6} et prend la forme de (1-36) où β est une constante de proportionnalité.

$$W = -\vec{P}_D \cdot \vec{E}_A = \frac{\beta(P_D, P_A)}{R^6} \quad (1-36)$$

Enfin, selon le modèle de Förster, la probabilité P de transfert d'énergie entre D et A s'écrit :

$$P = \beta'(\alpha, R_0) \left| f_D \right| \left| f_A \right| \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (1-37)$$

où β' est une constante de proportionnalité, f_D et f_A les moments dipolaires de transition associés respectivement à D et A et R_0 le rayon de Förster (rayon pour lequel le taux de transfert est égal au taux de recombinaison en absence d'accepteur). Les moments dipolaires de transition sont proportionnels au rendement radiatif.

Plusieurs conditions sont nécessaires pour qu'un transfert de type Förster puisse s'opérer. Les principales sont le chevauchement des spectres d'émission du donneur et d'absorption de l'accepteur et la situation de l'accepteur dans la zone de Förster du donneur ($R < 10$ nm). Un transfert de type Förster a pour conséquences la diminution de l'intensité de fluorescence du donneur, l'augmentation de l'intensité de fluorescence de l'accepteur ainsi que la diminution de la durée de vie de fluorescence du donneur.

Le FRET joue un rôle clé dans les processus biologiques comme la photosynthèse et dans les applications électromagnétiques et photoniques à l'échelle nanométrique.

1.4.4 Transfert d'énergie entre nc-Si et ions de terres rares

De nombreuses études se sont portées sur la luminescence des ions de terres rares, notamment des ions Er^{3+} , dans des matrices contenant des nc-Si. On sait que les ions Er^{3+} sont excités de manière indirecte grâce aux nc-Si, cependant le mécanisme de transfert d'énergie n'est pas clairement identifié. Les auteurs ont considéré à la fois des interactions de type échange [99, 100, 101] et de type dipôle-dipôle [102, 103]. Il semblerait que certains résultats expérimentaux privilégient une interaction d'échange avec une distance caractéristique d'interaction r_0 variant de 0,5 nm dans le cas du silicium amorphe à 2-3 nm dans le cas de silicium cristallin [101]. Cependant il est généralement admis que l'interaction entre les nc-Si et les ions Er^{3+} se fait par interaction dipôle-dipôle résonant [10, 17, 104]. Une étude [102] menée sur la PL de multicouches SiO/SiO₂ dopées à l'erbium où chaque ion Er^{3+} est situé à moins de 10 nm des nc-Si qui l'entourent a permis de privilégier l'interprétation du transfert d'énergie dipôle-dipôle de type Förster. En effet, les auteurs observent plusieurs caractéristiques d'un transfert d'énergie résonant de type Förster : une diminution du temps de vie des nc-Si pour des concentrations croissantes en Er ainsi qu'un accroissement de l'efficacité du transfert d'énergie en augmentant le recouvrement entre l'énergie d'émission des nc-Si et les niveaux d'énergie des ions Er^{3+} .

Bibliographie du chapitre 1

- [1] H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke, K. Eisele, A. Axmann, *Applied Physics Letters* 43, 943 (1983).
- [2] T. H. Maiman, *Nature* 187, 493 (1960).
- [3] E. Snitzer, *Physical Review Letters* 7, 444 (1961).
- [4] P. P. Sorokin, M. J. Stevenson, J. R. Lancard, G. D. Pettit, *Physical Review* 127, 503 (1962).
- [5] F. Brunner, G. J. Spühler, J. Aus der Au, L. Krainer, F. Morier-Genoud, R. Paschotta, N. Lichtenstein, S. Weiss, C. Harder, A. A. Lagatsky, A. Abdolvand, N. V. Kuleshov, U. Keller, *Optics Letters* 25, 1119 (2000).
- [6] M. Suyama, R. I. Laming, D. N. Payne, *Electronics Letters* 26, 1756 (1990).
- [7] T. Trupke, M. A. Green, P. Würfel, *Journal of Applied Physics* 92, 1668 (2002).
- [8] R. T. Wegh, H. Donker, K. D. Oskam, A. Meijerink, *Journal of Luminescence* 82, 93 (1999).
- [9] H. Zhang, Y. Wang, L. Han, *Journal of Applied Physics* 109, 053109 (2011).
- [10] G. Franzò, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Priolo, F. Iacona, *Applied Physics Letters* 76, 2167 (2000).
- [11] A. Shabaev, A. L. Efros, A. J. Nozik, *Nano Letters* 6, 2856 (2006).
- [12] G. Nair, L. Y. Chang, S. M. Geyer, M. G. Bawendi, *Nano Letters* 11, 2145 (2011).
- [13] D. Timmerman, J. Valenta, K. Dohnalova, W. D. A. M. de Boer, T. Gregorkiewicz, *Nature Nanotechnology* 6, 710 (2011).
- [14] H. N. Russell, F. A. Saunders, *The Astrophysical Journal* 61, 40 (1925).
- [15] J. H. Van Vleck, *The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids* 41, 67 (1937).
- [16] O. Laporte, *Die Struktur des Eisenspektrums*, *Zeitschrift für Physik* 23, 135 (1924).
- [17] G. Franzò, V. Vinciguerra, F. Priolo, *Applied Physics A* 69, 3 (1999).
- [18] E. Steveler, H. Rinnert, X. Devaux, M. Dossot, M. Vergnat, *Applied Physics Letters* 97, 221902 (2010).
- [19] E. Steveler, H. Rinnert, M. Vergnat, *Journal of Applied Physics* 110, 113518 (2011).
- [20] B. R. Judd, *Physical Review* 127, 750 (1962).
- [21] G. S. Ofelt, *Journal of Chemical Physics* 37, 511 (1962).
- [22] L. T. Canham, *Applied Physics Letters* 57, 1046 (1990).
- [23] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi, *Surface Science Reports* 38, 1 (2000).
- [24] C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo, *Physical Review B* 48, 11024 (1993).
- [25] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, J. Bläsing, *Applied Physics Letters* 80, 661 (2002).
- [26] C. Garcia, B. Garrido, P. Pellegrino, R. Ferre, J. A. Moreno, J. R. Morante, L. Pavesi, M. Cazzanelli, *Applied Physics Letters* 82, 1595 (2003).
- [27] H. Rinnert, O. Jambois, M. Vergnat, *Journal of Applied Physics* 106, 23501 (2009).
- [28] M. A. Marcus, A. Polman, *Journal of Non-Crystalline Solids* 136, 260 (1991).
- [29] A. Polman, *Journal of Applied Physics* 82, 1 (1997).
- [30] F. Priolo, G. Franzò, S. Coffa, A. Carnera, *Physical Review B* 57, 4443 (1998).
- [31] D. J. Eaglesham, J. Michel, E. A. Fitzgerald, D. C. Jacobson, J. M. Poate, *Applied Physics Letters* 58, 2797 (1991).

- [32] A. Polman, G. N. Van den Hoven, J. S. Custer, J. H. Shin, R. Serna, P. F. A. Alkemade, *Journal of Applied Physics* 77, 1256 (1995).
- [33] J. M. Langer, L. V. Hong, *Journal of physics C Solid State physics* 17, 923 (1984).
- [34] A. Suchocki, J. M. Langer, *Physical Review B* 39, 7905 (1989).
- [35] P. G. Kik, M. J. A. de Dood, K. Kikoin, A. Polman, *Applied Physics Letters* 70, 1721 (1997).
- [36] P. G. Kik, A. Polman, *Journal of Applied Physics* 88, 1992 (2000).
- [37] P. G. Kik, M. L. Brongersma, A. Polman, *Applied Physics Letters* 76, 2325 (2000).
- [38] F. Priolo, G. Franzò, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Iacona, A. Irrera, *Journal of Applied Physics* 89, 264 (2001).
- [39] M. Fujii, M. Yoshida, Y. Kanzawa, S. Hayashi, K. Yamamoto, *Applied Physics Letters* 71, 1198 (1997).
- [40] F. Priolo, G. Franzò, F. Iacona, D. Pacifici, V. Vinciguerra, *Materials Science and Engineering B* 81, 9 (2001).
- [41] A. J. Kenyon, P. F. Trwoga, M. Federighi, C. W. Pitt, *Journal of Physics: Condensed Matter* 6, 319 (1994).
- [42] H. Przybylinska, W. Jantsch, Y. Suprun-Belevitch, M. Stepikhova, L. Palmetshofer, G. Hendorfer, A. Kozanecki, R. J. Wilson, B. J. Sealy, *Physical Review B* 54, 2532 (1996).
- [43] M. Ishii, Y. Komukai, *Applied Physics Letters* 79, 934 (2001).
- [44] H. Rinnert, G. Wora Adeola, M. Vergnat, *Journal of Applied Physics* 105, 36101 (2009).
- [45] M. Fujii, M. Yoshida, S. Hayashi, K. Yamamoto, *Journal of Applied Physics* 84, 4525 (1998).
- [46] A. J. Kenyon, C. E. Chryssou, C. W. Pitt, T. Shimizu-Lwayama, D. E. Hole, N. Sharme, C. J. Humphreys, *Journal of Applied Physics* 91, 367 (2002).
- [47] D. Pacifici, G. Franzò, F. Priolo, F. Iacona, L. Dal Negro, *Physical Review B* 67, 245301 (2003).
- [48] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue, *Physical Review B* 82, 197 (1999).
- [49] G. Franzò, S. Boninelli, D. Pacifici, F. Priolo, F. Iacona, C. Bongiorno, *Applied Physics Letters* 82, 3871 (2003).
- [50] G. Franzò, E. Pecora, F. Priolo, F. Iacona, *Applied Physics Letters* 90, 183102 (2007).
- [51] A. Hryciw, C. Blois, A. Meldrum, T. Clement, R. DeCorby, Q. Li, *Optical Materials* 28, 873 (2006).
- [52] B. Garrido, C. Garcia, S. Y. Seo, P. Pellegrino, D. Navarro-Urrios, N. Daldosso, L. Pavesi, F. Gourbilleau, R. Ritzk, *Physical Review B* 76, 245308 (2007).
- [53] H. Phillip, *Journal of the Electrochemical Society* 120, 300 (1973).
- [54] M. Wang, X. Huang, J. Xu, W. Li, Z. Liu, K. Chen, *Applied Physics Letters* 72, 722 (1998).
- [55] X. Huang, Z. Li, Z. Liu, *Journal of Non-Crystalline Solids* 198-200, 821 (1996).
- [56] K. Chen, X. Huang, J. Xu, *Applied Physics Letters* 61, 2069 (1992).
- [57] G. Scardera, T. Puzzer, G. Conibeer, M. A. Green, *Journal of Applied Physics* 104, 104310 (2008).
- [58] V. V. Vasilev, I. P. Mikhailovskii, K. K. Svtashev, *Physics Status Solidi A* 95, K 37 (1986).

- [59] K. S. Seol, T. Futami, T. Watanabe, Y. Ohki, M. Takiyama, *Journal of Applied Physics*, 85, 6746 (1999).
- [60] K. S. Seol, T. Watanabe, M. Fujimaki, H. Kato, Y. Ohki, M. Takiyama, *Physical Review B*, 62, 1532 (2000).
- [61] M. Molinari, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy Université (2002).
- [62] M. Molinari, H. Rinnert, M. Vergnat, *Journal of Applied Physics* 101, 123532 (2007).
- [63] V. A. Gritsenko, K. S. Zhuravlev, A. D. Milov, H. Wong, R. W. M. Kwok, J. B. Xu, *Thin Solids Films* 353, 20 (1999).
- [64] N. M. Park, C. J. Choi, T. Y. Seong, S. J. Park, *Physical Review Letters* 86, 1355 (2001).
- [65] K. J. Price, L. E. McNeil, A. Suvkanov, E. A. Irene, P. J. MacFarlane, M. E. Zvanut, *Journal of Applied Physics*, 86, 2628 (1999).
- [66] H. Kato, A. Masuzawa, H. Sato, T. Noma, K. S. Seol, M. Fujimaki, Y. Ohki, *Journal of Applied Physics* 90, 2216 (2001).
- [67] T. Noma, K. S. Seol, M. Fujimaki, H. Kato, T. Watanabe, Y. Ohki, *Japanese Journal of Applied Physics*, 39, 6587 (2000).
- [68] A. Tewary, R. D. Kekatpure, M. L. Brongersma, *Applied Physics letters* 88, 093114 (2006).
- [69] A. R. Zanatta, L. A. O. Nunes, *Applied Physics Letters* 72, 3127 (1998).
- [70] A. R. Zanatta, M. J. V. Bell, L. A. O. Nunes, *Physical Review B* 59, 15, 10091 (1999).
- [71] A. R. Zanatta, C. T. M. Ribeiro, *Applied Physics Letters* 79, 488 (2001).
- [72] L. Dal Negro, R. Li, J. Warga, S. N. Basu, *Applied Physics Letters* 92, 181105 (2008).
- [73] N. M. Park, T. Y. Kim, S. H. Kim, G. Y. Sung, K. S. Cho, J. H. Shin, B. H. Kim, S. J. Park, J. K. Lee, M. Nastasi, *Thin Solid Films* 475, 231-234 (2005).
- [74] L. F. Bian, C. G. Zhang, W. D. Chen, C. C. Hsu, L. B. Ma, R. Song, Z. X. Cao, *Optical Materials* 29, 1071-1074 (2007).
- [75] J. Warga, R. Li, S. N. Basu, L. Dal Negro, *Physica E* 41, 1040 (2009).
- [76] S. Yerci, R. Li, S. O. Kucheyev, T. van Buuren, S. N. Basu, L. Dal Negro, *Applied Physics Letters* 95, 31107 (2009).
- [77] R. Li, S. Yerci, L. Dal Negro, *Applied physics Letters* 95, 41111 (2009).
- [78] M. J. V. Bell, L. A. O. Nunes, A. R. Zanatta, *Journal of Applied Physics* 86, 1, 338 (1999).
- [79] A. V. Chelnokov, J. M. Lourtioz, P. Boucaud, H. Bernas, J. Chaumont, T. Plowman, *Electronics Letters* 31, 636 (1995).
- [80] S. Cueff, C. Labbé, L. Khomenkova, O. Jambois, P. Pellegrino, B. Garrido, C. Frilay, R. Rizk, *Materials Science and Engineering B* 177, 725 (2012).
- [81] J. C. Pivin, A. Podhorodecki, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, *Optical Materials* 27, 1467 (2005).
- [82] S. Y. Seo, M. J. Kim, J. Shin, *Applied Physics Letters* 83, 2778 (2003).
- [83] K. Watanabe, H. Tamaoka, M. Fujii, K. Moriwaki, S. Hayashi, *Physica E* 13, 1038 (2002).
- [84] D. Bréard, F. Gourbilleau, A. Belarouci, C. Dufour, R. Rizk, *Journal of Luminescence* 121, 209 (2006).

- [85] A. N. MacDonald, A. Hryciw, F. Lenz, A. Meldrum, *Applied Physics Letters* 89, 173132 (2006).
- [86] O. Debieu, D. Bréard, A. Podhoredecki, G. Zatoryb, J. Misiewicz, C. Labbé, J. Cardin, F. Gourbilleau, *Journal of Applied Physics* 108, 113114 (2010).
- [87] F. Gourbilleau, L. Khomenkova, D. Bréard, C. Dufour, R. Rizk, *Physica E* 41, 1034 (2009).
- [88] A. Podhoredecki, J. Misiewicz, F. Gourbilleau, J. Cardin, C. Dufour, *Electrochemical and Solid-State Letters* 13, 26 (2010).
- [89] D. Bréard, F. Gourbilleau, A. Belarouci, C. Dufour, R. Rizk, *Optica Applicata* 36, 187 (2006).
- [90] C. X. Cardoso, Y. Messaddeq, L. A. O. Nunes, M. A. Aegerter, *Journal of Non-Crystalline Solids* 161, 277 (1993).
- [91] J. H. Campbell, T. I. Suratwala, *Journal of Non-Crystalline Solids* 263-264, 318 (2000).
- [92] Cz. Koepke, K. Wisniewski, L. Sikorski, D. Piatkowski, K. kowalska, M. Naftaly, *Optical Materials* 28, 129 (2006).
- [93] D. Bréard, F. Gourbilleau, C. Dufour, R. Rizk, J. L. Doualan, P. Camy, *Materials Science and Engineering B* 146, 179 (2008).
- [94] B. J. Ainslie, S. P. Craig, R. Wyatt, K. Moulding, *Materials Letters* 8, 204 (1989).
- [95] H. Ebendorff-Heidepriem, W. Seeber, D. Ehrt, *Journal of Non Crystalline Solids* 183, 191 (1995).
- [96] A .N. MacDonald, A. Hryciw, Quan Li, A. Meldrum, *Optical Materials* 28, 820 (2006).
- [97] M. Inokuti, H. Hirayama, *The Journal of Chemical Physics* 43, 1978 (1965).
- [98] T. Förster, J. S. Kirby-Smith, J. L. Magee, M. Burton, *Comparative effects of radiation*, Wiley, New-York, 3133 (1960).
- [99] J. H. Jhe, J. H. Shin, K. J. Kim, D. W. Moon, *Applied Physics Letters* 82, 4489 (2003).
- [100] T. Kimura, H. Isshiki, S. Ide, T. Shimizu, T. Ishida, R. Saito, *Journal of Applied Physics* 93, 2595 (2003).
- [101] F. Gourbilleau, R. Madelon, C. Dufour, R. Rizk, *Optical Materials* 27, 868 (2005).
- [102] J. Heitmann, M. Schmidt, M. Zacharias, V. Y. Timoshenko, M. G. Lisachenko, P. K. Kashkarov, *Materials Science and Engineering B* 105, 214 (2003).
- [103] K. Watanabe, M. Fujii, S. Hayashi, *Journal of Applied Physics* 90, 4761 (2001).
- [104] S. Y. Seo, J. H. Shin, *Applied Physics Letters* 78, 18 (2001).

Chapitre 2 - Techniques expérimentales

Ce chapitre décrit les techniques expérimentales utilisées pour préparer et caractériser les échantillons de nitrure et d'oxynitrure de silicium dopés à l'erbium ainsi que les films d'oxyde de silicium dopés au néodyme. Dans une première partie, l'élaboration des couches minces est détaillée avec la présentation de l'évaporation et des traitements thermiques subis par les échantillons après dépôt. Puis dans une seconde partie, les techniques de caractérisation des couches minces sont exposées : la structure des films est étudiée par spectroscopies d'absorption infrarouge et Raman et par microscopie électronique en transmission ; les propriétés optiques sont, quant à elles, obtenues grâce aux différentes techniques de spectroscopie de photoluminescence (PL continue, PL résolue en temps, excitation de PL).

2.1 Méthodes d'élaboration des couches minces

Les couches minces de nitrure et d'oxynitrure de silicium dopées à l'erbium et d'oxyde de silicium dopées au néodyme sont élaborées par évaporation. L'enceinte de dépôt ainsi que ses différents équipements sont décrits dans le premier paragraphe de cette section ; les étalonnages des cellules d'effusion pour les deux terres rares utilisées sont également présentés. Le second paragraphe expose les deux types de traitements thermiques utilisés : les recuits en four tubulaire pour des températures allant jusqu'à 1000 °C et les recuits en four RTA (Rapid Thermal Annealing) pour les recuits à plus haute température.

2.1.1 Évaporation

Les couches minces sont élaborées dans un évaporateur dont la pression limite est de 10^{-8} Torr. Cette enceinte est constituée de deux parties (Figure 2-1 (a)) :

- une partie supérieure, levée par le biais d'un treuil, permettant l'introduction des échantillons ainsi que le nettoyage de l'intérieur de l'évaporateur ;
- une partie fixée sur le bâti où s'effectue le pompage par l'intermédiaire d'un cryogénérateur et d'un pompage primaire mobile.

Les schémas de l'évaporateur correspondant aux équipements utilisés lors du dépôt d'oxynitrides de silicium dopés à l'erbium ($\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{Er}$) et d'oxydes de silicium dopés au néodyme ($\text{SiO}_x:\text{Nd}$) sont respectivement présentés en Figure 2-1 (b) et (c).

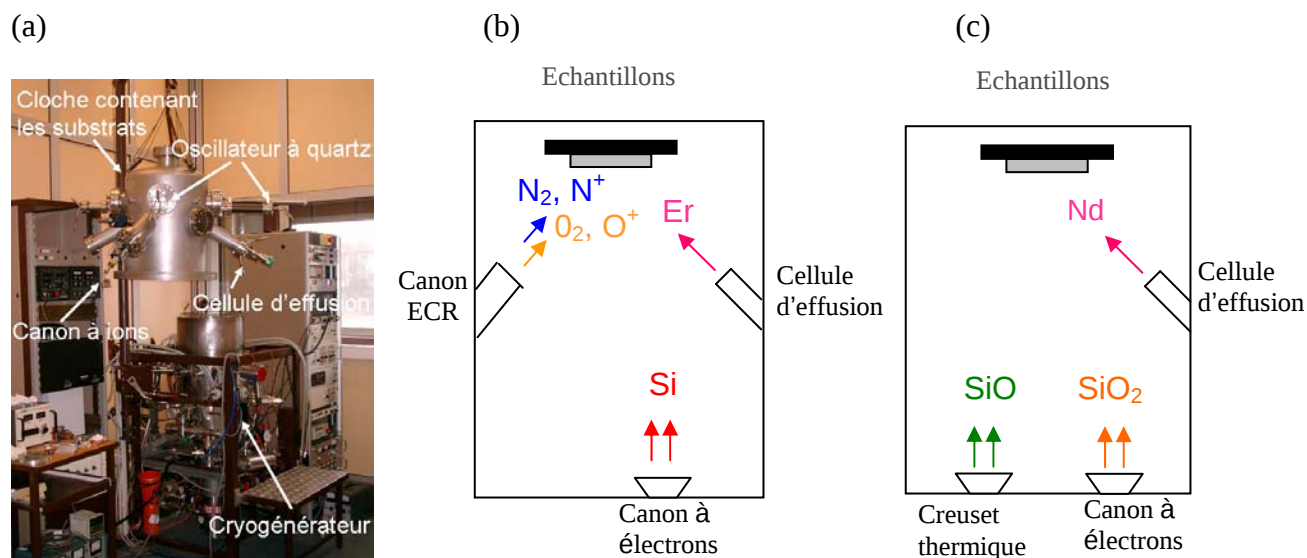


Figure 2-1 : Vue de l'évaporateur ouvert (a). Schémas de l'évaporateur avec les équipements correspondant aux élaborations de films d'oxynitride de silicium dopés à l'erbium ($\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:Er}$) (b) et d'oxyde de silicium dopés au néodyme ($\text{SiO}_x\text{:Nd}$) (c).

o Le dispositif de pompage

Le prévidage de l'enceinte est réalisé grâce à un groupe amovible constitué d'une pompe à membrane couplée à une pompe turbomoléculaire. La pression limite atteinte par ce dispositif de pompage est de 3×10^{-4} Torr. Le cryogénérateur est ensuite mis en marche afin d'obtenir un vide limite d'environ 10^{-8} Torr. Le refroidissement est réalisé grâce à la détente de l'hélium et permet l'obtention d'un ultravide par piégeage des molécules selon le principe de la paroi froide. La capacité de réfrigération du cryogénérateur est de 35 W pour le premier étage (80 K) et de 4 W pour le second (9 K).

o Le canon à électrons

Le canon à électrons est constitué d'un filament de tungstène polarisé négativement et chauffé par un courant qui le traverse. Lorsque l'énergie des électrons de la surface du filament est suffisamment élevée, ceux-ci sont éjectés (émission thermo-électronique). La trajectoire des électrons est contrôlée et focalisée sur le matériau que l'on souhaite évaporer, le silicium ou la poudre de SiO_2 . Sous l'effet du bombardement électronique, le matériau atteint une température suffisamment élevée pour être évaporé.

o Le canon ECR (*Electron Cyclotron Resonance*)

Le canon ECR permet la réalisation de dépôts en milieu réactif. Etant alimenté par un générateur de micro-ondes dont la puissance est fixée à 200 W, le canon ECR ionise le gaz (N_2 ou mélange de N_2 et de O_2) introduit dans l'évaporateur lors des dépôts. Les particules chargées (électrons et ions) se dirigent vers le substrat en s'enroulant autour des lignes du champ magnétique créé par la bobine utilisée

pour obtenir le phénomène de résonance cyclotronique. En évaporant sous un plasma, la pression dans l'évaporateur lors des dépôts est de quelques 10^{-5} Torr.

o *Le creuset thermique*

Un creuset thermique chauffé par effet Joule est utilisé pour l'évaporation de poudre de SiO. Ce creuset est constitué d'une nacelle en tantale traversée par un courant alternatif pouvant atteindre 150 A sous une tension de 6 V.

o *Les cellules d'effusion*

Les cellules d'effusion à basse température et à haute température permettent respectivement le dopage à l'erbium et au néodyme. Elles contiennent un creuset en alumine (Al_2O_3) dans lequel se trouve une pépite de terre rare et montent en température par effet Joule jusqu'à 1400 °C (correspondant à un courant de 7 A pour une tension de 16 V) pour la cellule à basse température et 2000 °C pour la cellule à haute température. La température des cellules d'effusion, contrôlée par le courant et la tension imposés à un élément chauffant en tungstène, permet de réguler la concentration en terre rare. Les températures de sublimation de l'erbium et d'évaporation du néodyme sont respectivement d'environ 930 et 1060 °C.

o *Les balances à quartz*

La tête de mesure des balances à quartz est constituée d'un disque de quartz d'environ 10 mm de diamètre et de 0,3 mm d'épaisseur, ce qui correspond à une fréquence propre de résonance d'environ 6 MHz. Ce disque est muni de contacts électriques métallisés et est relié à un oscillateur électronique placé à l'extérieur de la chambre d'évaporation. La tête de mesure, quant à elle, est placée à l'intérieur de la chambre d'évaporation au voisinage des substrats et est orientée de façon à recevoir directement le cône d'évaporation. Au cours du dépôt, la variation de masse subie par le quartz induit une variation de fréquence de l'oscillateur qui est mesurée par comparaison avec une fréquence de référence. Cette différence de fréquence est ensuite convertie en épaisseur (en unités quartz) par un calculateur en fonction des paramètres fournis par l'utilisateur (densité du matériau évaporé, facteur Z décrivant l'impédance acoustique du matériau déposé). Les épaisseurs en unités quartz sont converties en nanomètres grâce à des échantillons de référence dont l'épaisseur (en nm) a été mesurée par réflectométrie de rayons X.

o *Étalonnage de la vitesse de dépôt des terres rares*

La concentration en ions de terre rare dans nos couches minces est déterminée par la vitesse de dépôt de la terre rare par rapport à celle de la matrice ; elle est donc déterminée par la température de la cellule d'effusion. L'étalonnage des vitesses de dépôt de l'erbium et du néodyme est donc crucial afin de contrôler parfaitement la concentration en ions de terre rare dans nos échantillons.

▪ Étalonnage pour l'erbium

L'épaisseur d'erbium déposée est contrôlée par une balance à quartz et est définie en *unités quartz* (uq). Ces unités seront traduites en épaisseurs réelles mesurées en angströms grâce à un étalonnage consistant à mesurer l'épaisseur d'un échantillon témoin par réflectométrie de rayons X. De plus, afin d'augmenter la sensibilité, le régulateur à quartz est programmé avec une densité $d=1$ pour l'erbium, ce qui multiplie par un facteur 9,05 (densité réelle de l'erbium) l'épaisseur réellement déposée. Une droite d'activation thermique de référence établissant la relation entre la vitesse de dépôt de l'erbium (en uq/s) et la température de la cellule d'effusion (en K) a été réalisée précédemment au sein de l'équipe Nanomatériaux (droite rouge de la Figure 2-2). La pente correspond à l'enthalpie de vaporisation du matériau. L'ordonnée à l'origine traduit le coefficient de proportionnalité entre la pression de vapeur et la quantité réellement déposée sur le substrat. Cette quantité peut dépendre de facteurs géométriques (taille de l'orifice de la cellule, position de la pépite au fond du creuset). Ainsi, des études [1] ont montré que la forme et la position de la pépite d'erbium dans le creuset de la cellule d'effusion ont une incidence sur la vitesse de dépôt. Donc, pour deux positions différentes du morceau d'erbium dans la cellule d'effusion, deux droites parallèles à la droite de référence (rouge) seront obtenues sur la Figure 2-2, les pentes des droites étant identiques puisqu'elles correspondent à l'énergie d'évaporation du matériau. Pour chaque nouvelle évaporation, il est donc nécessaire d'étalonner la cellule d'effusion.

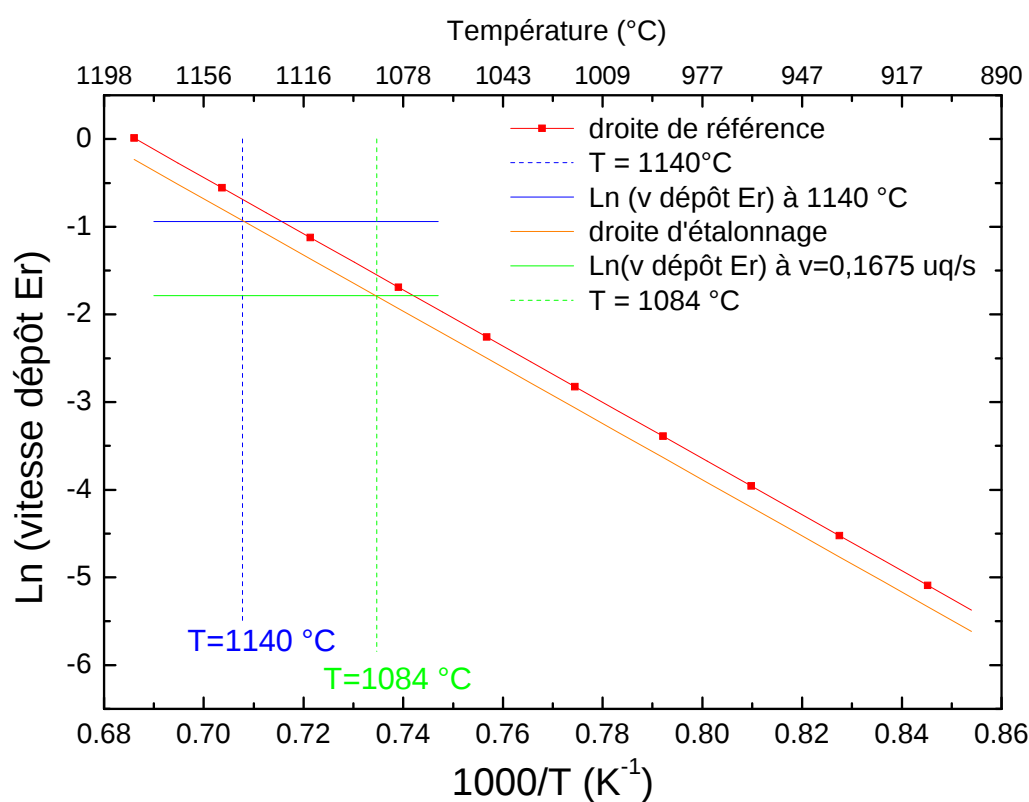


Figure 2-2 : Graphique servant à déterminer la température de la cellule d'effusion pour une vitesse de dépôt d'erbium donnée.

Cette procédure consiste à mesurer la vitesse de dépôt de l'erbium pour une température donnée (typiquement 1140°C), à placer le point correspondant sur la Figure 2-2 puis à tracer une droite parallèle à la droite de référence et passant par ce point : c'est la droite d'étalonnage (en orange sur la Figure 2-2). Grâce à cette droite d'étalonnage et pour une vitesse de dépôt déterminée, nous pouvons remonter à la température à laquelle il faut chauffer la cellule d'effusion.

Le dopage à l'erbium est identique pour tous les films de nitrure et d'oxynitrure de silicium réalisés dans le cadre de ce travail et correspond à une vitesse de dépôt d'erbium de 0,1675 uq/s. Par exemple, pour l'élaboration du film de SiN_x:Er, la mesure de la vitesse de dépôt de l'erbium donne une valeur de 0,39 uq/s à 1140 °C. Cette valeur est placée sur la Figure 2-2 et correspond à l'intersection des droites bleues. La droite d'étalonnage (orange) est ensuite obtenue en traçant la parallèle à la droite de référence. Enfin, la vitesse de 0,1675 uq/s que l'on souhaite obtenir est matérialisée par la droite verte horizontale ; son intersection avec la droite d'étalonnage nous donne la valeur de 1000/T permettant de déterminer la température de la cellule d'effusion qui doit être de 1084 °C dans le cas du dépôt de ce film de SiN_x:Er.

Grâce à des mesures d'épaisseur de films d'erbium réalisées par réflectométrie de rayons X, on détermine qu'une unité quartz correspond à 0,086 Å et on peut ainsi calculer la concentration en erbium dans nos films de nitrure de silicium en fonction de la vitesse de dépôt (uq/s) de l'erbium et de la matrice. Pour la matrice, on considère la vitesse de dépôt du silicium (uq/s) puisque l'azote est apporté grâce au plasma, la vitesse de dépôt de ce dernier n'est donc pas mesurée.

Du fait du facteur géométrique lié à la différence de position entre le substrat et le quartz, pour le silicium ($\rho = 2,32 \text{ g/cm}^3$ et $M = 28 \text{ g/mol}$), une unité quartz (uq) lue ne correspond pas à 1 Å mais correspond à :

- un dépôt d'une épaisseur e de 1,17 Å sur le substrat,
- une masse surfacique $m_s = e \times \rho = 2,72 \times 10^{-8} \text{ g/cm}^2$,
- un nombre de moles par unité de surface $n_s = m_s / M = 9,71 \times 10^{-10} \text{ mol Si/cm}^2$.

Le régulateur à quartz est programmé avec une densité $d=1$ pour l'erbium. La densité réelle de l'erbium étant de 9,05, la mesure des épaisseurs vraiment déposées est multipliée par ce facteur. Pour l'erbium ($\rho = 1,00 \text{ g/cm}^3$ et $M = 167,26 \text{ g/mol}$), une unité quartz lue correspond à :

- un dépôt d'une épaisseur e de 0,0857 Å sur le substrat,
- une masse surfacique $m_s = e \times \rho_{\text{réelle}} = 7,7582 \times 10^{-9} \text{ g/cm}^2$,
- un nombre de moles par unité de surface $n_s = m_s / M = 4,6384 \times 10^{-11} \text{ mol Er/cm}^2$.

La concentration en erbium dans un film de Si (ou de SiN_x) vaut donc :

$$C_{Er(Si)} = \frac{\text{vitesse de dépôt Er (uq / s)}}{\text{vitesse de dépôt Si (uq / s)}} * \frac{n_s(Er)}{n_s(Si)} = \frac{\text{vitesse de dépôt Er (uq / s)}}{\text{vitesse de dépôt Si (uq / s)}} \times 0,047769$$

Pour des vitesses de dépôt de l'erbium et du Si valant respectivement 0,1675 uq/s et 1 uq/s, on obtient alors une concentration en erbium de $0,1675 \times 0,047769 = 0,008$ soit un dopage de 0,8 at.% dans du silicium ou un nitrure de silicium.

▪ Étalonnage pour le néodyme

Les épaisseurs de Nd sont également mesurées grâce à une balance à quartz et le régulateur à quartz est programmé avec une densité $d=1$ pour le Nd, ce qui multiplie par un facteur 7,008 (densité réelle du néodyme) la mesure des épaisseurs réellement déposées. Comme pour l'erbium, des mesures de la vitesse de dépôt du néodyme en fonction de la température de la cellule d'effusion nous permettent de tracer $\ln(v_{\text{dépôt}})$ en fonction de $1000/T$ pour plusieurs évaporations successives (Figure 2-3). Nous obtenons des droites parallèles qui nous permettent d'établir que $\ln(v_{\text{dépôt}}) = A + B / T$, où B est une constante tandis que A varie d'une évaporation à une autre. La vitesse d'évaporation du Nd est donc très sensible aux conditions expérimentales et nécessite un étalonnage. On choisit alors une droite de référence qui est parallèle aux droites obtenues par l'expérience (droite noire sur Figure 2-3). Comme dans le cas de l'erbium, il suffit maintenant, à chaque nouvelle évaporation du Nd, de réaliser un étalonnage grâce à la droite de référence ainsi qu'à une mesure de la vitesse de dépôt du Nd à 1100 °C (Voir *Étalonnage pour l'erbium*).

Des expériences de réflectométrie de rayons X réalisées sur des films de Nd nous permettent de déterminer qu'une unité quartz de Nd correspond à 0,17 Å et de calculer ensuite la concentration en Nd dans les films d'oxyde de silicium en fonction des vitesses de dépôt de la terre rare et de la matrice. La matrice considérée pour le calcul est SiO ; le résultat est sensiblement le même pour SiO_x avec $x \neq 1$.

Pour l'oxyde de silicium SiO ($\rho=2,13$ g/cm³ et $M=44$ g/mol), une unité quartz (uq) lue correspond à :

- un dépôt d'une épaisseur e de 1,12 Å sur le substrat,
- une masse surfacique $m_s = e \times \rho = 2,49 \times 10^{-8}$ g/cm²,
- un nombre de moles par unité de surface $n_s = m_s / M = 5,66 \times 10^{-10}$ mol SiO/cm².

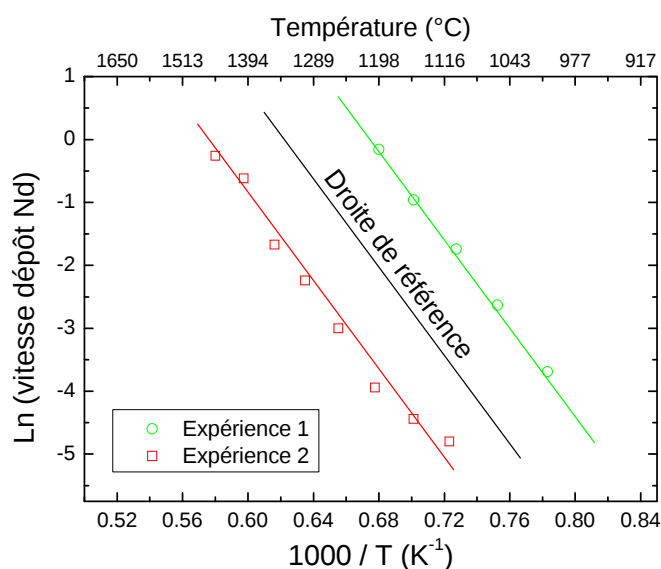


Figure 2-3 : Logarithme népérien de la vitesse de dépôt du néodyme en fonction de l'inverse de la température de la cellule d'effusion. Les résultats sont présentés pour deux évaporations différentes (Expériences 1 et 2) et permettent d'obtenir la droite de référence servant à l'étalonnage de la cellule.

Le régulateur à quartz est programmé avec une densité $d=1$ pour le néodyme. Sa densité réelle étant de 7,008, la mesure des épaisseurs vraiment déposées est multipliée par ce facteur. Pour le néodyme ($\rho = 1,00 \text{ g/cm}^3$ et $M = 144,24 \text{ g/mol}$), une unité quartz lue correspond à :

- un dépôt d'une épaisseur e de $0,178 \text{ \AA}$ au centre,
- une masse surfacique $m_s = e \times \rho_{\text{réelle}} = 12,47 \times 10^{-9} \text{ g/cm}^2$,
- un nombre de moles par unité de surface $n_s = m_s / M = 8,65 \times 10^{-11} \text{ mol Nd /cm}^2$.

La concentration en néodyme dans une couche de SiO vaut donc :

$$C_{Nd(SiO)} = \frac{\text{vitesse de dépôt Nd (uq / s)}}{\text{vitesse de dépôt SiO (uq / s)}} * \frac{n_s(Nd)}{n_s(SiO)} = \frac{\text{vitesse de dépôt Nd (uq / s)}}{\text{vitesse de dépôt SiO (uq / s)}} \times 0,156$$

Pour une vitesse de dépôt de néodyme de $0,1 \text{ uq/s}$ et une vitesse de dépôt de la matrice de 2 uq/s (ce qui est le cas lors des dépôts de $\text{SiO}_{1,5}$), on obtient une concentration en néodyme de $(0,1/2) \times 0,156 = 0,008$ soit un dopage de $0,8 \text{ at.}\%$ (environ $1 \text{ at.}\%$) dans un oxyde de silicium.

2.1.2 Traitements thermiques

2.1.2.1 Four tubulaire

Le traitement thermique des échantillons jusqu'à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ est réalisé par rayonnement thermique dans un tube en quartz dont le vide peut atteindre 10^{-9} Torr . Les échantillons sont d'abord placés dans un sas d'introduction où un vide secondaire (environ 10^{-5} Torr) est obtenu grâce à une pompe turbomoléculaire. Les films sont ensuite transférés à l'aide d'une canne dans un tube en quartz dans lequel une pompe ionique assure un vide de 10^{-9} Torr . Un four tubulaire vient chauffer l'échantillon avec une rampe de chauffage de $10 \text{ }^\circ\text{C/minute}$ jusqu'à atteindre la température de recuit désirée. La température à laquelle sont portés les échantillons est contrôlée à l'aide d'un thermocouple situé à proximité des couches minces dans le tube en quartz.

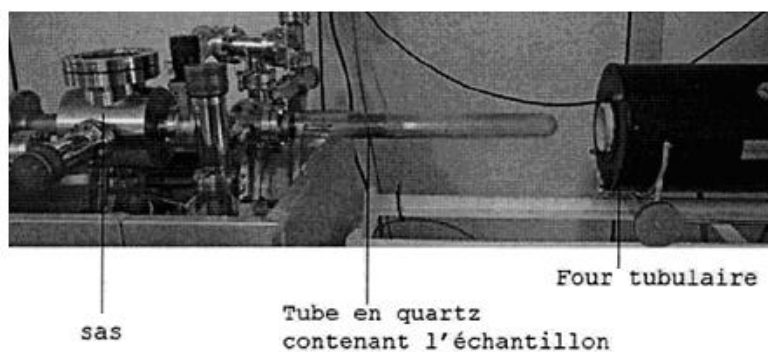


Figure 2-4 : Four tubulaire.

2.1.2.2 Four RTA (Rapid Thermal Annealing)

Le traitement thermique à des températures supérieures à 1000 °C est effectué dans un four à recuit rapide par rayonnement infrarouge grâce à des lampes halogènes à filament de tungstène de 1200 W. Ce procédé de chauffage permet une montée particulièrement rapide en température avec une vitesse de rampe d'environ 800 °C par minute. Les recuits, d'une durée de 5 minutes, sont réalisés sous une légère surpression de diazote (environ 1060 hPa) après des cycles de purge et de pompage de l'enceinte contenant les échantillons. Le contrôle de la température est réalisé par un thermocouple. Dans les études menées dans ce travail, on cherche à atteindre des températures allant jusqu'à 1200 °C. Le caractère rapide du recuit n'est pas spécifiquement étudié ni recherché.

2.2 Méthodes de caractérisation des couches minces

2.2.1 Spectroscopie d'absorption infrarouge

2.2.1.1 Principe

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique permettant de sonder les différents modes de vibration des liaisons chimiques existant entre les atomes d'un matériau. Le spectre est établi en faisant traverser l'échantillon étudié par un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est située dans l'infrarouge. Lorsque la fréquence du rayonnement incident et la fréquence propre d'un mode de vibration de l'échantillon coïncident, il y a absorption et on observe alors un pic d'absorption à la longueur d'onde correspondante. La position du pic d'absorption, son intensité et sa largeur à mi-hauteur sont les facteurs permettant de déterminer les modes de vibrations mis en jeu dans le matériau. La position du pic est fortement influencée par la configuration des premiers et seconds voisins : par exemple, les configurations Si-SiN₃ (où l'atome de Si est lié à un atome de Si ainsi qu'à trois atomes de N) et Si-Si₃N (où l'atome de Si est lié à trois atomes de Si ainsi qu'à un atome de N) donneront lieu à des bandes décalées en nombre d'onde. Cette méthode de caractérisation permet l'obtention d'informations sur la composition chimique du matériau étudié.

Cette technique spectroscopique permet également de mesurer quantitativement le nombre de liaisons grâce à la proportionnalité de l'intensité du pic d'absorption avec l'épaisseur et la densité de liaisons (loi de Beer Lambert). Le coefficient de proportionnalité correspondant définit le coefficient d'absorption par unité d'épaisseur qui est considéré constant d'un échantillon à un autre : cette hypothèse rend possible les comparaisons quantitatives.

Les liaisons possédant un moment hétéropolaire peuvent vibrer et donner lieu à une bande d'absorption, elles sont actives ; en revanche, les liaisons possédant un moment homopolaire, telles que Si-Si, ne sont pas actives et ne sont donc pas détectées en spectroscopie d'absorption infrarouge.

Il existe différents modes de vibration dépendant du mouvement effectué par les atomes lors de la vibration :

- l'élongation (stretching) symétrique ou asymétrique
- le balancement (wagging)
- la déformation hors du plan (rocking)
- le cisaillement (scissors)
- la respiration (breathing).

2.2.1.2 Les bandes d'absorption IR dans les oxydes de silicium

o *Vibrations de l'atome d'oxygène isolé dans du silicium amorphe*

Dans un oxyde de silicium, l'atome d'oxygène est lié à deux atomes de silicium et cette configuration lui permet de se mouvoir de trois façons indépendantes. La Figure 2-5 représente les trois mouvements possibles de l'atome d'oxygène au sein du groupement Si-O-Si. Deux de ces mouvements sont dans le plan formé par l'ensemble Si-O-Si : le premier est un mouvement d'élongation symétrique dans la direction de la bissectrice de l'angle Si-O-Si, le second est un mouvement d'élongation asymétrique selon une direction parallèle à la droite reliant les deux atomes de silicium. Les bandes d'absorption infrarouge correspondantes sont respectivement observées à 650 et 940 cm^{-1} pour un atome d'oxygène isolé dans du Si amorphe. La troisième vibration est un mouvement de balancement dans une direction perpendiculaire au plan formé par le groupement Si-O-Si ; sa bande d'absorption apparaît à 500 cm^{-1} .

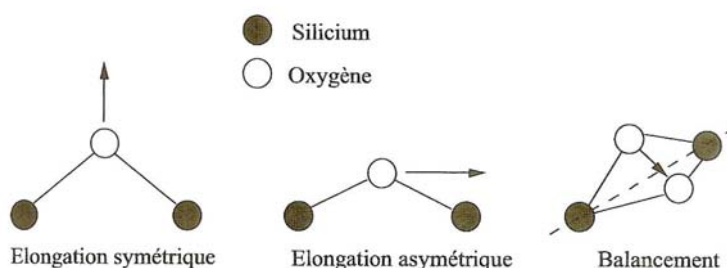


Figure 2-5 : Symétrie des vibrations du groupement Si-O-Si.

o *Caractéristiques vibrationnelles dans la silice amorphe*

Dans la silice amorphe, les mouvements de l'atome d'oxygène sont les mêmes que dans le silicium amorphe ; cependant, les seconds voisins étant ici majoritairement des atomes d'oxygène et non plus de silicium, les positions des bandes d'absorption sont différentes de celles observées dans le silicium amorphe.

Plusieurs auteurs [2, 3, 4] ont répertorié les quatre modes de vibration de l'atome d'oxygène dans la silice et ont obtenu les fréquences de vibration suivantes :

- élongation symétrique : 800 - 805 cm^{-1}
- élongation asymétrique en phase : 1070 - 1080 cm^{-1}
- élongation asymétrique en antiphase : 1100 - 1200 cm^{-1}
- balancement : 450 - 465 cm^{-1} .

Par rapport au silicium amorphe, un mode supplémentaire de vibration d'élongation asymétrique apparaît dans la silice. Ce mode est provoqué par

l'interaction entre l'oxygène du groupement Si-O-Si et ses seconds voisins oxygène. En effet, l'oxygène du groupe Si-O-Si peut être en phase ou en antiphase avec ses atomes d'oxygène voisins et ces deux configurations engendrent deux modes d'absorption différents.

2.2.1.3 Les bandes d'absorption infrarouge dans les nitrures de silicium

Dans les nitrures de silicium amorphes, deux bandes d'absorption sont présentes. La première est située autour de 460 cm^{-1} et correspond aux vibrations de balancement des liaisons Si-N [5] ; la seconde est située entre 800 et 890 cm^{-1} et correspond aux vibrations d'élongation asymétriques des liaisons Si-N [6] (Figure 2-6). Le mode de vibration de balancement donne une bande d'absorption généralement trop peu intense pour être exploitée, on ne s'intéresse donc qu'aux vibrations d'élongation. Pour les nitrures faiblement azotés, la bande de vibration d'élongation asymétrique se situe entre 790 et 870 cm^{-1} et se déplace jusqu'à 970 cm^{-1} pour les nitrures proches de la stœchiométrie [7, 8, 9]. Ce décalage s'explique par la substitution progressive des atomes de silicium (majoritaires dans les nitrures faiblement azotés) par des atomes d'azote plus électronégatifs. Dans le cas d'un faible pourcentage d'atomes d'azote, ces derniers sont entourés uniquement d'atomes de silicium en premiers et deuxièmes voisins (configuration N-Si-Si₃, Figure 2-6 (c)) et la bande d'absorption est observée autour de 790 cm^{-1} .

Lorsque la teneur en azote augmente, la bande à 790 cm^{-1} diminue ; une bande à 970 cm^{-1} apparaît dès lors que chaque atome d'azote a des atomes de silicium pour premiers voisins et des atomes d'azote pour deuxièmes voisins [10] (configuration N-Si-N₃, Figure 2-6 (b)). Des configurations intermédiaires à celles présentées ci-dessus peuvent être rencontrées (N-Si-N₂Si et N-Si-NSi₂) ; elles donneront lieu à des bandes d'absorption situées entre les bandes des configurations N-Si-Si₃ et N-Si-N₃.

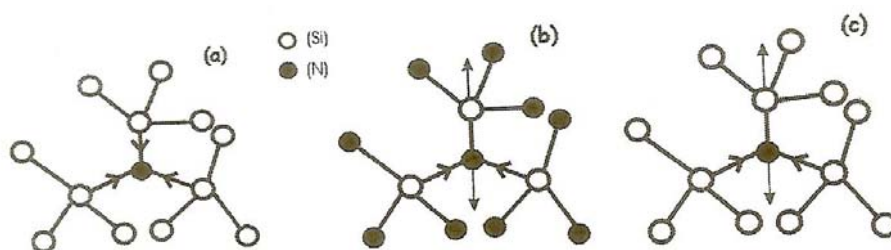


Figure 2-6 : Modes de vibration de la liaison Si-N : (a) mode d'élongation symétrique, (b) mode d'élongation asymétrique en configuration N-Si-N₃ et (c) mode d'élongation asymétrique en configuration N-Si-Si₃.

2.2.1.4 Dispositif expérimental

Les spectres d'absorption infrarouge sont réalisés sur un spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de type Nicolet 460. Les films sont analysés en incidence normale par transmission directe. L'acquisition des spectres s'effectue en mode absorbance dans une gamme de nombre d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les spectres des couches minces sont

obtenus après soustraction du spectre de référence du substrat de silicium cristallin. Dans le but de comparer les résultats obtenus, une ligne de base est soustraite de chaque spectre afin d'éliminer les franges d'interférence dues aux réflexions multiples aux interfaces couche-substrat et air-couche.

2.2.2 Spectroscopie Raman

2.2.2.1 Principe

La spectroscopie de diffusion Raman est basée sur l'interaction d'une onde électromagnétique avec les modes de vibration de molécules. Cette technique utilise la diffusion inélastique des photons générant une faible modification entre l'énergie d'excitation et l'énergie analysée, cet écart étant relié à l'énergie des niveaux étudiés. Lorsque l'échantillon à étudier est excité par une lumière monochromatique, la radiation incidente est diffusée. L'analyse en fréquence de cette lumière diffusée met alors en évidence deux composantes : la première est de même longueur d'onde que le faisceau excitateur, c'est la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh ; la seconde a une longueur d'onde différente de celle du faisceau excitateur, c'est la diffusion inélastique ou diffusion Raman.

L'émission Raman est une diffusion se produisant à une fréquence plus faible (raie Stokes) ou plus élevée (raie anti-Stokes) que celle de la radiation incidente ; ces deux émissions sont symétriques par rapport à l'excitatrice. La différence d'énergie des photons incidents et diffusés ne dépend pas de l'énergie de la source, elle correspond à la création ou à la destruction d'un quantum de vibration de la molécule. On parle de déplacement Raman (en cm^{-1}) qui est une valeur intrinsèque des vibrations : en effet, les fréquences observées sont caractéristiques des modes de vibration des molécules. Cette méthode de caractérisation est une technique proche mais complémentaire de la spectroscopie d'absorption infrarouge dont les règles de sélection sont différentes. Certains modes actifs en spectroscopie d'absorption IR ne le sont pas en spectroscopie de diffusion Raman et réciproquement. Dans ce travail, la spectroscopie Raman est utilisée pour étudier les modes de vibration Si-Si.

L'effet d'une onde électromagnétique sur la matière est de créer un dipôle électrique oscillant. Ce dipôle rayonne à la fréquence de la source et l'oscillation est généralement diffusée. L'onde incidente de pulsation ω est notée $\vec{E} = E_0 \cos(\omega t) \vec{u}$. Il faut maintenant distinguer les diffusions Rayleigh et Raman :

* Diffusion Rayleigh : Une onde incidente $\vec{E}$ en interaction avec une particule de polarisabilité α engendre un dipôle $\vec{\mu} = \alpha \vec{E} = \alpha E_0 \cos(\omega t) \vec{u}$. En général, α dépend de ω . Si la particule est isotrope, $\vec{\mu}$ et $\vec{E}$ sont colinéaires. Le rayonnement résultant de ce dipôle correspond à la diffusion Rayleigh.

* Diffusion Raman : Une liaison moléculaire peut vibrer avec une fréquence ω_v , par effet thermique par exemple. Dans ce cas, la polarisabilité de la molécule dépend du temps et se met sous la forme $\alpha (1 + b \cos(\omega_v t))$ dans l'approximation de l'oscillateur harmonique. Le dipôle induit vaut alors (2-1) soit (2-2).

$$\mu = \alpha E_0 \cos(\omega t) + \alpha b E_0 \cos(\omega_v t) \cos(\omega t) \quad (2-1)$$

$$\mu = \alpha E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \alpha b E_0 [\cos((\omega + \omega_v) t) + \cos((\omega - \omega_v) t)] \quad (2-2)$$

Deux fréquences différentes de celle de l'onde incidente apparaissent : $(\omega + \omega_v)$ et $(\omega - \omega_v)$. Les fréquences basse et haute correspondent respectivement aux diffusions Raman Stokes et Raman anti-Stokes. L'origine des deux fréquences observées expérimentalement s'explique donc par l'interprétation classique de l'effet Raman. Dans le cadre de ce travail de thèse, seule la raie Stokes, la plus intense, est étudiée.

2.2.2.2 Bandes Raman caractéristiques du silicium cristallin et amorphe

L'interprétation des spectres Raman est liée à la connaissance de la densité d'états vibrationnels (DEV). Celle du silicium cristallin, établie par Weber [17], et le spectre Raman expérimental d'un échantillon de silicium cristallin sont respectivement présentés sur les Figure 2-7 (a) et (b). Les bandes principales de la DEV du silicium cristallin sont centrées à 190, 325, 390 et 480 cm^{-1} ; elles sont respectivement appelées transverse acoustique (TA), longitudinale acoustique (LA), longitudinale optique (LO) et transverse optique (TO). La fréquence des pics et leurs intensités relatives ne correspondent pas parfaitement à l'expérience ; de plus, une bande à 520 cm^{-1} , absente de la DEV établie par Weber, est mise en évidence expérimentalement. Cette bande est également caractéristique du silicium cristallin et correspond au mode TO.

Dans le silicium amorphe, les règles de sélection sont brisées. La DEV du silicium amorphe est obtenue à partir de celle du silicium cristallin à l'aide de modèles tels que celui de Bethe [18] ou celui de Wooten, Winer et Weaire (WWW) [19]. Marinov *et al.* [20] ont utilisé le modèle de WWW pour construire la DEV du silicium amorphe (Figure 2-8 (a)). Le spectre Raman expérimental d'un film de silicium amorphe, présenté en Figure 2-8 (b), est très similaire à la DEV du silicium amorphe. L'étude de Marinov *et al.* [24] a permis de corréler l'ordre structural avec les différents modes. En effet, ils ont montré que les modes LA et LO sont principalement sensibles à l'ordre à moyenne distance alors que les modes TA et TO sont sensibles à l'ordre à courte distance. En outre, l'étude des modes TA et TO par Ovsyuk *et al.* [21] a révélé que le mode TA est plus sensible au désordre que le mode TO et donc que la présence de la bande correspondant au mode TA est une indication importante sur le caractère amorphe d'un film de silicium.

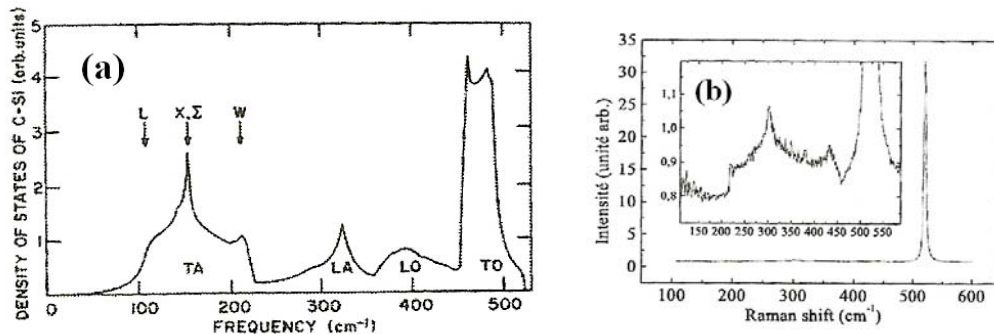


Figure 2-7 : (a) Densité d'états vibrationnels du silicium cristallin obtenue à partir du réseau de Bethe [22], (b) spectre Raman d'un échantillon de silicium cristallin.

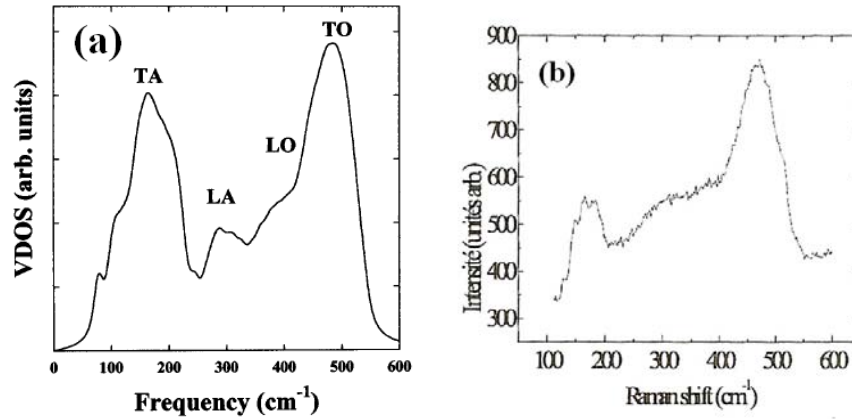


Figure 2-8 : (a) Densité d'états vibrationnels du silicium amorphe obtenue par la méthode WWW [19], (b) spectre Raman d'un film de silicium amorphe.

2.2.2.3 Cas des nanocristaux de silicium

Des études expérimentales [26] ont mis en évidence un déplacement vers les basses fréquences du pic de phonons TO dans des films de silicium nanocristallin pour des tailles décroissantes de cristaux de silicium. En effet, le pic correspondant au silicium cristallin macroscopique se situe à une fréquence de 520,5 cm⁻¹ et se déplace jusqu'à 512 cm⁻¹ pour des cristaux de 3 nm environ. Cette diminution de la fréquence est généralement attribuée au confinement des phonons dans les nanocristaux. Le rôle des modes de surface ainsi que celui des contraintes ne sont cependant pas écartés. Alben *et al.* [27] ont montré qu'un effet de confinement de phonons pouvait conduire à une fréquence de vibration de 504 cm⁻¹.

Pour interpréter les spectres Raman dans le silicium nanocristallin, le modèle le plus utilisé est le modèle phénoménologique de confinement de phonons [28, 29]. Ce modèle permet d'expliquer le déplacement du pic Raman, son élargissement et son caractère asymétrique. La fonction d'onde du phonon peut s'écrire $\Psi(k, r) = W(r, L) f(k, r)$ où L est la dimension caractéristique du nanocristal, $f(k, r)$ une onde de Bloch et $W(r, L)$ la fonction de confinement du phonon. Cette dernière peut être représentée par différentes fonctions, mais la fonction gaussienne (modèle de Richter) semble simuler au mieux les spectres expérimentaux grâce à son fort confinement (amplitude presque nulle en bord du nanocristal). Il reste à décomposer la fonction d'onde $\Psi(k, r)$ en série de Fourier avec des valeurs du vecteur d'onde centrées sur $k=0$ correspondant au spectre Raman du premier ordre.

2.2.2.4 Dispositif expérimental

Le dispositif utilisé est un LabRAM HR Jobin Yvon récemment acquis par l'Institut Jean Lamour. La longueur d'onde excitatrice utilisée est celle de la raie verte à 532 nm d'un laser à argon. La puissance en sortie est de 30 mW de manière à ne pas induire de modification des films : en effet, une puissance trop élevée pourrait provoquer une cristallisation locale des échantillons et fausser les spectres. Le faisceau arrivant en incidence normale, le signal provenant du substrat est toujours détecté. Il est donc impossible de distinguer le signal du substrat de silicium cristallin de celui

des films minces cristallisés. Afin de s'affranchir du signal du substrat, certains films sont déposés sur silice.

2.2.3 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission donne une visualisation directe des couches minces pour des grossissements allant jusqu'à 10^5 et permet de mettre en évidence la présence de grains de silicium cristallisés. Des informations sur la structure cristalline sont obtenues grâce aux clichés de diffraction.

2.2.3.1 Principe

La MET est basée sur l'utilisation des processus de diffusion élastique des électrons dans la matière. Un faisceau d'électrons extraits d'un filament et accélérés par une forte tension est condensé sur un échantillon. Une lentille magnétique permet de former une image de l'objet avec les électrons qui ont interagi avec la matière traversée. Les électrons sont récupérés par un jeu de lentilles formant une image agrandie de l'objet. Le principe détaillé est exposé dans de nombreux ouvrages de référence [30].

2.2.3.2 Mode image

Deux types d'images peuvent être obtenus selon la position du diaphragme du microscope permettant la sélection d'une partie du faisceau. En utilisant le faisceau transmis, l'image est formée avec les rayons non diffractés par l'échantillon. Cette image, dite en champ clair, fait apparaître certaines zones cristallisées en foncé. En revanche, en utilisant un des faisceaux diffractés, l'image est formée avec les rayons diffractés dans une direction donnée. Cette image, dite en champ sombre, fait apparaître en blanc les cristaux représentatifs d'une seule famille de plan cristallin. Un seul cliché en champ sombre n'est pas suffisant pour remonter à la densité de cristaux du film analysé.

2.2.3.3 Mode diffraction

Ce mode permet de visualiser le diagramme de diffraction des électrons par l'objet. Les clichés obtenus par diffraction sont caractéristiques de la nature de l'échantillon étudié. En effet, pour un matériau amorphe, les électrons sont émis dans toutes les directions ; le cliché de diffraction est donc constitué d'anneaux concentriques diffus. Pour un matériau monocristallin, le cliché de diffraction est constitué d'un ensemble de taches représentant une coupe du réseau réciproque perpendiculaire à la direction observée. Enfin, pour un matériau polycristallin, le cliché de diffraction est constitué d'anneaux concentriques très fins puisque les plans en position de diffraction sont orientés dans toutes les directions.

Les clichés de diffraction ainsi qu'une cartographie précise des matériaux cristallins permettent de déduire la structure cristalline des objets étudiés. L'angle entre les électrons diffractés et incidents est donné par la relation de Bragg (2-3).

$$2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \lambda \quad (2-3)$$

où h , k et l sont les indices de Miller des plans diffractants, d_{hkl} est la distance interréticulaire, λ la longueur d'onde des électrons incidents et n l'ordre de diffraction.

En notant D la distance entre la tache centrale et la tache associée à la réflexion des plans (hkl) sur le cliché de diffraction, et L la distance entre l'écran et l'objet étudié, on obtient la relation (2-4) qui devient (2-5) dans l'approximation où θ_{hkl} est faible.

$$\frac{D}{L} = \tan 2\theta_{hkl} \quad (2-4)$$

$$d_{hkl} \approx \frac{L \lambda}{D} \quad (2-5)$$

Le produit $L\lambda$ est déterminé en fonction des paramètres d'utilisation du microscope. En mesurant le diamètre D des anneaux obtenus sur les clichés de diffraction, nous pouvons déterminer les distances interréticulaires. Grâce aux tables cristallographiques, on remonte finalement à la structure cristallographique du film.

2.2.3.4 Dispositif expérimental

Les images de MET sont obtenues sur le microscope Philips CM 200 de l'Ecole des Mines de Nancy. La tension d'accélération des électrons est de 200 kV et le vide atteint dans le microscope est d'environ 10^{-7} Torr. Les films à étudier sont préparés par la technique de microclivage à l'aide d'une pointe diamant. Les morceaux de films qui se sont détachés du substrat sont déposés sur une grille en carbone placée sur un porte échantillon dans la colonne du MET. Les éclats suffisamment minces peuvent être observés. Cependant il est nécessaire d'orienter les interfaces substrat-film parallèlement au faisceau électronique. Cette technique de préparation des échantillons est néanmoins aléatoire puisqu'il est possible qu'aucune zone suffisamment mince ne soit créée lors du microclivage.

2.2.4 Spectroscopie de Photoluminescence

Le principe de la spectroscopie de PL est d'étudier l'émission de photons d'un échantillon après excitation grâce à une radiation.

2.2.4.1 Spectroscopie de PL continue

La spectroscopie de photoluminescence continue est une technique permettant de caractériser les centres optiquement actifs dans un matériau. La Figure 2-9 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 avec un flux continu de photons ϕ de longueur d'onde λ_{exc} . Les centres optiquement actifs sont excités puis se dés excitent avec un temps caractéristique τ en émettant des

photons de longueur d'onde λ . L'intensité de la lumière émise par l'échantillon est alors collectée grâce à un système de détection de photons. En PL continue, l'intensité de photoluminescence est mesurée en fonction de la longueur d'onde des photons émis. La puissance de la source excitatrice est également un paramètre ajustable de l'expérience.

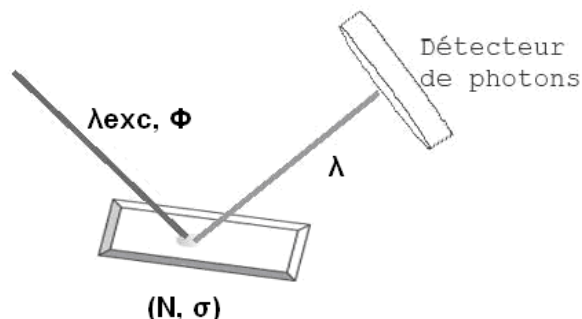


Figure 2-9 : Schéma général du fonctionnement de la spectroscopie de photoluminescence.

2.2.4.2 Spectroscopie d'excitation de photoluminescence (PLE)

La spectroscopie d'excitation de photoluminescence consiste à mesurer un signal de photoluminescence à une longueur d'onde donnée (par exemple à $1,54 \mu\text{m}$ pour étudier l'excitation des ions Er^{3+}) pour différentes valeurs de la longueur d'onde excitatrice. Elle permet de sonder les niveaux excités de l'élément étudié en provoquant des transitions directes de l'état fondamental vers un des niveaux excités. Cette technique met également en lumière les mécanismes d'excitation indirecte pouvant avoir lieu dans certains matériaux, comme c'est le cas dans les oxydes de silicium dopés à l'erbium, où la terre rare est excitée via un transfert d'énergie des nanocristaux de silicium vers les ions Er^{3+} . La Figure 2-10 présente le spectre de PLE d'un film de nitrure de silicium dopé à l'erbium contenant des nanocristaux de Si.

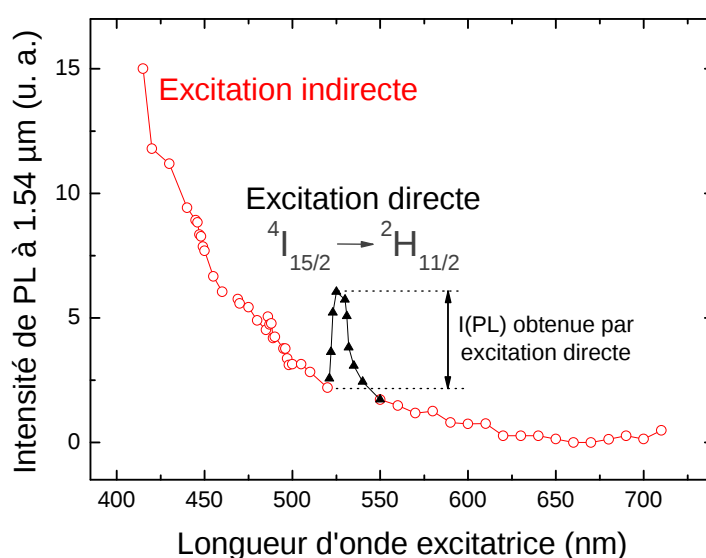


Figure 2-10 : Spectre d'excitation de photoluminescence de l'erbium dans un film de nitrure de silicium dopé à l'erbium contenant des nc-Si. La PL de l'erbium est mesurée à $1,54 \mu\text{m}$.

La PL de l'erbium est mesurée à 1,54 μm . On observe notamment autour de 525 nm un pic d'excitation directe des ions de terre rare de l'état fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ vers l'état excité $^2\text{H}_{11/2}$ (en noir), ainsi que l'existence d'une excitation indirecte préférentiellement à haute énergie excitatrice (en rouge).

La valeur de l'intensité de PL ($I(\text{PL})$) obtenue par excitation directe correspond à l'intensité obtenue au maximum du pic d'excitation directe (525 nm pour l'Er ou 585 nm pour le Nd) à laquelle on retire l'intensité obtenue au pied du pic (520 nm pour l'Er ou 565 nm pour le Nd). Ce calcul permet de ne pas tenir compte de l'excitation indirecte qui existe tout de même pour une longueur d'onde résonante avec les états de la terre rare. Dans le traitement des résultats expérimentaux, même s'il n'en est pas toujours fait mention, les valeurs d'intensité de PL obtenue par excitation directe (à 525 nm pour l'Er et 585 nm pour le Nd) tiennent compte de la soustraction de la contribution par excitation indirecte.

2.2.4.3 Spectroscopie de PL résolue en temps

Dans un système à deux niveaux d'énergie (Figure 2-11), un électron se trouvant dans l'état fondamental « a » peut être excité par un flux de photons ϕ avec une section efficace d'absorption σ_{ab} et se retrouver dans l'état excité « b ». La désexcitation d'un centre optique d'un matériau ne s'accompagne pas toujours d'émission de photons. En effet, le retour à l'état fondamental peut se faire soit de manière radiative, soit de manière non radiative (désexcitation phononique, désexcitation Auger, recombinaison de surface ou sur des pièges). La population N_b des espèces dans l'état excité « b » est gouvernée par l'équation dynamique (2-6).

$$\frac{dN_b}{dt} = \sigma_{ab} \phi N_a - \frac{N_b}{\tau} \quad (2-6)$$

où N_a , N_b et τ sont respectivement les populations des états « a » et « b » et le temps de déclin de luminescence de l'état « b ».

Les termes $\sigma_{ab} \phi N_a$ et N_b / τ représentent respectivement l'absorption de l'état « a » vers l'état « b » et la désexcitation de l'état « b » vers l'état « a ».

Le temps caractéristique τ tient compte à la fois des processus radiatifs et non radiatifs et vérifie l'équation (2-7) où τ_{rad} et τ_{nonrad} sont respectivement les temps de déclin radiatif et non radiatif de l'état « b ». On définit également le taux de désexcitation de l'état « b », noté A , comme étant l'inverse du temps de déclin de luminescence : $A = 1/\tau$.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nonrad}} \quad (2-7)$$

Avec la condition initiale $N_b = 0$ à $t = 0$, l'équation (2-6) devient (2-8) et il est possible d'observer l'évolution de l'intensité de PL (proportionnelle à N_b) émise par le système en fonction du temps, c'est la photoluminescence résolue en temps.

$$N_b = \sigma_{ab} \phi N_a \tau (1 - e^{-t/\tau}) \quad (2-8)$$

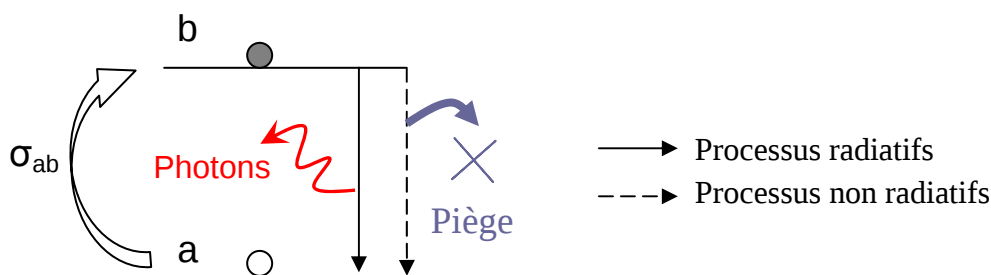


Figure 2-11 : Schéma d'un système à deux niveaux. L'excitation de l'état fondamental « a » vers l'état excité « b » se fait par absorption avec une section efficace d'absorption σ_{ab} . Le retour à l'état fondamental peut se faire par désexcitation radiative ou désexcitation non radiative (par transfert d'énergie vers un piège dans le cas de ce schéma).

Les expériences de PL résolue en temps nécessitent l'utilisation d'une excitation discontinue soit grâce à un laser pulsé (impulsions de l'ordre de quelques ns avec des taux de répétition allant de quelques Hz à quelques centaines de Hz), soit grâce à un laser continu associé à un hacheur ou « chopper ». L'échantillon est excité pendant un temps court et on observe l'évolution de l'intensité de PL après avoir coupé l'excitation. Les spectres obtenus sont caractérisés par un temps de montée et un temps de déclin de la PL.

La Figure 2-12 représente l'intensité de PL résolue en temps obtenue par excitation avec un laser pulsé (dispositif utilisé lors de ce travail). Pour un signal pulsé, la mesure du temps de montée de la PL est correcte uniquement si le temps de montée est supérieur à la durée de l'impulsion. La mesure du temps de déclin n'est pas perturbée, cependant la fréquence des impulsions doit être suffisamment faible de sorte que le temps séparant deux impulsions soit plus grand que le temps de déclin de l'échantillon analysé.

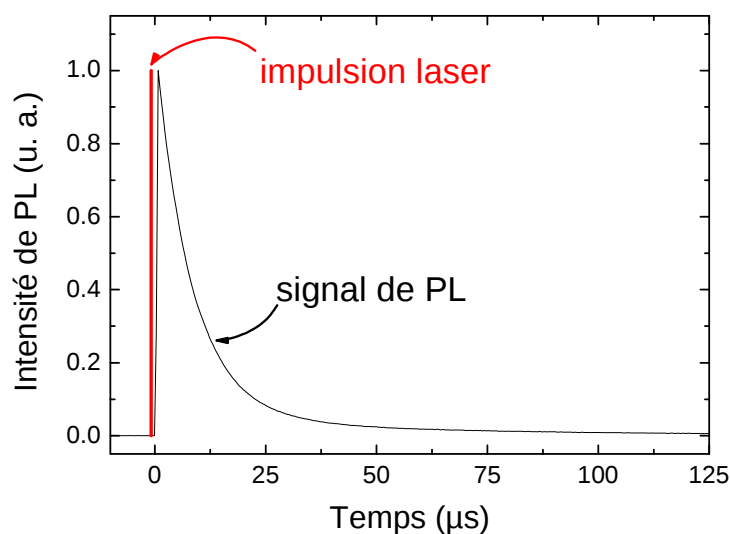


Figure 2-12 : Intensité de PL résolue en temps (en noir) d'un échantillon étudié après une impulsion laser très courte de 20 ns (représentée en rouge).

2.2.4.4 Dispositifs expérimentaux

o *Dispositif (1) PL continue*

Le premier dispositif permet de réaliser des expériences de PL continue dans le domaine du visible. Les échantillons sont excités avec une lampe spectrale à vapeur de mercure de puissance 200 W ; un monochromateur permet de sélectionner la longueur d'onde d'excitation, 334 nm dans le cadre de ce travail. Les acquisitions se font entre 400 et 950 nm pendant 5 secondes et le signal lumineux est analysé à l'aide d'un monochromateur. Le système de détection est une caméra CCD (Charge Coupled Device) refroidie à 150 K qui permet d'enregistrer toute la gamme spectrale en une seule acquisition et donne un très bon rapport signal/bruit.

Pour réaliser des mesures en température entre 77 K et 300 K, les échantillons sont placés sous vide dans une enceinte ayant une fenêtre en silice fondue avec de faibles absorptions de l'excitatrice et du signal de l'échantillon.

o *Dispositif (2) PL continue, PLE et PL résolue en temps*

Ce dispositif (Figure 2-13) permet de mesurer des émissions de photons dans le visible et dans le domaine du proche et moyen infrarouge (de 500 à 1650 nm). Un monochromateur placé devant le détecteur permet de sélectionner la longueur d'onde de détection. Le détecteur utilisé est un photomultiplicateur (PM) à photocathode InP/InGaAs. Il est refroidi à 193 K à l'aide d'azote liquide dans le but d'améliorer le rapport signal/bruit.

Pour les mesures à basse température, ce dispositif est équipé d'un cryostat conçu et réalisé au laboratoire. Le refroidissement est réalisé grâce à une circulation d'hélium liquide et la température de l'échantillon placé sur un doigt en cuivre est réglée à l'aide d'un élément chauffant.

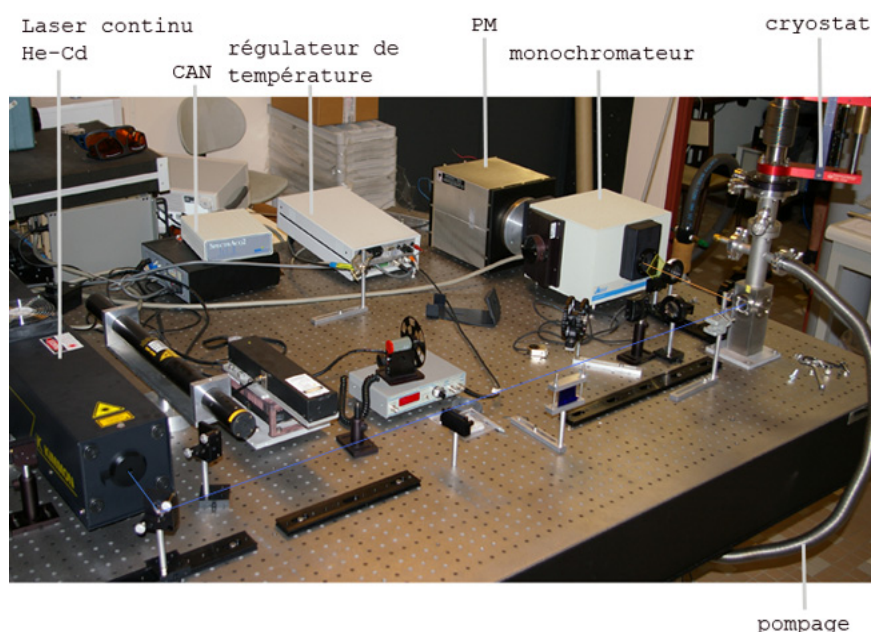


Figure 2-13 : Dispositif expérimental permettant de réaliser des mesures de PL continue, PLE et PL résolue en temps dans les domaines visible et infrarouge.

- *PL continue*

Pour les expériences de PL continue, deux lasers peuvent être utilisés. Le premier est un laser à gaz He-Cd de longueur d'onde 325 nm (3,82 eV) d'une puissance moyenne de 30 mW. Des filtres neutres de différentes densités optiques peuvent être utilisés afin de faire varier la puissance de ce laser. La seconde excitatrice est un laser à diode émettant à 488 nm (2,55 eV) ; sa puissance, pilotée par un logiciel propre au laser, varie de 0 à 60 mW.

En PL continue, le signal du détecteur (PM) est envoyé vers un convertisseur analogique numérique (CAN) permettant d'obtenir l'intensité de PL pour chaque longueur d'onde de détection, les valeurs obtenues étant enregistrées par le logiciel d'acquisition Synergy.

- *PL résolue en temps*

La PL résolue en temps est réalisée grâce à un laser pulsé YAG:Nd³⁺ triplé en fréquence, d'une longueur d'onde de 355 nm (3,49 eV). La fréquence de répétition des impulsions est de 10 Hz et la durée d'une impulsion est de 20 ns. D'autres longueurs d'onde d'excitation (entre 410 et 710 nm) peuvent être utilisées grâce au laser OPO (Oscillateur Paramétrique Optique) dont les caractéristiques sont données dans le paragraphe suivant.

Pour les expériences de PL résolue en temps, il est important de noter que le détecteur (PM) possède un temps de montée de 3 ns et que le courant qu'il délivre traverse une résistance dont on peut faire varier la valeur de 50 Ω à 10 M Ω . Plus la résistance est élevée, plus l'intensité de PL, associée à une tension, est élevée (suivant la loi d'Ohm $U = RI$). En revanche, le temps de réponse du PM est proportionnel à la constante de temps de l'amplificateur défini par $\tau = RC$ alors plus la résistance est élevée, plus τ est élevé. Par exemple, le temps de réponse du PM est d'environ 0,5 μ s pour une résistance valant 1 k Ω , 50 μ s pour 100 k Ω et 150 μ s pour 10 M Ω . Or, le détecteur doit avoir un temps de réponse plus faible que les temps de déclin de PL des échantillons étudiés. Le choix de la résistance est donc délicat puisqu'il faut minimiser τ afin d'obtenir une bonne résolution temporelle tout en conservant une intensité de PL suffisamment élevée.

Le signal résolu en temps récupéré par le PM est finalement envoyé vers un oscilloscope numérique. Celui-ci permet d'obtenir une valeur moyenne de la courbe de déclin et ainsi d'améliorer considérablement le rapport signal/bruit.

- *PLE*

Un laser OPO est utilisé afin de réaliser les expériences de spectroscopie d'excitation de photoluminescence. Ce laser couvre un domaine spectral allant de 410 à 710 nm. Il est pulsé avec une fréquence de 10 Hz et des impulsions d'émission d'une durée de 20 ns ; l'énergie par impulsion est d'environ 30 mJ. La largeur à mi-hauteur du pic laser est de l'ordre de 1,5 nm, ce qui limite la résolution des spectres de PLE. La puissance laser étant très élevée (environ 300 mW en moyenne), les filtres neutres ne peuvent pas être utilisés ; on utilise donc un diaphragme circulaire en sortie de laser dans le but de faire varier la puissance du laser OPO.

On rappelle que les expériences de PLE consistent à acquérir l'intensité de PL en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Le changement de longueur d'onde du laser se fait par pilotage informatique grâce à un logiciel propre au laser et totalement indépendant du logiciel d'acquisition Synergy.

L'excitation laser étant pulsée, le signal de PL obtenu est résolu en temps et la mesure de l'intensité de PL peut être réalisée grâce à deux méthodes.

D'une part, il est possible d'utiliser une résistance du détecteur élevée ($10\text{ M}\Omega$) : ceci permet d'obtenir une réponse « lente » de la part du détecteur et de traiter le signal comme si l'excitation était continue. La valeur de l'intensité de PL est alors relevée grâce au convertisseur analogique numérique (méthode 1), comme dans le cas des expériences de PL continue.

D'autre part, il est possible d'utiliser une résistance du PM de quelques $\text{k}\Omega$ afin d'avoir une réponse rapide (quelques μs) du détecteur et d'obtenir un spectre de PL résolue en temps (Figure 2-12) enregistré sur un oscilloscope numérique. La synchronisation (trigger) entre le laser et l'oscilloscope est réalisée grâce à une photodiode. L'intensité de PL correspond finalement à l'aire intégrée de la PL en fonction du temps, il suffit donc d'intégrer le signal et de le moyenner (méthode 2) ; ces fonctionnalités sont disponibles parmi les outils de traitement de données de l'oscilloscope numérique.

La mise en place du dispositif de PLE (Figure 2-14) a fait partie de mon travail de thèse, la méthode de récupération du signal de PLE a donc évolué au cours des expériences.

Dans un premier temps, pour chaque longueur d'onde d'excitation choisie, l'opérateur relevait la valeur de l'intensité de PL grâce au convertisseur analogique numérique (méthode 1). Le spectre de PLE était ensuite reconstruit point par point grâce aux couples de valeurs (longueur d'onde excitatrice ; intensité de PL). Les spectres obtenus étaient ensuite corrigés de la puissance laser qui était mesurée pour chaque valeur de la longueur d'onde excitatrice. Cette méthode de récupération du signal de PLE a été utilisée pour réaliser les spectres de PLE des films de nitrure et d'oxynitrure de silicium dopés à l'erbium.

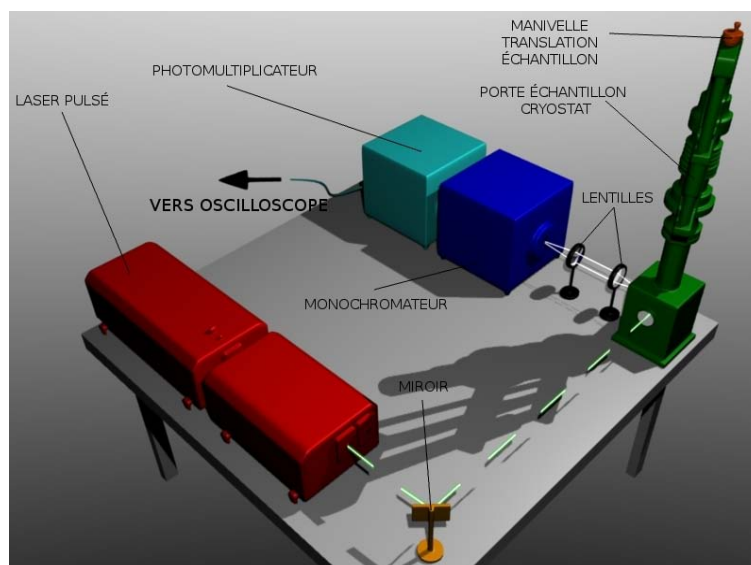


Figure 2-14 : Schéma du dispositif expérimental de spectroscopie de PLE.

Dans un second temps, l'acquisition des spectres de PLE a été entièrement automatisée et la mesure de l'intensité de PL s'est faite grâce à un oscilloscope numérique (méthode 2). Le laser OPO est désormais contrôlé par une commande interne de son logiciel de pilotage lui permettant de balayer la longueur d'onde excitatrice de 410 à 710 nm sans intervention extérieure. Les paramètres tels que la vitesse de changement de longueur d'onde, le pas en longueur d'onde et le nombre de secondes pendant lesquelles le laser reste à une longueur d'onde donnée sont ajustés par l'expérimentateur.

L'oscilloscope est également commandé afin de calculer et enregistrer l'intégrale du signal de PL résolue en temps : la valeur de l'intensité totale de photoluminescence $I(PL)_{\text{totale}}$ est donc mise en mémoire automatiquement par l'oscilloscope. Le déclenchement de l'oscilloscope se fait à chaque impulsion du laser (c'est-à-dire dix fois par seconde) grâce à une photodiode reliée à l'oscilloscope recevant une partie du signal de sortie du laser. Enfin, l'oscilloscope acquiert dix spectres par seconde (un par impulsion laser) et donc dix valeurs de $I(PL)_{\text{totale}}$ par seconde ; il en fait la moyenne. En utilisant le mode séquentiel de l'oscilloscope, nous enregistrons une seule valeur de l'intensité moyennée de PL par longueur d'onde excitatrice λ_{exc} .

Les paramètres utilisés pour l'acquisition des spectres de PLE des oxydes de silicium dopés au néodyme sont détaillés ci-après pour le laser OPO puis pour l'oscilloscope.

* Laser OPO : commande interne

Vitesse de changement de λ_{exc}	10 nm/s
Durée pendant laquelle le laser reste à λ_{exc}	5 s
Pas en λ_{exc}	1 nm

Pour une vitesse de changement de λ_{exc} de 10 nm/s et un pas de 1 nm, il faut 0,1 seconde au laser pour changer de longueur d'onde ; le laser reste 5 secondes par longueur d'onde excitatrice. Un cycle pour une longueur d'onde excitatrice donnée λ_{exc} (comprenant un changement de longueur d'onde et un arrêt à la longueur d'onde λ_{exc}) dure donc 5,1 secondes et comprend 51 valeurs d'intensité intégrée de PL (dix valeurs par seconde).

* Oscilloscope : mode séquentiel

Nombre d'impulsions par séquence (n)	50
Nombre de courbes pour moyenner un spectre	30

Pour un nombre n d'impulsions par séquence, l'oscilloscope enregistre une valeur toutes les n+1 impulsions du laser. On enregistre donc ici une valeur de l'intensité totale de PL toutes les 51 valeurs reçues ; on a vu qu'un cycle représente 51 valeurs de $I(PL)_{\text{totale}}$, on enregistre donc effectivement une seule valeur de $I(PL)_{\text{totale}}$ par cycle et donc une seule valeur par λ_{exc} .

Il reste donc maintenant à enregistrer cette valeur de $I(PL)_{\text{totale}}$ à l'instant adéquat, c'est-à-dire après avoir obtenu le spectre moyenné. En moyennant sur 30 courbes (30 impulsions laser), il faut 3 secondes à l'oscilloscope pour moyenner un spectre de photoluminescence à une longueur d'onde excitatrice donnée.

Il faut donc effectuer l'enregistrement de $I(PL)_{\text{totale}}$ durant les deux dernières secondes où le laser se situe à la longueur d'onde λ_{exc} . En déclenchant le mode séquentiel de l'oscilloscope une seconde avant le balayage du laser, la valeur sera enregistrée environ une seconde avant le changement de longueur d'onde excitatrice ; il en sera de même pour toutes les valeurs enregistrées (voir Figure 2-15).

On obtient finalement un fichier contenant une valeur de l'intensité de PL pour chaque longueur d'onde excitatrice. Enfin, le spectre obtenu est corrigé de la puissance laser ; cette dernière est enregistrée automatiquement par un wattmètre relié à un ordinateur et recevant une partie du signal laser à l'aide d'un séparateur optique.

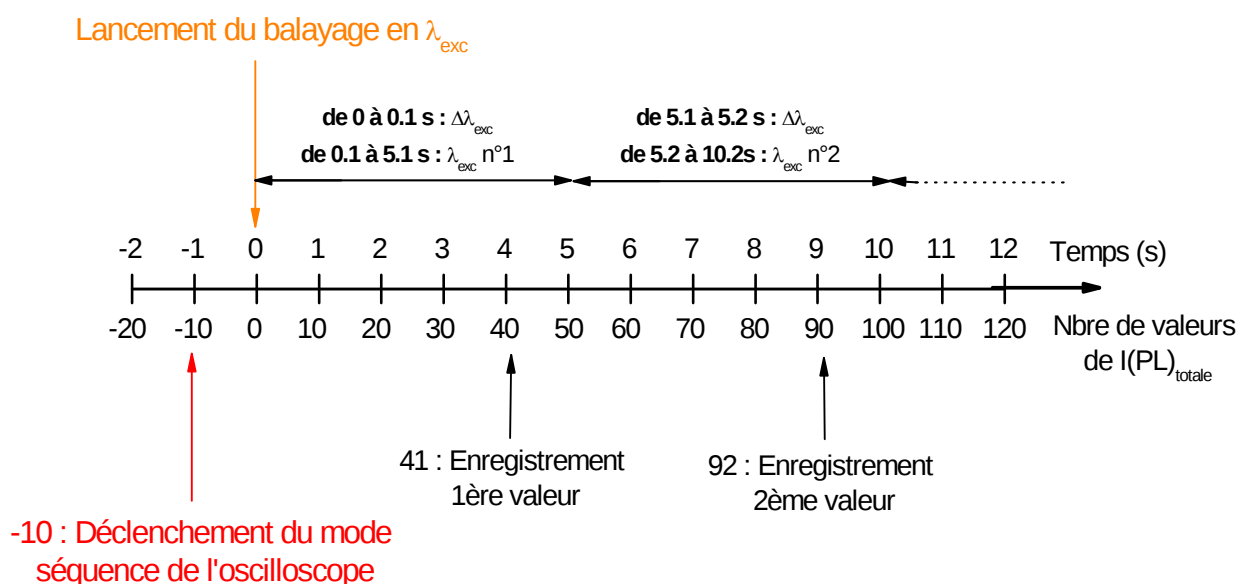


Figure 2-15 : Schéma explicatif de l'acquisition automatique de l'intensité de PL pour les spectres de PLE.

Bibliographie du chapitre 2

- [1] H. Rinnert, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I (1999).
- [2] P. G. Paï, S. S. Chao, Y. Takagi, and G. Lucovsky, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A4 (3): 689-694 (1986).
- [3] S.Y. Lin, *Journal of Applied Physics*, 82, 5976 (1997).
- [4] H.Z. Song, X.M. Bao, N. S. Li, and X. L. Wu, *Applied Physics Letters*, 72: 356 (1998).
- [5] G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler, W. Czubatyj, *Physical Review B* 28, 3234 (1983).
- [6] F. Giorgis, F. Giuliani, C. F. Pirri, E. Tresso, C. Summonte, R. Rizzoli, R. Galloni, A. Desalvo, P. Rava, *Philosophical Magazine B* 77, 925 (1998).
- [7] S. Hasegawa, H. Anbutsu, Y. Kurata, *Philosophical Magazine B* 59, 365 (1989).
- [8] G. N. Parsons, J. H. Souk, J. Batey, *Journal of Applied Physics* 70, 1553 (1991).
- [9] G. Sasaki, M. Kondo, S. Fujita, A. Sasaki, *Japanese Journal of Applied Physics* 21, 1394 (1982).
- [10] D. Della Sala, C. Coluzza, G. Fortunato, F. Evangelisti, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 77/78, 933 (1985).
- [17] W. Weber, *Physical Review B* 15, 4789 (1977).
- [18] J. D. Joannopoulos, W. B. Pollard, *Solid State Communications* 20, 947 (1976).
- [19] F. Wooten, K. Winer, D. Weaire, *Physical Review Letters* 54, 1392 (1985).
- [20] M. Marinov, N. Zotov, *Physical Review B* 55, 2938 (1996).
- [21] N. N. Ovsiuk, V. N. Novikov, *Physical Review B* 57, 14615 (1997).
- [26] Z. Iqbal, S. Veprek, *Journal de Physique C : Physique de l'Etat Solide* 15, 377 (1982).
- [27] R. Alben, D. Weaire, J. E. Smith, M. H. Brodsky, *Physical Review B* 11, 2271 (1975).
- [28] H. Richter, Z. P. Wang, L. Ley, *Solid State Communications* 39, 625 (1981).
- [29] I. H. Campbell, P. M. Fauchet, *Solid State Communications* 58, 739 (1986).
- [30] C. Willaime, *Initiation à la microscopie électronique par transmission*, Société Française de Microscopie, Paris (1987).

Chapitre 3 - Etude des mécanismes de couplage avec les ions Er^{3+} dans SiO_xN_y

Les matériaux à base de silicium dopés à l'erbium ont été très largement étudiés dans la communauté scientifique en raison de leur utilisation potentielle dans l'optoélectronique [1], notamment grâce à l'émission de luminescence de l'erbium à $1,54 \mu\text{m}$, correspondant au minimum d'atténuation dans les fibres optiques. Le couplage entre les ions erbium et les nanocristaux de silicium a fait l'objet de nombreuses études dans des matrices de SiO_2 riches en silicium. En effet, dans la silice contenant des nc-Si, la luminescence des ions Er^{3+} est exaltée grâce à un transfert d'énergie efficace des nc-Si vers les ions Er^{3+} [2, 3, 4]. Les ions erbium sont donc excités indirectement par les nanocristaux de silicium qui ont une section efficace d'absorption de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle de l'excitation directe des ions. Alors que les matrices de nitrure de silicium SiN_x sont particulièrement intéressantes pour les dispositifs électroluminescents grâce à une largeur de bande interdite plus faible que dans SiO_x , les mécanismes d'excitation de l'erbium dans ces matrices ne sont pas clairement compris. Quelques études ont mis en évidence le couplage entre les ions Er^{3+} et les nc-Si dans des matrices de SiN_x préparées par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [5] ou pulvérisation magnétron [6]. Des travaux ont également montré qu'une excitation indirecte des ions Er^{3+} pouvait se produire via des états électroniques localisés dans les états de queue de bande de la matrice SiN_x [7, 8]. Les différents mécanismes d'excitation sont très certainement liés à la structure atomique des matériaux. Une meilleure compréhension des mécanismes d'excitation de l'erbium dans les structures à base de silicium pourrait donc être acquise en étudiant la photoluminescence de l'erbium dans des films d'oxynitrure de silicium SiO_xN_y qui peuvent présenter des structures atomiques différentes selon leur stoechiométrie. De plus, ces alliages ternaires sont très intéressants pour la microélectronique et l'optoélectronique grâce au contrôle de leurs propriétés optiques et électroniques obtenues par ajustement de leur composition chimique. En effet, ces matériaux sont transparents dans la gamme visible et leur indice de réfraction peut varier de 1,46 pour l'oxyde de silicium à 2,05 pour le nitrure de silicium. Leur largeur de bande interdite peut également être augmentée par ajout d'oxygène. Cependant, peu d'études se sont focalisées sur la structure de tels matériaux et les techniques de dépôt généralement employées sont le dépôt chimique en phase vapeur [9] (CVD) ou la pulvérisation [10].

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de monocouches de nitrure de silicium dopées à l'erbium et préparées par évaporation réactive. Nous commençons par présenter l'analyse structurale de ces couches minces en fonction de

leur température de recuit. Nous présentons ensuite les propriétés de photoluminescence de l'erbium et de la matrice de nitrure de silicium dans ces films, afin d'étudier les différents mécanismes d'excitation des ions erbium dans SiN_x . Dans la seconde partie de ce chapitre, nous étudions l'influence de l'oxygène sur la photoluminescence de l'erbium dans des monocouches d'oxynitrure de silicium. Les effets de l'oxygène sur la structure des films ainsi que sur leurs propriétés optiques sont détaillés.

3.1 La photoluminescence de l'erbium dans une matrice de nitrure de silicium

Cette étude est réalisée sur des films de nitrure de silicium SiN_x dopés à l'erbium élaborés par évaporation réactive de silicium sous un flux d'ions azote. Les couches déposées sur un substrat de silicium cristallin (100) ont une épaisseur de 200 nm environ. Le substrat n'a pas été polarisé durant l'élaboration de ces échantillons mais une tension de polarisation a été appliquée ponctuellement afin de mesurer le courant d'ions durant le dépôt de cette série. Le courant d'ions mesuré est de 2,6 mA pour une tension de polarisation de 85 V ; cette valeur du courant d'ions, suffisamment élevée, permet de garantir une faible contamination à l'oxygène lors de la remise à l'air des films (voir étude précédemment menée dans l'équipe [11]). La teneur en oxygène contenue dans ces films est donc peu importante ; elle est liée à la faible densité des couches ainsi qu'à la contamination par l'air. La composition de ces films, obtenue par analyse RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), est de 47 % de Si, 48 % de N et 5 % de O. Le dépôt d'erbium est régulé afin d'obtenir une concentration de 0,3 at. % d'erbium dans les films.

Dans un premier temps, la structure des films est caractérisée en fonction de la température de recuit par différentes méthodes spectroscopiques : les spectroscopies d'absorption infrarouge (IR) et Raman permettent d'évaluer la composition chimique des échantillons. Des images MET révèlent la présence de nc-Si dans les films recuits à haute température. Dans un second temps, les propriétés optiques des couches sont étudiées en fonction de la température de recuit dans le but de sonder les différents mécanismes d'excitation de l'erbium dans une matrice de SiN_x . On utilise les techniques de spectroscopie d'excitation de photoluminescence (PLE), de spectroscopie de PL résolution en temps et de spectroscopie de PL continue. Des mesures de PL sont également réalisées en fonction de la puissance excitatrice.

3.1.1 Analyse structurale des films $\text{SiN}_x\text{:Er}$

3.1.1.1 Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge

L'influence du recuit sur les spectres d'absorption IR des couches minces de nitrure de silicium dopées à l'erbium $\text{SiN}_x\text{:Er}$ est présentée sur la Figure 3-1.

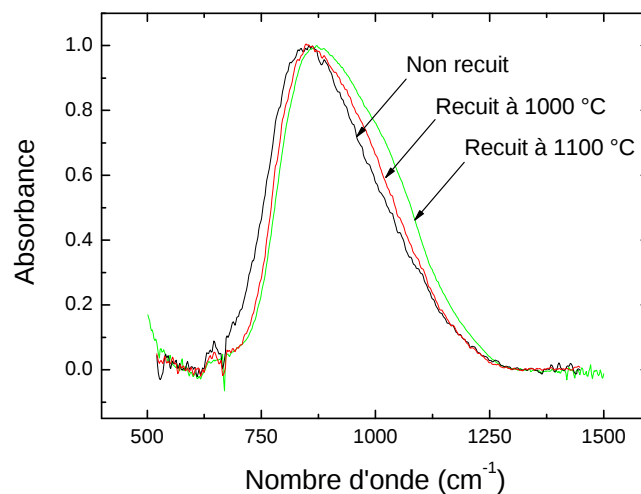


Figure 3-1: Spectres d'absorption infrarouge des films de nitrure de silicium dopés à l'erbium $\text{SiN}_x:\text{Er}$ non recuit, recuits à 1000 °C et à 1100 °C. L'intensité d'absorption des spectres est normée.

La bande très intense observée autour de 850 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si-N. Ce pic principal subit peu de changement avec les recuits et révèle donc une grande stabilité des nitrures de silicium. Cependant, on peut constater, qu'après un recuit à haute température, une partie de la contribution basse fréquence de ce pic disparaît. Cette disparition est attribuée à la perte de groupements Si-N faiblement azotés en liaisons arrières (seconds voisins) et pourrait impliquer la création de zones riches en silicium. Une démixtion, entraînant la formation de silicium pur, pourrait donc s'opérer à haute température. De plus, un épaulement apparaît entre 1000 et 1100 cm^{-1} à haute température de recuit et traduit une modification des liaisons Si-N. Selon Scardera *et al.* [12], cet épaulement coïncide avec un réarrangement des films et correspond plus particulièrement à la formation de liaisons Si-N_4 résultant de la précipitation de nanocristaux de silicium. Des mesures de spectroscopie Raman sont réalisées afin d'obtenir des informations complémentaires sur la structure des films ; cette technique est notamment très efficace pour détecter la présence d'amas de silicium, que ce soit sous forme cristalline ou amorphe.

3.1.1.2 Analyse par spectroscopie Raman

Les spectres Raman des films de $\text{SiN}_x:\text{Er}$ sont présentés sur la Figure 3-2 pour différentes températures de recuit. Le substrat de silicium cristallin émettant un fort signal correspondant au mode transverse optique (TO) à 520,5 cm^{-1} , il nous est impossible de distinguer la contribution cristalline du silicium des films minces. Le silicium cristallin du substrat fait également apparaître un second pic de faible intensité autour de 300 cm^{-1} : il correspond au mode longitudinal acoustique (LA). Le spectre du film non recuit laisse apparaître les bandes transverse acoustique (TA) et transverse optique (TO) du silicium amorphe à 160 et 480 cm^{-1} .

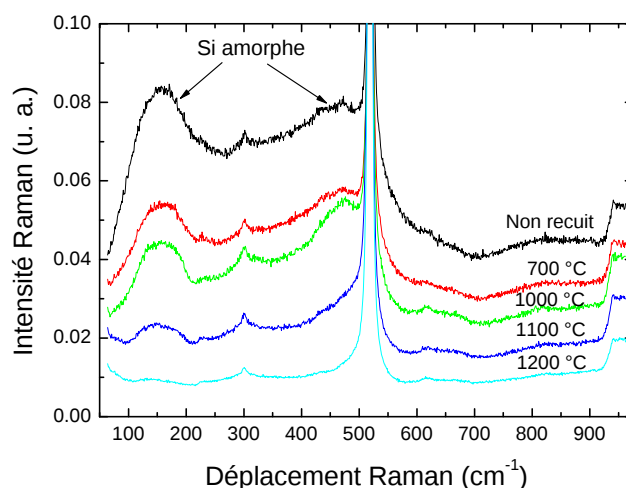


Figure 3-2 : Spectres RAMAN des films $\text{SiN}_x\text{:Er}$ non recuit et recuits à 700, 1000, 1100 et 1200 °C. Les spectres sont décalés verticalement pour la clarté de la figure.

Ceci montre qu'une partie du silicium en excès forme des amas de silicium amorphe (a-Si) dès le dépôt des couches. L'intensité de ces bandes n'augmente pas avec la température de recuit (Figure 3-2), la quantité de silicium amorphe semble donc ne pas augmenter. Ceci est contraire à l'hypothèse d'une démixtion. Il est alors peu probable que la (faible) disparition des groupements Si-N à basse fréquence observée en spectroscopie d'absorption infrarouge soit liée à la création de zones de silicium pur. Au contraire, les bandes TA et TO dues au silicium amorphe diminuent lorsque la température de recuit augmente et disparaissent pour des températures de recuit supérieures à 1100 °C environ. Ceci s'explique par une transformation du silicium amorphe en silicium cristallin (c-Si). Cependant, la température de cristallisation du silicium amorphe massif est d'environ 700 °C ; on trouve ici une température de cristallisation bien plus élevée. Ce phénomène peut être corrélé avec la présence de particules de silicium de taille nanométrique qui cristallisent à une température plus élevée que le Si massif.

Des films de nitrure de silicium dopés à l'erbium sont également déposés sur substrat de silice fondue afin de s'affranchir du signal parasite lié au silicium cristallin du substrat. Ces couches sont également recuites à différentes températures et étudiées en spectroscopie Raman ; les résultats sont présentés sur la Figure 3-3. Comme précédemment, les spectres obtenus ici présentent les bandes TA et TO correspondant au silicium amorphe. Ces bandes sont visibles pour tous les recuits mais diminuent en intensité avec la température, révélant une disparition du silicium amorphe. A partir d'une température de recuit de 1000°C, la bande TO correspondant au silicium cristallin apparaît à environ 509 cm^{-1} et croît en intensité avec la température. Le silicium amorphe contenu dans les couches minces est donc effectivement cristallisé à haute température. On constate cependant un fort décalage entre la position de la bande TO du c-Si de nos films et celle du silicium cristallin massif qui se situe à 520 cm^{-1} . Ceci est très certainement lié au confinement quantique des phonons dans les particules de silicium cristallin [13] qui sont de taille nanométrique dans nos échantillons.

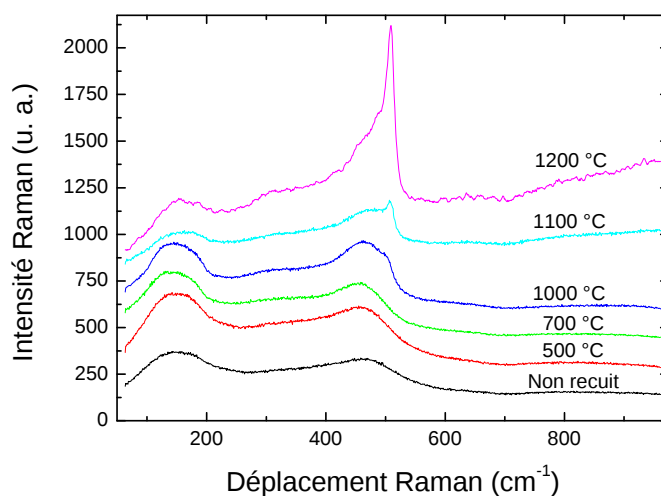


Figure 3-3 : Spectres Raman de films $\text{SiN}_x\text{:Er}$ déposés sur silice fondue et recuits à différentes températures. Les spectres sont décalés verticalement pour la clarté de la figure.

La spectroscopie Raman nous indique que des amas de silicium amorphe sont présents dans les films $\text{SiN}_x\text{:Er}$ non recuits et que ces amas cristallisent à haute température. Des images de microscopie électronique en transmission vont nous permettre de confirmer la présence de grains de silicium cristallin dans les films recuits à haute température.

3.1.1.3 Analyse par microscopie électronique en transmission (MET)

Pour déterminer si nos couches minces contiennent des amas de silicium cristallin, des expériences de microscopie électronique en transmission sont réalisées. La Figure 3-4 montre les images en champ sombre des films $\text{SiN}_x\text{:Er}$ recuits à 700 °C (a), 1000 °C (b) et 1100 °C (c). Le cliché de diffraction correspondant est disposé dans le coin de chaque image. Aucun grain de silicium cristallin n'est discernable sur la micrographie du film recuit à 700 °C. Le cliché de diffraction associé à ce film est constitué d'anneaux très diffus correspondant au silicium amorphe. En revanche, des grains cristallins sont visibles en clair pour les films recuits à 1000 °C et à 1100 °C. Les clichés de diffraction correspondants présentent des anneaux fins qui permettent le calcul des distances interréticulaires des plans diffractants ; une corrélation de ces résultats avec les tables cristallographiques confirme qu'il s'agit de silicium cristallin. Les anneaux du cliché de diffraction du film recuit à 1000 °C sont moins bien définis que ceux du film recuit à 1100 °C, probablement en raison de cristaux de plus faible dimension. Cependant, il est important de souligner que la densité de nc-Si ne peut être déduite des clichés en champ sombre puisque seuls les grains de silicium d'une même famille de plan cristallin sont visibles sur une même micrographie. De plus, la diffusion induit une erreur sur la taille des grains qui sont certainement plus petits en réalité que sur les clichés ; on estime tout de même que les nc-Si ont une taille moyenne de quelques nanomètres avec une large distribution.

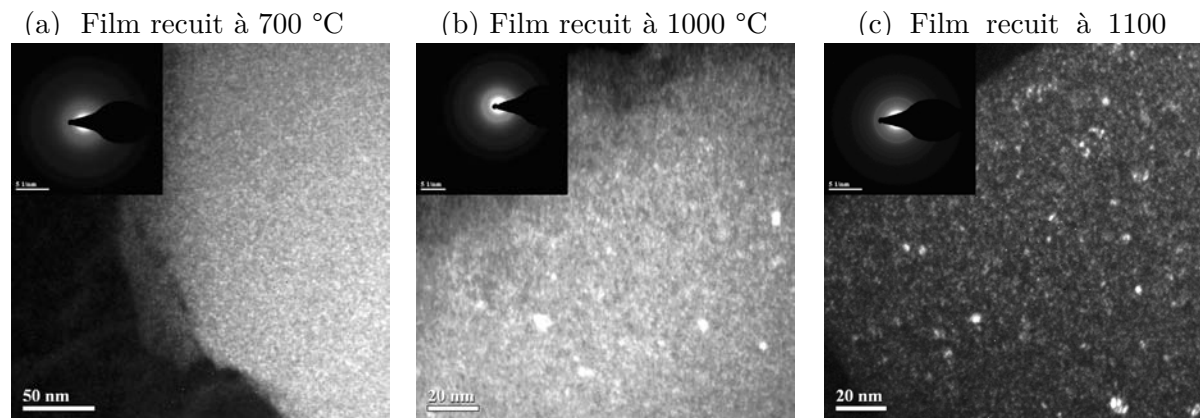


Figure 3-4 : Images de Microscopie Electronique en Transmission en champ sombre et clichés de diffraction électronique des films de $\text{SiN}_x\text{:Er}$ recuits à 700 (a), 1000 (b) et 1100 °C (c).

Avec un excès de silicium de 16 % (estimé d'après des mesures XPS et comme cela est expliqué au paragraphe 3.2.1.1), une taille moyenne des nc-Si de 3,5 nm et des densités du silicium et du nitrure de silicium respectivement de 2,32 et 3,2, la densité de nc-Si peut être estimée à $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Cette valeur surestime très certainement le nombre de nanocristaux puisqu'on considère que la totalité de l'excès de silicium contribue à former des nc-Si.

L'apparition de nanocristaux de silicium sur les images de MET à partir d'une température de recuit de 1000 °C confirme les résultats Raman qui montrent une diminution de la quantité de a-Si avec la température de recuit et l'apparition de c-Si à haute température.

3.1.1.4 Bilan de l'étude de la structure

Les résultats de spectroscopie Raman associés à ceux de spectroscopie d'absorption infrarouge et aux images de microscopie électronique en transmission nous permettent d'avoir une idée de la structure des films et de son évolution avec les traitements thermiques. Le film non recuit est composé d'une phase de nitrure de silicium amorphe SiN_x et contient des particules de silicium pur amorphes dont la taille est difficile à déterminer. La structure des films ayant subi des traitements thermiques à 500 et 700 °C évolue peu : aucune démixtion claire ne s'opère. Les films sont toujours constitués d'une phase de nitrure de silicium amorphe et de silicium pur amorphe. Pour une température de recuit de 1000 °C, des grains de silicium cristallisés apparaissent sur les images MET mais la totalité du silicium amorphe n'est pas cristallisée. La cristallisation tardive du silicium pur nous indique que les particules sont de petite taille, certainement de taille nanométrique. La phase de nitrure de silicium est toujours amorphe. Enfin pour les recuits à des températures supérieures ou égales à 1100 °C, l'intégralité de la phase de silicium pur est cristallisée. En revanche, la phase de nitrure de silicium est toujours de nature amorphe.

3.1.2 Photoluminescence de l'erbium et de la matrice SiN_x

3.1.2.1 Photoluminescence des films de $\text{SiN}_x\text{:Er}$

o *Photoluminescence dans le domaine visible*

La luminescence dans le domaine visible nous renseigne sur la présence éventuelle de « centres luminescents » qui pourraient entraîner un transfert d'énergie vers les ions Er^{3+} et permettre ainsi d'améliorer leur intensité de PL. Ces centres luminescents peuvent avoir diverses origines telles que des nanocristaux de silicium, des défauts luminescents ou encore des états d'interface. La Figure 3-5 (a) présente les spectres de PL continue mesurés à 300 K dans le domaine visible pour les films de $\text{SiN}_x\text{:Er}$ recuits à différentes températures. Pour les couches minces ayant subi un recuit inférieur à 1100 °C, aucun pic de PL n'est visible. Pour des températures de recuit supérieures ou égales à 1100 °C, une bande de luminescence fait son apparition autour de 630 nm (2,0 eV). L'émergence de cette bande pourrait correspondre à la création de nanocristaux de Si luminescents, puisque, selon l'étude structurale, les films recuits à haute température contiennent des nc-Si. La théorie du confinement quantique dans les nanocristaux de Si [14] (Figure 3-5 (b)) prévoit qu'une énergie de luminescence de 2,0 eV correspond à des tailles de particules de 2 nm environ. Ceci est cohérent avec les résultats de microscopie, bien que la distribution en taille des nc-Si de nos films soit large. L'existence de défauts luminescents ou d'états d'interface ne peut cependant être écartée.

Afin de préciser l'origine de la bande de PL apparaissant autour de 600 nm, des mesures de photoluminescence ont été réalisées à basse température. En effet, s'il s'agit de la luminescence de nc-Si, un décalage en énergie devrait être observé lorsque la température de mesure diminue.

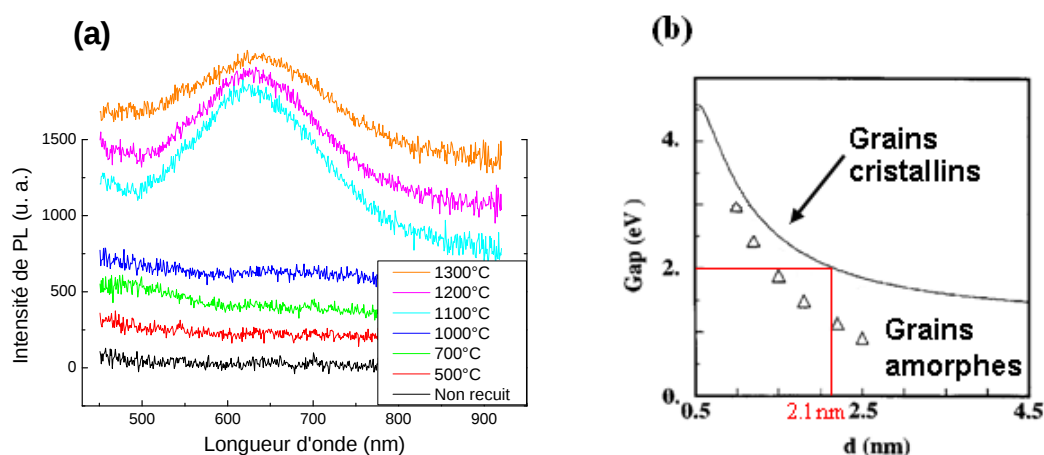


Figure 3-5 : (a) Spectre de photoluminescence dans le domaine visible des films de $\text{SiN}_x\text{:Er}$ recuits à différentes températures. La température de mesure est de 300 K. Les spectres sont décalés verticalement pour la clarté de la figure. (b) Gap du silicium amorphe et cristallin en fonction du diamètre des particules obtenu par la théorie du confinement quantique [14].

Ce déplacement à basse température est lié à une légère contraction du matériau induisant une variation de la valeur de bande interdite. Ce phénomène a effectivement été constaté dans le cas des nanocristaux de silicium contenus dans une matrice d'oxyde de silicium [15]. La bande de PL visible du film $\text{SiN}_x\text{:Er}$ recuit à 1200 °C est présentée en Figure 3-6 pour différentes températures de mesure. La position en énergie de ce pic ne varie pas avec l'abaissement de la température de mesure. L'hypothèse des nc-Si comme origine de la bande de PL visible pourrait être écartée sur la base de ces résultats expérimentaux. Cependant, rien ne prédit que les nc-Si dans une matrice de SiN_x ont le même comportement que dans une matrice de SiO_2 . Toutefois, les images de MET tendent également à infirmer l'hypothèse selon laquelle les nc-Si seraient à l'origine de la luminescence visible. En effet, le film de $\text{SiN}_x\text{:Er}$ recuit à 1000 °C contient des nc-Si mais ne donne lieu à aucune luminescence dans le domaine visible. L'origine de cette bande de PL dans le domaine visible n'est pas clairement identifiée. Deux phénomènes peuvent l'expliquer : la première hypothèse est que des défauts de la matrice ou des états d'interface apparaissant à haute température de recuit pourraient luminescer ; la seconde est que les nc-Si pourraient émettre une luminescence, mais uniquement après avoir subi une passivation à haute température.

Il est important de souligner que la bande de PL autour de 980 nm correspondant à la transition $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ de l'erbium n'apparaît sur aucun de nos spectres de PL continue (Figure 3-6). Cette transition de l'ion erbium est absente ou trop peu intense pour être mesurée.

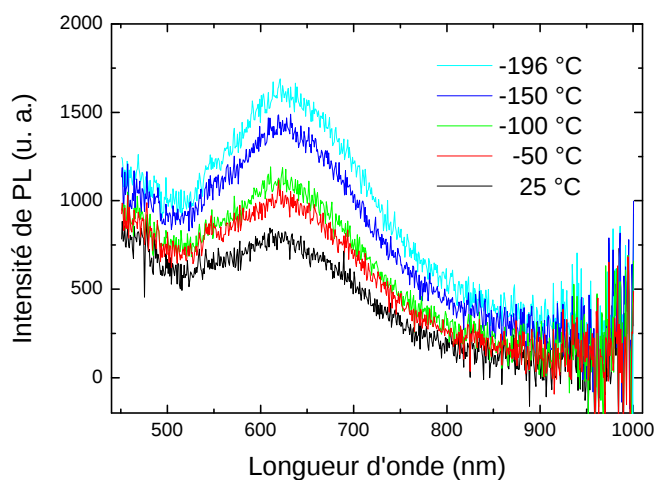


Figure 3-6 : Spectre de photoluminescence dans le domaine visible du film $\text{SiN}_x\text{:Er}$ recuit à 1200 °C pour différentes températures de mesure.

o Photoluminescence de l'erbium

La Figure 3-7 présente le spectre de PL continue d'un film de $\text{SiN}_x\text{:Er}$ recuit à 1300 °C mesuré entre 1400 et 1650 nm. On observe le signal de PL typique des ions Er^{3+} caractérisé par un intense pic à 1530 nm ainsi qu'un épaulement à 1544 nm. Ce signal correspond à la transition de l'état excité $^4\text{I}_{13/2}$ vers l'état fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ de l'erbium. Par la suite, la PL des ions erbium sera toujours étudiée à 1,54 μm .

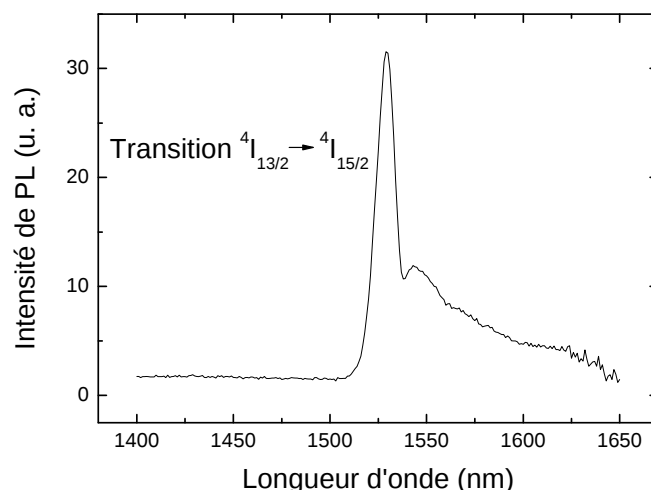


Figure 3-7 : Spectre de PL continue d'un film de $\text{SiN}_x\text{:Er}$ recuit à 1300 °C montrant la transition $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ de l'erbium. La longueur d'onde d'excitation, non résonante avec les états électroniques de l'erbium, est de 325 nm (laser He-Cd).

3.1.2.2 Etude des mécanismes d'excitation de l'Er

Le but de cette étude est de déterminer quels sont les mécanismes d'excitation de l'erbium dans des matrices de $\text{SiN}_x\text{:Er}$ contenant des particules de Si amorphe (film recuit à moins de 1000 °C) ou cristallisé (film recuit à 1100 °C ou plus).

o Spectroscopie d'excitation de photoluminescence (PLE)

La spectroscopie d'excitation de photoluminescence permet de déterminer s'il existe des longueurs d'ondes excitatrices permettant d'exciter les ions Er^{3+} de façon directe (résonante), et si l'excitation de l'erbium peut se faire de manière indirecte (via des états de la matrice ou via des nc-Si). Une étude de PLE est donc menée sur les films de $\text{SiN}_x\text{:Er}$ non recuit et recuits à 700 °C et à 1200 °C. Les spectres correspondants présentent l'intensité de PL de l'erbium mesurée à 1,54 μm à 300 K en fonction de la longueur d'onde excitatrice (Figure 3-8). Aucun signal de PL de l'erbium n'est obtenu pour le film non recuit : il n'y a ni excitation directe ni excitation indirecte des ions erbium qui nécessitent une activation optique via des traitements thermiques. En revanche, les films recuits donnent lieu à plusieurs pics de photoluminescence à 440 nm, 488 nm et 525 nm ; ces derniers révèlent l'existence de longueurs d'onde résonantes permettant d'exciter directement les ions Er^{3+} et correspondent respectivement à l'absorption de l'état fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ vers les états excités $^4\text{F}_{3/2}$ et $^4\text{F}_{5/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$ et $^2\text{H}_{11/2}$. L'intensité d'émission des ions Er^{3+} est alors élevée puisque, lorsque la longueur d'onde excitatrice correspond à une transition entre états de l'erbium, tous les ions erbium peuvent théoriquement être excités. De plus, le signal de PLE des films recuits augmente continûment pour des énergies d'excitation croissantes ; ceci est caractéristique d'une excitation indirecte de l'erbium, qui a lieu préférentiellement à haute énergie, quelle que soit la température de recuit.

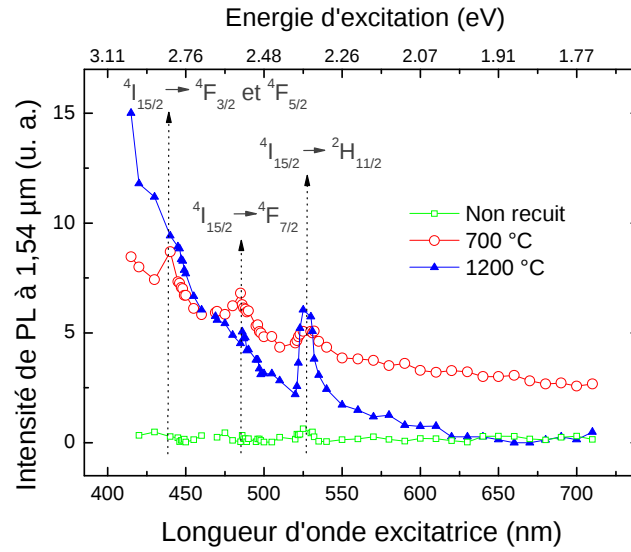


Figure 3-8 : Spectres d'excitation de photoluminescence de l'erbium mesurés à $1,54 \mu\text{m}$ à température ambiante sur des films de $\text{SiN}_x:\text{Er}$ non recuit et recuits à 700 et 1200 °C.

On notera que l'augmentation de l'intensité de PL lorsque l'énergie excitatrice augmente est beaucoup plus prononcée pour le film recuit à plus haute température.

Pour le film recuit à 700 °C, l'excitation directe de l'erbium est possible grâce aux trois longueurs d'ondes excitatrices 440 nm, 488 nm et 525 nm. Cependant les intensités de PL obtenues par cette excitation directe sont à peine plus élevées que celles correspondant à l'excitation indirecte de l'erbium ; il est donc probable qu'une faible proportion des ions erbium puisse être excitée de manière directe dans cette matrice. En revanche, le spectre du film recuit à 1200 °C ne présente qu'un seul pic d'excitation directe à 525 nm (via l'état $^2\text{H}_{11/2}$) et la PL résultant de cette excitation directe est plus intense dans ce film que dans celui recuit à plus basse température ; il semble donc qu'une fraction d'ions erbium plus importante soit optiquement active après un recuit à haute température.

o Dépendance de la PL de l'Er avec la température de recuit

▪ A température ambiante

Comme vu précédemment avec les expériences de PLE, l'intensité de PL des ions Er^{3+} varie en fonction de la température de recuit du film mais également en fonction de la longueur d'onde excitatrice utilisée. Le spectre de PL de l'erbium dans $\text{SiN}_x:\text{Er}$ est donc mesuré à 300 K en fonction de la température de recuit pour les deux longueurs d'onde d'excitation λ_{exc} 325 nm (non résonante) et 488 nm (résonante) (Figure 3-9). On constate que ces spectres, réalisés à 300 K, sont bruités et peu intenses, notamment pour la longueur d'onde excitatrice 488 nm. En effet, il est fort probable qu'il existe, dans nos couches minces, des processus de désexcitation non radiative activés thermiquement entraînant une extinction de la PL avec l'augmentation de la température de mesure.

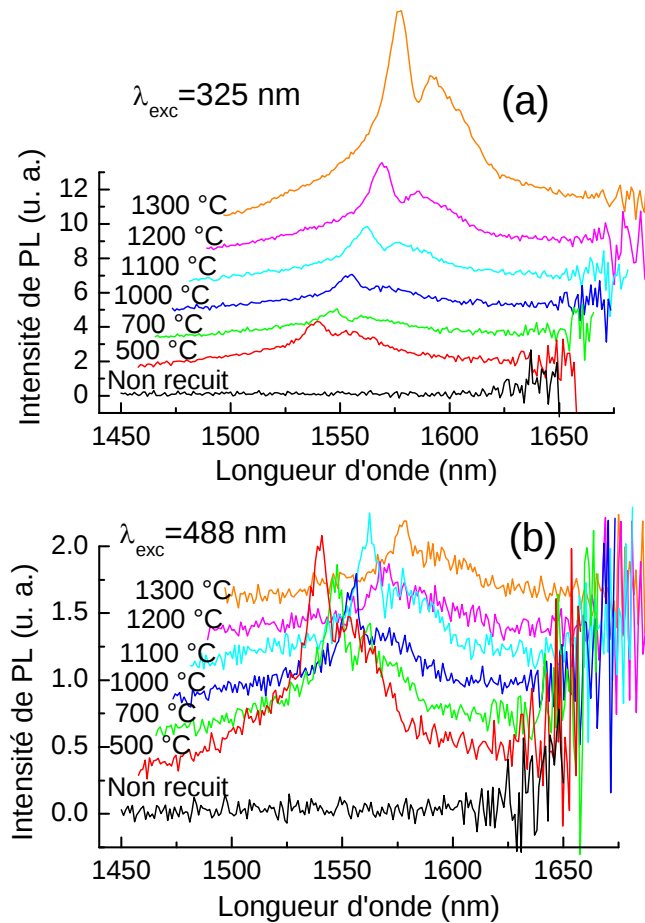


Figure 3-9 : Influence de la température de recuit sur le spectre de PL de l'erbium mesuré à température ambiante sur des films de $\text{SiN}_x\text{:Er}$ pour des excitations à 325 nm (a) et à 488 nm (b). Les spectres sont décalés verticalement et horizontalement pour la clarté.

Afin de bénéficier d'une intensité de PL de l'erbium plus élevée et d'étudier au mieux l'évolution de cette intensité avec la température de recuit, on étudie la PL des ions Er^{3+} à basse température de mesure pour les excitations à 325 et 488 nm.

■ A basse température

Le spectre de PL de l'erbium dans $\text{SiN}_x\text{:Er}$ est maintenant mesuré à 10 K en fonction de la température de recuit pour les deux longueurs d'onde d'excitation λ_{exc} 325 nm et 488 nm (Figure 3-10). Les intensités obtenues sont plus élevées qu'à température ambiante et les spectres moins bruités ; il y a donc bien suppression de processus de désexcitation non radiative à basse température. Le même flux de photons a été utilisé dans les deux cas ; les échantillons ont été mesurés avec le même dispositif et dans les mêmes conditions expérimentales. Les intensités de PL peuvent ainsi être comparées. Sur la Figure 3-11, on superpose les intensités de PL à 1,54 μm pour les deux longueurs d'onde d'excitation. Peu importe la longueur d'onde excitatrice, aucune PL de l'erbium n'est mesurée dans les échantillons non recuits. Un traitement thermique à 500 °C induit l'activation optique des ions Er^{3+} et l'intensité de PL à 1,54 μm est très similaire pour des excitations à 325 nm et 488 nm.

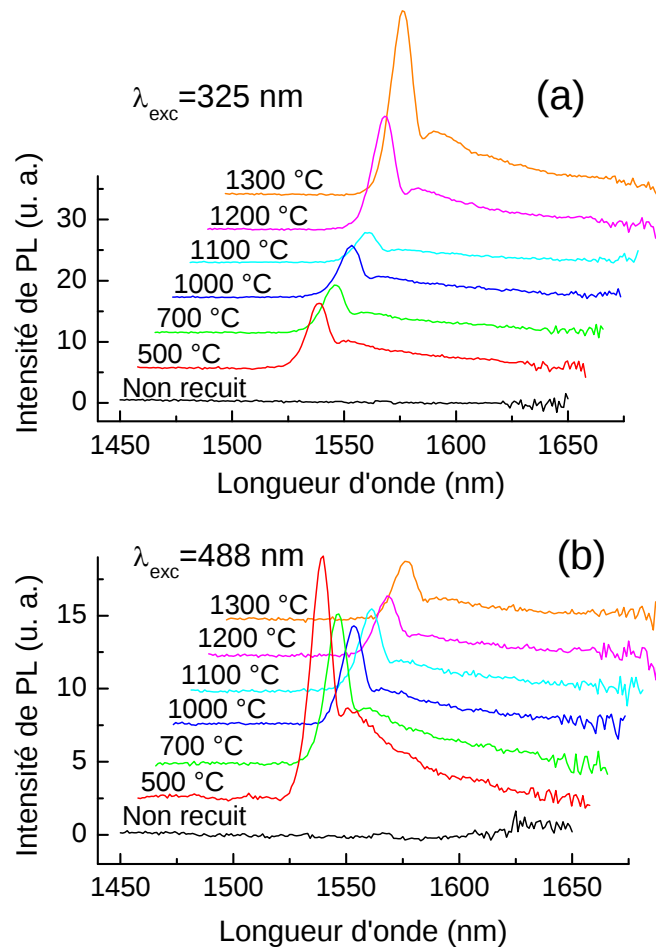


Figure 3-10 : Influence de la température de recuit sur le spectre de PL de l'erbium mesuré à 10 K sur des films de $\text{SiN}_x\text{:Er}$ pour des excitations à 325 nm (a) et à 488 nm (b). Les spectres sont décalés verticalement et horizontalement pour la clarté.

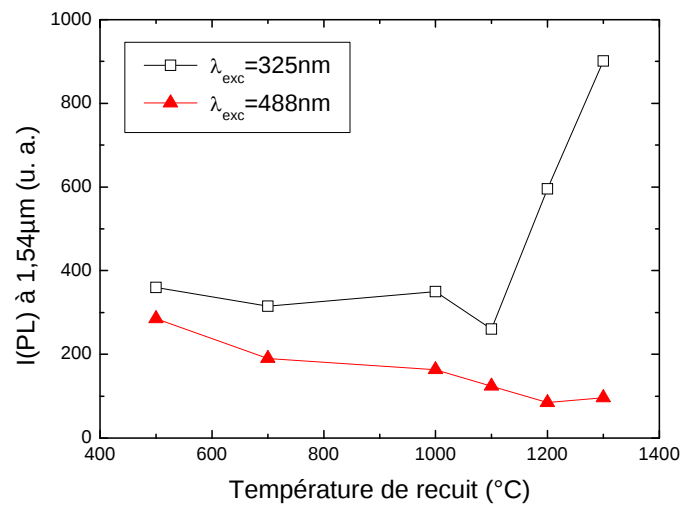


Figure 3-11 : Influence de la température de recuit sur l'intensité intégrée de PL de l'erbium mesurée à 10 K sur des films de $\text{SiN}_x\text{:Er}$ pour des excitations à 325 et 488 nm.

Cependant, la dépendance de la PL de l'erbium pour des températures de recuit plus élevées est très différente selon la longueur d'onde excitatrice. Pour une excitation à 325 nm, l'intensité de PL est pratiquement constante jusqu'à une température de recuit de 1000 °C et augmente fortement pour les températures de recuit plus élevées ; en revanche, sous une excitation à 488 nm, l'intensité de PL de l'erbium décroît continûment lorsque la température de recuit augmente.

La longueur d'onde 488 nm est bien connue pour être résonante avec la transition $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ des ions Er^{3+} ; cependant, comme le montrent les expériences de PLE, l'excitation des ions Er^{3+} à cette longueur d'onde n'est pas dominée par le processus d'absorption directe. Pour cette longueur d'onde d'excitation, la diminution de l'intensité de PL avec la température de recuit pourrait être expliquée par une augmentation du nombre de voies de désexcitation non-radiative, comme la formation d'agrégats d'erbium. Cependant, l'intensité de PL ne suit pas la même évolution sous une excitation à 325 nm et contredit cette hypothèse. L'étude du temps de déclin des ions erbium en fonction de la température de recuit va permettre de tester l'hypothèse de l'apparition de recombinaisons non-radiatives après traitements thermiques.

o Recherche de processus de recombinaison non-radiative

L'évolution du temps de déclin de PL de l'erbium mesuré à 1,54 μm à 10 K en fonction de la température de recuit est présentée sur la Figure 3-12 pour les films de $\text{SiN}_x\text{:Er}$. L'intensité de PL résolue en temps du film recuit à 1300 °C est présentée en encart. La basse température de mesure permet d'optimiser l'intensité de PL, de réduire la résistance de travail et donc d'obtenir un temps de réponse plus rapide du système d'acquisition (voir paragraphe 2.2.4.4 sur le dispositif de PL résolue en temps) : on obtient alors des temps de vie plus précis.

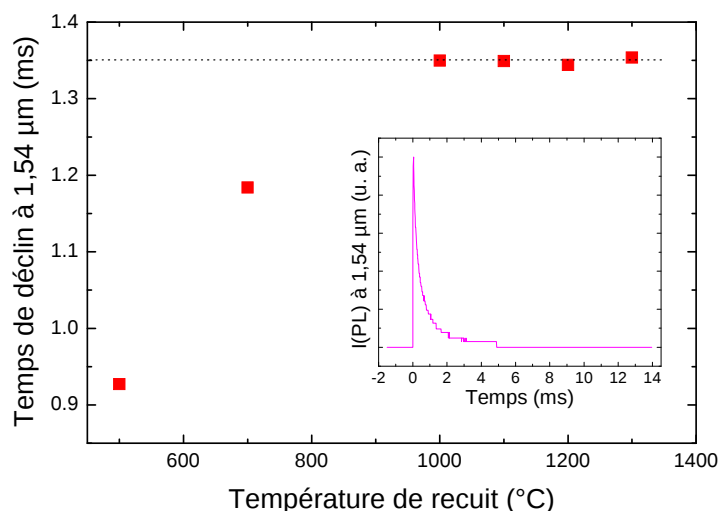


Figure 3-12 : Evolution du temps de déclin de PL de l'erbium à 1,54 μm en fonction de la température de recuit des films $\text{SiN}_x\text{:Er}$. La température de mesure est de 10 K et la longueur d'onde excitatrice est de 355 nm. En encart : intensité de photoluminescence résolue en temps du film $\text{SiN}_x\text{:Er}$ après traitement thermique à 1300 °C.

La longueur d'onde d'excitation utilisée est 355 nm. Dans le cas des mesures de temps de vie réalisées sur l'erbium, un pic de PL parasite apparaît avec un temps de vie court correspondant au temps de réponse du système de détection. Ce pic n'est pas relatif à l'erbium et apparaît également à d'autres longueurs d'ondes telles que 1400 nm ; il est probablement lié au signal de PL du substrat. Le temps de vie long observé sur les spectres de PL résolue en temps de l'erbium correspond, quant à lui, au temps de déclin des ions de terre rare. Le temps de déclin de l'erbium est donc obtenu par modélisation des spectres de PL résolue en temps avec une somme de deux exponentielles décroissantes ($A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$) et seul le temps de vie long, correspondant au déclin de PL des ions Er^{3+} , est présenté dans ce travail (Figure 3-12). Le temps de déclin de PL de l'erbium est une fonction croissante de la température de recuit, ce qui suggère que certains défauts non radiatifs ont été passivés par les traitements thermiques. L'augmentation du temps de déclin de l'erbium devrait engendrer une augmentation de l'intensité de PL continue. Or, pour une excitation à 488 nm, $I(\text{PL})$ diminue lorsque la température de recuit augmente. Le temps de déclin de l'erbium n'est donc pas suffisant pour expliquer l'évolution de $I(\text{PL})$ et montre que la PL de l'erbium n'est pas pleinement régie par le processus de désexcitation des ions. L'excitation de l'erbium doit jouer un rôle prépondérant et la dépendance de $I(\text{PL})$ avec la température de recuit suggère que le processus d'excitation indirecte se produisant à 488 nm est fortement réduit après traitement thermique. Nous nous intéresserons maintenant aux sections efficaces d'absorption effectives de l'erbium qui vont nous renseigner sur le processus d'excitation.

o *Etude des processus d'excitation de l'erbium par mesures de sections efficaces d'absorption*

Les nanocristaux de silicium sont bien connus pour leur couplage efficace avec les ions Er^{3+} . Des modélisations communément reportées dans la littérature nous permettent de tenir compte de l'excitation des ions erbium via un couplage avec des sensibilisateurs [16, 17]. Le modèle de Franzò [18] (détaillé dans la partie 1.3.2.3) permet d'accéder à l'information concernant l'excitation des ions erbium en reliant la section efficace d'absorption effective des ions Er^{3+} , l'intensité de PL à 1,54 μm et le temps de déclin des ions erbium grâce à l'équation (3-1) :

$$I_{PL} = \frac{\sigma_{Er} \tau_{Er} \phi}{1 + \sigma_{Er} \tau_{Er} \phi} I_{\max} \quad (3-1)$$

où I_{PL} est l'intensité de PL à 1,54 μm , σ_{Er} la section efficace effective de l'erbium, ϕ le flux de photons d'excitation et τ_{Er} le temps de déclin de la luminescence à 1,54 μm . $I_{\max}$ est l'intensité de PL à saturation, elle est proportionnelle au rapport du nombre total d'ions Er^{3+} optiquement actifs par le temps de déclin radiatif de l'erbium. En se plaçant à bas flux de photons, la relation devient :

$$I_{PL} = \sigma_{Er} \tau_{Er} \phi I_{\max}$$

A flux de photons constant, on peut écrire que σ_{Er} est proportionnel au rapport $I_{\text{PL}} / \tau_{\text{Er}}$. En traçant alors $I_{\text{PL}} / \tau_{\text{Er}}$ en fonction de la température de recuit, on obtient l'évolution de σ_{Er} . La Figure 3-13 montre le rapport $I_{\text{PL}} / \tau_{\text{Er}}$ mesuré à 10 K pour les longueurs d'onde excitatrices 325 et 488 nm en fonction de la température de recuit des films de $\text{SiN}_x\text{:Er}$. L'évolution obtenue correspond à celle de σ_{Er} en fonction de la température de recuit. Le rapport $I_{\text{PL}} / \tau_{\text{Er}}$ décroît continûment avec la température de recuit pour une longueur d'onde excitatrice de 488 nm. Le même comportement est obtenu en excitant à 325 nm, mais uniquement pour des températures de recuit allant jusqu'à 1000 °C. Pour des températures de recuit plus élevées, le rapport $I_{\text{PL}} / \tau_{\text{Er}}$ augmente fortement. Ces résultats suggèrent que deux processus d'excitation indirecte différents se produisent ; ces derniers dépendent de la température de recuit des films ainsi que de la longueur d'onde excitatrice. Pour une excitation à 325 nm, le rapport $I_{\text{PL}} / \tau_{\text{Er}}$ change brutalement à une température d'environ 1100 °C, correspondant à la température d'apparition des nc-Si dans les films ; l'augmentation de la PL de l'erbium pour une excitation à 325 nm pourrait donc être la conséquence d'un processus de transfert d'énergie efficace des nc-Si vers les ions Er^{3+} . Cependant, pour une longueur d'onde d'excitation de 488 nm, le comportement du rapport $I_{\text{PL}} / \tau_{\text{Er}}$ est différent alors que les nc-Si devraient également contribuer au transfert d'énergie vers l'erbium pour cette excitation, sauf si ceux-ci ne sont pas du tout excités à cette longueur d'onde. En fait, la section efficace d'absorption des nc-Si est une fonction décroissante de la longueur d'onde d'excitation. Plus précisément, Izeddin *et al.* [19] ont montré que la section efficace d'absorption des nc-Si est cinq fois plus élevée à 355 nm qu'à 488 nm. On peut alors estimer que la valeur à 325 nm est environ un ordre de grandeur plus élevée qu'à 488 nm.

En mesurant la dépendance de l'intensité de PL à 1,54 μm avec la puissance d'excitation, on obtient la section efficace d'absorption effective des ions Er^{3+} . En effet, l'équation (3-1) montre que l'intensité de PL sature à haut flux d'excitation ; en modélisant les résultats expérimentaux par une équation du type $y = a(bx) / (1+bx)$, on détermine le produit $\sigma_{\text{Er}} \times \tau_{\text{Er}}$, qui nous donne la valeur de la section efficace d'absorption effective de l'erbium si τ_{Er} a été déterminé au préalable par spectroscopie de PL résolue en temps.

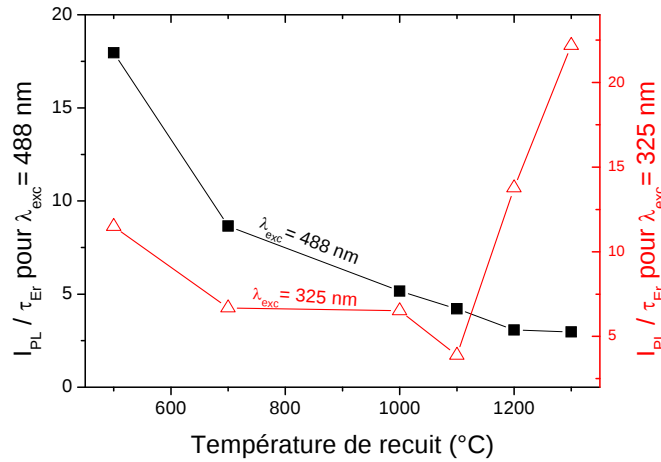


Figure 3-13 : Influence de la température de recuit sur le rapport $I_{\text{PL}} / \tau_{\text{Er}}$ mesuré sur l'erbium à 10 K sur des films de $\text{SiN}_x\text{:Er}$ et pour des excitations à 325 nm et 488 nm.

L'évolution de I_{PL} de l'erbium mesurée à 10 K pour une excitation à 488 nm est présentée en Figure 3-14 en fonction du flux de photons pour le film $\text{SiN}_x\text{:Er}$ recuit à 1200 °C. Après modélisation de ces données, on obtient une valeur de section efficace d'absorption effective de l'erbium de $2 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ qui est d'environ un ordre de grandeur plus faible que les valeurs généralement obtenues pour des films de SiO_2 riches en silicium et dopés à l'erbium [16, 19]. Cette faible valeur pourrait être expliquée par le faible nombre de nc-Si capables de coupler avec les ions Er^{3+} et par la faible section efficace d'absorption des nc-Si à 488 nm.

Ce résultat explique les différentes tendances observées sur la Figure 3-13. Pour l'excitation à 488 nm à toutes les températures de recuit et pour l'excitation à 325 nm, dans le cas des films recuits à moins de 1100 °C, le rôle des nc-Si sur la PL de l'erbium est négligeable et les ions Er^{3+} sont probablement excités via des états localisés dans les queues de bande de la matrice SiN_x et induits par le désordre, comme rapporté précédemment dans la littérature [8]. Des études d'alliages SiN_x ont montré que le gap optique est une fonction croissante de la température de recuit, ce qui est expliqué par une diminution de la densité d'états dans la bande interdite de la matrice de SiN_x [20]. Cette diminution de densité d'états électroniques dans le gap, provoquée par les traitements thermiques, pourrait ensuite impliquer une diminution de l'efficacité de couplage des ions Er^{3+} avec les états localisés dans la bande interdite. Ceci explique pourquoi l'intensité de PL est plus faible pour le film recuit à 1200 °C que pour celui recuit à 700 °C, pour des longueurs d'onde excitatrices où l'absorption des nc-Si est négligeable (supérieures à 470 nm environ) (voir Figure 3-8). De la même façon, lorsque l'excitation indirecte de l'erbium se fait via les états électroniques dans la bande interdite, la densité d'états excités augmente avec l'énergie excitatrice, quelle que soit la température de recuit du film ; le taux d'excitation indirecte des ions Er^{3+} croît alors et entraîne une augmentation de l'intensité de PL de l'erbium. On remarque effectivement que $I(\text{PL})$ augmente continûment avec l'énergie excitatrice sur les spectres de PLE (Figure 3-8) des films recuits à 700 °C et 1200 °C.

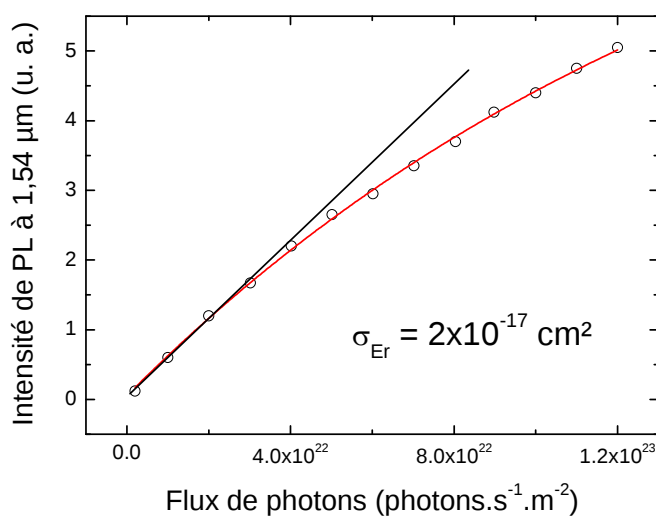


Figure 3-14 : Intensité de PL de l'Er à 1,54 μm mesurée à 10 K en fonction du flux de photons exciteur pour une excitation à 488 nm sur le film $\text{SiN}_x\text{:Er}$ recuit à 1200 °C.

Pour une excitation à 325 nm et pour des films recuits à plus de 1100 °C, l'absorption par les nc-Si est très certainement prépondérante ; une mesure de section efficace d'absorption effective de l'erbium à 10 K pour une excitation à 325 nm sur le film de $\text{SiN}_x:\text{Er}$ recuit à 1300 °C donne une valeur de $5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. Cette valeur est proche de celles obtenues pour l'erbium dans des matrices de SiN_x riches en silicium [21] et de SiO_x sous-stœchiométriques contenant des nc-Si [22] et montre que l'excitation des ions Er^{3+} se fait via les nc-Si pour une excitation à 325 nm. Ce couplage entre les ions Er^{3+} et les nc-Si explique la forte augmentation de la PL de l'erbium grâce à l'apparition des nc-Si puis certainement à l'augmentation de leur densité (voir Figure 3-11).

o Etude du temps de montée de l'erbium

Pour confirmer l'existence de deux processus d'excitation différents selon la structure du film, on étudie le temps de montée de l'erbium qui est un paramètre dépendant du mode d'excitation. Des expériences de PL résolue en temps sont réalisées à 300 K sur les films de $\text{SiN}_x:\text{Er}$ avec une excitation à 355 nm. Le signal de l'erbium détecté à 1,54 μm est présenté en Figure 3-15 pour les films recuits à 700 et 1200 °C. On constate que l'excitation est légèrement plus rapide dans le cas du film recuit à 700 °C. On modélise ces spectres grâce à la fonction (3-2) tirée d'un modèle simple considérant que l'excitation des ions Er^{3+} se fait via le premier état excité $^4\text{I}_{13/2}$ [23]. Or ce processus se fait probablement via le niveau $^4\text{I}_{9/2}$ dont la luminescence à 980 nm est visible dans les matrices de SiO_x , le temps de transfert d'énergie des nc-Si vers l'erbium doit alors tenir compte du temps de relaxation de l'état $^4\text{I}_{9/2}$ vers l'état $^4\text{I}_{13/2}$.

$$I_{PL} = A(e^{-t/\tau} - e^{-t/\tau_m}) \quad (3-2)$$

où I_{PL} est l'intensité de PL à 1,54 μm , A un coefficient de proportionnalité, τ le temps de déclin des ions Er^{3+} et τ_m le temps de montée de la luminescence.

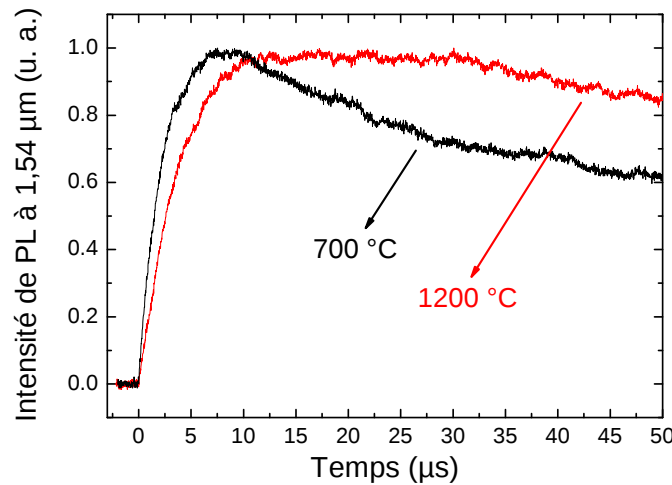


Figure 3-15 : Intensités de PL résolue en temps de l'erbium mesurées à 1,54 μm à 300 K sur les films de $\text{SiN}_x:\text{Er}$ recuits à 700 et 1200 °C pour une excitation à 355 nm.

Les temps de montée ainsi obtenus sont de 2,3 μs et 3,8 μs pour les films recuits respectivement à 700 et 1200 $^\circ\text{C}$. On note donc bien une différence dans le mode d'excitation des ions Er^{3+} . Cette expérience démontre bien que deux processus d'excitation différents se produisent dans nos films et renforce l'hypothèse selon laquelle cette différence est en rapport direct avec la structure de l'échantillon.

Un processus de transfert d'énergie se produit donc dans les films de nitrure de silicium riches en silicium et dopés à l'erbium, permettant l'excitation indirecte des ions Er^{3+} ; ce processus de transfert d'énergie dépend fortement de la structure des films. Pour les basses températures de recuit, les échantillons sont amorphes et les états électroniques qui couplent avec les ions Er^{3+} sont probablement des états induits par le désordre et localisés dans la bande interdite de la matrice SiN_x . Pour des températures de recuit supérieures à 1100 $^\circ\text{C}$, les nc-Si pourraient jouer un rôle majeur dans le processus d'excitation des ions Er^{3+} pour les basses longueurs d'onde d'excitation et permettre ainsi une forte exaltation du signal de PL de l'erbium.

3.2 Influence de la composition des films de $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{Er}$ sur la photoluminescence de l'erbium

Cette étude porte sur des couches minces d'oxynitrure de silicium SiO_xN_y dopées à l'erbium, élaborées par évaporation réactive de silicium sous un plasma d'azote et d'oxygène. Le mélange gazeux utilisé pour la création du plasma est constitué exclusivement d'azote et d'oxygène dans des proportions variant selon l'échantillon. Tous les films sont dopés à l'erbium ; le dépôt de ce dernier est régulé afin d'obtenir une concentration de 0,3 at. % d'erbium. Le substrat utilisé est du silicium cristallin (100) et les films déposés ont une épaisseur de 200 nm environ.

Dans une première partie, on s'intéresse à la composition chimique et à la structure des films en fonction de la quantité d'oxygène présente dans le mélange gazeux utilisé pour créer le plasma. Une étude quantitative de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) nous donne la composition des couches minces ; les spectroscopies d'absorption infrarouge et Raman, ainsi que les images de MET nous renseignent sur la structure des films. Dans une deuxième partie, les propriétés de PL continue sont présentées en fonction de la quantité d'oxygène introduite dans les films. Enfin, des études de spectroscopies d'excitation de PL, de PL résolue en temps et de PL continue en fonction de la puissance excitatrice nous permettent de comprendre les résultats de PL continue en rapport avec la quantité d'oxygène insérée dans les couches minces.

3.2.1 Analyse structurale

3.2.1.1 Composition chimique

La composition des films non recuits est obtenue à partir des spectres XPS, plus particulièrement grâce aux pics des niveaux de cœur Si_{2p} , N_{1s} et O_{1s} observés

respectivement autour de 102, 398 et 535 eV. Les concentrations atomiques des différents éléments chimiques sont calculées à partir des intensités intégrées relatives de ces pics et des facteurs de sensibilité atomique tabulés. La composition des films ainsi obtenue est présentée dans le Tableau 1 ; on notera que le film de SiN_x étudié dans la première partie de ce chapitre présente une plus grande quantité d'oxygène d'après l'étude XPS (13 %) par rapport à l'étude RBS (5 %). Ce film a été élaboré sous un plasma d'azote seul et l'oxygène qu'il contient provient d'une oxydation lors de la remise à l'air ; l'oxydation est donc préférentiellement en surface et la technique XPS étant particulièrement sensible à la composition de surface du film, elle surestime la quantité d'oxygène dans notre échantillon de SiN_x . Pour les autres échantillons, l'incorporation d'oxygène étant réalisée durant le dépôt des couches, l'oxygène est réparti en volume dans les échantillons ; l'erreur sur la concentration en oxygène obtenue par XPS pour ces films est alors faible car les concentrations en surface et en volume sont identiques. Pour des raisons de cohérence de l'étude de la composition chimique, on utilisera les valeurs obtenues par XPS pour tous les échantillons, y compris pour le film élaboré sans apport d'oxygène dans le plasma.

Les valeurs du Tableau 1 rendent possible la déduction de l'excès de silicium dans les couches par rapport aux phases stœchiométriques SiO_2 et Si_3N_4 . En effet, les matériaux SiO_xN_y sont des composés gouvernés par la règle de Mott qui stipule que chaque atome de Si a une quadruple coordination avec quatre atomes d'oxygène et/ou d'azote, chaque atome d'oxygène est coordonné à deux atomes de silicium comme dans SiO_2 et chaque atome d'azote est coordonné à trois atomes de silicium comme dans Si_3N_4 . La quantité de silicium nécessaire pour obtenir une matrice d'oxynitrure de silicium stœchiométrique peut être calculée à partir des valences du silicium (+IV), de l'oxygène (-II) et de l'azote (-III), sous l'hypothèse que la somme des valences positives doit être égale à la somme des valences négatives. Pour une matrice stœchiométrique, on peut donc écrire l'équation : $4X_{\text{Si}} = 3X_{\text{N}} + 2X_{\text{O}}$ où X_{Si} , X_{N} et X_{O} représentent respectivement les pourcentages atomiques de silicium, d'azote et d'oxygène dans SiO_xN_y . Ainsi, la différence entre la quantité de silicium mesurée dans les films et la quantité de Si calculée pour une matrice stœchiométrique correspond au silicium en excès, c'est-à-dire aux domaines de silicium pur dispersés dans la matrice d'oxynitrure de silicium.

Pour calculer l'excès de Si dans un film de SiO_xN_y dont la composition est X_{Si} % de silicium, X_{N} % d'azote et X_{O} % d'oxygène, on considère que le silicium est réparti dans la couche comme suit :

- * Si lié à O dans la phase stœchiométrique SiO_2 : $X_{\text{O}}/2$,
- * Si lié à N dans la phase stœchiométrique Si_3N_4 : $3 X_{\text{N}}/4$,
- * Si lié à Si (quantité d'excès de Si dans le film) : $X_{\text{Si}} - X_{\text{O}}/2 - 3 X_{\text{N}}/4$.

La proportion de silicium qui est en excès dans la couche mince est donc de $(X_{\text{Si}} - X_{\text{O}}/2 - 3 X_{\text{N}}/4) / (X_{\text{Si}} + X_{\text{O}} + X_{\text{N}})$. La fraction volumique de ces domaines de Si pur peut être estimée à une valeur avoisinant les 20 % pour des valeurs de p (pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux) inférieures ou égales à 8, à 8 % pour une valeur de p de 15 et 2,5 % pour p valant 100. On note que plus la concentration en oxygène dans les films augmente, plus l'excès de silicium diminue.

Composition du gaz N_2 / O_2 (%)	p (% d'oxygène dans le gaz)	Composition du film			
		% Si	% O	% N	Si en excès (%)
100 / 0	0	50	13	37	16
97,5 / 2,5	2,5	53	17	30	22
95 / 5	5	54	24	22	25,5
92 / 8	8	51	25	24	20,5
85 / 15	15	41	44	15	8
0 / 100	100	35	65	0	2,5

Tableau 1: Composition et pourcentage de silicium en excès obtenus par spectroscopie de photoélectrons X pour les films d'oxynitrure de silicium SiO_xN_y non recuits élaborés avec un pourcentage d'oxygène p dans le mélange gazeux.

La Figure 3-16 montre les évolutions des concentrations en oxygène et en azote dans les films de SiO_xN_y non recuits en fonction du pourcentage d'oxygène p dans le mélange gazeux. Comme attendu, la quantité d'oxygène augmente et la quantité d'azote diminue avec l'augmentation de p, mais la quantité d'oxygène est bien plus élevée dans l'échantillon que dans le mélange gazeux ; le phénomène contraire est observé pour l'azote. Par exemple, le mélange contenant 15 % d'oxygène donne lieu à une matrice de $\text{Si}_{0,41}\text{O}_{0,44}\text{N}_{0,15}$; ceci peut être expliqué par la forte réactivité des ions, atomes et molécules d'oxygène provenant du plasma, par rapport à celle des entités d'azote.

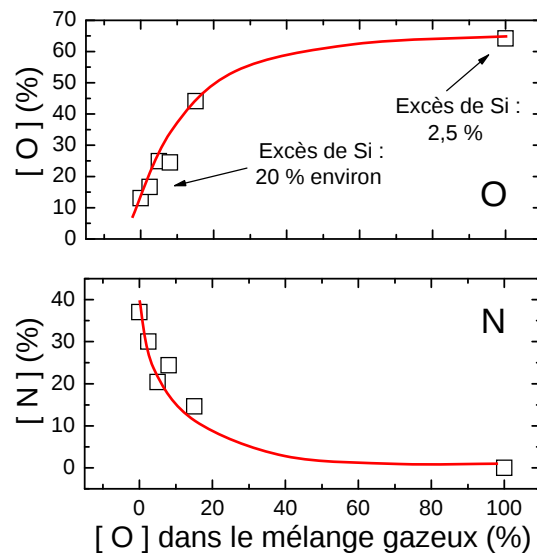


Figure 3-16 : Concentrations en oxygène et en azote dans les films d'oxynitrure de silicium non recuits en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux utilisé lors de l'élaboration.

3.2.1.2 Structure des films non recuits

Les spectres d'absorption infrarouge des films non recuits $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:Er}$ sont présentés en Figure 3-17 pour les différentes concentrations en oxygène. Ces spectres montrent uniquement une bande dans la gamme $800\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$. Comme attendu, aucune bande correspondant aux liaisons hydrogène dans Si-H, N-H ou Si-OH n'est observée dans toute la gamme de nombre d'onde étudiée ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$), c'est pourquoi seul le domaine $600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ a été représenté sur la Figure 3-17. Pour le film ne contenant pratiquement pas d'oxygène (13 % en XPS), le spectre est caractéristique d'une matrice SiN_x avec une bande à 850 cm^{-1} correspondant au mode d'élongation asymétrique de la liaison Si-N [24, 25, 26]. Le spectre du film contenant 65 % d'oxygène montre une faible bande d'absorption à 800 cm^{-1} ainsi qu'une étroite bande très intense à 1060 cm^{-1} ; elles correspondent respectivement aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique de l'atome d'oxygène dans le groupement Si-O-Si [27, 28, 29]. Dans les oxydes de silicium, il est bien connu que la position du pic principal se décale vers les hauts nombres d'onde pour des concentrations en oxygène croissantes. Cet effet a déjà été observé par plusieurs groupes [28] qui ont montré que la fréquence de cette bande et la composition x de la phase d'oxyde de silicium SiO_x sont liés par une relation linéaire. En utilisant des échantillons de référence, la relation $x = (\nu - 918) / 81$ a été déterminée dans notre groupe et donne une formule de $\text{SiO}_{1,75}$, en très bon accord avec la composition de $\text{SiO}_{1,85}$ obtenue par XPS pour le film contenant 65 % d'oxygène. Pour les films ayant une concentration en oxygène intermédiaire, la bande d'absorption se situe entre 875 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} et est très large, certainement parce qu'elle correspond à la convolution de plusieurs bandes relatives aux configurations $\text{Si-O}_\alpha\text{N}_{4-\alpha}$ (où $\alpha = 0, 1, 2, 3$ et 4). Si les échantillons d'oxynitride de silicium étaient composés d'un mélange des deux phases SiO_2 et Si_3N_4 , les spectres devraient être la somme de deux bandes correspondant à ces deux composés.

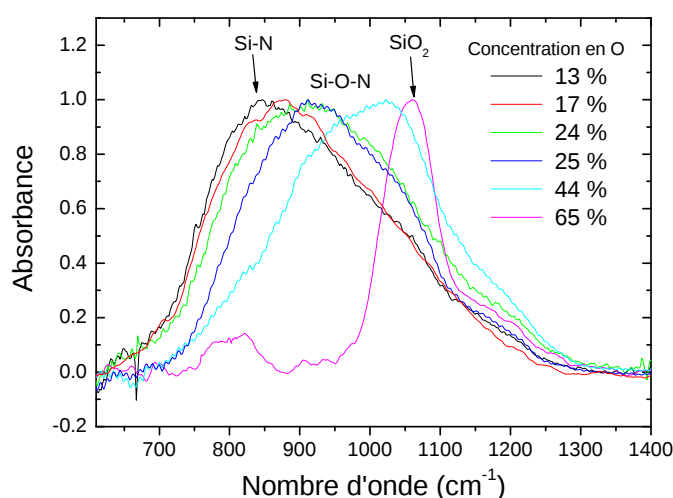


Figure 3-17 : Spectres d'absorption IR normés des films d'oxynitride de silicium non recuits. Les résultats sont présentés pour différentes concentrations en oxygène.

Or, les spectres sont constitués d'une unique bande très large et non pas de deux pics ; de plus, le déplacement continu du pic depuis la position du film pur de nitrure de silicium vers celle du film de silice pure suggère que la structure est cohérente avec la formation de films homogènes décrits par un modèle de liaisons aléatoires. Un tel décalage a déjà été observé par plusieurs auteurs dans des films d'oxynitrure de silicium [30, 31] et est attribué à la forte électronégativité des atomes d'oxygène remplaçant les atomes d'azote au fur et à mesure que la concentration en oxygène croît. Plusieurs groupes attribuent cette bande aux modes d'élongation du groupement $\text{Si}-(\text{O}, \text{N})$ [30, 32].

La spectroscopie Raman est un moyen efficace pour déterminer si nos films contiennent des amas de silicium pur, que ce soit sous forme cristalline ou amorphe. Le silicium cristallin massif présente une bande très étroite et intense avec un déplacement Raman à 520 cm^{-1} correspondant au mode transverse optique (TO) des phonons ; quant au silicium amorphe, il présente généralement deux bandes larges et peu intenses à 150 et 480 cm^{-1} correspondant respectivement aux modes transverse acoustique (TA) et transverse optique (TO). La Figure 3-18 montre les spectres Raman normés des films d'oxynitrure de silicium non recuits pour les différentes concentrations en oxygène. Les films minces sont déposés sur substrat de silicium cristallin dont le signal très intense est clairement visible à 520 cm^{-1} . Pour les échantillons contenant une faible concentration en oxygène (inférieure ou égale à 24 %), les spectres Raman font apparaître les bandes caractéristiques du silicium amorphe autour de 150 et 480 cm^{-1} ; la spectrométrie Raman confirme l'existence d'excès de silicium et donc la présence d'agrégats de silicium pur amorphes dans ces couches. En revanche, les films pour lesquels la teneur en oxygène est plus élevée (plus de 25 %) ne montrent pas les bandes caractéristiques du silicium amorphe ; on remarque toutefois que les modes longitudinal acoustique (LA) et longitudinal optique (LO) du substrat de silicium cristallin sont présents dans la gamme $200\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$.

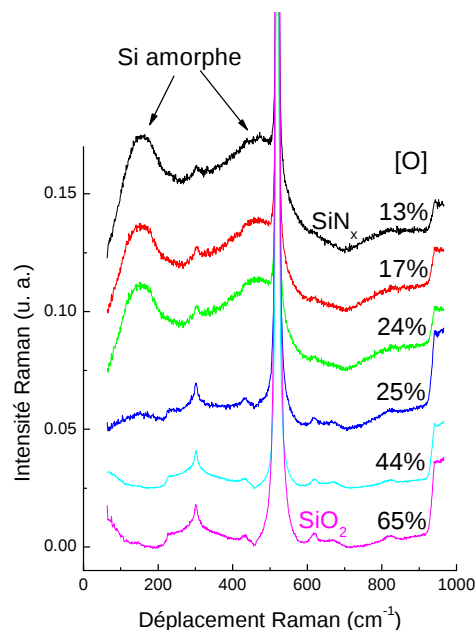


Figure 3-18 : Spectres Raman normés des films non recuits d'oxynitrure de silicium. Les spectres ont été décalés verticalement pour la clarté de la figure.

Ces résultats n'excluent pas la présence d'amas de silicium pur dans les films contenant plus de 25 % d'oxygène ; en effet, la largeur de bande interdite des films devient de plus en plus grande avec l'ajout d'oxygène, et il est possible que les films les plus riches en oxygène soient transparents pour l'excitation à 488 nm utilisée dans ces expériences. Cependant, il est très probable que la quantité de silicium en excès diminue pour des concentrations en oxygène croissantes, comme le montrent les expériences de spectroscopie de photoélectrons X.

3.2.1.3 Structure des films recuits

La structure atomique des films non recuits n'est pas stable et est modifiée par les traitements thermiques. Cette évolution est suivie par spectroscopie d'absorption infrarouge pour les films de SiO_xN_y contenant différentes concentrations en oxygène et recuits à des températures supérieures à 1000 °C (Figure 3-19).

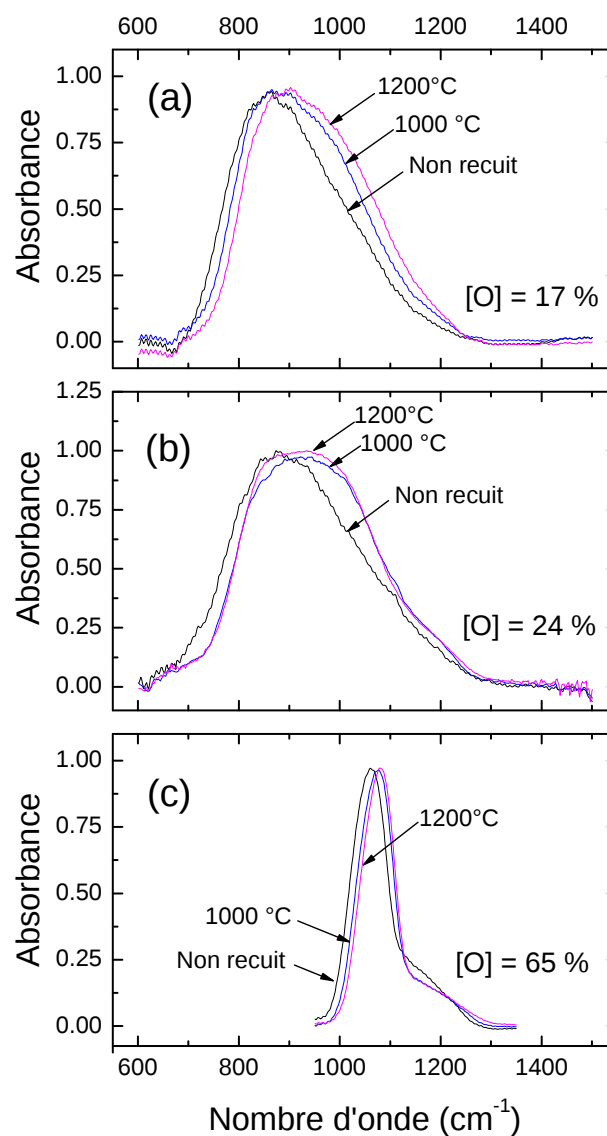


Figure 3-19 : Spectres d'absorption infrarouge des échantillons de SiO_xN_y en fonction de la température de recuit pour les films contenant 17 % (a), 24 % (b) et 65 % (c) d'oxygène.

Les films non recuits comportant 17 et 24 % d'oxygène (Figure 3-19 (a) et (b)) présentent une bande d'absorption intense correspondant aux vibrations d'élongation du groupement Si-(O, N). Avec les traitements thermiques, cette bande se décale vers les nombres d'onde plus élevés. Un tel déplacement montre que la matrice subit un réarrangement structural et évolue vers des phases plus stables, très certainement Si, SiO_2 et Si_3N_4 . De plus, un épaulement, plus ou moins marqué selon la concentration en oxygène, apparaît autour de 1000 cm^{-1} : il est corrélé à une augmentation du nombre de liaisons Si-N₄ résultant de la précipitation de nanoparticules de Si [12]. Puisque la composition des films demeure inchangée après traitement thermique, nous pouvons conclure qu'une séparation de phase se produit dans les couches et que des zones de silicium pur apparaissent suivant la réaction : $\text{SiO}_x\text{N}_y \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4$. La bande d'absorption de la couche contenant 65 % d'oxygène (Figure 3-19 (c)) se déplace également vers les hauts nombres d'onde avec la température de recuit. Elle passe ainsi de 1060 cm^{-1} pour le film non recuit à 1080 cm^{-1} , position correspondant à une matrice de SiO_2 pur, après un traitement thermique à $1200\text{ }^\circ\text{C}$. La bande d'absorption se décalant encore entre les recuits à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ et à $1200\text{ }^\circ\text{C}$, il semble que la modification de la structure des échantillons se poursuive jusqu'à des températures très élevées. On considère toutefois que la décomposition des phases est achevée pour une température de recuit de $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

La séparation de phases de la matrice et l'apparition de nanocristaux de silicium peut être confirmée par microscopie électronique en transmission. Les images de MET réalisées sur le film de nitrure de silicium SiN_x (Figure 3-4) ont déjà montré que des nc-Si apparaissent à partir d'une température de recuit de $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Des images de MET en champ sombre sont également réalisées sur les films contenant 17 et 24 % d'oxygène et recuits respectivement à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ et $1300\text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 3-20). Les clichés de diffraction correspondants sont présentés en encart. On observe la présence de nanocristaux en clair et les distances interréticulaires des plans diffractants, calculées à partir des anneaux des clichés de diffraction, confirment qu'il s'agit effectivement de silicium cristallin. Comme pour le film de SiN_x , la taille des particules de c-Si est de quelques nanomètres. Ces micrographies confirment bien la présence de nanocristaux de silicium dans les films recuits à haute température, quelle que soit la concentration en oxygène dans les couches.

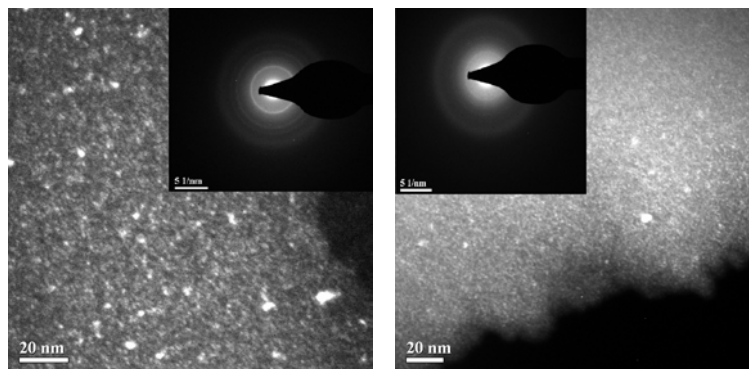


Figure 3-20 : Images de Microscopie Electronique en Transmission en champ sombre des films contenant 17 % (a) et 24 % (b) d'oxygène recuits respectivement à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ et à $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Les clichés de diffraction électronique correspondants sont présentés en encart.

L'apparition de nc-Si est confirmée par spectrométrie Raman. L'étude sur le film de SiN_x (Paragraphe 3.1.1.2) nous a montré la présence d'amas de silicium amorphe dès le dépôt des couches et la cristallisation des particules de Si à partir d'une température de 1000 °C. La Figure 3-21 montre les spectres Raman de films de SiO_xN_y (17 % d'oxygène) déposés sur silice fondue et recuits à différentes températures. Pour des recuits inférieurs ou égaux à 700 °C, on observe les bandes caractéristiques du silicium amorphe à 160 cm^{-1} et 480 cm^{-1} . Pour un recuit à 1000 °C, la bande à 480 cm^{-1} laisse apparaître un épaulement aux hauts nombres d'onde. A 1100 °C, cet épaulement devient un pic à part entière situé à 509 cm^{-1} et indiquant la formation de nc-Si dans le film. Dans le même temps, les bandes correspondant au silicium amorphe diminuent en intensité. Ceci confirme la présence d'amas de silicium amorphe après dépôt des films de SiO_xN_y et la cristallisation de nanoparticules de silicium à haute température de recuit, quelle que soit la concentration en oxygène.

La spectrométrie Raman permet également de réaliser une étude comparative sur la cristallisation des agrégats de Si amorphe dans les oxynitrures de silicium. La Figure 3-22 montre les spectres Raman de films de SiO_xN_y non recuits et recuits à 1100 °C pour des teneurs en oxygène de 13, 17 et 44 %. Pour l'échantillon non recuit contenant 44 % d'oxygène, la bande TA du Si amorphe (autour de 150 cm^{-1}) n'est pas observée : aucun amas de Si amorphe n'est donc détecté, comme le montrait déjà la Figure 3-18. Après un traitement thermique à 1100 °C, le spectre ne présente pas de modifications malgré la démixture mise en évidence par l'étude de spectroscopie d'absorption infrarouge. Cet échantillon avec une forte concentration en oxygène contient un faible excès de Si et les amas de Si se formant par démixture ont très certainement des tailles trop faibles pour être détectés en spectrométrie Raman. Les spectres Raman des couches minces non recuites qui contiennent 13 et 17 % d'oxygène montrent, quant à elles, les bandes TA et TO du Si amorphe à 150 et 480 cm^{-1} avec une intensité légèrement plus importante pour le film avec la concentration en oxygène plus faible : les films de nitrure et d'oxynitrure de silicium contiennent donc effectivement du Si en excès et cet excès est d'autant plus important que la concentration en oxygène diminue (voir également paragraphe 3.2.1.2).

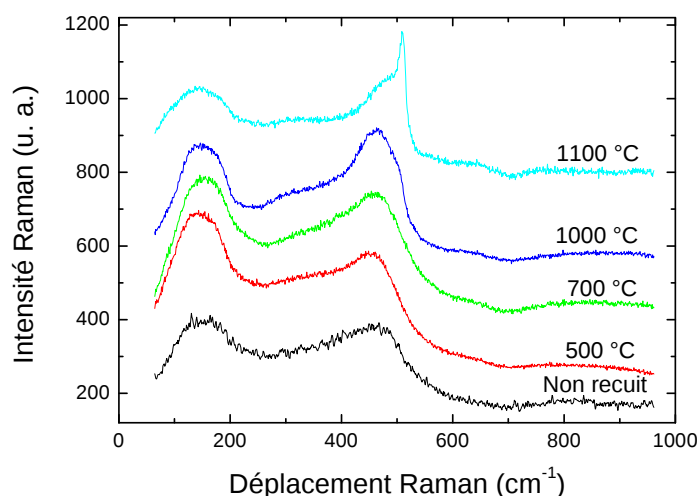


Figure 3-21 : Spectres RAMAN de films de SiO_xN_y (17 % d'oxygène) déposés sur silice fondue et recuits à différentes températures. Les spectres ont été décalés verticalement pour la clarté.

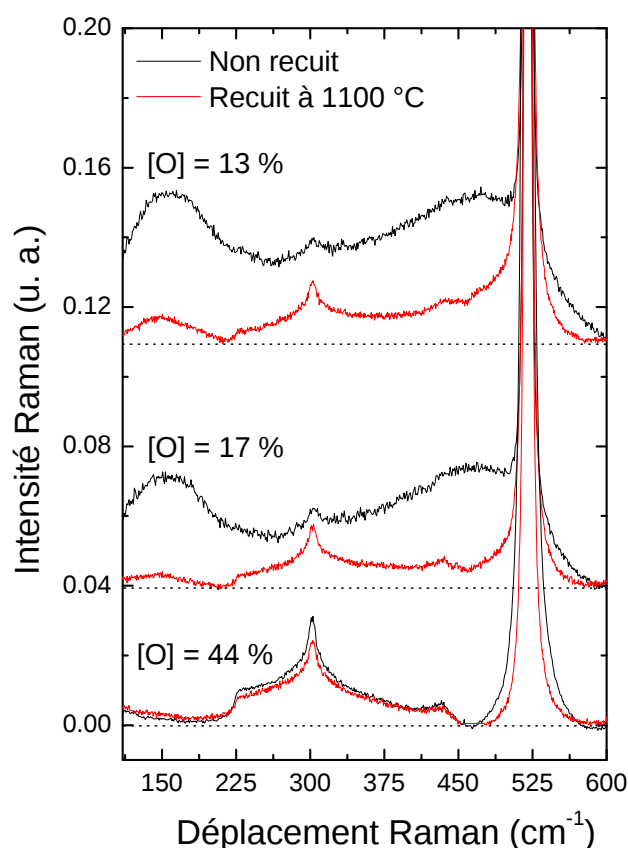


Figure 3-22 : Spectres Raman de films de SiO_xN_y non recuits et recuits à 1100 °C pour des concentrations en oxygène de 13, 17 et 44 %. Les spectres sont décalés verticalement pour chaque concentration en oxygène.

Après un recuit à 1100 °C, température de cristallisation du silicium nanométrique, la bande TA correspondant au Si amorphe est toujours observée pour ces deux compositions, bien qu'elle soit de très faible intensité pour l'échantillon avec 17 % d'oxygène. Ceci révèle que la cristallisation des agrégats de Si n'est pas achevée à 1100 °C et que les couches minces azotées sont d'une grande stabilité. L'échantillon contenant le plus d'azote (13 % d'oxygène) présente également une plus grande quantité de Si non cristallisé après un recuit à 1100 °C : il apparaît que plus la quantité d'azote est importante, plus la cristallisation des agrégats de Si est difficile. Au contraire, on sait que dans les oxydes de silicium sous-stœchiométriques, la totalité du silicium en excès est cristallisée pour une température de 1100 °C [33] : le silicium en excès cristallise ainsi à des températures plus faibles dans les oxydes que dans les nitrures de silicium.

3.2.1.4 Bilan de l'étude de la structure

Les films non recuits sont composés d'une phase d'oxynitrure de silicium amorphe SiO_xN_y et contiennent des particules de silicium pur amorphes dont la taille est difficile à déterminer. L'excès de Si dans les couches diminue lorsque la teneur en

oxygène dans les films augmente. Notre technique d'élaboration nous permet de contrôler la quantité d'oxygène dans les films ; cette dernière conditionne totalement l'excès de Si et il nous est impossible de décorréler ces deux grandeurs. La structure des films ayant subi des recuits inférieurs ou égaux à 700 °C évolue peu, les matrices contenant de l'azote sont très stables. A partir d'une température de 1000 °C, des grains de Si cristallisés de taille nanométrique apparaissent dans les films mais la totalité du Si amorphe n'a pas disparue en raison d'une cristallisation difficile dans les films contenant de l'azote. La densité de nc-Si augmente très certainement avec la température de recuit. A 1200 °C, la phase de SiO_xN_y est toujours amorphe.

3.2.2 Photoluminescence en fonction de la composition des films de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:Er}$

o Dans le domaine visible

L'étude du film de $\text{SiN}_x\text{:Er}$ a montré qu'une bande de luminescence apparaissait autour de 600 nm après un traitement thermique à haute température. L'origine de cette bande n'est pas claire (nanocristaux de silicium, défauts luminescents, états d'interface...) ; cependant, cette luminescence pourrait permettre un transfert d'énergie vers les ions Er^{3+} et améliorer ainsi leur photoluminescence. La Figure 3-23 présente l'évolution de cette bande de PL à 300 K en fonction de la concentration en oxygène contenue dans des films de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:Er}$ recuits à 1200 °C. Une bande de PL est présente autour de 600 nm pour les plus faibles concentrations en oxygène (25 % et moins) ; sa position ne coïncide pas avec l'énergie à laquelle apparaît habituellement la photoluminescence des nc-Si, il est donc peu probable que cette luminescence soit la signature de nanocristaux de silicium. Il semble n'exister aucune corrélation entre l'intensité de cette bande de PL à 600 nm et la concentration en oxygène dans les films.

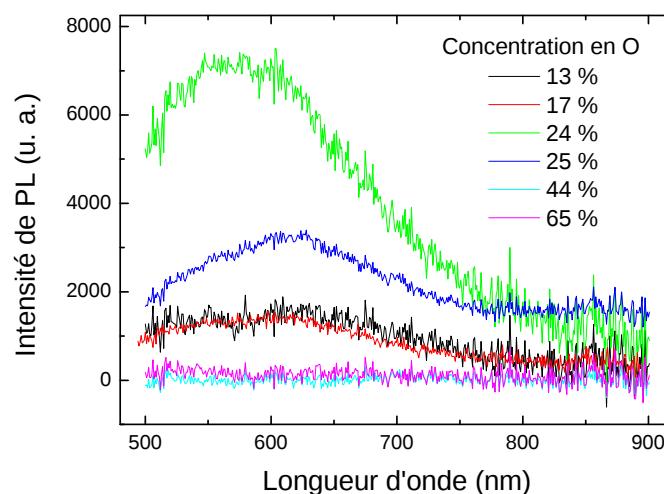


Figure 3-23 : Evolution de la bande de photoluminescence autour de 600 nm mesurée à 300 K en fonction de la concentration en oxygène dans des films de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:Er}$ recuits à 1200 °C.

o Photoluminescence de l'erbium

L'intensité de photoluminescence de l'erbium à $1,54 \mu\text{m}$ est étudiée en fonction de la température de recuit sur des films de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:Er}$ contenant des concentrations en oxygène allant de 13 à 65 % (Figure 3-24). Les mesures sont effectuées à 300 K avec une excitation indirecte à 325 nm. Le spectre typique de PL de l'erbium est présenté en encart de la Figure 3-24. Peu importe la température de recuit, aucune PL de l'erbium n'est observée pour les échantillons ayant une concentration en oxygène de plus de 40 % (films pour lesquels l'excès de Si est faible). Pour les autres films, la PL de l'erbium est observée quelle que soit la température de recuit. L'intensité à $1,54 \mu\text{m}$ est faible pour les couches recuites à 500°C et augmente avec la température de recuit, particulièrement entre 1000 et 1200°C . L'augmentation de l'intensité de PL pourrait être due à un transfert d'énergie des nc-Si vers l'Er mais cette exaltation du signal débute avant l'apparition des nc-Si. L'augmentation de l'intensité de PL de l'erbium avec la température de recuit pourrait également être la conséquence des traitements thermiques qui modifient la structure atomique locale autour des ions Er^{3+} ; ces derniers deviennent ainsi optiquement actifs. Cette activation optique pourrait être liée à la diffusion d'atomes tels que l'oxygène ou l'azote qui passiveraient alors les liaisons pendantes du silicium. La présence d'amas de Si pur semble néanmoins nécessaire puisque la PL de l'erbium est absente dans les films très riches en oxygène où il y a très peu ou pas d'excès de Si. Cependant, les films contenant une très faible teneur en oxygène (et donc un excès de Si important) ne présente qu'une faible PL à $1,54 \mu\text{m}$, la composition du film (quantités d'oxygène et de Si) apparaît donc comme étant très importante. L'intensité de PL de l'erbium est optimale pour des concentrations en oxygène proches de 25 % et pour des traitements thermiques supérieurs à 1000°C . Comme dans l'étude de Cueff *et al.* [34] sur des films élaborés par pulvérisation réactive, notre film de SiO_xN_y maximisant $I(\text{PL})$ de l'erbium contient autant d'oxygène (25 %) que d'azote (24 %).

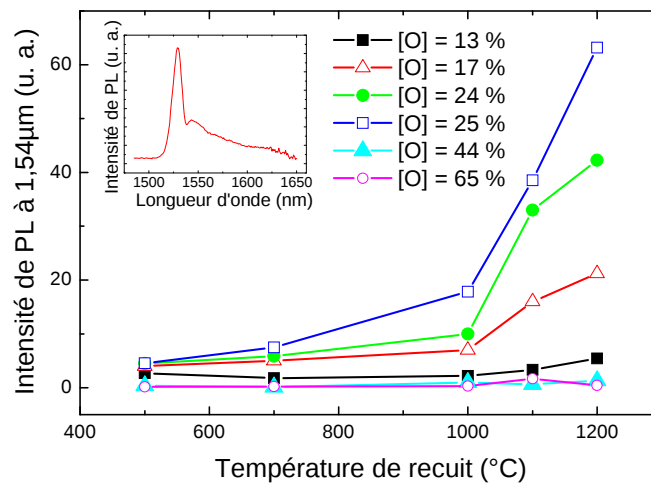


Figure 3-24: Evolution de $I(\text{PL})$ de l'erbium à $1,54 \mu\text{m}$ en fonction de la température de recuit pour les films de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:Er}$ contenant entre 13 % et 65 % d'oxygène. Les mesures sont réalisées à 300 K avec une excitation indirecte à 325 nm. En encart : spectre typique de PL de l'erbium à $1,54 \mu\text{m}$ obtenu à 300 K pour une excitation indirecte à 325 nm.

En outre, pour les films contenant plus de 40 % d'oxygène et peu d'excès de silicium, l'absence de PL dans le domaine visible pour les films recuits à haute température coïncide avec une absence de PL des ions Er^{3+} à $1,54 \mu\text{m}$. Cependant, pour les films contenant moins de 40 % d'oxygène, il ne semble pas y avoir de relation entre l'intensité de cette bande visible et celle des ions erbium. En effet, l'intensité de PL à $1,54 \mu\text{m}$ augmente continûment avec la concentration en oxygène (jusqu'à 25 %) mais ce n'est pas le cas de l'intensité de la bande à 600 nm qui ne trouve pas d'évolution logique en fonction de la teneur en oxygène. Cette absence de corrélation entre les bande de PL visible et à $1,54 \mu\text{m}$ écarte l'hypothèse d'un possible transfert d'énergie entre les centres qui luminescent à 600 nm et les ions Er^{3+} .

3.2.3 Analyse et interprétation des résultats

3.2.3.1 Etude de la désexcitation de l'Er : mesure du temps de déclin

L'augmentation de l'intensité de PL des ions Er^{3+} avec la température de recuit pourrait être la conséquence d'une diminution des processus de recombinaison non radiative. Afin de tester cette hypothèse, des expériences de photoluminescence résolue en temps sont réalisées sur la PL de l'erbium à 300 K avec une excitation non résonante à 355 nm. On utilise une résistance de $100 \text{ k}\Omega$ pour le photomultiplicateur afin d'obtenir à la fois une PL suffisamment intense pour être mesurée et un temps de réponse du détecteur suffisamment court pour s'assurer que le temps mesuré n'est pas limité par le système de détection. Les valeurs du temps de déclin des ions Er^{3+} à $1,54 \mu\text{m}$ sont ensuite extraites grâce à une modélisation des intensités de PL résolue en temps par une somme de deux exponentielles décroissantes. Le temps de déclin le plus long obtenu après modélisation correspond au temps de déclin de l'erbium (voir page 71) et est présenté sur la Figure 3-25 (a) pour les films de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:Er}$ recuits à différentes températures et contenant 17, 24 et 25 % d'oxygène.

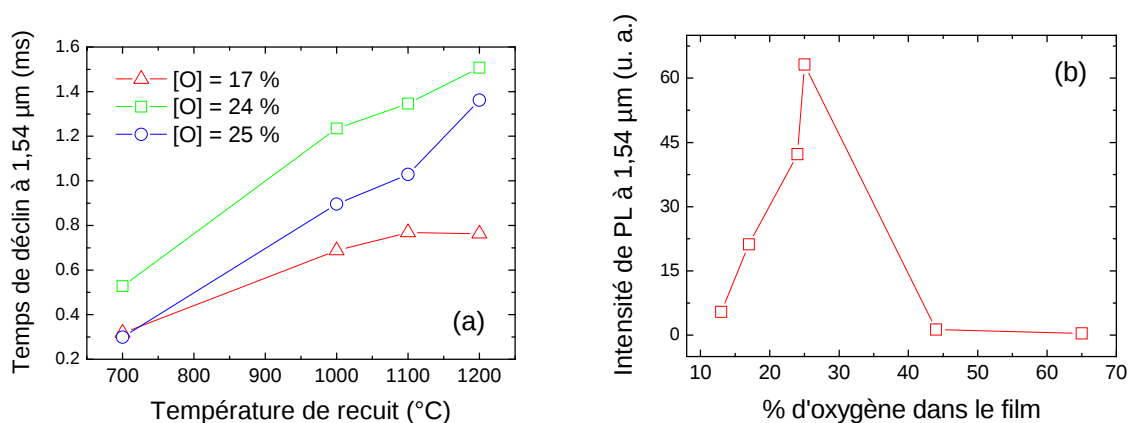


Figure 3-25 : (a) Evolution du temps de déclin de l'erbium à $1,54 \mu\text{m}$ mesuré à 300 K en fonction de la température de recuit pour des films de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:Er}$ contenant entre 17 % et 25 % d'oxygène. L'excitation des ions Er^{3+} est indirecte et se fait à 355 nm. (b) Evolution de l'intensité de PL de l'erbium à $1,54 \mu\text{m}$ mesurée à 300 K pour une excitation à 325 nm en fonction du pourcentage d'oxygène contenu dans des films de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:Er}$ recuits à 1200°C .

Pour tous les films, le temps de déclin de l'erbium est une fonction croissante de la température de recuit, allant de 0,3-0,5 ms à 700 °C jusqu'à 0,8-1,5 ms à 1200 °C. Cette augmentation du temps de déclin de l'erbium avec la température de recuit confirme bien la disparition de défauts non radiatifs dans les couches avec les traitements thermiques. On constate également qu'il n'y a pas de corrélation entre la valeur du temps de déclin de l'erbium et la concentration en oxygène (ou excès de silicium) dans les couches ; les temps de déclin obtenus sont du même ordre de grandeur quelle que soit la composition de l'échantillon. Il semble donc que la désexcitation de l'erbium (caractérisée par son temps de déclin) ne soit pas à l'origine des différences observées pour l'intensité de PL à 1,54 μm en fonction de la concentration en oxygène dans les films de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:Er}$.

3.2.3.2 Processus d'excitation indirecte de l'erbium dans les films contenant des nc-Si

La dépendance de la PL de l'erbium mesurée à 1,54 μm à 300 K en fonction de la teneur en oxygène est présentée sur la Figure 3-25 (b) pour les films de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:Er}$ recuits à 1200 °C (contenant des nc-Si) pour une excitation à 325 nm. Comme on l'a vu précédemment, il existe un optimum de PL de l'erbium pour une concentration en oxygène de 25 % ; pour des concentrations en oxygène supérieures et de très faibles excès de Si, l'intensité de PL à 1,54 μm chute brutalement. L'augmentation de la quantité d'oxygène et la diminution de l'excès de silicium dans les films change très certainement l'environnement chimique des ions Er^{3+} , ce qui pourrait induire une modification de l'activation optique de ces derniers.

Pour bien comprendre ces résultats, et en particulier la forte diminution de la PL pour les fortes concentrations en oxygène, des expériences de spectroscopie d'excitation de photoluminescence sont réalisées à 300 K à 1,54 μm dans le but de sonder les mécanismes d'excitation des ions Er^{3+} dans les matrices de SiO_xN_y . Les spectres d'excitation de photoluminescence mesurés à température ambiante et à 1,54 μm sont présentés en Figure 3-26 pour les films de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:Er}$ recuits à 1200 °C et contenant 25 et 65 % d'oxygène ; le premier engendre une forte luminescence de l'erbium avec une excitation indirecte à 325 nm tandis que le second ne donne lieu à aucune PL avec la même excitation. Le spectre de PLE du film le plus riche en oxygène montre trois pics autour de 440 nm, 488 nm et 525 nm correspondant respectivement à l'excitation directe des ions Er^{3+} de l'état fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ vers les états excités $^4\text{F}_{3/2}$ et $^4\text{F}_{5/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$ et $^2\text{H}_{11/2}$. Un spectre similaire est obtenu pour le film contenant 44 % d'oxygène. Ceci démontre que les ions Er^{3+} sont optiquement actifs dans les films très riches en oxygène contenant peu ou pas du tout d'excès de silicium. Cependant, les valeurs nulles de l'intensité de PL obtenues pour les autres longueurs d'onde d'excitation (non résonantes) révèlent que l'erbium ne peut être excité de manière indirecte dans ces couches. Pour le film avec 25 % d'oxygène, le comportement de la PL de l'erbium en fonction de l'énergie excitatrice est très différent. Nous observons toujours les pics correspondant à l'excitation directe mais la principale différence concerne l'excitation indirecte des ions Er^{3+} . En effet, il y a ici une augmentation continue du signal de PLE lorsque l'énergie d'excitation augmente. Ceci montre qu'une excitation indirecte se produit préférentiellement à haute énergie. Le même comportement est observé pour tous les films de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:Er}$ contenant moins

de 40 % d'oxygène. Cette excitation indirecte, absente dans les couches très riches en oxygène, semble donc dépendre de la structure et de la composition des films. La Figure 3-27 montre les spectres de PLE mesurés à 1,54 μm à température ambiante pour tous les films de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:Er}$ recuits à 1200 °C ayant une teneur en oxygène comprise entre 13 et 44 %. Le pic d'excitation directe à 525 nm est le plus intense pour les films avec 24 et 25 % d'oxygène. L'évolution de l'intensité de PL obtenue par excitation indirecte avec la concentration en oxygène est la même que celle obtenue précédemment avec une excitation indirecte à 325 nm : il y a un optimum de la PL de l'erbium pour une concentration de 25 % en oxygène. Le processus d'excitation indirecte observé dans nos films de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:Er}$ recuits à 1200 °C a déjà été démontré dans les films de SiO_2 riches en silicium et a été attribué à un couplage entre les nc-Si et les ions Er^{3+} [3] qui se produit préférentiellement à haute énergie d'excitation. La concentration en oxygène, contrôlée lors de l'élaboration, n'est donc pas le seul paramètre pertinent nous permettant d'interpréter les différents résultats obtenus pour ces échantillons. L'excès de silicium, conditionné par la teneur en oxygène dans les couches, joue très certainement un rôle prépondérant dans l'excitation indirecte des ions Er^{3+} . On rappelle que les expériences Raman ont montré que plus les films contiennent d'oxygène, moins ils comportent de silicium en excès et qu'il n'y a pas de trace de silicium en excès dans les films contenant plus de 40 % d'oxygène. Pour étudier les mécanismes d'excitation, il est maintenant intéressant d'essayer de quantifier le processus d'excitation indirecte en fonction de la quantité de silicium en excès dans les films. En traçant le rapport du signal de PLE obtenu par excitation non résonante (à 420 nm) par celui obtenu par excitation résonante (soustraction des intensités pour λ_{exc} valant 525 nm et 520 nm), nous pouvons estimer la quantité d'excitation indirecte des ions Er^{3+} . Les résultats ainsi obtenus à 300 K pour les différents échantillons de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:Er}$ recuits à 1200 °C sont présentés en encart de la Figure 3-27. Il apparaît que l'excitation indirecte est une fonction décroissante de la quantité d'oxygène. Le poids de l'excitation indirecte des ions Er^{3+} dans les films de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:Er}$ recuits à 1200 °C peut donc être corrélée à la présence d'excès de Si.

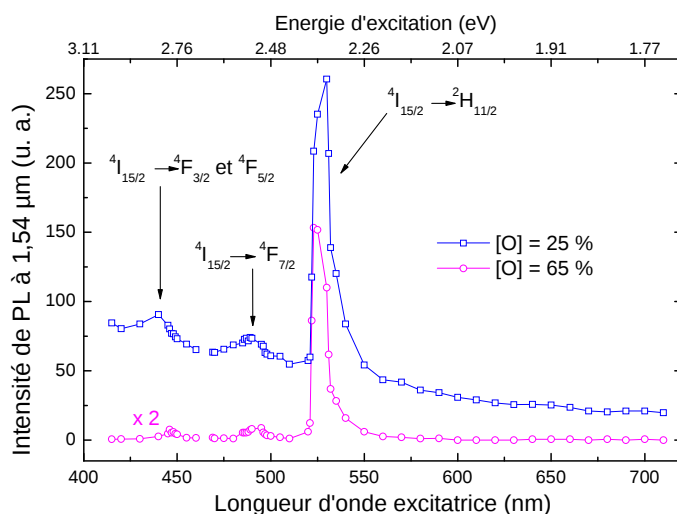


Figure 3-26 : Spectres d'excitation de photoluminescence mesurés à température ambiante et à 1,54 μm des films de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:Er}$ recuits à 1200 °C et contenant 25 % et 65 % d'oxygène.

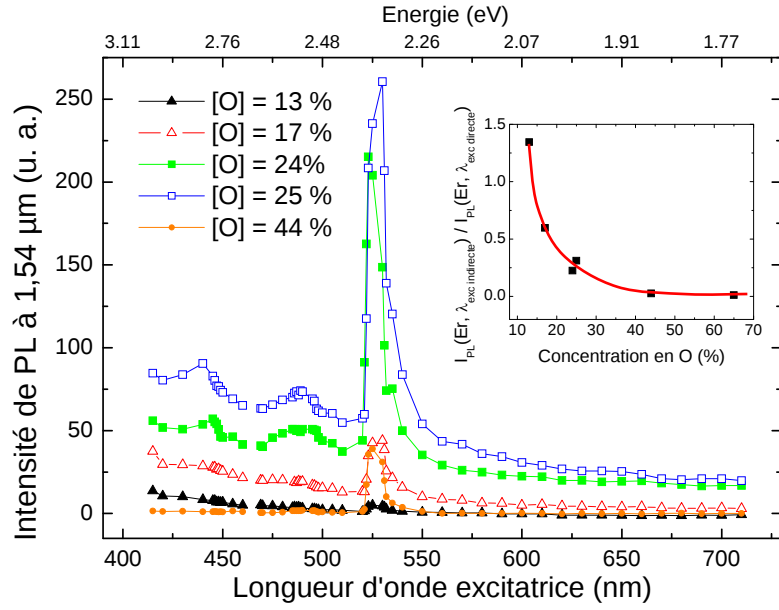


Figure 3-27 : Spectres de PLE mesurés à température ambiante à $1,54 \mu\text{m}$ sur les films de $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{Er}$ recuit à 1200°C et contenant entre 13 % et 44 % d'oxygène. En encart : évolution du rapport entre les intensités de PL à $1,54 \mu\text{m}$ mesurées à 300 K et obtenues après des excitations indirecte (à 420 nm) et directe (soustraction des intensités pour λ_{exc} valant 525 nm et 520 nm) en fonction de la concentration en oxygène des films recuits à 1200°C .

3.2.3.3 Excitation indirecte de l'erbium selon la température de recuit

Pour déterminer le rôle du silicium dans le processus d'excitation indirecte de l'erbium, on suit l'évolution des propriétés optiques de l'erbium en fonction de la température de recuit pour une excitation à 325 nm ; on étudie tout particulièrement le rapport de l'intensité de PL de l'erbium par son temps de déclin $I_{\text{PL}} / \tau_{\text{Er}}$ qui nous informe sur la section efficace d'absorption de l'erbium suivant l'équation (3-1) (voir page 72). On a vu (Figure 3-25 (a)) que le temps de déclin de l'erbium est une fonction croissante de la température de recuit, montrant une diminution du nombre de défauts non radiatifs et donc une amélioration de la qualité des films. Le rapport $I_{\text{PL}} / \tau_{\text{Er}}$ calculé pour des mesures réalisées à $1,54 \mu\text{m}$ à température ambiante est représenté sur la Figure 3-28 en fonction de la température de recuit pour le film contenant 25 % d'oxygène. Le rapport $I_{\text{PL}} / \tau_{\text{Er}}$ montre deux tendances bien distinctes. Jusqu'à une valeur de 1000°C , la valeur est pratiquement constante, montrant que le processus d'excitation est constant dans toute cette gamme de température de recuit ; l'étude de microscopie électronique en transmission a montré que l'échantillon est amorphe pratiquement dans toute cette gamme de température. Pour des recuits à des températures plus élevées, le rapport $I_{\text{PL}} / \tau_{\text{Er}}$ augmente fortement et suggère une amélioration de l'excitation des ions Er^{3+} . Ceci est corrélé avec l'apparition de nanocristaux de silicium dans les couches après traitement thermique à haute température. Pour l'échantillon recuit à 1200°C et contenant 25 % d'oxygène, il est possible de calculer la valeur de la section efficace d'absorption effective de l'erbium grâce à l'équation (3-1).

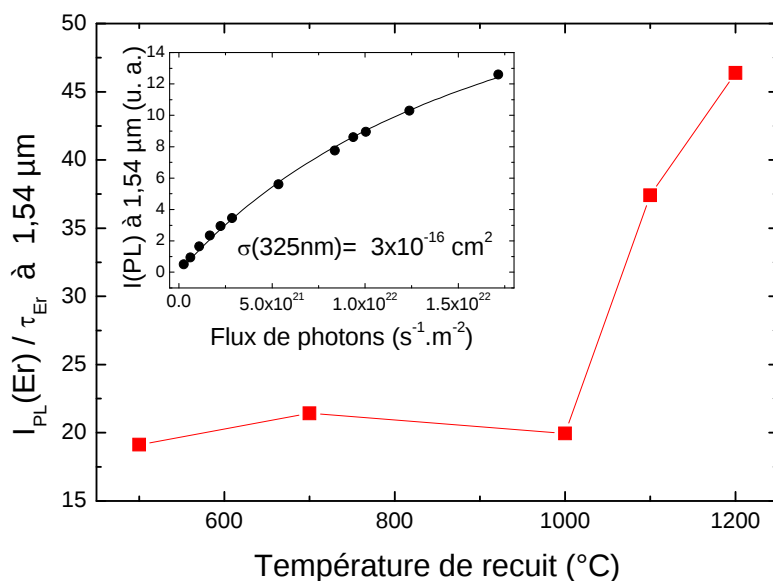


Figure 3-28 : Evolution du rapport $I_{\text{PL}} / \tau_{\text{Er}}$ calculé pour des mesures réalisées à 1,54 μm à température ambiante en fonction de la température de recuit pour le film de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:Er}$ contenant 25 % d'oxygène. En encart : Evolution de l'intensité de PL de l'erbium à 1,54 μm en fonction du flux de photons excitateurs pour le film de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:Er}$ recuit à 1200 °C et contenant 25 % d'oxygène. Les mesures sont réalisées à 300 K avec une excitation à 325 nm.

Pour ce faire, nous avons mesuré, à température ambiante, l'intensité de PL à 1,54 μm en fonction du flux de photons pour une excitation indirecte à 325 nm (en encart de la Figure 3-28). Le comportement non linéaire obtenu nous permet de calculer la valeur de la section efficace que l'on trouve être égale à $3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. Ce résultat est du même ordre de grandeur que les valeurs de section efficace d'absorption effective des ions Er^{3+} mesurées dans des films d'oxyde de silicium où il y a couplage entre les nc-Si et les ions Er^{3+} [22]. Ces résultats suggèrent que l'excès de silicium joue un rôle très important dans le processus d'excitation de l'erbium dans les films recuits à haute température. Cependant, la signature des nanocristaux de silicium n'est pas claire. En effet, le signal de photoluminescence des nc-Si n'est pas observé dans nos films ; une faible bande de photoluminescence, correspondant très certainement à des défauts luminescents de la matrice, est uniquement obtenue autour de 600 nm (Figure 3-23).

3.2.3.4 Etude de l'activation optique des ions Er^{3+}

Nous venons de voir que le rôle des nanocristaux de Si dans le processus d'excitation indirecte des ions Er^{3+} dans les films de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:Er}$ recuits à haute température n'est pas certain du fait de l'absence d'un signal de PL des nc-Si dans ces couches minces. Nous nous intéressons donc à d'autres processus pouvant être à l'origine de l'exaltation de l'intensité de PL de l'erbium pour des températures de recuit croissantes et supérieures à 1000 °C. Nous nous penchons en particulier sur l'effet de l'activation optique des ions Er^{3+} avec le traitement thermique des films.

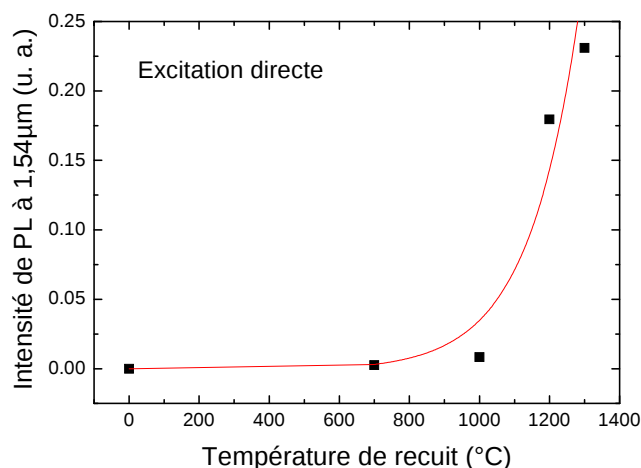


Figure 3-29 : Intensité de PL de l'erbium mesurée à 300 K à 1,54 μm après une excitation résonante (soustraction des intensités pour λ_{exc} valant 525 et 520 nm) en fonction de la température de recuit pour les films de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:Er}$ contenant 24 % d'oxygène. La ligne rouge est un guide pour l'œil.

Nous considérons que le nombre d'ions optiquement actifs est proportionnel à l'intensité de PL mesurée à 1,54 μm pour une excitation directe à 525 nm, puisqu'en théorie tous les ions Er^{3+} optiquement actifs peuvent être excités de manière résonante. La Figure 3-29 présente l'intensité de PL de l'erbium mesurée à 1,54 μm à température ambiante pour une excitation résonante à 525 nm en fonction de la température de recuit pour le film de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:Er}$ contenant 24 % d'oxygène. L'intensité de PL de l'erbium après excitation directe augmente donc très fortement pour des températures de recuit supérieures à 1000 °C et révèle un important accroissement du nombre d'ions optiquement actifs avec le traitement thermique. Une étude réalisée par Kim *et al.* [35] sur des matériaux à base de silicium dopés à l'erbium avait déjà mis en évidence la corrélation entre augmentation de la PL de l'Er à haute température de recuit et accroissement du nombre d'ions Er^{3+} optiquement actifs. De plus, les travaux de Yerci *et al.* [36] sur les nitrures de silicium dopés à l'erbium ont montré que les films de SiN_x dont l'indice de réfraction n'excédait pas 2,1 fournissent une intensité de PL de l'erbium maximale pour des températures de recuit d'au moins 1100 °C ; l'activation optique des ions Er^{3+} a donc bien lieu à très haute température de recuit. Enfin, nos résultats montrent que l'augmentation de l'intensité de PL de la terre rare à température de recuit élevée survient pour des excitations à la fois directe (à 525 nm : Figure 3-29) et indirecte (à 325 nm : Figure 3-24) et suggère que cette exaltation du signal dans les films de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:Er}$ n'est probablement pas la conséquence d'un couplage avec les nc-Si.

3.2.3.5 Etude de l'importance relative des excitations indirecte et directe selon la température de recuit

On étudie maintenant l'importance relative des excitations indirecte et directe en fonction de la température de recuit dans le but de déterminer pour quel

traitement thermique l'excitation indirecte des ions Er^{3+} est la plus efficace. On s'intéresse alors au rapport des intensités de PL de la terre rare à $1,54 \mu\text{m}$ après excitations indirecte (à 420 nm) et directe (soustraction des intensités pour λ_{exc} valant 525 et 520 nm) en fonction de la température de recuit : on obtient ainsi l'intensité de PL après excitation indirecte corrigée du nombre d'ions optiquement actifs, nous permettant de jauger l'efficacité d'excitation indirecte selon le traitement thermique. La Figure 3-30 montre le rapport des intensités de PL mesurées à $1,54 \mu\text{m}$ à 300 K après des excitations indirecte et directe en fonction de la température de recuit des films de $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{Er}$ dont la concentration en oxygène est de 24% . Il apparaît que ce rapport diminue et que l'excitation indirecte chute avec l'augmentation de la température de recuit ; dans les films d'oxynitride de silicium, l'excitation indirecte des ions Er^{3+} semble donc être plus efficace pour les basses températures de recuit, c'est-à-dire en absence de nc-Si. Ce résultat surprenant nous montre que, malgré un faible nombre d'ions Er^{3+} optiquement activés pour les films recuits à des températures inférieures ou égales à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, l'excitation indirecte de la terre rare est efficace en absence de nc-Si. L'optimum de PL de l'erbium étant tout de même obtenu à haute température de recuit, nous pouvons conclure que l'activation optique de la terre rare est un facteur déterminant dans l'obtention de films luminescents de $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{Er}$.

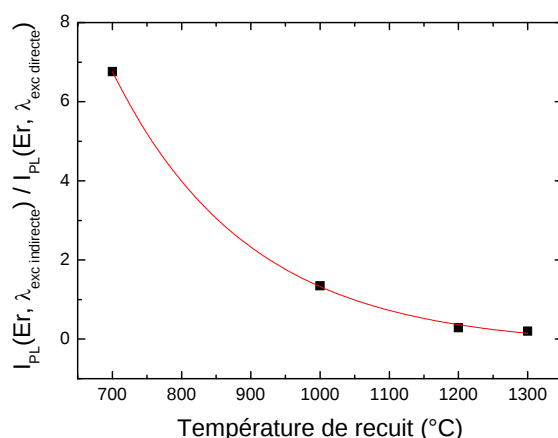


Figure 3-30 : Evolution du rapport des intensités de PL de l'erbium mesurées à température ambiante à $1,54 \mu\text{m}$ après des excitations indirecte (à 420 nm) et directe (soustraction des intensités pour λ_{exc} valant 525 et 520 nm) en fonction de la température de recuit pour les films de $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{Er}$ contenant 24% d'oxygène.

3.2.3.6 Processus d'excitation indirecte de l'erbium dans les films ne contenant pas de nc-Si

Des expériences de PLE sont réalisées dans des films recuits à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ dans le but d'étudier les mécanismes d'excitation de l'erbium dans des échantillons ne contenant pas de nc-Si. La Figure 3-31 montre les spectres de PLE réalisés à température ambiante à $1,54 \mu\text{m}$ sur les films de $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{Er}$ contenant 25% d'oxygène et recuits à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ et $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Une excitation indirecte est clairement observée dans le cas du film recuit à basse température qui ne contient pas de nc-Si.

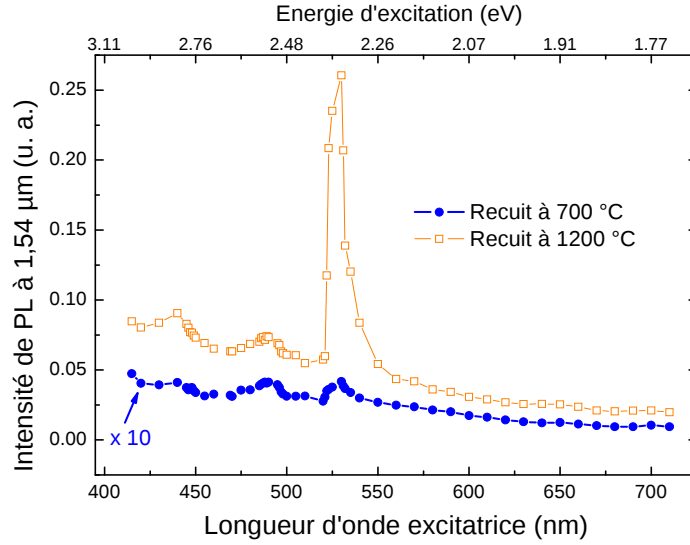


Figure 3-31 : Spectres d'excitation de photoluminescence réalisés à température ambiante à 1,54 μm sur les films de $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{Er}$ contenant 25 % d'oxygène et recuits à 700 $^{\circ}\text{C}$ et 1200 $^{\circ}\text{C}$.

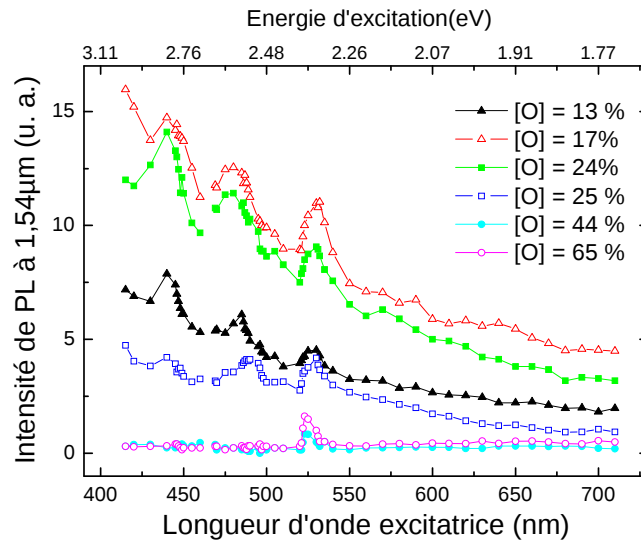


Figure 3-32 : Spectres de PLE des films contenant entre 13 % et 65 % d'oxygène recuits à 700 $^{\circ}\text{C}$ (a). Le signal est mesuré à 1,54 μm et la température de mesure est de 300 K.

L'origine de cette excitation indirecte n'est pas clairement identifiée, elle pourrait être liée à un couplage entre l'erbium et des états électroniques induits par le désordre et localisés dans la bande interdite de la matrice d'oxynitride de silicium ou encore à un couplage entre la terre rare et des particules de silicium amorphe. On note toutefois que l'excitation indirecte est beaucoup plus efficace dans le film contenant des nc-Si que dans celui recuit à basse température. La PL résultant de l'excitation directe est également bien plus faible dans le film recuit à 700 $^{\circ}\text{C}$; ceci

pourrait être la conséquence de l'activation optique des ions ou de l'existence de nombreux défauts non radiatifs dans les matrices recuites à basse température.

Les spectres de PLE mesurés à température ambiante à $1,54\ \mu\text{m}$ sur les films de $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{Er}$ recuits à $700\ ^\circ\text{C}$ sont présentés en Figure 3-32 pour les différentes concentrations en oxygène. Comme pour les films recuits à $1200\ ^\circ\text{C}$, les spectres de PLE des matrices recuites à $700\ ^\circ\text{C}$ et contenant plus de 40 % d'oxygène (avec un excès de Si faible voire nul) ne montrent que les pics d'excitation directe : ces compositions ne permettent donc pas d'obtenir une excitation indirecte des ions Er^{3+} . Pour les autres échantillons, le maximum d'excitation indirecte de l'erbium est obtenu pour une teneur en oxygène de 17 %, ce qui est différent de l'optimum pour les films recuits à $1200\ ^\circ\text{C}$. La composition de la matrice n'est donc pas le seul facteur pertinent intervenant dans le processus d'excitation indirecte des ions Er^{3+} : le traitement thermique joue également un rôle prépondérant.

3.3 Conclusion du chapitre

Des couches minces de nitrure de silicium et d'oxynitrure de silicium dopées à l'erbium ont été élaborées par évaporation réactive. La composition chimique des films a été déterminée grâce à la technique XPS et montre que notre méthode d'élaboration nous permet de contrôler parfaitement la concentration en oxygène dans les films. La structure et les propriétés optiques des films ont été étudiées en fonction de la température de recuit et de la quantité d'oxygène contenue dans les échantillons. Les expériences d'absorption infrarouge ont montré que les films d'oxynitrure de silicium sont des matrices homogènes décrites par un modèle de liaisons aléatoires. De plus, il apparaît que la structure des films de nitrure de silicium et d'oxynitrure de silicium évolue avec les traitements thermiques : à haute température, il se produit très certainement une démixtion suivant les deux réactions $\text{SiN}_x \rightarrow \text{Si} + \text{Si}_3\text{N}_4$ pour les nitrures de silicium et $\text{SiO}_x\text{N}_y \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4$ pour les oxynitrures de silicium. La spectrométrie Raman révèle qu'il existe des amas de silicium pur amorphes dans les couches après dépôt. Ces agrégats sont formés grâce à l'excès de silicium qui se trouve être une fonction décroissante de la concentration en oxygène dans les films ; aucun excès de silicium n'est d'ailleurs détecté dans les échantillons contenant plus de 40 % d'oxygène. Les paramètres « concentration en oxygène » (contrôlée lors de l'élaboration) et « excès de silicium » sont fortement corrélés et ne peuvent pas être dissociés. Pour des températures de recuit supérieures à $1000\ ^\circ\text{C}$, les micrographies électroniques en transmission nous montrent l'apparition de nanocristaux de silicium dont la densité croît certainement avec la température de recuit. Malgré la présence de nanocristaux de silicium dans les échantillons recuits à haute température, leur luminescence n'est pas observée ; dans le domaine visible, une seule bande de luminescence est située autour de $600\ \text{nm}$. Cette dernière correspond probablement à la luminescence de défauts de la matrice et ne peut pas être corrélée à la quantité d'oxygène dans les couches. De plus, cette bande de PL n'est pas couplée aux ions Er^{3+} dont l'intensité de PL augmente fortement pour des températures de recuit supérieures à $1000\ ^\circ\text{C}$. Outre l'apparition de nc-Si, les traitements thermiques permettent d'améliorer la qualité des films par la diminution du nombre de défauts non radiatifs, comme le montre l'augmentation du temps de vie

de l'erbium avec la température de recuit. Les études du mécanisme d'excitation de l'erbium dans $\text{SiN}_x:\text{Er}$ et $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{Er}$ ont révélé qu'il existe des processus de transfert d'énergie vers les ions Er^{3+} dépendant fortement de la structure des échantillons. Pour les films de $\text{SiN}_x:\text{Er}$ recuits à basse température, les couches minces sont amorphes et le couplage avec l'erbium se fait certainement grâce à des états électroniques induits par le désordre et localisés dans la bande interdite de la matrice. Lorsque les films de nitrure de silicium contiennent des nanocristaux de silicium, un transfert d'énergie efficace peut se produire entre les nc-Si et les ions Er^{3+} , permettant ainsi une excitation indirecte efficace de la terre rare, notamment à haute énergie excitatrice. Pour les échantillons d'oxynitrure de silicium recuits à haute température, il a été démontré que l'excitation indirecte est plus importante pour les films contenant peu d'oxygène et donc une quantité importante d'excès de silicium. L'excès de silicium se trouve être un paramètre clé de l'excitation indirecte des ions Er^{3+} ; il n'y a d'ailleurs pas d'excitation indirecte de la terre rare dans les échantillons très riches en oxygène et ne contenant pas de silicium en excès. En revanche, dans ces films de $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{Er}$, le rôle des nc-Si dans l'excitation de la terre rare Er n'est pas clairement démontré : en effet, l'absence de PL des nc-Si autour de 800 nm et l'importante augmentation du nombre d'ions optiquement actifs avec la température de recuit suggère que l'exaltation du signal de PL des ions Er^{3+} après excitation indirecte et pour des traitements thermiques supérieurs à 1000 °C n'est probablement pas le résultat d'un couplage entre la terre rare et les nanocristaux de silicium.

Bibliographie du chapitre 3

- [1] A. Polman, Journal of Applied Physics 82, 1 (1997).
- [2] G. Franzò, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Priolo, F. Iacona, Applied Physics Letters 76, 2167 (2000).
- [3] M. Fujii, M. Yoshida, Y. Kansawa, S. Hayashi, K. Yamamoto, Applied Physics Letters 71, 1198 (1997).
- [4] H. Rinnert, G. Wora Adeola, M. Vergnat, Applied Physics Letters 105, 36101 (2009).
- [5] N. M. Park, T. Y. Kim, S. H. Kim, G. Y. Sung, K. S. Cho, J. H. Shin, B. H. Kim, S. J. Park, J. K. Lee, M. Nastasi, Thin Solid Films 475, 231 (2005).
- [6] L. Dal Negro, R. Li, J. Warga, S. N. Basu, Applied Physics Letters 92, 181105 (2008).
- [7] Q. Zhao, H. Yan, M. Kumeda, T. Shimizu, Applied Surface Science 227, 306 (2004).
- [8] S. Yerci, R. Li, S. O. Kucheyev, T. van Burren, S. N. Basu, L. Dal Negro, Applied Physics Letters 95, 31107 (2009).
- [9] D. Criado, A. Zúñiga, I. Pereyra, Journal of Non-Crystalline Solids, 354, 2809 (2008).
- [10] V. Godinho, M.C. Jiménez de Haro, J. García-López, V. Goossens, H. Terryn, M.P. Delplancke-Ogletree, A. Fernandez, Applied Surface Science 256, 4548 (2010).
- [11] M. Molinari, H. Rinnert, M. Vergnat, Journal of Physics D: Applied Physics 41, 175410 (2008).
- [12] G. Scardera, T. Puzzer, G. Conibeer, M. A. Green, Journal of Applied Physics 104, 104310 (2008).
- [13] Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, T. Matsumoto, T. Futagi, H. Mimura, Physical Review B 48, 2827 (1993).
- [14] G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo, Physical Review Letters 78, 3161 (1997).
- [15] M. L. Brongersma, P. G. Kik, A. Polman, Applied Physics Letters 76, 3, 351 (2000).
- [16] D. Pacifici, G. Franzò, F. Priolo, F. Iacona, L. Dal Negro, Physical Review B 67, 245301 (2003).
- [17] B. Garrido, C. Garcia, S. Y. Seo, P. Pellegrino, D. Navarro-Urrios, N. Daldosso, L. Pavesi, F. Gourbilleau, R. Rizk, Physical Review B 76, 245308 (2007).
- [18] G. Franzò, V. Vinciguerra, F. Priolo, Applied Physics A 69, 3 (1999).
- [19] I. Izzedin, D. Timmerman, T. Gregorkiewicz, A. S. Moskelenko, A. A. Prokoviev, I. N. Yassievich, and M. Fujii, Physical Review B 78, 35327 (2008).
- [20] M. Molinari, H. Rinnert, M. Vergnat, Applied Physics Letters 77, 3499 (2000).
- [21] L. Dal Negro, R. Li, J. Warga, S. N. Basu, Applied Physics Letters 92, 181105 (2008).
- [22] D. Pacifici, G. Franzò, F. Priolo, F. Iacona, L. Dal Negro, Physical Review B 67, 245301 (2003).
- [23] G. Wora Adeola, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1 (2007).
- [24] D. V. Tsu, G. Lucovsky, M. J. Mantini, Physical Review B 33, 7069 (1986).
- [25] D. Della Sala, C. Coluzza, G. Fortunato, F. Evangelisti, Journal of Non-Crystalline Solids 77-78, 933 (1985).
- [26] G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler, W. Czubatyj, Physical Review B 28, 3234 (1983).
- [27] H. Z. Song, X. M. Bao, N. S. Li, X. L. Wu, Applied Physics Letters 72, 356 (1998).

- [28] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky, Journal of Vacuum Science and Technology A 4, 689 (1986).
- [29] S. Y. Lin, Journal of Applied Physics 82, 5976 (1997).
- [30] J. Viard, E. Beche, D. Perarnau, R. Berjoan, J. Durand, Journal of the European Ceramic Society 17, 2025 (1997).
- [31] D. Criado, I. Pereyra, M. I. Alayo, Materials Characterization 50, 167 (2003).
- [32] A. Del Prado, I. Martil, M. Fernandez, G. Gonzalez-Diaz, Thin Solid Films 437, 343 (1999).
- [33] N. Daldosso, G. Das, S. Larcheri, G. Mariotto, G. Dalba, L. Pavesi, Journal of Applied Physics 101, 113510 (2007).
- [34] S. Cueff, C. Labbé, L. Khomenkova, O. Jambois, P. Pellegrino, B. Garrido, C. Frilay, R. Rizk, Materials Science and Engineering B 177, 725 (2012).
- [35] K. Kim, R. E. Hummel, Journal of Applied Physics 100, 43114 (2006).
- [36] S. Yerci, R. Li, S. O. Kucheyev, T. Van Buuren, S. N. Basu, L. Dal Negro, Applied Physics Letters 95, 31107 (2009).

Chapitre 4 - Etude des mécanismes de couplage entre nc-Si et ions Nd^{3+} dans SiO_x

Les matériaux à base de silicium dopés aux terres rares ont énormément attiré l'attention de la communauté scientifique grâce à leurs applications potentielles dans l'optoélectronique [1]. Comme on l'a vu dans le chapitre 3, les matériaux dopés à l'erbium ont été très étudiés pour leurs applications dans les télécommunications optiques. De nombreux travaux se sont notamment portés sur les couches de silice riches en silicium dopées aux ions Er^{3+} . Il résulte de ces études qu'un transfert d'énergie efficace se produit entre les nc-Si et les ions Er^{3+} [2, 3, 4, 5], permettant ainsi une excitation indirecte de la terre rare par les nc-Si qui ont une section efficace d'absorption de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle de l'excitation directe de l'erbium. De rares études se sont récemment portées sur l'utilisation des nc-Si pour le couplage avec d'autres ions de terres rares. Similairement à l'erbium, le néodyme présente plusieurs bandes de luminescence très intéressantes pour des applications technologiques ; parmi elles, on trouve les transitions $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ et $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ qui sont respectivement la base des lasers YAG:Nd à 1,05 μm , une seconde transition laser à 900 nm et une bande entre 1,3–1,4 μm dans la seconde fenêtre de transparence des fibres optiques. Les transitions à 900 nm et 1,05 μm rendent également les ions Nd^{3+} utilisables pour des applications photovoltaïques. En effet, les matériaux à base de silicium dopés aux ions Nd^{3+} pourraient être utilisés comme couche de « down conversion » en autorisant la conversion de photons ultraviolets en photons proche infrarouges. Comme l'erbium, le néodyme est un bon candidat pour bénéficier de l'excitation indirecte par les nc-Si grâce à l'énergie de la transition électronique intra $4f$ de l'état fondamental vers l'état excité $^4\text{F}_{5/2}$ qui est d'environ 1,55 eV dans différents verres [6, 7] et qui est très proche de l'énergie des excitons dans les nc-Si. Peu de travaux se sont portés sur les propriétés de PL des ions Nd^{3+} dans des couches contenant des nc-Si. La luminescence du Nd a été observée dans des films de gel de silice [8] ainsi que dans des matrices d'oxyde de silicium préparées par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [9], pulvérisation [10, 11] ou évaporation [12].

Dans une première partie sont exposées les propriétés structurales et optiques de films minces d'oxyde de silicium non dopés : on étudie à la fois des monocouches SiO_x avec différentes stœchiométries ainsi que des multicouches SiO/SiO_2 dont les épaisseurs en SiO sont variables. Dans une deuxième partie, on présente les bandes de photoluminescence continue des ions Nd^{3+} lorsqu'ils sont insérés dans des matrices d'oxyde de silicium. La troisième partie de ce chapitre est consacrée aux caractéristiques optiques de la silice (SiO_2) dopée au Nd : on montre notamment que l'excitation des ions Nd^{3+} se fait nécessairement de manière résonante dans un tel

système. Une modélisation de l'excitation directe des ions Nd^{3+} permet également le calcul de la section efficace d'absorption de la terre rare dans la silice. Enfin, la démonstration du couplage entre nanocristaux de silicium et ions Nd^{3+} dans des films de $\text{SiO}_{1.5}\text{Nd}$ est faite dans la dernière partie de ce chapitre. Les propriétés optiques des films sont présentées en détail en fonction de plusieurs paramètres (longueur d'onde excitatrice, concentration en Nd). Des équations dynamiques sont finalement utilisées pour modéliser l'absorption par les nc-Si et le couplage entre les nc-Si et les ions Nd^{3+} ; les modèles ainsi obtenus permettent de calculer les sections efficaces des nc-Si et de la terre rare.

4.1 Rappels sur les propriétés des films d'oxyde de silicium non dopés

Deux sortes de films d'oxyde de silicium sont réalisées dans une chambre ultravide avec une pression moyenne de 10^{-8} Torr environ. D'une part, des monocouches d'oxyde de silicium SiO_x ($1 < x < 2$) d'une épaisseur de 200 nm sont élaborées par co-évaporation de poudre de SiO grâce à un creuset thermique et de poudre de SiO_2 grâce à un canon à électrons. Les différentes stœchiométries x sont obtenues en faisant varier les vitesses de dépôt relatives d'une poudre par rapport à l'autre. Une valeur de x inférieure à 2 permet de réaliser des monocouches comportant du silicium en excès avec une quantité de Si d'autant plus importante que x est faible. Après traitement thermique, des agrégats de Si se forment dans nos échantillons et, pour x valant 1, le fort excès de Si peut entraîner la coalescence de ces agrégats. Il est donc intéressant de travailler avec des valeurs de x supérieures à 1 donnant de moindres excès de Si et permettant d'éviter la coalescence des nanoparticules de Si formées. D'autre part, des multicouches SiO/SiO_2 constituées d'une superposition de 20 doublets sont également élaborées par évaporations successives de poudres de SiO et de SiO_2 . On a choisi ici de travailler avec des couches actives de SiO dont l'excès de Si est important afin d'engendrer la formation d'un grand nombre d'agrégats de Si. Dans le cas des multicouches, la présence des couches stœchiométriques de SiO_2 (dites couches de barrière) permet de limiter la croissance et la coalescence des particules de Si, de contrôler la taille des nc-Si et d'obtenir une faible distribution en taille. L'épaisseur de SiO_2 est fixée à 5 nm et celle de SiO varie de 2 à 6 nm selon l'échantillon. Les propriétés structurales et optiques des différents films obtenus sont détaillées ci-après.

4.1.1 Alliages de SiO_x élaborés à partir de SiO et SiO_2

4.1.1.1 Propriétés structurales

Les échantillons réalisés par évaporation de SiO et SiO_2 sont élaborés dans le but d'obtenir des monocouches d'épaisseur 200 nm avec les stœchiométries suivantes : SiO_1 , $\text{SiO}_{1.3}$, $\text{SiO}_{1.5}$ et SiO_2 . L'étude des films non recuits par spectroscopie d'absorption infrarouge permet de contrôler les compositions obtenues. Les spectres

correspondants sont représentés en Figure 4-1. Ils montrent une intense bande entre 1010 et 1070 cm^{-1} , correspondant à la vibration d'élongation asymétrique du groupement Si-O-Si. Cette bande est présente pour tous les films SiO_x mais sa fréquence dépend fortement de l'environnement chimique des atomes de Si et donc de la stoechiométrie x du film. La fréquence de cette bande d'absorption est une fonction croissante de x , ce qui est dû à la forte électronégativité de l'atome d'oxygène. Une relation linéaire entre x et la fréquence de vibration d'élongation asymétrique est généralement acceptée dans un film homogène d'oxyde de silicium [13]. Dans notre équipe de recherche, la relation $x = (v - 918) / 81$ a été déterminée en utilisant des échantillons de référence. Les stoechiométries obtenues en utilisant cette formule sont de 1,1, 1,4, 1,6, 1,9 ; ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs attendues d'après la calibration des vitesses de dépôt des sources SiO et SiO_2 dans l'évaporateur ; nous pouvons donc supposer que les films déposés sont homogènes. Plusieurs autres bandes d'absorption sont observables sur ces spectres. Une bande à 450 cm^{-1} (non montrée) est présente pour toutes les stoechiométries et correspond à la vibration de balancement du groupement Si-O-Si. Le pic à 800 cm^{-1} est attribué à la vibration de l'élongation symétrique du groupement Si-O-Si. Quant à la bande autour de 880 cm^{-1} , elle pourrait être due à des liaisons pendantes d'oxygène d'après Skuja *et al.* [14]. Enfin, la bande à 940 cm^{-1} observée dans le film de SiO_2 correspond aux vibrations de l'oxygène à l'état de dopant dans le silicium.

Les matrices d'oxyde de silicium sous-stoechiométriques ne sont pas stables et évoluent sous l'influence des traitements thermiques. La modification des films de SiO_1 , $\text{SiO}_{1,5}$ et SiO_2 est suivie par spectroscopie d'absorption infrarouge jusqu'à des températures de recuit de 1200°C (Figure 4-2). L'évolution observée est similaire quelle que soit la stoechiométrie de l'échantillon. La bande d'absorption correspondant à l'élongation asymétrique en phase du groupement Si-O-Si se décale vers les hautes fréquences lorsque la température de recuit augmente. Par exemple, pour la matrice SiO_1 , un décalage de cette bande d'absorption est observé de 1010 cm^{-1} pour le film non recuit à 1075 cm^{-1} pour celui recuit à 1200 °C.

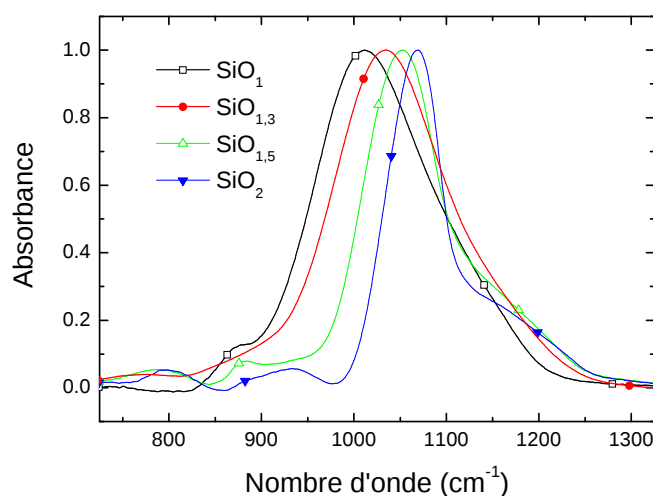


Figure 4-1 : Spectres d'absorption infrarouge normés de films SiO_x non recuits pour différentes stoechiométries.

Dans un film homogène et d'après la relation $x = (\nu - 918) / 81$, les positions de ces bandes correspondraient respectivement à des matrices de $\text{SiO}_{1,1}$ et $\text{SiO}_{1,94}$. Aucune oxydation des films n'est observée, ni lors de la remise à l'air des couches, ni durant leur traitement thermique et la composition moyenne des films n'évolue pas pendant les recuits. En fait, un processus de décomposition des films SiO_x , thermodynamiquement instables, se produit lors des traitements thermiques et entraîne l'apparition de particules de silicium amorphes dans une matrice s'enrichissant de plus en plus en Si. Les recuits induisent une démixtion des films SiO_x suivant la réaction $\text{SiO}_x \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$. Pour chacune des stœchiométries, la bande d'absorption de la vibration d'élongation asymétrique en phase se déplace jusqu'à une position d'environ 1080 cm^{-1} après un recuit à 1200°C : ceci correspond à une matrice de SiO_2 . Nous pouvons donc conclure qu'après un recuit à haute température, nos couches sont constituées de SiO_2 et de Si pur : la démixtion est donc totale.

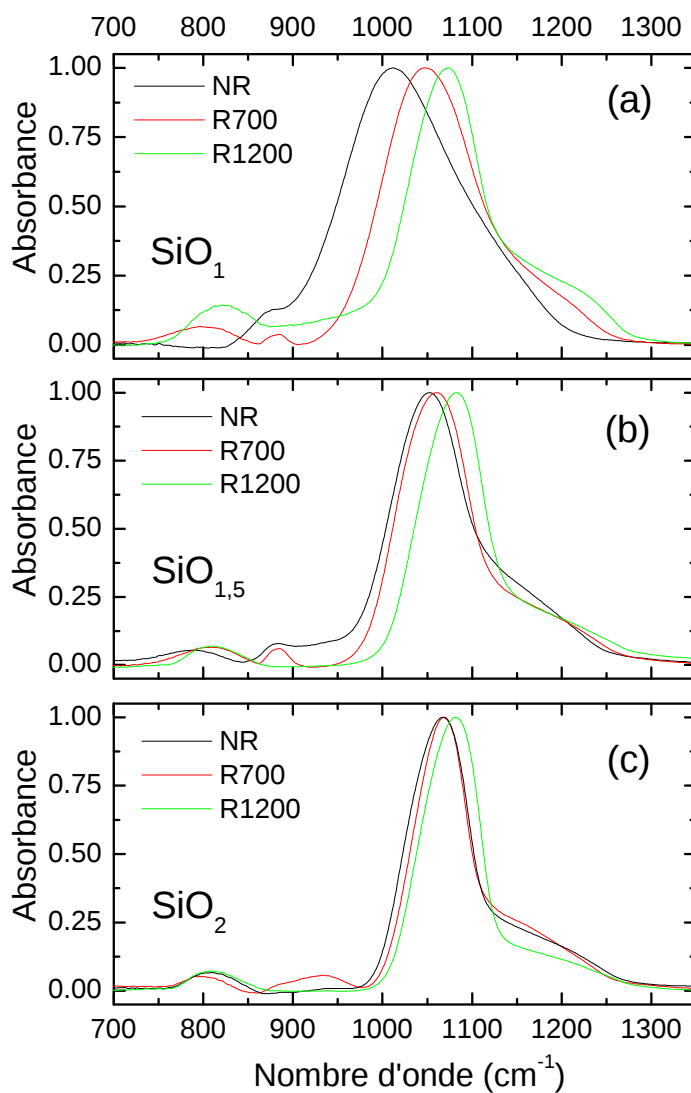


Figure 4-2 : Spectres normés d'absorption infrarouge de films SiO_1 (a), $\text{SiO}_{1,5}$ (b), SiO_2 (c) non recuits (NR), recuits à 700°C (R700) et à 1200°C (R1200).

4.1.1.2 Propriétés de luminescence

Les propriétés optiques de ces films de SiO_x sont étudiées en fonction de la température de recuit et de la stœchiométrie. La Figure 4-3 (a) montre les spectres de PL continue réalisés à température ambiante avec une excitation à 325 nm sur des films de $\text{SiO}_{1.5}$ recuits à 700 et à 1100 °C. Aucune bande de PL n'est observée pour le film recuit à 700 °C. En revanche, une bande de PL très intense se situe autour de 800 nm pour l'échantillon recuit à 1100 °C ; cette bande est attribuée à la photoluminescence des nanocristaux de silicium, apparus après traitements thermiques à haute température. Les mêmes résultats sont obtenus pour les autres stœchiométries : les films recuits à des températures inférieures à 1000 °C, faute de nc-Si, ne présentent aucune luminescence, tandis que les échantillons dans lesquels la cristallisation du Si s'est produite montrent une bande de PL entre 750 et 850 nm correspondant au confinement quantique de porteurs dans les nc-Si.

La photoluminescence des nc-Si est étudiée dans les films recuits à 1100 °C pour des stœchiométries de 1, 1,3, 1,5 et 2 (Figure 4-3 (b)). L'échantillon de SiO_2 ne contenant pas d'excès de silicium et donc pas de nc-Si, son spectre de PL continue ne montre aucune bande de PL. Pour les films sous-stœchiométriques, la bande de PL des nc-Si se situe entre 800 nm et 875 nm et se décale vers les hautes énergies au fur et à mesure que la valeur de x augmente.

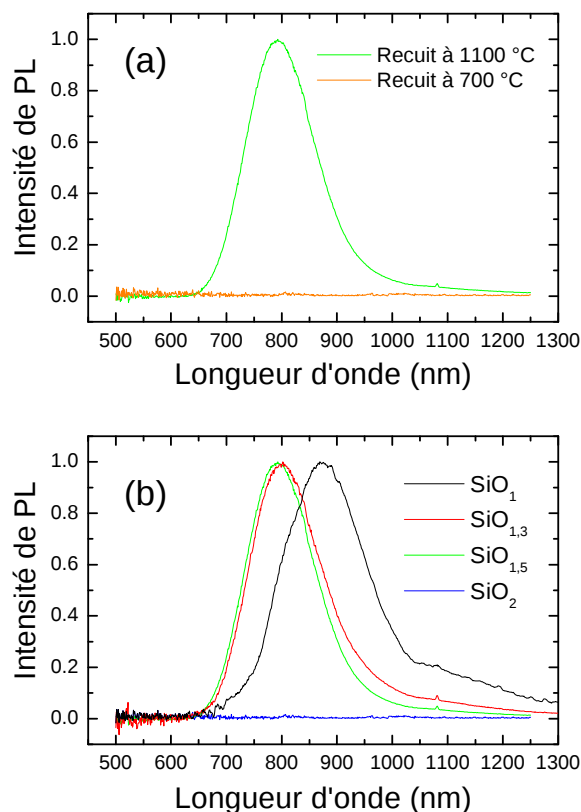


Figure 4-3 : (a) Spectres normés de PL continue réalisés à température ambiante sur des films de $\text{SiO}_{1.5}$ recuits à 700 et 1100 °C avec une longueur d'onde d'excitation de 325 nm. (b) Spectres normés de PL continue réalisés avec une longueur d'onde d'excitation de 325 nm à 300 K sur des films de SiO_x recuits à 1100 °C, pour $x = 1, 1,3, 1,5$ et 2.

En effet, plus le film se rapproche d'une matrice stœchiométrique, plus l'excès de silicium est faible et plus la taille des nc-Si est petite ; le décalage de la bande de PL des nc-Si est expliquée par la théorie du confinement quantique qui prédit une augmentation de l'énergie de confinement des excitons à l'intérieur des nc-Si lorsque la taille des objets quantiques diminue.

4.1.2 Multicouches SiO/SiO_2 non dopées

Les multicouches SiO/SiO_2 sont élaborées par évaporations successives de monoxyde de silicium et de silice sur des substrats de silicium monocristallin (100). Un cache amovible 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 , l'échantillon final étant constitué d'un empilement de 20 doublets $\text{SiO} + \text{SiO}_2$. Les vitesses de dépôt des deux sources sont de 0,1 nm/s. Les multicouches sont élaborées avec des épaisseurs de SiO variant de 2 à 6 nm, l'épaisseur de SiO_2 étant maintenue constante et égale à 5 nm.

4.1.2.1 Propriétés structurales

Des études [15] réalisées précédemment dans l'équipe ont permis de déterminer les effets des traitements thermiques sur la structure des multicouches de SiO/SiO_2 . La spectroscopie d'absorption IR a montré qu'après recuit, une démixtion se produit au sein des couches de SiO suivant la réaction : $2 \text{SiO} \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$. La séparation de phases est achevée pour des températures de recuit d'environ 1100 °C. Les couches de SiO_2 , quant à elles, sont thermodynamiquement stables et servent de barrière afin de limiter la croissance des amas de silicium pur dans les couches de SiO . Des images MET ont également permis d'observer la cristallisation de nc-Si à partir de températures avoisinant les 1000 °C et de déterminer la taille moyenne des nc-Si pour chaque épaisseur de SiO . La Figure 4-4 (a) montre une micrographie électronique en transmission en coupe transverse d'une multicouche de SiO/SiO_2 d'épaisseurs respectives 3 et 5 nm recuite à 1050 °C. L'image haute résolution d'un nanocristal de silicium dans la multicouche observée en (a) est présentée sur la Figure 4-4 (b).

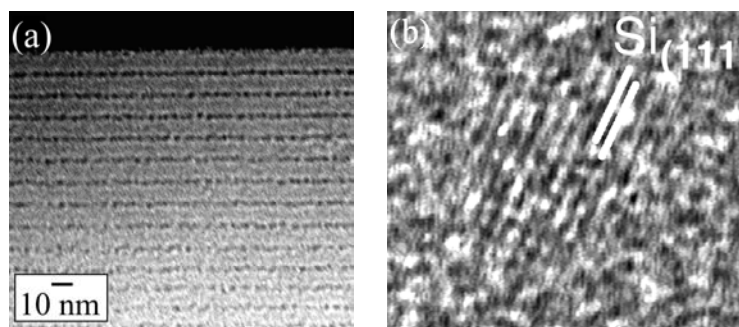


Figure 4-4 : (a) Observation en coupe transverse d'une multicouche de SiO/SiO_2 d'épaisseurs respectives 3 et 5 nm recuite à 1050 °C. (b) Image haute résolution d'un nanocristal de silicium dans la multicouche observée en (a). D'après Jambois *et al.* [15].

Epaisseur de SiO (nm)	Taille des grains de Si (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

Tableau 4-1 : Résultats de l'étude MET sur la distribution en taille des nc-Si en fonction de l'épaisseur de la couche active de SiO déposée.

On peut voir sur la figure (b) les plans (111) du silicium distants de 0,314 nm et on compte 11 plans atomiques, le diamètre du grain est donc estimé à 3,14 nm. Les tailles moyennes obtenues pour les différentes épaisseurs de SiO sont résumées dans le Tableau 4-1. Pour les épaisseurs de SiO de 2, 3 et 4 nm, la taille moyenne des nc-Si est en bon accord avec les valeurs attendues, correspondant aux épaisseurs de SiO déposées. La taille des nanocristaux de silicium est donc bien contrôlée par l'épaisseur de la couche de SiO . Par contre, pour une épaisseur de SiO de 5 nm, l'écart avec la taille attendue est plus grand et la distribution en taille est large du fait de la présence de petits grains. Enfin, pour une épaisseur de 6 nm, la distribution en taille est bimodale et caractérisée par des tailles moyennes de 1,3 et 6,4 nm avec des largeurs à mi-hauteur respectives de 1,2 et 6,4 nm ; la taille des nc-Si n'est plus maîtrisée. Si on avait élaboré des multicouches $\text{SiO}_{1,5}/\text{SiO}_2$, le plus faible excès de Si dans les couches de $\text{SiO}_{1,5}$ par rapport à SiO ne nous aurait pas garanti le contrôle du diamètre des nc-Si qui aurait certainement été plus faible que l'épaisseur de $\text{SiO}_{1,5}$.

4.1.2.2 Propriétés de luminescence

Les effets des traitements thermiques sur les propriétés de luminescence des multicouches sont présentés en Figure 4-5 pour une épaisseur de SiO de 4 nm.

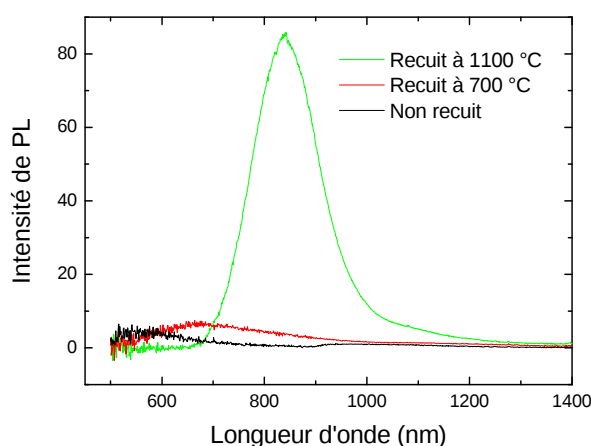


Figure 4-5 : Spectres de PL continue réalisés à température ambiante avec une excitation à 325 nm sur les multicouches SiO/SiO_2 d'épaisseurs respectives 4 et 5 nm pour les films non recuit et recuits à 700 et 1100 °C.

Pour l'échantillon non recuit, une large bande de PL se situe autour de 550 nm. Ce pic augmente légèrement en intensité et se décale vers les grandes longueurs d'onde lorsque la température de recuit augmente. Pour des températures de recuits élevées (supérieures ou égales à 1000 °C), cette bande de PL disparaît tandis qu'une seconde bande très intense apparaît à environ 840 nm. La bande autour de 550 nm est attribuée aux défauts de l'oxyde de silicium ; ces derniers disparaissent à forte température de recuit, expliquant la disparition du pic. Quant à l'intense bande de PL à 840 nm, elle correspond à la présence de nc-Si bien confinés. Conformément à la théorie du confinement quantique, la position en énergie de la PL des nc-Si varie avec la taille des nanoparticules. La Figure 4-6 montre les spectres normés de PL de multicouches SiO/SiO_2 recuites à 1100 °C pour différentes épaisseur de SiO. Les bandes de PL sont larges, traduisant certainement la distribution en taille des nc-Si. De plus, le caractère indirect de cette transition radiative nécessite l'intervention de phonons permettant la conservation de l'énergie ; la distribution sur les phonons susceptibles d'intervenir lors de cette transition peut également contribuer à l'élargissement de la bande de PL des nc-Si. Pour des nc-Si dont la taille varie de 2 à 6 nm, l'énergie de photoluminescence décroît de 1,63 eV (correspondant à une longueur d'onde de 760 nm) à 1,43 eV (870 nm). Ce résultat est en accord avec la théorie du confinement quantique qui prévoit que l'énergie de PL diminue lorsque la taille de l'objet quantique dans lequel se trouve l'exciton augmente ; ceci suggère fortement que la photoluminescence observée dans les multicouches provient de la recombinaison des excitons dans les nc-Si. L'intensité de PL des nc-Si en fonction de l'épaisseur de la couche SiO est présentée en encart de la Figure 4-6. L'intensité de PL est maximale pour une épaisseur de 4 nm. En effet, au-delà d'une taille de 4 nm, une perte de confinement des porteurs dans les nc-Si se produit très certainement et entraîne une diminution de la PL.

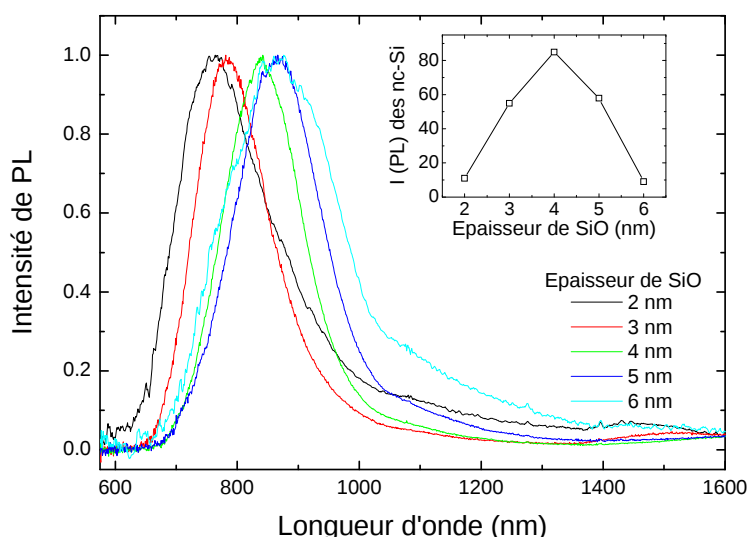


Figure 4-6 : Spectres de PL continue réalisés à température ambiante avec une excitation à 325 nm sur les multicouches SiO/SiO_2 recuites à 1100 °C pour des épaisseurs de la couche de SiO variant entre 2 et 6 nm. En encart : Evolution de l'intensité intégrée de PL des nc-Si en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO des multicouches SiO/SiO_2 recuites à 1100 °C.

Pour les épaisseurs inférieures à 4 nm, la démixtion est plus difficile et conduit à la formation de particules de Si mal passivées ; les amas de Si sont alors enrobés d'une coquille d'oxyde sous-stœchiométrique [16], agissant comme un piège pour les excitons qui vont s'y recombinaer. La qualité de confinement des nc-Si est donc mauvaise et donne une faible luminescence dans le cas des nc-Si de petites tailles, malgré un effet de confinement plus fort qui devrait donner lieu à une PL plus intense.

4.2 Présentation de la photoluminescence du Nd

La Figure 4-7 (a) représente le spectre de PL continue d'un film d'oxyde de silicium dopé au néodyme $\text{SiO}_{1.5}:\text{Nd}$ recuit à 800 °C. Ce spectre est mesuré à température ambiante avec une longueur d'onde d'excitation de 325 nm. On peut y voir le signal de PL typique des ions Nd^{3+} caractérisé par deux intenses pics autour de 920 et 1100 nm ainsi qu'un troisième pic de plus faible intensité à 1400 nm.

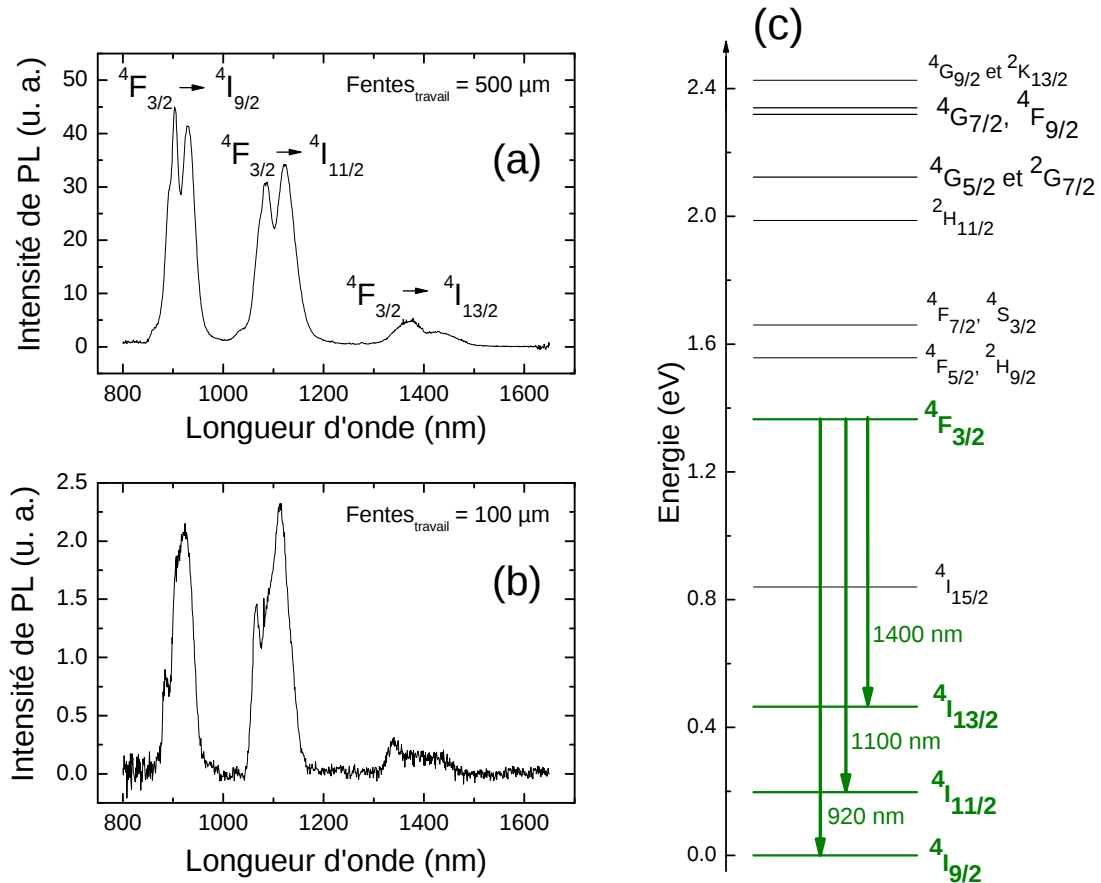


Figure 4-7 : (a) Spectre de PL continue mesuré à 300 K avec une longueur d'onde d'excitation de 325 nm et des fentes de travail de 500 µm sur un film $\text{SiO}_{1.5}:\text{Nd}$ recuit à 800 °C. Les transitions $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}$, $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ et $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{13/2}$ des ions Nd^{3+} sont respectivement observées à 920, 1100 et 1400 nm. (b) Spectre de PL continue réalisé à une température de 10 K avec des fentes de travail de 100 µm sur le film $\text{SiO}_{1.5}:\text{Nd}$ recuit à 800 °C. La longueur d'onde d'excitation est de 325 nm. (c) Niveaux d'énergie des ions Nd^{3+} ; les transitions radiatives intra-4f du Nd sont représentées en vert.

Ces trois bandes correspondent respectivement aux transitions $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ et $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ des ions Nd^{3+} (Figure 4-7 (c)).

Un spectre de PL continue a également été réalisé sur le même échantillon ($\text{SiO}_{1.5}:\text{Nd}$ recuit à 800 °C) avec des fentes d'entrée et de sortie de 100 μm (contre 500 μm pour tous les autres spectres présentés dans ce travail) à une température de 10 K (Figure 4-7 (b)). Ceci nous permet de vérifier si la structure des bandes de PL du Nd présentée dans la Figure 4-7 (a) correspond réellement à l'émission de PL des ions ou si elle est limitée par la trop faible résolution du système d'acquisition. La réduction des fentes d'acquisition réduit fortement l'intensité du signal collecté ; ce spectre est donc réalisé à basse température dans le but d'optimiser l'intensité de PL du Nd. Malgré tout, le spectre obtenu est très bruité en raison de la faible intensité du signal. On constate que ce spectre a globalement la même forme et comporte les mêmes contributions que celui réalisé avec des fentes de 500 μm . Nous pouvons en conclure que la structure des bandes de PL du Nd apparaissant sur ce spectre (et sur le précédent) correspond bien à la structure réelle des bandes et qu'elle n'est pas liée à la largeur des fentes de travail du système d'acquisition. Des fentes de 500 μm sont utilisées pour toutes les mesures réalisées afin d'optimiser l'intensité du signal de PL.

4.3 Etude du système silice SiO_2 dopée au néodyme

4.3.1 Excitation directe des ions Nd^{3+} et activation optique

Les films de silice dopés aux ions Nd^{3+} sont des échantillons stœchiométriques dans lesquels il n'y a pas d'excès de silicium. Des expériences de PL continue sont réalisées à température ambiante avec une excitation à 325 nm qui est non résonante avec les états électroniques du néodyme. Les spectres obtenus pour les échantillons non recuit et recuits à 700 et 1100 °C sont présentés en Figure 4-8 (a) ; quelle que soit la température de recuit, aucune bande de PL n'est observée pour ces couches de silice pure. Dans des films ne contenant ni excès de silicium, ni nc-Si, l'excitation indirecte des ions Nd^{3+} n'est donc pas possible avec une excitation à 325 nm.

Afin de déterminer si les ions Nd^{3+} sont optiquement actifs dans les films de SiO_2 , une étude de spectroscopie d'excitation de PL est réalisée à 300 K sur les échantillons de silice recuits à différentes températures (Figure 4-8 (b)). La puissance moyenne du laser est égale à 50 mW. Pour le film non recuit de SiO_2 , aucune luminescence du Nd à 920 nm n'est détectée, quelle que soit la longueur d'onde d'excitation : les ions Nd^{3+} ne sont donc pas optiquement actifs dans la couche juste après dépôt. Le même résultat est obtenu pour les échantillons recuits à des températures inférieures à 1000 °C. En revanche, pour des traitements thermiques à des températures supérieures ou égales à 1000 °C, les spectres de PLE mettent en évidence l'excitation directe des ions Nd^{3+} et laissent apparaître une ou deux bandes d'excitation selon le recuit. Ces bandes sont observées à 530 nm et 585 nm environ et correspondent respectivement à l'excitation de l'état fondamental $^4\text{I}_{9/2}$ vers les états excités $^4\text{G}_{7/2}$ et $^4\text{F}_{9/2}$ et vers les états excités $^4\text{G}_{5/2}$ et $^2\text{G}_{7/2}$ (voir niveaux d'énergie du Nd en Figure 4-8 (c)).

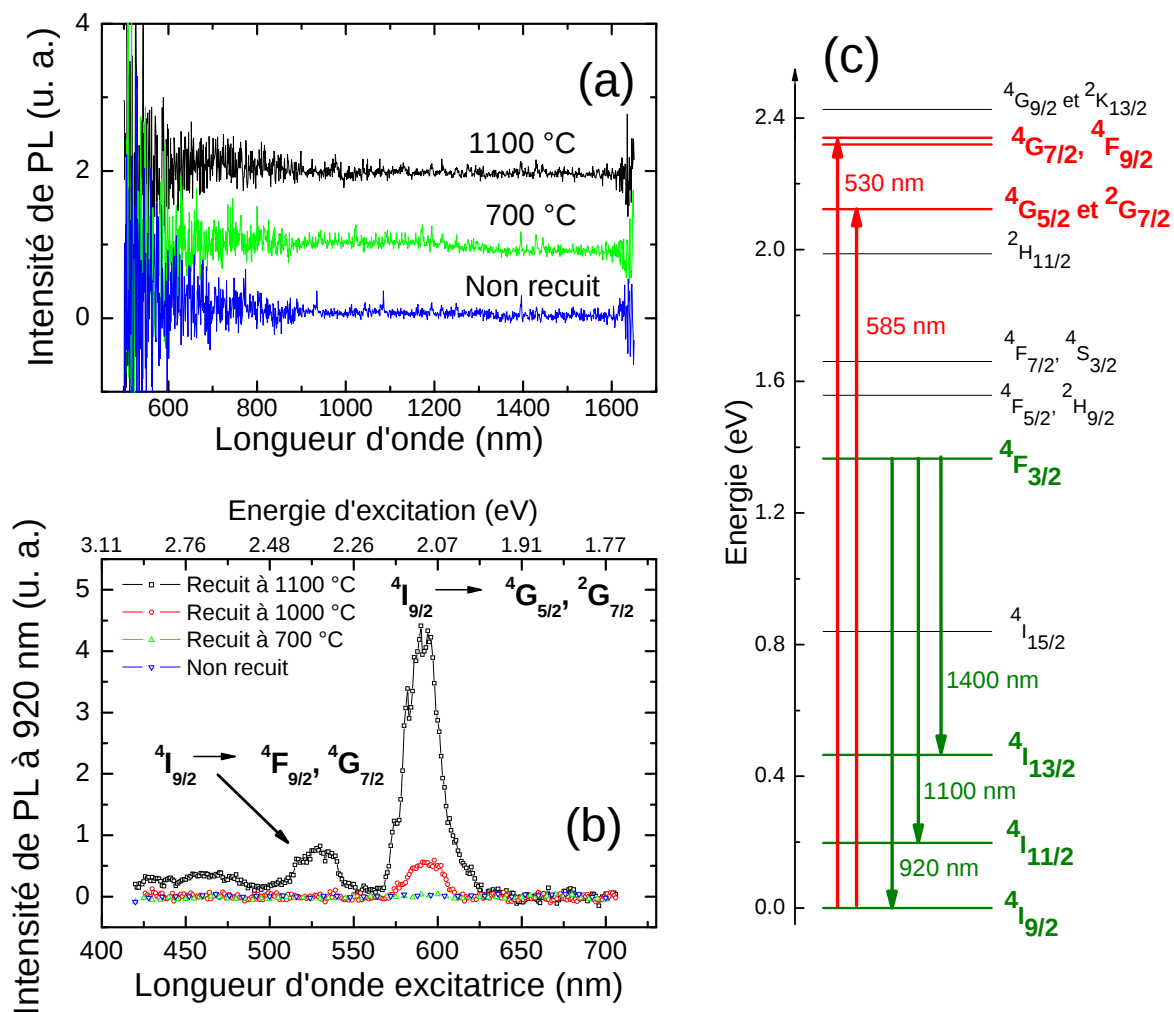


Figure 4-8 : (a) Spectres de PL continue réalisés à 300 K avec une excitation à 325 nm sur les films de SiO_2 dopés aux ions Nd^{3+} non recuit et recuits à 700 et à 1100 °C. Les spectres sont décalés verticalement pour la clarté de la figure. (b) Spectres de PLE mesurés à 300 K sur la PL du Nd à 920 nm sur les films de $\text{SiO}_2\text{:Nd}$ non recuit et recuits à 700, 1000 et 1100 °C. La puissance laser moyenne est de 50 mW. (c) Niveaux d'énergie des ions Nd^{3+} .

La température d'activation optique des ions Nd^{3+} semble donc être de 1000 °C, ce qui est très élevé ; il est possible que le néodyme soit optiquement actif à des températures bien inférieures mais que la grande quantité de défauts non radiatifs présents dans les films recuits à basse température soient à l'origine de l'absence de photoluminescence des ions Nd^{3+} .

Des mesures d'absorption UV-visible sont également réalisées sur des films de SiO_2 non recuit et recuit à 1000 °C dans le but de sonder les niveaux d'énergie du Nd dans les domaines UV et visible. On s'attend notamment à observer l'absorption par les états excités $4F_{5/2}$ et $2H_{9/2}$ (800 nm) qui sont très certainement les états qui couplent avec les nc-Si. Aucun résultat probant n'a cependant été obtenu : les spectres ne montrent aucune bande d'absorption, probablement en raison d'une trop faible activation optique des ions.

Dans les films de SiO_2 sans excès de silicium, les ions Nd^{3+} sont exclusivement excités de manière directe ; aucune intensité de PL du Nd n'est détectée pour des longueurs d'onde excitatrices non résonantes avec des états d'énergie du Nd. Ceci montre la nécessité de l'excès de silicium pour obtenir une excitation indirecte des ions dopants.

4.3.2 Temps caractéristique d'excitation directe des ions Nd^{3+} dans SiO_2 : temps de montée

Le temps caractéristique d'excitation d'un ion de terre rare, appelé temps de montée, correspond au temps nécessaire à la terre rare pour se retrouver dans l'état excité donnant lieu à une transition radiative ($^4\text{F}_{3/2}$ pour le néodyme et $^4\text{I}_{13/2}$ pour l'erbium). Si l'excitation est directe, le temps de montée tient compte du temps de relaxation de l'état directement excité vers l'état émetteur de photons. En revanche, si l'excitation est indirecte, via des nc-Si par exemple, il faut tenir compte du temps de transfert d'énergie vers l'ion de terre rare ainsi que du temps de relaxation du niveau de couplage vers l'état excité émetteur de photons.

L'intensité de PL résolue en temps des ions Nd^{3+} a été mesurée à température ambiante dans une matrice de SiO_2 recuite à 1200 °C (Figure 4-9). Comme vu au paragraphe précédent, le néodyme ne peut être excité que de manière résonante dans une telle matrice : la longueur d'onde d'excitation utilisée est donc de 585 nm afin d'exciter les ions vers les états $^4\text{G}_{5/2}$ et $^2\text{G}_{7/2}$. Le temps de montée observé, très court (inférieur à la microseconde), correspond donc à l'excitation directe de la terre rare. Cependant, il est important de noter que le temps de réponse du détecteur est de l'ordre de la microseconde : le temps de montée du Nd observé ici correspond donc au temps de réponse du système de détection et le temps de montée réel des ions Nd^{3+} est très certainement inférieur à la microseconde.

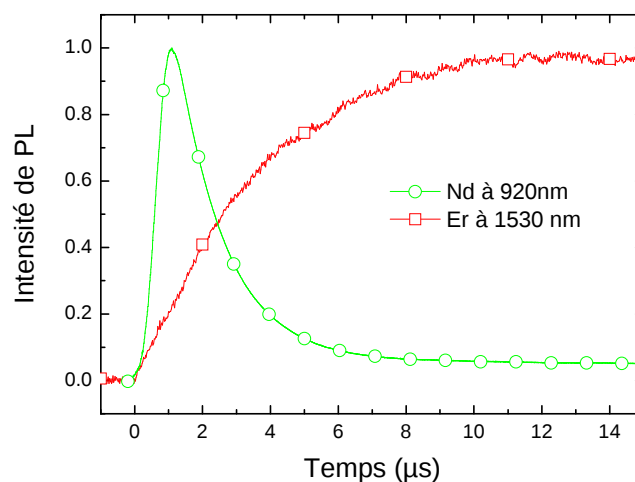


Figure 4-9 : Intensité de PL résolue en temps des ions Nd^{3+} insérés dans une matrice de SiO_2 recuite à 1200 °C. Pour comparaison, l'intensité de PL des ions Er^{3+} insérés dans une matrice de SiO_x recuite à la même température est également représentée. Les mesures sont effectuées à température ambiante avec des excitations à 585 nm pour le Nd et à 355 nm pour l'erbium.

Une mesure similaire a été réalisée sur la PL de l'erbium dans un film de SiO_x recuit à 1200 °C et contenant des nc-Si (Figure 4-9). La longueur d'onde d'excitation est ici de 355 nm, la présence de nc-Si permettant l'excitation indirecte de l'erbium. Le temps de montée de l'erbium mesuré tient donc compte du temps de transfert d'énergie du silicium vers l'état $^4\text{I}_{9/2}$ et du temps de relaxation du niveau de couplage ($^4\text{I}_{9/2}$) vers l'état $^4\text{I}_{13/2}$. La Figure 4-9 nous permet de constater que le temps de relaxation pour le Nd est bien plus court que la somme des temps de transfert d'énergie et de relaxation pour l'erbium. De plus, une étude menée par Falconieri *et al.* [17] a montré que le temps de montée de l'erbium par excitation directe (c'est-à-dire le temps de relaxation) est de 3,8 μs dans une matrice de silice. Le temps de montée des ions Er^{3+} par excitation indirecte (transfert d'énergie + relaxation) dans une matrice de SiO_x étant de quelques microsecondes [18], nous pouvons conclure que le temps de transfert d'énergie du silicium vers l'ion Er^{3+} est très court et qu'il peut être négligé devant le temps de relaxation de l'état $^4\text{I}_{9/2}$ vers l'état $^4\text{I}_{13/2}$. Le temps de montée des ions Er^{3+} par excitation indirecte peut finalement être assimilé au temps de relaxation des ions. Tout ceci nous amène à conclure que le temps de relaxation du niveau de couplage vers le niveau émetteur de photons est bien plus court dans le néodyme (inférieur à la μs) que dans l'erbium (3,8 μs).

4.3.3 Temps caractéristique de désexcitation des ions Nd^{3+} dans SiO_2 : temps de déclin

Le temps caractéristique de désexcitation du Nd, appelé temps de déclin ou temps de vie, a été mesuré à 920 nm à 300 K dans une matrice de silice recuite à 1200 °C. L'intensité de PL résolue en temps correspondante, mesurée avec une excitation résonante à 585 nm (puissance moyenne de 50 mW), est présentée en Figure 4-10. En échelle semi-logarithmique, il apparaît clairement que l'intensité de PL résolue en temps est constituée d'une somme de deux fonctions exponentielles décroissantes ($A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$) : il existe donc deux temps de déclin caractéristiques pour les ions Nd^{3+} , un temps court τ_1 (de l'ordre de la microseconde) et un temps plus long τ_2 (plusieurs centaines de microsecondes). Comme Bréard *et al.* [19], nous interprétons ces deux temps caractéristiques par l'existence de deux « familles » d'ions Nd^{3+} , l'intensité de PL totale des ions Nd^{3+} I_{PL} étant finalement la somme des intensités de PL provenant de chaque famille : $I_{PL} = I_1 + I_2$. La première famille d'ions est constituée d'ions « agglomérés » ayant d'autres ions Nd^{3+} dans leur environnement proche ou étant sous forme d'agrégats. Pour ces dopants, la proximité spatiale rend possible des interactions non radiatives (transfert d'énergie) entre les terres rares et entraîne une forte diminution du temps de déclin de PL : ces ions Nd^{3+} sont donc caractérisés par un temps de vie court τ_1 (ce point crucial est abordé plus en détail dans la section 4.4.3.3). La seconde famille est composée d'ions « isolés » se trouvant relativement éloignés des autres ions Nd^{3+} . Pour ces derniers, les distances importantes qui séparent un ion de ses voisins ne permettent pas d'interaction entre ions de terre rare : il en résulte un temps de déclin plus long τ_2 pour les ions isolés. Une modélisation de $I(PL)$ de la Figure 4-10 par une somme de deux exponentielles décroissantes fournit des valeurs de temps de déclin des ions Nd^{3+} dans une matrice de SiO_2 qui sont d'environ 2 μs pour les ions agglomérés et 250 μs pour les ions isolés.

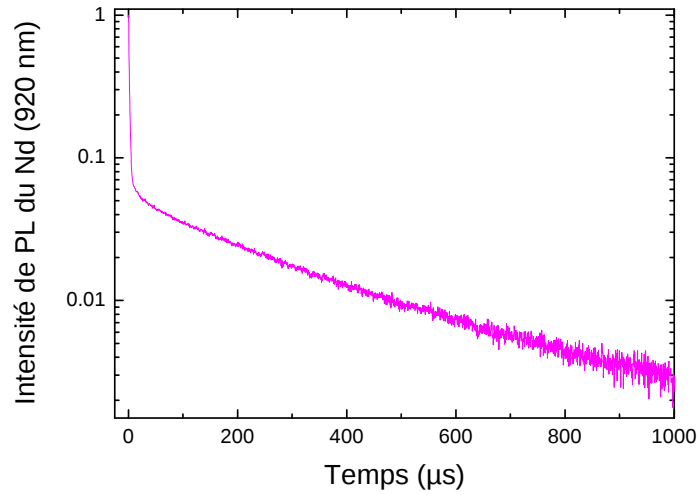


Figure 4-10 : Intensité de PL résolue en temps des ions Nd^{3+} insérés dans une matrice de SiO_2 recuite à 1200 °C. La mesure est effectuée à 920 nm à température ambiante avec une excitation directe des ions à 585 nm.

4.3.4 Section efficace d'absorption directe des ions Nd^{3+} et modélisation de l'excitation directe

o *Modélisation de l'excitation directe des ions Nd^{3+} : un système à 3 niveaux d'énergie*

Les ions Nd^{3+} isolés peuvent être assimilés à un système à 3 niveaux d'énergie (Figure 4-11) qui évolue de manière indépendante lorsque l'excitation est directe, par exemple à 585 nm pour une excitation vers les états $^4\text{G}_{5/2}$ et $^2\text{G}_{7/2}$ (dont les populations sont désignées par N_3 dans le modèle). Les ions de terre rare relaxent immédiatement vers l'état $^4\text{F}_{3/2}$ dont la population correspond à N_2 dans les équations dynamiques. Dans le cas d'une émission à 920 nm, la population N_1 est celle de l'état fondamental ($^4\text{I}_{9/2}$) des ions. Les populations des trois états du néodyme pour ce modèle sont décrites par les relations (4-1), (4-2) et (4-3).

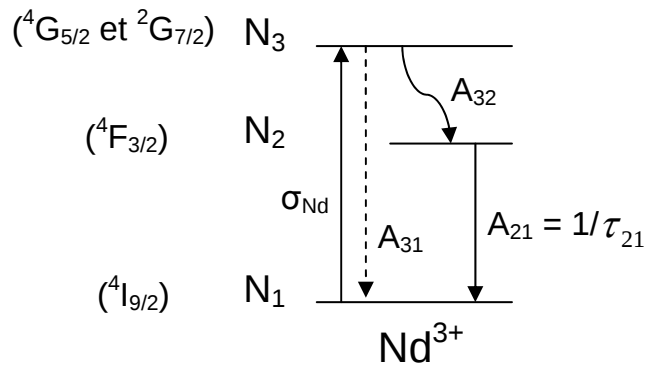


Figure 4-11 : Schéma d'un système à trois niveaux représentant les niveaux d'énergie du Nd.

$$\frac{dN_3}{dt} = \sigma_{Nd} \phi (N_1 - N_3) - A_{32} N_3 - A_{31} N_3 \quad (4-1)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = A_{32} N_3 - A_{21} N_2 \quad (4-2)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \sigma_{Nd} \phi (N_3 - N_1) + A_{21} N_2 + A_{31} N_3 \quad (4-3)$$

où N_1 , N_2 , N_3 , σ_{Nd} , ϕ , A_{32} , A_{31} et A_{21} sont respectivement la population de l'état fondamental, les populations des états 2 et 3, la section efficace d'absorption directe des ions Nd^{3+} vers l'état 3, le flux de photons et les probabilités de transition des états 3 vers 2, 3 vers 1 et 2 vers 1.

Les termes $\sigma_{Nd} \phi N_1$ et $\sigma_{Nd} \phi N_3$ représentent respectivement l'absorption de l'état fondamental 1 vers l'état 3 et l'émission stimulée du niveau 3 vers le niveau fondamental 1.

Les termes $A_{32} N_3$, $A_{31} N_3$ et $A_{21} N_2$ correspondent respectivement aux variations de populations liées aux transitions de l'état 3 vers l'état 2, de l'état 3 vers l'état 1 et de l'état 2 vers l'état 1.

La relaxation de l'état excité 3 directement vers l'état fondamental est peu probable dans le cas des ions Nd^{3+} puisque l'excitation est réalisée sur un état (3) qui ne luminesce pas ; en négligeant sa contribution (A_{31}), les équations (4-1) et (4-3) deviennent :

$$\frac{dN_3}{dt} = \sigma_{Nd} \phi (N_1 - N_3) - A_{32} N_3 \quad (4-4)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \sigma_{Nd} \phi (N_3 - N_1) + A_{21} N_2 \quad (4-5)$$

En se plaçant en régime permanent ($dN_i/dt = 0$ avec $i = 2, 3$) et en posant que la probabilité de transition A_{21} de l'état excité 2 vers l'état fondamental 1 est égale à l'inverse du temps de déclin de PL τ_{21} de l'état 2 ($A_{21} = 1/\tau_{21}$), on trouve les expressions des populations des états excités :

$$N_3 = \frac{\sigma_{Nd} \phi}{\sigma_{Nd} \phi + A_{32}} N_1 \quad (4-6)$$

$$N_2 = \frac{\sigma_{Nd} \phi \tau_{21}}{1 + \sigma_{Nd} \phi \tau_{21}} N_1 \quad (4-7)$$

On définit la population totale N comme étant la somme des populations N_1 , N_2 et N_3 .

$$N = N_1 \left(1 + \frac{\sigma_{\text{Nd}} \phi \left(\tau_{21} + \frac{1}{A_{32}} \right)}{1 + \sigma_{\text{Nd}} \phi \frac{1}{A_{32}}} \right) \quad (4-8)$$

La mesure du temps de montée du Nd en excitation directe dans une matrice de SiO_2 (Figure 4-9) a permis de déterminer que le temps de relaxation des états $^4\text{G}_{5/2}$ et $^2\text{G}_{7/2}$ vers l'état $^4\text{F}_{3/2}$ est inférieur à la microseconde. La relaxation de l'état excité 3 vers l'état excité 2 étant très rapide, les ions Nd^{3+} sont dans l'état excité 3 pendant un laps de temps très court. On fait alors l'hypothèse que la population N_3 de l'état excité 3 est négligeable devant la somme des populations N_1 et N_2 . Ceci revient à considérer que $A_{32} \gg A_{21}$ (soit $1/A_{32} \ll \tau_{21}$) et la population totale N vaut alors :

$$N \approx N_1 \frac{1 + \sigma_{\text{Nd}} \phi \tau_{21}}{1 + \sigma_{\text{Nd}} \phi \frac{1}{A_{32}}} \quad (4-9)$$

On peut finalement déduire l'expression de la population de l'état excité 2 à l'origine de l'émission de photons :

$$N_2 = \frac{\sigma_{\text{Nd}} \phi \tau_{21}}{1 + \sigma_{\text{Nd}} \phi \tau_{21}} N \quad (4-10)$$

L'intensité de PL des ions Nd^{3+} est proportionnelle à $N_2 / \tau_{21}^{\text{rad}}$, où τ_{21}^{rad} est le temps de vie radiatif de la transition de l'état 2 vers l'état 1. On détermine alors la relation entre l'intensité de PL des ions Nd^{3+} et le flux de photons excitateurs dans le cas d'une excitation directe des ions de terre rare :

$$I(\text{PL})_{\text{Nd}} \cong \left(\frac{\sigma_{\text{Nd}} \phi \tau_{21}}{1 + \sigma_{\text{Nd}} \phi \tau_{21}} N \right) / \tau_{21}^{\text{rad}} \quad (4-11)$$

Avec la gamme de flux de photons utilisée lors de nos expériences et la faible valeur de section efficace d'absorption des ions de terres rares pour une excitation directe (typiquement de 10^{-21} – 10^{-20} cm^2 pour l'erbium [1]), la dépendance de l'intensité de photoluminescence avec le flux de photons est linéaire comme le montre l'équation (4-12).

$$I(\text{PL})_{\text{Nd}} \approx (\sigma_{\text{Nd}} \phi \tau_{21} N) / \tau_{21}^{\text{rad}} \quad (4-12)$$

o *Mesure de la section efficace d'absorption directe des ions Nd^{3+}*

D'après (4-11), il est théoriquement possible de déterminer la valeur de la section efficace d'absorption directe σ_{Nd} des ions Nd^{3+} en mesurant l'intensité de PL du Nd en fonction du flux de photons excitateurs, à condition de connaître la valeur

du temps de déclin des ions et, surtout, à condition d'observer une saturation de l'intensité de PL à haut flux d'excitation. La Figure 4-12 présente l'intensité de PL du Nd mesurée à 920 nm à température ambiante dans un film de silice recuit à 1200 °C en fonction du flux de photons excitateurs à 585 nm (excitation directe vers les états $^4\text{G}_{5/2}$ et $^2\text{G}_{7/2}$). Comme attendu, le comportement de l'intensité de PL du Nd obtenue par excitation directe en fonction du flux de photons est linéaire et ne permet pas de remonter à une valeur de la section efficace d'absorption directe des ions Nd^{3+} . Ceci est en partie dû aux faibles puissances excitatrices utilisées dans nos expériences mais cette dépendance linéaire est principalement la conséquence d'une faible section efficace d'absorption directe des terres rares [1].

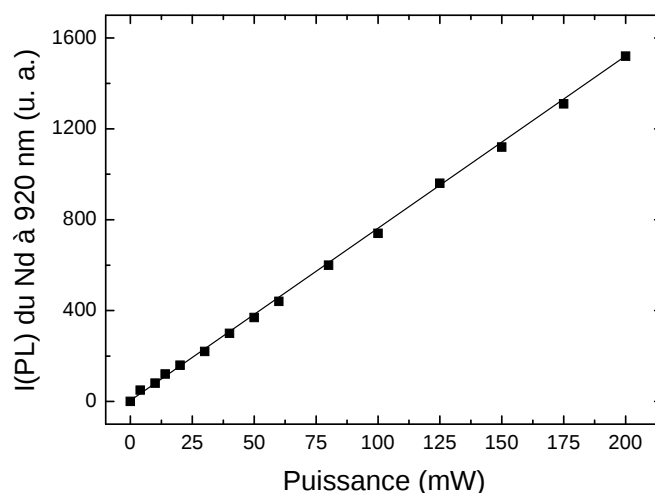


Figure 4-12 : Intensité de PL du Nd mesurée à 920 nm à température ambiante en fonction du flux de photons excitateurs (à 585 nm) sur un film de SiO_2 recuit à 1200 °C. La droite reliant les points expérimentaux est un guide pour l'œil.

4.4 Démonstration du couplage entre les ions Nd^{3+} et les nc-Si dans $\text{SiO}_{1.5}:\text{Nd}$

Le couplage entre les ions Er^{3+} et les nc-Si dans des films d'oxyde de silicium riches en silicium a largement été étudié dans la littérature [3, 4, 5]. L'existence d'un tel couplage avec les ions Nd^{3+} va être mise en évidence dans cette section pour des films de $\text{SiO}_{1.5}:\text{Nd}$ recuits à haute température et contenant des nc-Si. On met tout d'abord en évidence l'importance de la présence de nc-Si pour obtenir la PL des ions Nd^{3+} . On démontre ensuite l'existence d'une excitation indirecte du Nd dans des films d'oxyde de silicium contenant des nc-Si puis on explicite le rôle des nc-Si dans cette excitation indirecte grâce à l'exploitation des propriétés optiques des films en fonction de la concentration en néodyme. Enfin, les équations dynamiques présentées en fin de section permettent la description d'un modèle de couplage entre les nc-Si et les ions Nd^{3+} et le calcul des sections efficaces d'absorption de ces deux espèces.

4.4.1 PL continue du Nd avec ou sans nc-Si

Comme vu dans le paragraphe 4.3, les films ne contenant pas d'excès de silicium et donc pas de nc-Si ne donnent lieu à aucune PL des ions Nd^{3+} après une excitation non résonante à 325 nm. On s'intéresse maintenant à des films d'oxyde de silicium sous-stœchiométriques contenant des nc-Si après avoir subi des traitements thermiques à haute température. La Figure 4-13 montre le spectre de PL continue d'un film de $\text{SiO}_{1.5}\text{:Nd}$ recuit à 1100 °C dans lequel des nc-Si se sont formés ; pour comparaison, le spectre du film de $\text{SiO}_2\text{:Nd}$ recuit à 1100 °C est également représenté. Les mesures sont réalisées à température ambiante avec une excitation à 325 nm. Le film de sous-oxyde de silicium présente une large bande de PL autour de 750 nm correspondant au signal des nc-Si, ainsi que les trois contributions caractéristiques du Nd à 920, 1100 et 1400 nm. Nous constatons qu'une excitation indirecte du Nd à 325 nm nous permet d'obtenir la PL de la terre rare dans le cas de films recuits à haute température et contenant des nc-Si mais pas dans le cas d'échantillons qui n'en contiennent pas, même s'ils ont subi un traitement thermique identique. Les nc-Si se révèlent donc être d'une importance capitale dans le processus d'excitation indirecte des ions Nd^{3+} dans les matrices d'oxyde de silicium.

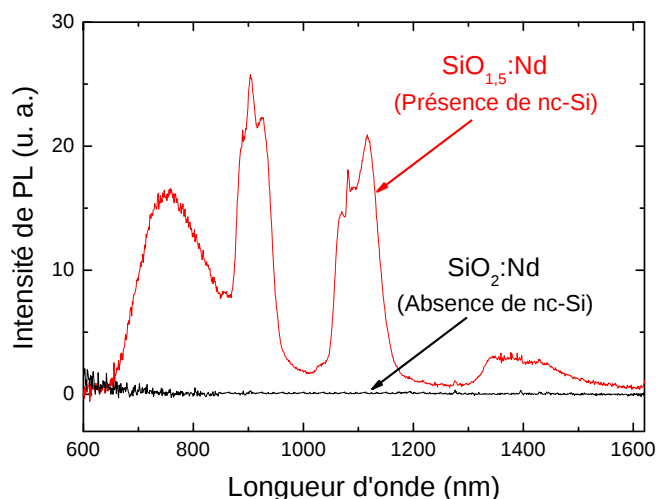


Figure 4-13 : Spectres de PL continue mesurés à 300 K avec une excitation non résonante à 325 nm sur les films de $\text{SiO}_2\text{:Nd}$ (absence de nc-Si) et de $\text{SiO}_{1.5}\text{:Nd}$ (présence de nc-Si) recuits à 1100 °C.

4.4.2 Démonstration de l'excitation indirecte

Pour déterminer quel est le rôle des nc-Si dans le processus d'excitation indirecte des ions Nd^{3+} , des expériences d'excitation de PL sont réalisées à température ambiante sur un film de $\text{SiO}_{1.5}\text{:Nd}$ (dopage 4 at.%) recuit à 1100 °C et contenant des nanocristaux de silicium. La Figure 4-14 montre le signal de PLE à 750, 920 et 1100 nm dans le but de sonder respectivement l'excitation des nc-Si et l'excitation du Nd donnant lieu aux transitions de l'état $^4\text{F}_{3/2}$ vers les états $^4\text{I}_{9/2}$ et

$^4\text{I}_{11/2}$. La puissance moyenne du laser est égale à 50 mW. On constate tout d'abord que le signal de PLE du Nd a la même allure quelle que soit la bande de PL sur laquelle on réalise la mesure (920 ou 1100 nm). Le laser OPO utilisé étant pompé par un laser YAG:Nd, un signal parasite à 1064 nm nous empêche de récolter l'intégralité du signal de la bande autour de 1100 nm ; ceci explique pourquoi la PL détectée à 1100 nm est de plus faible intensité que celle mesurée à 920 nm. Pour les spectres de PLE du Nd (920 et 1100 nm), l'excitation résonnante des ions Nd^{3+} vers les états excités $^4\text{G}_{5/2}$ et $^2\text{G}_{7/2}$ est visible autour de 585 nm en présence de nc-Si, comme c'est le cas dans un film de SiO_2 recuit à 1100 °C (Figure 4-8 (b)). Il est intéressant de noter que l'excitation directe du Nd vers les états $^4\text{G}_{7/2}$ et $^4\text{F}_{9/2}$ à 530 nm n'est pas observée dans cette matrice de $\text{SiO}_{1.5}$ alors qu'elle est présente dans une matrice de SiO_2 . Ceci est peut être lié à l'absorption de cette longueur d'onde excitatrice par les nc-Si (présents dans $\text{SiO}_{1.5}$ mais absents dans SiO_2) qui empêchent ainsi l'absorption par les ions Nd^{3+} dont la section efficace d'absorption directe est faible. Cependant, la différence majeure en présence de nc-Si est l'existence d'une contribution large qui augmente avec l'énergie excitatrice et démontre l'excitation indirecte des ions Nd^{3+} .

Pour ce même échantillon, le spectre de PLE correspondant à l'émission des nc-Si est mesuré à 750 nm et est également reporté sur la Figure 4-14. Cette superposition montre que le spectre de PLE des nc-Si suit une tendance très similaire à celle de la contribution indirecte du signal de PLE des ions Nd^{3+} . Ce résultat suggère l'existence d'un couplage entre les nc-Si et les ions Nd^{3+} . Il peut aussi être noté que, pour la puissance laser utilisée ici (50 mW en moyenne), l'intensité de PL du Nd après une excitation résonnante à 585 nm est pratiquement la même qu'après une excitation indirecte à 420 nm, identiquement à ce qu'il a été reporté dans des films de triéthoxysilane dopé au Nd [8].

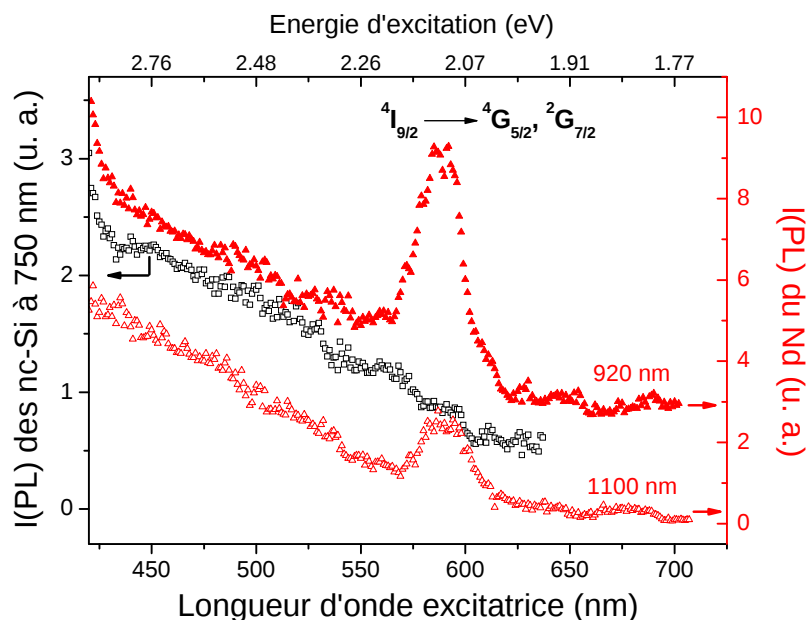


Figure 4-14 : Spectres d'excitation de PL du Nd (à 920 et 1100 nm) et des nc-Si (à 750 nm) mesurés à température ambiante sur un film de $\text{SiO}_{1.5}:\text{Nd}$ (dopage 4 at.%) recuit à 1100 °C. La puissance moyenne du laser est égale à 50 mW.

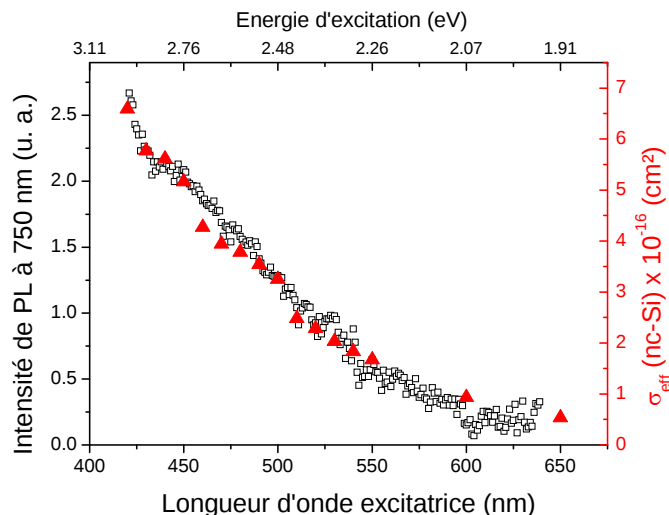


Figure 4-15 : Comparaison entre le spectre de PLE des nc-Si mesuré à 750 nm à 300 K avec une puissance laser moyenne égale à 30 mW sur le film $\text{SiO}_{1.5}\text{:Nd}$ recuit à 1100 °C et la section efficace d'absorption des nanocristaux de Si en fonction de la longueur d'onde excitatrice d'après Izzedin *et al.* [21].

Ce résultat doit être analysé avec précaution, puisqu'à puissance excitatrice élevée, il peut être lié à une possible saturation de la PL des nc-Si qui agissent comme des donneurs, comme cela a été montré dans une étude précédente [20] ; cet aspect fera l'objet de l'étude menée dans le chapitre 6.

Afin de bien comprendre l'évolution de l'intensité de PL des nc-Si en fonction de la longueur d'onde excitatrice, on superpose le spectre de PLE des nc-Si avec les valeurs de la section efficace d'absorption des nc-Si obtenues par Izeddin *et al.* [21] dans un film de SiO_2 contenant des nanocristaux de silicium (Figure 4-15). La section efficace d'absorption des nc-Si est très faible pour des énergies excitatrices inférieures à 2,07 eV (ou des longueurs d'onde supérieures à 600 nm) et augmente continûment pour des énergies excitatrices croissantes. L'intensité de PL ainsi que la section efficace d'absorption des nc-Si suivent la même évolution en fonction de la longueur d'onde excitatrice : ceci révèle que l'intensité de PL des nc-Si est directement liée à l'absorption par les nanoparticules.

L'étude de spectroscopie d'excitation de PL a permis de montrer l'existence d'une excitation indirecte des ions Nd^{3+} lorsque ces derniers sont insérés dans une matrice contenant des nc-Si. Cette excitation indirecte de la terre rare est corrélée avec un couplage entre les nc-Si et les ions Nd^{3+} .

4.4.3 Influence de la concentration en néodyme

4.4.3.1 Photoluminescence continue

Comme on vient de le voir, les nanocristaux de silicium semblent être à l'origine du mécanisme d'excitation indirecte du néodyme. Pour mettre en lumière le

couplage se produisant entre nc-Si et ions Nd^{3+} , la photoluminescence de films de $\text{SiO}_{1,5}:\text{Nd}$ contenant des nc-Si est étudiée en fonction de la concentration en Nd. Des films de matrice $\text{SiO}_{1,5}$ identique sont réalisés avec différents dopages en néodyme. Le contrôle de la vitesse de dépôt du néodyme permet de déterminer avec précision la concentration en Nd dans les échantillons. Un film de référence de composition $\text{SiO}_{1,5}$ est également élaboré sans dopage. Les échantillons sont recuits à une température de 1100 °C afin de générer des nc-Si. Les spectres de PL continue des films de $\text{SiO}_{1,5}:\text{Nd}$ recuits à 1100 °C sont présentés sur la Figure 4-16 en fonction de la concentration en Nd. L'échantillon non dopé engendre un spectre de PL où seule la bande caractéristique des nc-Si est présente autour de 800 nm. Cette énergie d'émission est corrélée avec une taille moyenne de nc-Si d'environ 3 nm [16]. Pour les films dopés, on observe toujours la large bande correspondant aux nc-Si mais on voit également apparaître les contributions des ions Nd^{3+} à 920 et 1100 nm. Ces spectres nous montrent que lorsque la concentration en Nd augmente, l'intensité de PL des nc-Si diminue. Ceci démontre l'existence d'un processus de désexcitation non radiative des nc-Si qui croît avec la concentration en Nd dans les couches : ce processus correspond à un transfert d'énergie des nc-Si vers les ions Nd^{3+} . Pour déterminer avec précision l'évolution de l'intensité de PL des nc-Si et des ions Nd^{3+} dans ces films, on déconvolue les spectres en plusieurs bandes. La Figure 4-17 présente le spectre de PL continue d'un film $\text{SiO}_{1,5}:\text{Nd}$ recuit à 1100 °C ainsi que la déconvolution des bandes des nc-Si et des ions Nd^{3+} . Les bandes de PL des ions Nd^{3+} résultant de la déconvolution des spectres de la Figure 4-16 sont présentées en Figure 4-18 ; les valeurs des intensités de PL des nc-Si et des ions Nd^{3+} en fonction de la concentration en Nd sont présentées en encart de cette même figure. Pour la gamme de concentration étudiée ici (jusqu'à 0,5 at.%), l'intensité de photoluminescence des ions Nd^{3+} augmente avec la concentration en ions dopants. La diminution de l'intensité de PL des nc-Si et l'augmentation de l'intensité de PL du Nd peuvent être interprétées en termes de processus de transfert d'énergie des nc-Si vers les ions Nd^{3+} . En effet, deux mécanismes en compétition peuvent se produire (Figure 4-19).

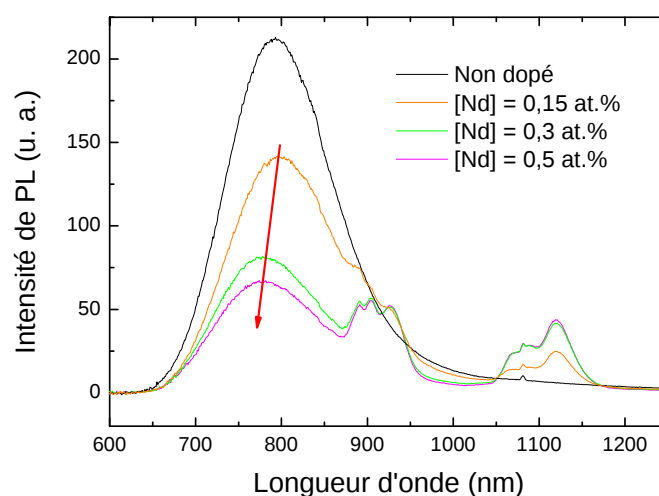


Figure 4-16 : Spectres de PL continue mesurés à 300 K avec une excitation à 325 nm sur les films de $\text{SiO}_{1,5}:\text{Nd}$ recuits à 1100 °C et contenant différentes concentrations en néodyme. La flèche rouge montre le décalage de la bande de PL des nc-Si vers les hautes énergies.

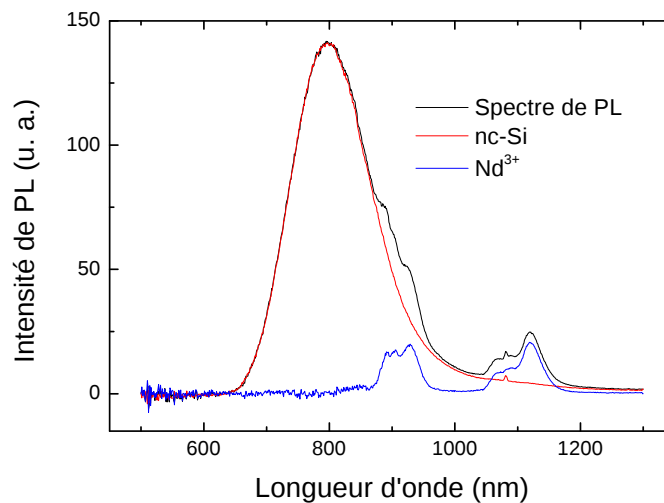


Figure 4-17 : Spectre de PL continue mesuré à 300 K avec une excitation à 325 nm sur un échantillon de $\text{SiO}_{1,5}\text{:Nd}$ recuit à 1100°C. Les bandes de PL des nc-Si et des ions Nd^{3+} obtenues après déconvolution sont respectivement représentées en rouge et bleu.

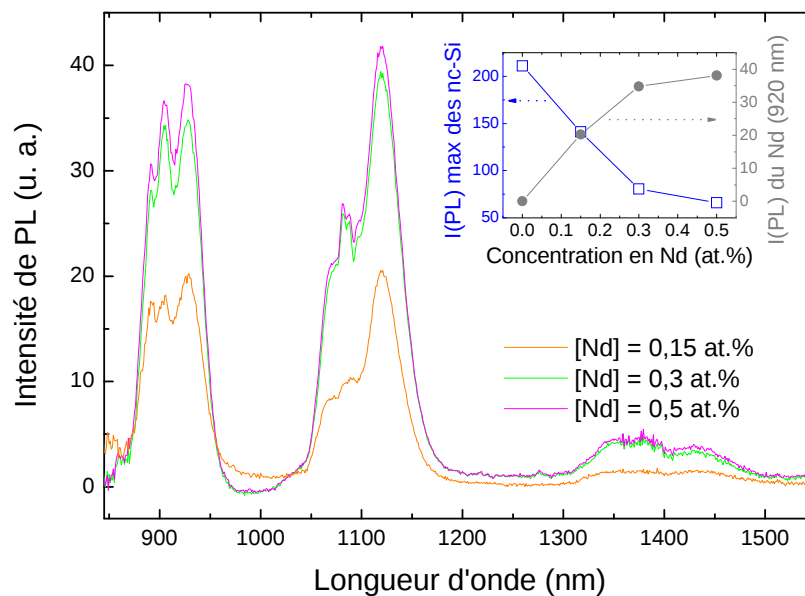


Figure 4-18 : Bandes de PL des ions Nd^{3+} obtenues après déconvolution des spectres de la Figure 4-16 pour les films de $\text{SiO}_{1,5}\text{:Nd}$ recuits à 1100 °C contenant différentes concentrations en Nd. En encart : Evolution des intensités de PL des nc-Si et des ions Nd^{3+} à 920 nm en fonction de la concentration en Nd pour les échantillons précédemment cités.

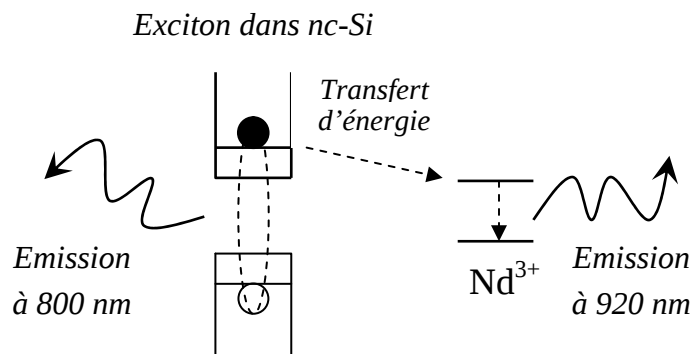


Figure 4-19 : Schéma traduisant la compétition entre les deux mécanismes de recombinaison d'un exciton dans un nc-Si : la recombinaison radiative à 800 nm et le transfert d'énergie vers un ion Nd^{3+} .

D'une part, la relaxation radiative des excitons dans les nc-Si mène à une émission de photons autour de 800 nm. D'autre part, si les nc-Si et les ions Nd^{3+} sont couplés, le processus de transfert d'énergie des nc-Si vers les ions Nd^{3+} est une désexcitation non radiative des excitons entraînant l'excitation des ions Nd^{3+} : ce second mécanisme engendre une perte de PL des nc-Si au profit de la PL du Nd. On note toutefois que l'intensité de PL des ions Nd^{3+} a une évolution non linéaire avec la concentration en dopants.

Les bandes de PL des nc-Si obtenues après déconvolution sont normées et présentées en Figure 4-20 (a). On remarque que la position de cette bande se décale vers les basses longueurs d'onde lorsque la concentration en néodyme augmente (Figure 4-16) : elle passe ainsi de 794 nm pour le film non dopé à 774 nm pour celui contenant 0,5 at.% de Nd. Ce comportement ne peut pas être expliqué par l'effet du confinement quantique puisque toutes les matrices étudiées ici ont la même stœchiométrie (1,5) ; elles ont donc la même quantité d'excès de silicium et des nanocristaux de tailles identiques.

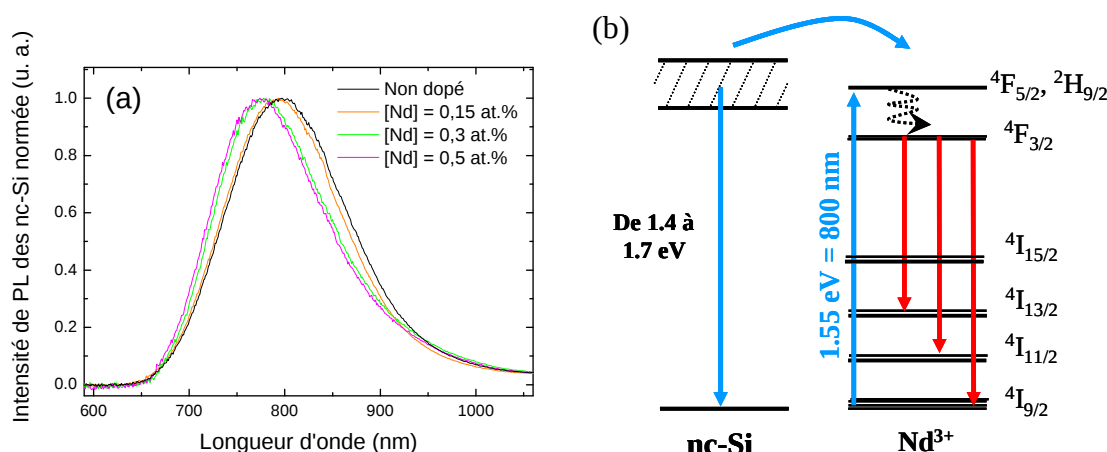


Figure 4-20 : (a) Spectres normés de la bande de PL des nc-Si des films de $\text{SiO}_{1.5}\text{:Nd}$ recuits à 1100 °C avec différentes concentrations en néodyme. La température de mesure vaut 300 K, la longueur d'onde d'excitation vaut 325 nm. (b) Schéma des niveaux d'énergie des nc-Si et des ions Nd^{3+} représentant le couplage entre ces deux espèces.

En revanche, on sait que la distribution en taille des nc-Si est large dans nos échantillons et qu'ils émettent entre 1,4 et 1,7 eV selon leur dimension (soit d'environ 890 à 730 nm). Or, en comparant les diagrammes d'énergie des nc-Si et des ions Nd³⁺ (Figure 4-20 (b)), on constate qu'il y a recouvrement entre la bande d'émission de PL des nc-Si et l'énergie de transition de l'état fondamental ⁴I_{9/2} vers les états excités ⁴F_{5/2} et ²H_{9/2} des ions Nd³⁺. Ce résultat suggère que les nc-Si ayant une énergie en bon accord avec les transitions du Nd (environ 1,55 eV soit une émission à 800 nm) couplent préférentiellement avec les ions dopants. Alors, en admettant que les nc-Si qui ont couplé avec les ions Nd³⁺ cessent de luminescer, la PL autour de 800 nm décroît majoritairement au profit d'un transfert d'énergie vers la terre rare. La PL des nc-Si observée pourrait ainsi n'être due qu'aux nc-Si qui n'ont pas participé au couplage et qui émettent des photons à plus haute énergie, d'où un décalage de la bande de PL des nc-Si vers les hautes énergies lorsque le dopage en Nd augmente.

4.4.3.2 Temps de déclin des nc-Si

Dans un mécanisme de type donneur-accepteur, le temps de déclin du donneur décroît généralement lorsque le dopage augmente. En effet, on rappelle que le temps de déclin de PL des nc-Si τ_{si} mesuré est défini par la relation (4-13) :

$$\frac{1}{\tau_{si}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nonrad}} + \frac{1}{\tau_{tr}} \quad (4-13)$$

où τ_{rad} , τ_{nonrad} et τ_{tr} sont le temps de vie radiatif des nc-Si, le temps de vie non radiatif des nc-Si (temps de recombinaison de l'exciton sur un défaut par exemple) et le temps de transfert des nc-Si vers les ions Nd³⁺.

D'après (4-13), lorsque le taux de transfert des nc-Si vers les ions Nd³⁺ ($1/\tau_{tr}$) augmente, le temps de déclin de PL des nc-Si τ_{si} diminue. Nous avons d'ores et déjà observé une diminution de l'intensité de PL des nc-Si pour des concentrations croissantes en ions dopants (Figure 4-16) et nous nous attendons également à une décroissance du temps de déclin de la PL des nc-Si.

Dans la littérature, de nombreux auteurs [21, 22, 23, 24, 25] modélisent le déclin de PL des nc-Si par une exponentielle dite étirée, de la forme $e^{(-t/\tau)^\beta}$. Cependant, la signification physique du paramètre β est sujette à controverse : certains auteurs l'attribuent à une distribution sur les distances d'interaction entre les nc-Si et les entités pouvant absorber leur énergie (défaut, terre rare...) ou à une distribution sur la taille des nc-Si ; d'autres l'attribuent aux différents mécanismes de perte pouvant se produire dans les porteurs. La modélisation d'un déclin de PL de nc-Si par une fonction exponentielle décroissante simple ($Ae^{-t/\tau}$) peut être utilisée, toutefois, elle est peu concluante (Figure 4-21). Finalement, on choisit de travailler avec une somme de deux fonctions exponentielles décroissantes ($A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$) qui permet d'obtenir un déclin de PL des nc-Si théorique collant parfaitement avec l'expérience (Figure 4-21). La signification physique des deux temps de déclin de PL des nc-Si n'est pas clairement déterminée.

Les I(PL) résolue en temps des nc-Si sont représentées de 0 à 6 μ s sur la Figure 4-22 (a) pour les films de SiO_{1,5}:Nd avec différentes concentrations en Nd.

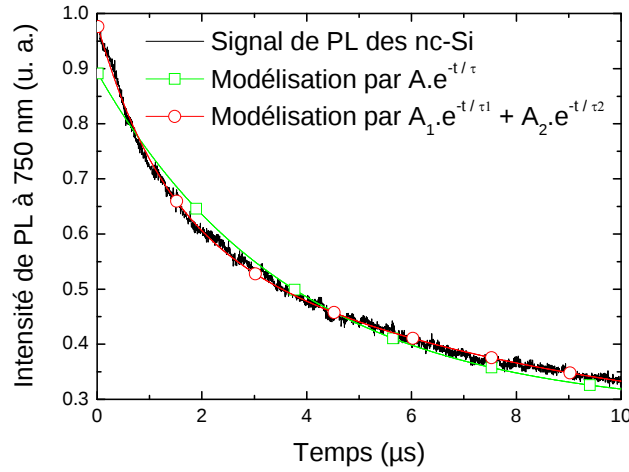


Figure 4-21 : Intensité de PL résolue en temps des nc-Si mesurée à 750 nm à température ambiante avec une excitation à 355 nm sur un film de $\text{SiO}_{1.5}\text{:Nd}$ recuit à 1100 °C (en noir). Les modélisations par une fonction exponentielle décroissante et une somme de deux fonctions exponentielles décroissantes sont respectivement représentées en vert et rouge.

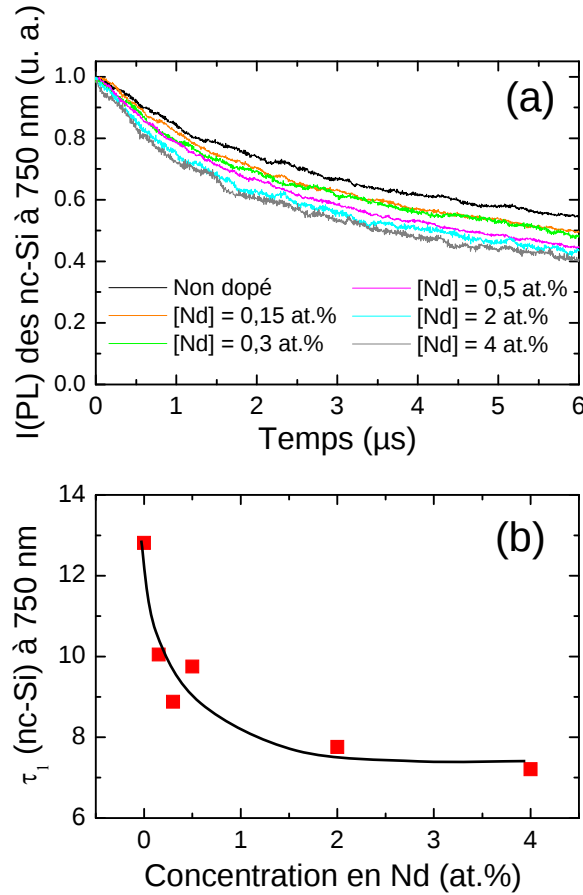


Figure 4-22 : (a) Intensités de PL résolue en temps des nc-Si mesurées à 750 nm à 300 K avec une excitation à 355 nm sur les films de $\text{SiO}_{1.5}\text{:Nd}$ recuits à 1100 °C. (b) Effet de la concentration en Nd sur le temps de déclin τ_1 obtenu par modélisation des $I(\text{PL})$ de (a).

Les mesures sont réalisées à 750 nm entre 0 et 200 μs à température ambiante avec une longueur d'onde d'excitation de 355 nm. La modélisation de ces courbes par une somme de deux exponentielles décroissantes nous fournit deux valeurs de temps de déclin : τ_1 de l'ordre de la dizaine de microsecondes et τ_2 de l'ordre de la centaine de microsecondes. Il apparaît que la valeur de τ_2 n'est pas affectée par la concentration en ions dopants : ceci semble montrer que les interactions entre les nc-Si et les ions Nd^{3+} se produisent sur des temps plus courts que τ_2 . En revanche, la valeur de τ_1 diminue lorsque la concentration en Nd augmente (Figure 4-22 (b)), passant de 13 μs pour le film non dopé à 7 μs pour celui contenant 4 at.% de Nd. Ce second résultat est en accord avec un mécanisme décrivant les transferts d'énergie donneur-accepteur où le temps de vie du donneur décroît lorsque le dopage augmente et apporte une preuve supplémentaire de l'existence d'un processus de transfert d'énergie des nc-Si vers les ions Nd^{3+} .

Au vu des évolutions respectives des deux temps de déclin des nc-Si, il se pourrait que le temps de déclin τ_1 qui diminue avec le dopage corresponde à des nc-Si en interaction avec les ions dopants, tandis que le temps de déclin τ_2 , non affecté par la concentration en dopant, soit lié à des nc-Si isolés.

4.4.3.3 Phénomène d'extinction due à la concentration

Pour des concentrations en néodyme allant jusqu'à 0,5 at.%, l'augmentation du nombre d'ions Nd^{3+} dans les films de $\text{SiO}_{1,5}\text{:Nd}$ contenant des nc-Si mène à un accroissement de l'intensité de PL de la terre rare ; ceci est dû à un transfert d'énergie efficace entre les nc-Si présents dans les films et les ions Nd^{3+} (voir paragraphe 4.4.2). On étudie maintenant la PL de films dont la concentration en Nd est supérieure à 0,5 at.%. Les spectres de PL continue correspondants sont présentés en Figure 4-23. L'intensité intégrée de la bande de PL du Nd à 1100 nm est tracée en fonction de la concentration en Nd en encart de la même figure.

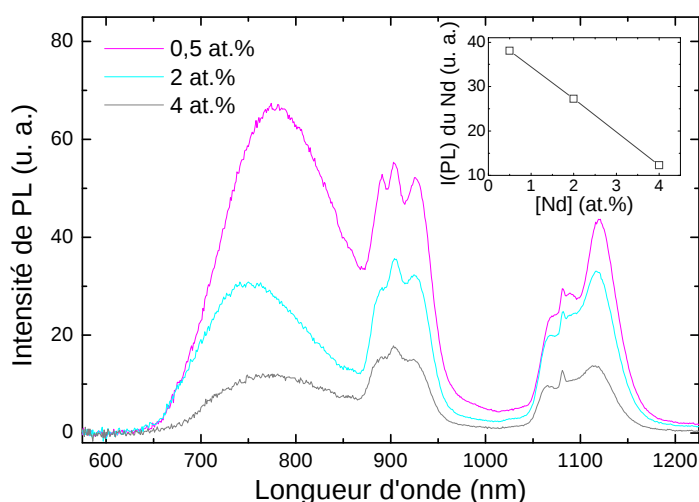


Figure 4-23 : Spectres de PL continue mesurés à 300 K avec une excitation à 325 nm sur les films de $\text{SiO}_{1,5}\text{:Nd}$ recuits à 1100 °C et contenant des concentrations en néodyme allant de 0,5 à 4 at.%. En encart : Valeurs intégrées de l'intensité de PL de la bande à 1100 nm du Nd en fonction de la concentration en néodyme.

Pour ces concentrations plus élevées, on observe une extinction de l'intensité de PL du Nd qui est appelée effet de « concentration quenching ». Ce phénomène peut être expliqué par des processus de relaxation croisée entre ions Nd^{3+} proches voisins, comme démontré dans les verres de silice dopés au Nd [26], ou par la formation d'agrégats de Nd, comme proposé par Debieu *et al.* [27]. En effet, à forte concentration en Nd, il y a compétition entre la recombinaison radiative d'un ion Nd^{3+} dans l'état $^4\text{F}_{3/2}$ et le transfert d'énergie non radiatif vers un ion dans l'état fondamental (Figure 4-24). Si l'énergie de l'ion excité se transfère de proche en proche jusqu'à un état de défaut, la luminescence de l'ion Nd^{3+} initialement excité est perdue et l'intensité de PL totale du Nd chute.

On rappelle que le temps de déclin de PL des ions Nd^{3+} τ_{Nd} mesuré est défini par la relation (4-14) :

$$\frac{1}{\tau_{\text{Nd}}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\text{non rad}}} \quad (4-14)$$

où τ_{rad} et $\tau_{\text{non rad}}$ sont les temps de vie radiatif et non radiatif des ions Nd^{3+} . Les processus non radiatifs correspondent ici principalement à des transferts d'énergie entre ions Nd^{3+} proches voisins.

D'après (4-14), lorsque le taux de processus non radiatifs ($1/\tau_{\text{non rad}}$) augmente, le temps de déclin de PL du Nd τ_{Nd} doit diminuer. En augmentant la concentration en ions dopants, on diminue la distance moyenne entre les ions et on accroît donc les possibilités d'interactions non radiatives entre les ions : on s'attend alors à observer une chute du temps de déclin de PL des ions Nd^{3+} pour des concentrations croissantes en Nd^{3+} .

L'étude du temps de déclin de PL des ions Nd^{3+} à 920 nm est réalisée grâce à une excitation pulsée à la longueur d'onde 585 nm nous permettant d'exciter tous les ions Nd^{3+} de manière directe (Figure 4-8 (c)) avec une énergie d'excitation pour laquelle la section efficace d'absorption des nc-Si est faible (Figure 4-15). Tous les ions de terre rare sont donc excités de manière efficace, tout en limitant fortement l'émission de PL de la part des nc-Si. L'intensité de PL recueillie à 920 nm est donc très majoritairement originaire des ions Nd^{3+} et le temps de déclin de PL mesuré à 920 nm ne peut pas être influencé par le temps de déclin de PL des nc-Si (qui diminue lorsque le dopage augmente).

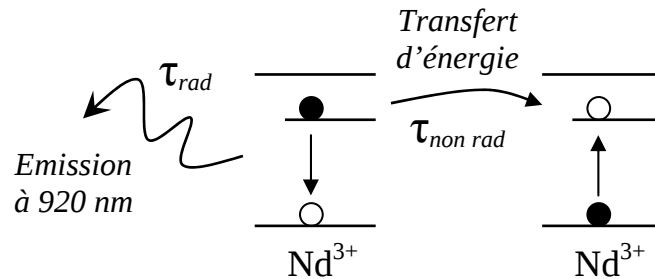


Figure 4-24 : Schéma traduisant la compétition entre les deux mécanismes de recombinaison d'un ion Nd^{3+} dans l'état excité $^4\text{F}_{3/2}$: la recombinaison radiative à 920 nm et le transfert d'énergie vers un autre ion Nd^{3+} dans l'état fondamental.

Au contraire, comme on peut le voir sur la Figure 4-16, pour une excitation indirecte du Nd (à 325 nm par exemple), une partie des photons récoltés à 920 nm est issue de la recombinaison des excitons dans les nc-Si ; de plus, une excitation indirecte ne permettrait d'observer que les ions Nd^{3+} couplés avec les nc-Si.

Les intensités normées de PL résolue en temps du Nd^{3+} mesurées à 920 nm à température ambiante avec une excitation directe à 585 nm sont présentées sur la Figure 4-25 pour les films de $\text{SiO}_{1,5}:\text{Nd}$ dopés avec différentes concentrations en Nd. La représentation semi-logarithmique de ces intensités montre l'existence de deux temps de déclin de PL des ions Nd^{3+} : τ_1 (de l'ordre de quelques microsecondes) et τ_2 (de l'ordre de plusieurs dizaines de microsecondes). On fait l'hypothèse que ces deux temps correspondent aux temps de déclin de PL de deux familles d'ions Nd^{3+} . La première famille serait constituée des ions Nd^{3+} « agglomérés » qui sont en interaction avec d'autres ions Nd^{3+} et la seconde serait composée des ions « isolés » qui ne subissent pas d'interaction avec les autres dopants. L'intensité de PL totale des ions Nd^{3+} I_{PL} est alors la somme des intensités de PL de chaque famille : $I_{PL} = I_1 + I_2 = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$. Chacun des temps de déclin de PL τ_1 et τ_2 tient compte des recombinaisons radiatives et non radiatives des ions de sa propre famille et peut être décomposé selon la relation (4-14).

Les valeurs de τ_1 et τ_2 sont obtenues par modélisation des intensités de PL résolue en temps de la Figure 4-25 avec une somme de deux fonctions exponentielles décroissantes $A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$. La valeur de τ_2 est d'environ 80 μs et ne varie pas significativement en fonction de la concentration en ions Nd^{3+} .

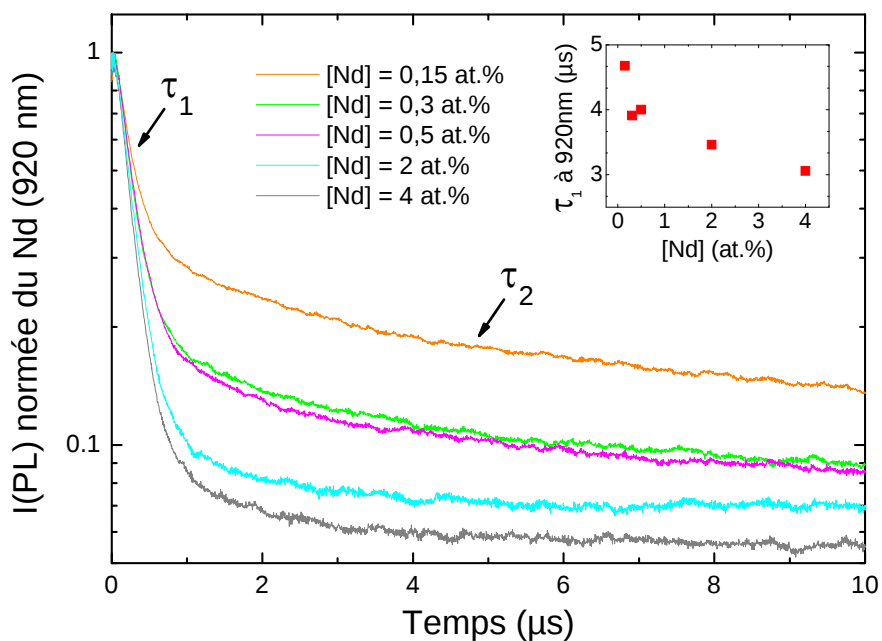


Figure 4-25 : Intensités de PL résolue en temps du Nd mesurées à 920 nm à température ambiante avec une excitation à 585 nm sur les films de $\text{SiO}_{1,5}:\text{Nd}$ recuits à 1100 °C. En encart : effet de la concentration en Nd sur le temps de déclin du Nd obtenu par modélisation des intensités de PL résolue en temps.

L'absence de modification de ce temps de déclin de la PL avec le dopage indique que les ions responsables de cette PL ne sont pas concernés par les interactions non radiatives entre dopants : ce sont donc les ions Nd^{3+} « isolés ». On peut alors dire que le taux de désexcitation non radiative de cette famille ($1/\tau_{\text{non rad},2}$) tend vers zéro et que τ_2 peut être assimilé à $\tau_{\text{rad},2}$. En revanche, la valeur de τ_1 (encart de la Figure 4-25) décroît de 4,7 à 3 μs lorsque la concentration en ions Nd^{3+} augmente de 0,15 à 4 at.%. Ceci suggère que le taux de recombinaison non radiative des ions à l'origine de cette PL ($1/\tau_{\text{non rad},1}$) augmente avec le dopage et que les ions de terre rare correspondants sont les ions « agglomérés » en interactions non radiatives les uns avec les autres.

Des résultats similaires [3, 23] avaient déjà été obtenus pour des ions Er^{3+} insérés dans une matrice de SiO_2 riche en silicium : les auteurs avaient observé une diminution du temps de vie de la terre rare lorsque sa concentration augmentait et avaient conclu à l'existence d'une extinction de la PL due à la concentration et liée à des interactions non radiatives entre les ions Er^{3+} .

4.4.4 Sections efficaces et modélisation

4.4.4.1 Modélisation

o *Les nanocristaux de Si : un système à quasi-2 niveaux d'énergie*

On considère que les nc-Si peuvent être assimilés à un système à trois niveaux d'énergie où une excitation dans la gamme UV engendre la création d'une paire électron-trou de haute énergie ; cette dernière relaxe rapidement en donnant naissance à un exciton confiné caractérisé par une énergie correspondant à la largeur de bande interdite du nc-Si (soit environ 1,6 eV). Ceci revient à assimiler les nc-Si à un système à quasi-deux niveaux d'énergie (Figure 4-26).

L'état excité N_0^* est décrit par l'équation dynamique suivante :

$$\frac{dN_0^*}{dt} = \sigma_{\text{Si}} \phi N_0 - \frac{N_0^*}{\tau_{\text{Si}}} \quad (4-15)$$

où N_0 , N_0^* , σ_{Si} , τ_{Si} et ϕ sont respectivement la population dans l'état fondamental, la population dans l'état excité qui donne lieu à la PL par relaxation vers l'état fondamental, la section efficace d'absorption des nc-Si, le temps de vie de l'état excité N_0^* des nc-Si et le flux de photons d'excitation.

On définit la population totale N_{Si} comme étant la somme des populations N_0 et N_0^* , ce qui nous donne la relation :

$$\frac{dN_0^*}{dt} = \sigma_{\text{Si}} \phi N_{\text{Si}} - N_0^* \left(\frac{1}{\tau_{\text{Si}}} + \sigma_{\text{Si}} \phi \right) \quad (4-16)$$

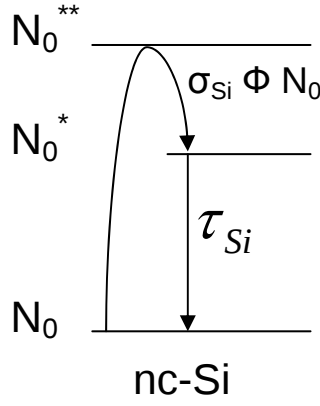


Figure 4-26 : Schéma d'un système à quasi-deux niveaux d'énergie caractéristique des nc-Si.

En se plaçant en régime permanent ($dN_0^*/dt = 0$) et en sachant que l'intensité de PL est proportionnelle à N_0^*/τ_{Si}^{rad} , où τ_{Si}^{rad} est le temps de vie radiatif des nc-Si, on détermine l'expression de N_0^* ainsi que la relation donnant l'intensité de PL des nc-Si en fonction de la puissance (ou du flux) d'excitation :

$$N_0^* = \frac{\sigma_{Si} \phi \tau_{Si}}{1 + \sigma_{Si} \phi \tau_{Si}} N_{Si} \quad (4-17)$$

$$I(PL)_{Si} \cong \left(\frac{\sigma_{Si} \phi \tau_{Si}}{1 + \sigma_{Si} \phi \tau_{Si}} N_{Si} \right) / \tau_{Si}^{rad} \quad (4-18)$$

o *Excitation indirecte des ions Nd^{3+} : modèle de couplage entre nc-Si et ions Nd^{3+}*

On s'intéresse au couplage entre les nc-Si et les ions Nd^{3+} et on considère que les nc-Si sont représentés par un système à quasi-deux niveaux d'énergie, ce qui nous permet d'utiliser les résultats précédemment obtenus. Les ions Nd^{3+} sont assimilés à un système à trois niveaux d'énergie, comme dans le cas d'une excitation directe. Un schéma du couplage entre les deux systèmes est présenté en Figure 4-27.

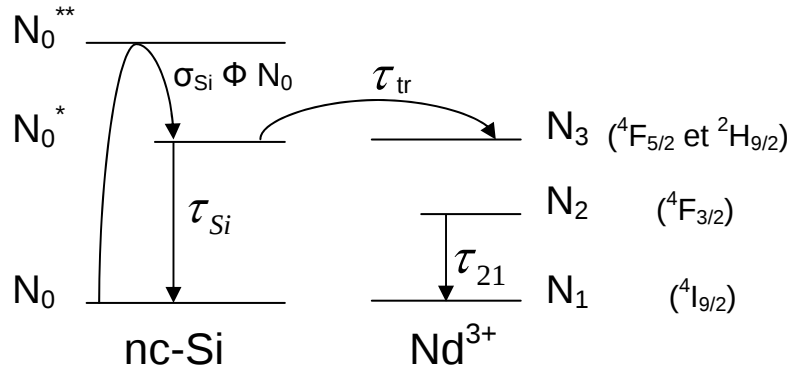


Figure 4-27 : Schéma de couplage entre nanocristaux de silicium et ions Nd^{3+} .

L'équation dynamique (4-19) régit la population du premier état excité des nc-Si ; le temps de vie des nc-Si est défini par la relation (4-13) (page 122). Les évolutions des populations des états du Nd sont représentées par les relations (4-20), (4-21) et (4-22).

$$\frac{dN_0^*}{dt} = \sigma_{Si} \phi N_0 - \frac{N_0^*}{\tau_{Si}} \quad (4-19)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = W N_0^* - \frac{N_3}{\tau_{32}} - \frac{N_3}{\tau_{31}} \quad (4-20)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{N_3}{\tau_{32}} - \frac{N_2}{\tau_{21}} \quad (4-21)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -W N_0^* + \frac{N_2}{\tau_{21}} + \frac{N_3}{\tau_{31}} \quad (4-22)$$

où N_0 , N_0^* , σ_{Si} , ϕ et τ_{Si} sont respectivement les populations de l'état fondamental et du premier état excité des nc-Si, leur section efficace d'absorption, le flux de photons d'excitation et le temps de vie du premier état excité des nc-Si,

et où N_1 , N_2 , N_3 , τ_{21} , τ_{32} , τ_{31} et τ_{tr} sont respectivement les populations de l'état fondamental et des deux états excités des ions Nd^{3+} , le temps de vie de la transition du premier état excité (état 2) vers l'état fondamental 1, le temps de vie de la transition des états 3 vers 2, le temps de vie de la transition des états 3 vers 1 et le temps de transfert d'énergie des nc-Si vers les ions Nd^{3+} .

Enfin W représente le taux d'excitation de l'état 3 (état de couplage) par transfert d'énergie des nc-Si vers les ions Nd^{3+} . W est défini par (4-23) où V est le volume d'interaction entre les nc-Si et les ions de terre rare.

$$W = \frac{1}{\tau_{tr}} N_1 V \quad (4-23)$$

On estime que le volume d'interaction V est de l'ordre de 10^{-27} m^3 . La densité des matériaux est d'environ $10^{28} \text{ atomes/m}^3$; on estime que les atomes forment des nanoparticules de 10^4 atomes et qu'environ 10 % des couches minces sont constitués de Si pur, il y aurait donc environ 10^{23} nanoparticules de Si/ m^3 dans nos films. Si un dixième des nc-Si est excité, on peut considérer que la population N_0^* équivaut environ à 10^{22} nc-Si excités/ m^3 .

Comme dans le cas d'une excitation directe des ions Nd^{3+} , la relaxation de l'état excité 3 directement vers l'état fondamental 1 est peu probable, du fait que l'état 3 ne luminesce pas. On ne tient donc pas compte de cette transition, ce qui revient à négliger la contribution du terme $1/\tau_{31}$. Les équations (4-20) et (4-22) deviennent respectivement les relations (4-24) et (4-25).

$$\frac{dN_3}{dt} = \frac{N_0^*}{\tau_{tr}} V N_1 - \frac{N_3}{\tau_{32}} \quad (4-24)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{N_0^*}{\tau_{tr}} V N_1 + \frac{N_2}{\tau_{21}} \quad (4-25)$$

On définit N_{Si} et N_{RE} correspondant respectivement à la somme des populations N_0 , N_0^* et N_0^{**} des nc-Si et à la somme des populations N_1 , N_2 et N_3 des ions Nd³⁺. En régime permanent, les équations de population des nc-Si et des ions Nd³⁺ dans les états excités 3 et 2 deviennent :

$$N_0^* = \frac{\sigma_{Si} \phi \tau_{Si}}{1 + \sigma_{Si} \phi \tau_{Si}} N_{Si} \quad (4-26)$$

$$N_3 = \frac{\tau_{32}}{\tau_{tr}} N_0^* V N_1 \quad (4-27)$$

$$N_2 = \frac{\tau_{21}}{\tau_{tr}} N_0^* V N_1 \quad (4-28)$$

La population totale N_{RE} des ions de terre rare est alors égale à :

$$N_{RE} = N_1 \left(1 + \frac{\tau_{21}}{\tau_{tr}} N_0^* V + \frac{\tau_{32}}{\tau_{tr}} N_0^* V \right) \quad (4-29)$$

La mesure du temps de montée du Nd dans une matrice de SiO₂ (Figure 4-9) a permis de déterminer que le temps de relaxation vers l'état ⁴F_{3/2} (état 2) est inférieur à la microseconde. La relaxation de l'état excité 3 vers l'état excité 2 étant très rapide, les ions Nd³⁺ sont dans l'état excité 3 pendant un laps de temps très court. On fait alors l'hypothèse que la population N_3 de l'état 3 est négligeable devant la somme des populations N_1 et N_2 . Ceci revient à dire que $\tau_{32} \ll \tau$ et la population totale N_{RE} vaut alors :

$$N_{RE} \approx N_1 \left(1 + \frac{\tau_{21}}{\tau_{tr}} N_0^* V \right) \quad (4-30)$$

On peut désormais écrire N_2 en fonction de la population totale N_{RE} des états du Nd :

$$N_2 = \frac{N_{RE}}{1 + \frac{\tau_{tr}}{\tau_{21}} \frac{1}{N_0^* V}} \quad (4-31)$$

En remplaçant N_0^* par l'expression obtenue en (4-26), on obtient (4-32).

$$N_2 = \frac{N_{RE} \sigma_{Si} \phi \tau_{Si}}{\sigma_{Si} \phi \tau_{Si} + \frac{\tau_{tr}}{\tau_{21} V} \frac{1}{N_{Si}} (1 + \sigma_{Si} \phi \tau_{Si})} \quad (4-32)$$

Si on se place dans la condition particulière d'un flux de photons élevé, la population de l'état 2 est maximale (saturation de l'état), on l'appelle $N_{2 \max}$:

$$N_{2 \max} = \frac{N_{RE}}{1 + \frac{\tau_{tr}}{\tau_{21} V} \frac{1}{N_{Si}}} \quad (4-33)$$

Ceci nous permet d'obtenir la relation (4-34) et d'exprimer, en formule (4-35), la population N_2 en fonction des populations $N_{2 \max}$ et N_{RE} :

$$\frac{\tau_{tr}}{\tau_{21}} \frac{1}{V} \frac{1}{N_{Si}} = \frac{N_{RE}}{N_{2 \max}} - 1 \quad (4-34)$$

$$N_2 = \frac{N_{RE} \sigma_{Si} \phi \tau_{Si}}{\frac{N_{RE}}{N_{2 \max}} (1 + \sigma_{Si} \phi \tau_{Si}) - 1} \quad (4-35)$$

On peut estimer que le produit $\tau_{21} V N_{Si}$ vaut $(10^2 \text{ } \mu\text{s}) \times (10^{-27} \text{ m}^3) \times (10^{23} \text{ m}^{-3})$ soit environ $10^{-2} \text{ } \mu\text{s}$ et, avec un temps de transfert supérieur à $0,1 \text{ } \mu\text{s}$, on peut considérer que la population $N_{2 \max}$ est très inférieure à la population totale N_{RE} des ions Nd^{3+} : $N_{RE} \gg N_{2 \max}$. On obtient finalement :

$$N_2 = N_{2 \max} \frac{\sigma_{Si} \phi \tau_{Si}}{1 + \sigma_{Si} \phi \tau_{Si}} \quad (4-36)$$

Soit

$$N_2 = \frac{N_{RE}}{1 + \frac{\tau_{tr}}{\tau_{21} V} \frac{1}{N_{Si}}} \frac{\sigma_{Si} \phi \tau_{Si}}{1 + \sigma_{Si} \phi \tau_{Si}} \quad (4-37)$$

L'intensité de PL des ions Nd^{3+} est proportionnelle à N_2 / τ_{21}^{rad} , où τ_{21}^{rad} est le temps de vie radiatif de la transition de l'état 2 vers l'état 1. On exprime alors l'intensité de PL des ions Nd^{3+} en fonction du flux de photons excitateurs dans le cas du couplage avec les nc-Si :

$$I(PL)_{Nd} \cong \left(N_{2 \max} \frac{\sigma_{Si} \phi \tau_{Si}}{1 + \sigma_{Si} \phi \tau_{Si}} \right) / \tau_{21}^{rad} \quad (4-38)$$

On notera bien que la section efficace σ_{Si} apparaissant dans cette relation est la section efficace d'absorption des nc-Si, contrairement à ce qui est obtenu dans d'autres modèles [28].

4.4.4.2 Mesures de sections efficaces d'absorption des ions Nd^{3+} et des nc-Si

Comme on l'a vu dans le paragraphe précédent présentant nos modèles d'excitation des nc-Si et de couplage entre nc-Si et ions Nd^{3+} , l'étude de la PL en fonction de la puissance excitatrice permet d'estimer les sections efficaces d'absorption des nc-Si et d'absorption effective des ions Nd^{3+} (grâce aux deux équations (4-18) et (4-38)). L'intensité de PL des nc-Si ainsi que celle des ions Nd^{3+} sont mesurées en fonction du flux de photons d'un laser continu He-Cd (325 nm) qui permet une excitation indirecte du Nd. Les expériences sont réalisées à 300 K sur des films de $\text{SiO}_{1.5}:\text{Nd}$ recuits à 1100 °C contenant des nc-Si et différentes concentrations en Nd. Les résultats obtenus pour le film dopé à 0,3 at.% sont présentés en Figure 4-28. Suite à cette excitation, les émissions des nc-Si et des ions Nd^{3+} présentent une saturation prononcée et identique pour les fortes puissances laser.

L'intensité de PL des nc-Si, représentés par un système à quasi-deux niveaux d'énergie, peut être décrite par l'équation (4-18). Le néodyme, système à trois niveaux d'énergie, est, quant à lui, excité de manière indirecte (325 nm) ; son intensité de PL est donc régie par la relation (4-38). Nous pouvons remarquer que le facteur changeant de l'équation (4-18) à l'équation (4-38) est le nombre total d'espèces émettrices divisé par le temps de vie radiatif de l'espèce (soit $N_{2\text{max}} / \tau_{21}^{\text{rad}}$ et $N_{\text{Si}} / \tau_{\text{Si}}^{\text{rad}}$) : ce facteur influe sur la valeur de l'intensité de PL à saturation. Ces modèles sont donc en très bon accord avec l'expérience puisque nous pouvons voir, sur la Figure 4-28, que les allures de l'intensité de PL des nc-Si et du Nd en fonction du flux de photons sont les mêmes et que seule la valeur de l'intensité à saturation varie. Les valeurs de section efficace d'absorption obtenues par modélisation des valeurs expérimentales grâce aux relations (4-18) pour les nc-Si et (4-38) pour le Nd sont présentées dans le Tableau 4-2 pour les différents films.

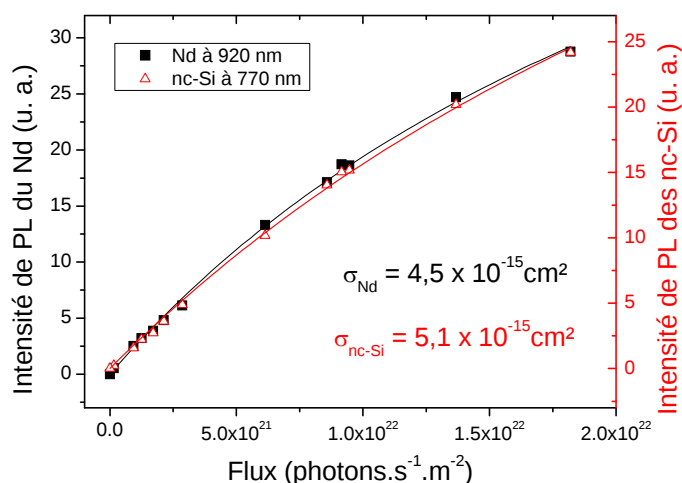


Figure 4-28 : Intensités de PL des nc-Si et du Nd mesurées respectivement à 920 et 770 nm en fonction du flux de photons sur le film de $\text{SiO}_{1.5}:\text{Nd}$ recuit à 1100 °C et dopé à 0,3 at.%. L'excitation est continue à 325 nm et la température de mesure est égale à 300K. Les lignes continues sont obtenues par modélisation d'après les formules (4-18) pour les nc-Si et (4-38) pour les ions Nd^{3+} .

Dopage du film de $\text{SiO}_{1,5}\text{:Nd}$	Section efficace d'absorption des nc-Si (cm^2)	Section efficace d'absorption effective du Nd (cm^2)
0,3 at.%	$5,1 \times 10^{-15}$	$4,5 \times 10^{-15}$
1 at.%	$8,4 \times 10^{-15}$	$4,6 \times 10^{-15}$
2 at.%	$9,8 \times 10^{-15}$	$6,9 \times 10^{-15}$
4 at.%	$5,5 \times 10^{-15}$	$5,3 \times 10^{-15}$

Tableau 4-2 : Valeurs des sections efficaces d'absorption des nc-Si et des ions Nd^{3+} pour les films de $\text{SiO}_{1,5}\text{:Nd}$ contenant des nc-Si pour différents dopages en Nd.

Avec un temps de déclin de PL des nc-Si (mesuré à 750 nm) égal à 40 μs , la modélisation des mesures donne une section efficace d'absorption des nc-Si de $5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ pour le film dopé à 0,3 at.% de Nd, ce qui est en bon accord avec les valeurs de la littérature [21]. En utilisant la formule (4-38), la section efficace d'absorption effective des ions Nd^{3+} à 325 nm est de $4,5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$, ce qui est plusieurs ordres de grandeurs supérieur à celle de l'absorption directe du Nd. Cette valeur de section efficace d'absorption effective des ions Nd^{3+} via les nc-Si est très proche de celle obtenue pour le Nd en présence de nanoparticules de silicium amorphe [11]. Notre modèle (4-38) indiquant que la section efficace d'absorption effective des ions Nd^{3+} peut être assimilée à la section efficace d'absorption des nc-Si est bien confirmée par la simulation des données expérimentales qui montrent que les valeurs de section efficace des nc-Si et des ions Nd^{3+} mesurées sont très proches. Notre modèle indique que la section efficace d'absorption des nc-Si σ_{Si} joue un rôle majeur sur l'intensité de PL des ions Nd^{3+} . On constate cependant qu'il existe une certaine dispersion sur les valeurs de section efficace d'absorption des nc-Si et des ions Nd^{3+} : ceci est certainement lié à une forte dispersion sur les valeurs du temps de déclin de PL des nanocristaux de silicium.

4.5 Conclusion du chapitre

Deux types d'échantillons d'oxyde de silicium ont été élaborés par co-évaporation de poudres de SiO et de SiO_2 : des monocouches de SiO_x de 200 nm d'épaisseur ainsi que des multicouches constituées d'un empilement de 20 doublets de SiO/SiO_2 avec des épaisseurs de barrière de SiO_2 de 5 nm et des épaisseurs de couche de SiO allant de 2 à 6 nm. Ces monocouches et multicouches non dopées ont été réalisées afin d'étudier les propriétés des matrices dans lesquelles les ions Nd^{3+} ont été insérés dans la suite de ce travail. L'étude sur les monocouches de SiO_x montre qu'après traitement thermique, une démixtion se produit dans les films selon la réaction $\text{SiO}_x \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$ et mène à la précipitation de particules de silicium pur amorphes. A haute température, ces agrégats de Si sont cristallisés et le confinement quantique d'excitons dans les nc-Si donne lieu à une bande de luminescence située vers 800 nm. Plus le coefficient x est petit, plus l'excès de Si est important et plus la

bande de PL correspondant aux nc-Si se décale vers les basses énergies ; il y a donc une augmentation du diamètre moyen des nc-Si. Les multicouches SiO/SiO_2 ont, quant à elles, été élaborées dans le but de contrôler la taille des particules de Si créées par démixtion dans les couches de SiO. En effet, les couches de SiO_2 servant de barrière, la croissance des agrégats de Si dans les couches actives de SiO est limitée par l'épaisseur de la couche de SiO. Après cristallisation des nanoparticules de Si à haute température, la luminescence des nc-Si est obtenue grâce au confinement quantique d'excitons et la bande de PL correspondante se déplace vers les basses énergies lorsque l'épaisseur de la couche de SiO augmente ; la taille moyenne des nc-Si augmente effectivement avec l'épaisseur de SiO et peut approximativement être assimilée à cette dernière.

La première étude sur la luminescence du Nd est effectuée dans une matrice stœchiométrique de SiO_2 ne contenant pas d'excès de Si. Dans cette matrice, l'activation optique des ions de terre rare se fait autour d'une température de 1000 °C et seule l'excitation directe des ions permet d'obtenir la luminescence du Nd. Des mesures de PL résolue en temps ont permis de montrer que le temps de montée de la PL des ions Nd^{3+} est très faible (inférieur à la microseconde) et nettement inférieur à celui des ions Er^{3+} (de l'ordre de quelques microsecondes). Ceci est lié à une relaxation rapide entre l'état du Nd qui est directement excité et l'état du Nd qui luminesce ; la différence avec l'erbium est très certainement due à l'environnement chimique des terres rares. L'étude du temps de déclin de PL de la terre rare a montré qu'il existe deux familles d'ions Nd^{3+} : les ions agglomérés et les ions isolés. Les mesures de PL en fonction de la puissance d'excitation n'ont pas permis de déterminer la valeur de la section efficace d'absorption directe du Nd en raison d'un comportement linéaire de l'intensité en fonction de la puissance.

La dernière section de ce chapitre s'est portée sur la luminescence de films de $\text{SiO}_{1.5}$ contenant des nc-Si et a permis la démonstration du couplage entre nc-Si et ions Nd^{3+} . En effet, en présence de nc-Si, la luminescence des ions Nd^{3+} est obtenue autour de 920, 1100 et 1400 nm malgré une excitation laser non résonante avec les états électroniques de la terre rare. Des expériences de spectroscopie d'excitation de PL réalisées sur les nc-Si et les ions Nd^{3+} ont permis la mise en lumière de l'excitation indirecte du Nd via les nc-Si dont le signal de PLE coïncide parfaitement avec la contribution d'excitation indirecte des ions Nd^{3+} . De plus, la diminution de l'intensité de PL des nc-Si avec l'augmentation de la concentration en Nd dans les couches minces montre l'existence d'une voie de désexcitation non radiative des excitons dans les nc-Si qui correspond très certainement à un transfert d'énergie des nc-Si vers les états $^4\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{H}_{9/2}$ du Nd. Une diminution du temps de vie des nc-Si est également observée avec l'augmentation de la concentration en ions Nd^{3+} : ceci apporte une preuve supplémentaire de l'existence d'interactions entre les nc-Si et les ions de terre rare. Dans les couches de $\text{SiO}_{1.5}:\text{Nd}$ contenant des nc-Si, une extinction de la PL du Nd survient pour des concentrations en Nd supérieures à 0,5 at.%. Cette diminution de la PL de la terre rare se caractérise par une chute du temps de vie du Nd à forte concentration et est liée à des interactions non radiatives entre ions proches voisins. Enfin, grâce aux équations dynamiques régissant les populations des états des nc-Si et du Nd, nous avons modélisé l'excitation des nc-Si et le couplage entre nc-Si et ions Nd^{3+} , nous permettant le calcul des sections efficaces d'absorption des nanocristaux et d'absorption effective des ions Nd^{3+} . La valeur de section efficace obtenue pour le

néodyme, assimilée dans notre modèle à la section efficace d'absorption des nc-Si, est en très bon accord avec les valeurs de la littérature de section efficace d'absorption effective du Nd sensibilisé par des nc-Si. Ce résultat confirme une fois de plus qu'il existe, dans nos films de $\text{SiO}_{1.5}\text{:Nd}$, un couplage entre nc-Si et ions Nd^{3+} qui permet l'excitation indirecte de la terre rare.

Bibliographie du chapitre 4

- [1] A. Polman, Journal of Applied Physics 82, 1 (1997).
- [2] P. G. Kik, M.L. Brongersma, A. Polman, Applied Physics Letters 76, 2325 (2000).
- [3] G. Franzò, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Priolo, F. Iacona, Applied Physics Letters 76, 2167 (2000).
- [4] M. Fujii, M. Yoshida, Y. Kansawa, S. Hayashi, K. Yamamoto, Applied Physics Letters 71, 1198 (1997).
- [5] H. Rinnert, G. Wora Adeola, M. Vergnat, Applied Physics Letters 105, 36101 (2009).
- [6] J.H. Campbell, T.I. Suratwala, Journal of Non Crystalline Solids 263, 318 (2000).
- [7] Cz. Koepke, K. Wisniewski, L. Sikorski, D. Piatkowski, K. Kowalska, M. Naftaly, Optical Materials 28, 129 (2006).
- [8] J. C. Pivin, A. Podhorodecki, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, Optical Materials 27, 1467 (2005).
- [9] S. Y. Seo, M. J. Kim, J. Shin, Applied Physics Letters 83, 2778 (2003).
- [10] K. Watanabe, H. Tamaoka, M. Fujii, K. Moriwaki, S. Hayashi, Physica E 13, 1038 (2002).
- [11] D. Bréard, F. Gourbilleau, A. Belarouci, C. Dufour, R. Ritzk, Journal of Luminescence 121, 209 (2006).
- [12] A. N. MacDonald, A. Hryciw, F. Lenz, A. Meldrum, Applied Physics Letters 89, 173132 (2006).
- [13] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky, Journal of Vacuum Science and Technology A 4, 689-684 (1986).
- [14] L. Skuja, H. Hosono, M. Mizuguchi, B. Güttler, A. Silin, Journal of Luminescence 87-89, 699 (2000).
- [15] O. Jambois. PhD thesis, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy-1 (2002).
- [16] O. Jambois, H. Rinnert, X. Devaux, M. Vergnat, Journal of Applied Physics 100, 123504 (2006).
- [17] M. Falconieri, E. Borsella, L. De Dominicis, F. Enrichi, G. Franzò, F. Priolo, F. Iacona, F. Gourbilleau, R. Ritzk, Applied Physics Letters 87, 061109 (2005).
- [18] G. Wora Adeola, Thèse de Doctorat, Nancy-Université (2007).
- [19] D. Bréard, F. Gourbilleau, C. Dufour, R. Ritzk, J. L. Doualan, P. Camy, Materials Science and Engineering B 146, 179 (2008).
- [20] H. Rinnert, O. Jambois, and M. Vergnat, Journal of Applied Physics 106, 23501 (2009).
- [21] I. Izzedin, D. Timmerman, T. Gregorkiewicz, A. S. Moskelenko, A. A. Prokoviev, I. N. Yassievich, and M. Fujii, Physical Review B 78, 035327 (2008).
- [22] H. E. Roman, L. Pavesi, Journal of Physics: Condensed Matter 8, 5161 (1996).
- [23] F. Priolo, G. Franzò, D. Pacifici, V. Vinciguerra, Journal of Applied Physics 89, 264 (2001).
- [24] K. Watanabe, M. Fujii, S. Hayashi, Journal of Applied Physics 90, 4761 (2001).
- [25] J. Heitmann, M. Schmidt, M. Zacharias, V. Yu. Timoshenko, M. G. Lisachenko, P. K. Kashkarov, Materials Science and Engineering B 105, 214 (2003).
- [26] H. Ebendorff-Heidepriem, W. Seeber, D. Ehrt, Journal of Non Crystalline Solids 183, 191 (1995).
- [27] O. Debieu, D. Bréard, A. Podhoredecki, G. Zatoryb, J. Misiewicz, C. Labbé, J. Cardin, F. Gourbilleau, Journal of Applied Physics 108, 113114 (2010).
- [28] G. Franzò, V. Vinciguerra, F. Priolo, Applied Physics A 69, 3 (1999).

Chapitre 5 - Influence de la taille des nc-Si et de la structure des films sur le couplage avec les ions Nd^{3+}

La quantité d'excès de Si et la structure des films dans lesquels sont insérés les ions de terre rare sont de première importance dans l'efficacité du processus d'excitation indirecte des ions Nd^{3+} . Plusieurs auteurs ont d'ores et déjà montré que le transfert d'énergie vers les ions de terre rare semble plus efficace avec de petites nanoparticules de silicium (np-Si). Watanabe *et al.* [1] ont montré qu'augmenter la taille moyenne des np-Si de 2,7 à 3,8 nm entraîne une importante diminution de l'intensité de PL des ions Nd^{3+} . Seo *et al.* [2] ont étudié le rôle de la quantité d'excès de Si sur la PL des ions Nd^{3+} : ils ont observé une diminution de l'intensité de PL de la terre rare avec l'augmentation de l'excès de Si et donc avec l'augmentation de la taille moyenne des np-Si. Les auteurs ont conclu que seules les np-Si suffisamment petites pour avoir des états excitoniques avec une énergie d'au moins 1,35 eV (énergie de la transition radiative $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$) peuvent participer à l'excitation indirecte des ions Nd^{3+} . Des études de films d'oxyde de silicium riches en silicium dopés au Nd ont également suggéré que des nanoparticules de Si amorphe pourraient participer efficacement à l'excitation indirecte des ions Nd^{3+} [2, 3].

Les effets de la taille des nc-Si sur la PL du Nd sont détaillés dans la première partie de ce chapitre pour les monocouches de SiO_x puis pour les multicouches SiO/SiO_2 . Pour les films de SiO_x , le changement de la stœchiométrie a permis de faire varier la quantité d'excès de Si et donc la taille moyenne des nc-Si formés. Pour les multicouches SiO/SiO_2 , le contrôle de la taille des nc-Si a été réalisé en faisant varier l'épaisseur de la couche de SiO (paragraphe 4.1.2.1 sur la structure des multicouches). La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de films d'oxyde de silicium dopés au Nd et ne contenant pas de nc-Si et permet la mise en lumière d'un processus d'excitation indirecte des ions Nd^{3+} grâce à des états électroniques certainement localisés dans la bande interdite de la matrice hôte.

5.1 Influence de la taille des nc-Si sur le couplage

L'existence d'un transfert d'énergie efficace a été démontrée entre les nc-Si et les états $^4\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{H}_{9/2}$ des ions Nd^{3+} dans des matrices d'oxyde de silicium riches en silicium $\text{SiO}_{1,5}:\text{Nd}$ (paragraphe 4.4). La théorie du confinement quantique prévoit que l'énergie d'émission des nc-Si augmente lorsque le diamètre des nanoparticules

diminue. La dimension des nc-Si se révèle donc être d'une importance capitale puisqu'elle conditionne leur énergie de PL. Dans un modèle de type donneur-accepteur, on s'attend à ce que l'efficacité de couplage dépende fortement de la coïncidence entre l'énergie des états accepteurs ($^4\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{H}_{9/2}$) et l'énergie d'émission des donneurs (déterminée par la taille des nc-Si). Deux types d'échantillons sont utilisés pour cette étude : des monocouches d'oxyde de silicium SiO_x de stoechiométrie x comprise entre 1 et 2 et des multicouches SiO/SiO_2 dont l'épaisseur de SiO varie de 2 à 6 nm.

5.1.1 Influence de la quantité de silicium dans les monocouches de $\text{SiO}_x\text{:Nd}$ sur le couplage avec les ions Nd^{3+}

L'étude de l'influence de la stoechiométrie x sur le couplage entre les nc-Si et les ions Nd^{3+} est réalisée sur des monocouches d'oxyde de silicium dopées au Nd d'épaisseur 200 nm et de composition SiO_1 , $\text{SiO}_{1,3}$ et $\text{SiO}_{1,5}$. Les films sont recuits à une température de 1100 °C afin de générer des nc-Si et ils comportent un dopage de 1 at.% en néodyme. La Figure 5-1 montre les spectres de PL continue correspondants. On y observe les deux bandes de PL des ions Nd^{3+} autour de 920 et 1100 nm, correspondant respectivement aux transitions $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ et $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$, ainsi que la bande de PL des nc-Si dont l'énergie varie selon la stoechiométrie du film.

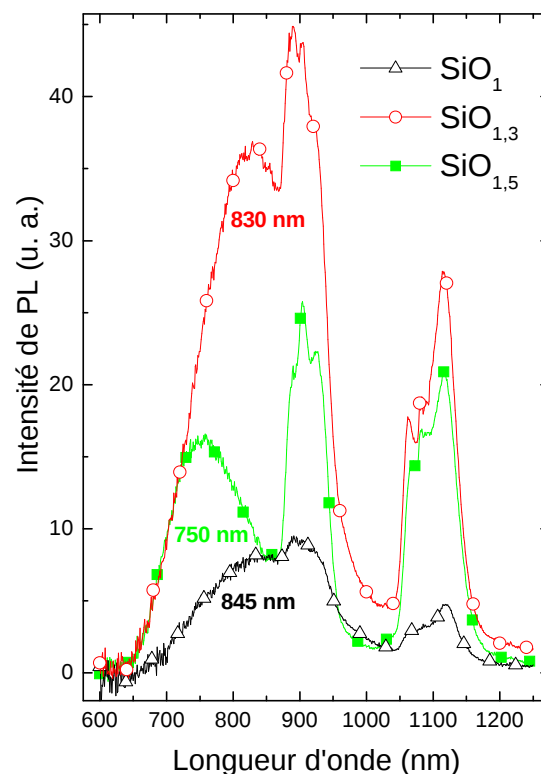


Figure 5-1 : Spectres de PL continue de films $\text{SiO}_x\text{:Nd}$ contenant des nc-Si (recuits à 1100 °C) pour différentes valeurs de la stoechiométrie. Les mesures sont réalisées à température ambiante avec une excitation à 325 nm.

La taille des nc-Si, déterminée grâce à la théorie du confinement quantique [4, 5, 6, 7], est présentée dans le Tableau 5-1 en fonction de l'énergie d'émission des nanoparticules. On estime ainsi former des nc-Si de tailles moyennes comprises entre 3 et 4,3 nm dans les films de SiO_x recuits à une température de 1100 °C.

On s'intéresse maintenant à la comparaison des intensités de PL des nc-Si dans les films non dopés et dopés au Nd (1 at.%). En effet, on sait que la PL des nc-Si diminue fortement après un couplage avec les ions Nd³⁺ et on cherche à déterminer si une stœchiométrie x (et donc une taille de nanoparticules) va entraîner une extinction plus importante de la PL des nc-Si qu'une autre. La Figure 5-2 présente les spectres de PL continue mesurés à température ambiante avec une longueur d'onde d'excitation de 325 nm sur les échantillons non dopés et dopés au Nd (1 at.%) de matrice SiO₁ (a), SiO_{1,3} (b) et SiO_{1,5} (c). Quelle que soit la stœchiométrie x du film, on constate qu'un phénomène de couplage entre les nc-Si et les ions Nd³⁺ est révélé par la décroissance de l'intensité de PL des nc-Si avec le dopage. On définit un coefficient d'extinction de la PL des nc-Si par la relation (5-1).

$$\tau_{extinction} = \frac{I(PL)_{nc-Si \text{ non dopé}} - I(PL)_{nc-Si \text{ dopé}}}{I(PL)_{nc-Si \text{ non dopé}}} \quad (5-1)$$

où $I(PL)_{nc-Si \text{ non dopé}}$ et $I(PL)_{nc-Si \text{ dopé}}$ sont respectivement les intensités intégrées de PL des nc-Si dans les films non dopé et dopé au Nd (ici 1 at.%).

Ce coefficient d'extinction est représenté sur la Figure 5-2 (d) en fonction de la stœchiométrie x du film et nous montre que l'extinction de la PL des nc-Si est la plus forte pour une matrice de SiO_{1,5}. Dans cet échantillon où le transfert d'énergie des nc-Si vers les ions Nd³⁺ est très efficace, l'excès de Si est le plus faible et la taille des nc-Si est la plus petite (Tableau 5-1). Cependant, ce coefficient ne représente pas un coefficient de couplage puisqu'il est possible que certains nc-Si qui ne luminescent pas soient tout de même couplés avec les ions Nd³⁺. Ceci pourrait expliquer pourquoi le film SiO_{1,3} est celui qui donne la plus forte intensité de PL des ions Nd³⁺ alors que l'extinction de PL des nc-Si n'est pas maximale pour cet échantillon.

Stœchiométrie	Longueur d'onde d'émission des nc-Si (nm)	Energie d'émission des nc-Si (eV)	Taille approximative des nc-Si d'après la théorie du confinement quantique (nm)
1	845	1,47	4,3
1,3	830	1,50	3,7
1,5	750	1,66	3

Tableau 5-1 : Taille des nc-Si déterminée grâce à la théorie du confinement quantique [4] pour des monocouches d'oxyde de silicium de différentes stœchiométries recuites à 1100 °C. La longueur d'onde et l'énergie d'émission correspondantes sont également renseignées.

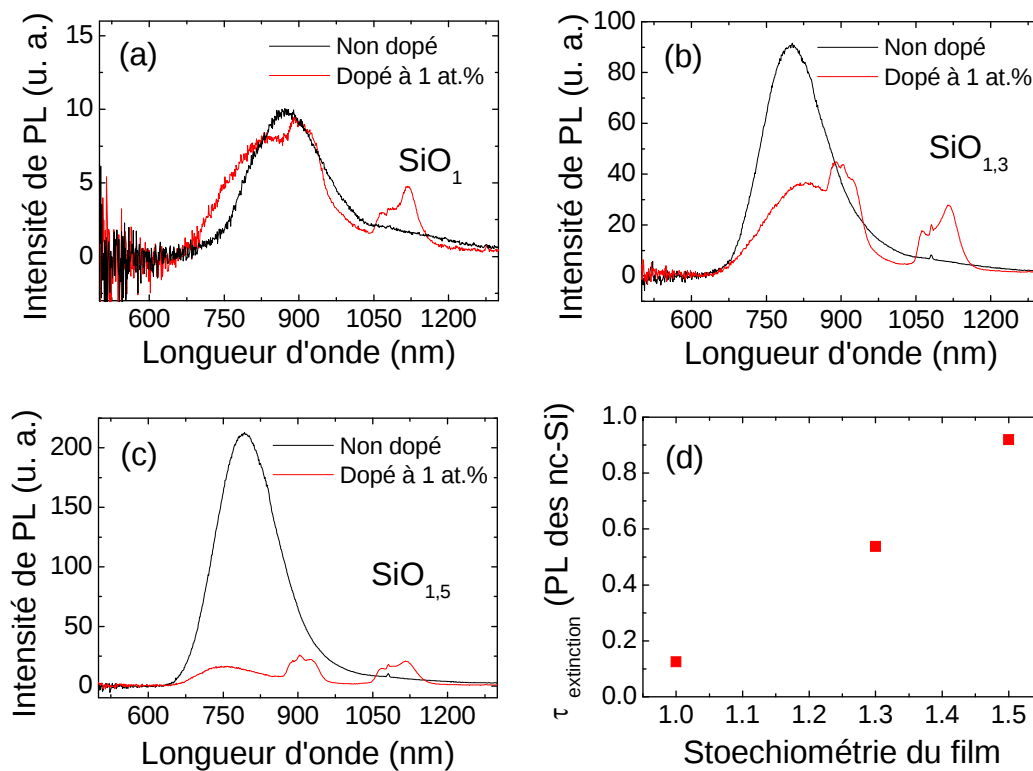


Figure 5-2 : Spectres de PL continue de films de SiO_1 (a), $\text{SiO}_{1,3}$ (b) et $\text{SiO}_{1,5}$ (c) recuits à 1100 °C non dopés et dopés au Nd (1 at.%). Les mesures sont effectuées à température ambiante avec une excitation à 325 nm. La figure (d) montre le coefficient d'extinction de la PL des nc-Si pour les différentes stoechiométries x étudiées.

L'étude de l'influence de la taille des nc-Si est difficile dans ce type de films (monocouches) car la dimension des np-Si n'est pas contrôlée. L'étude va donc être effectuée dans le système de multicouches SiO/SiO_2 .

5.1.2 Influence de l'épaisseur de SiO dans les multicouches SiO/SiO_2 sur le couplage avec les ions Nd^{3+}

5.1.2.1 PL continue des nc-Si et des ions Nd^{3+}

On étudie maintenant des multicouches constituées d'un empilement de 20 doublets, chaque doublet étant formé d'une couche de SiO et d'une couche de SiO_2 . La couche de SiO_2 , thermodynamiquement stable, sert de barrière à la croissance des nc-Si dans les couches de SiO ; son épaisseur est de 5 nm. Durant les traitements thermiques à haute température (typiquement 1100 °C), des nc-Si se forment dans les couches de SiO (paragraphe 4.1.2.1) ; la dimension des nc-Si est corrélée à l'épaisseur de la couche de SiO variant de 2 à 6 nm selon les échantillons [8]. Les ions Nd^{3+} sont présents à la fois dans les couches de SiO et dans les couches de SiO_2 avec une

concentration de 0,5 at.%. Pour une excitation non résonante avec les états du Nd, on considère que les ions insérés dans les couches de SiO sont actifs puisqu'ils se trouvent à proximité des nc-Si formés dans ces mêmes couches ; au contraire, les ions Nd^{3+} insérés dans SiO_2 sont considérés comme inactifs car, en moyenne, ils sont trop éloignés des nc-Si pour être excités de manière indirecte par ces derniers.

La Figure 5-3 présente les spectres de PL continue des échantillons dopés au Nd (0,5 at.%) (a) et non dopés (b) et contenant des nc-Si pour des épaisseurs de SiO comprises entre 2 et 6 nm. Les mesures réalisées à température ambiante sont obtenues pour une excitation non résonante avec les ions Nd^{3+} (à 325 nm). Toutes les multicouches dopées donnent lieu à une bande de PL correspondant aux nc-Si et se situant entre 750 et 820 nm selon l'épaisseur de la couche de SiO ; on observe également les bandes de PL des ions Nd^{3+} autour de 920 et 1100 nm. La présence de ces dernières sur tous les spectres pour une excitation non résonante avec des états du Nd démontre qu'il existe bel et bien un couplage entre les nc-Si et les ions Nd^{3+} , et ce, quelle que soit l'épaisseur de la couche de SiO. La PL des ions Nd^{3+} est la plus intense pour une épaisseur de SiO de 4 nm. Il est cependant important de garder en mémoire le fait que plus l'épaisseur de la couche de SiO est grande, plus le film contient un nombre grandissant d'ions Nd^{3+} . Il y a donc environ trois fois plus de Nd dans le film avec une épaisseur de SiO de 6 nm que dans celui d'épaisseur 2 nm. Quant aux multicouches non dopées, elles donnent lieu à la bande de PL des nc-Si située entre 760 et 880 nm pour des épaisseurs de SiO allant de 2 à 6 nm.

Pour déterminer s'il existe une épaisseur de SiO pour laquelle l'extinction de la PL des nc-Si est maximale, on compare les intensités de PL des nc-Si dans les films non dopés et dopés. Comme dans le cas des monocouches SiO_x , on s'intéresse au coefficient d'extinction de la PL des nc-Si qui est défini par la relation (5-1). L'évolution du coefficient d'extinction avec l'épaisseur de SiO est présentée sur la Figure 5-4 (a). L'extinction de la PL des nc-Si avec le dopage aux ions Nd^{3+} est maximale pour les plus petites épaisseurs de couche de SiO et donc pour les plus petites tailles de nc-Si.

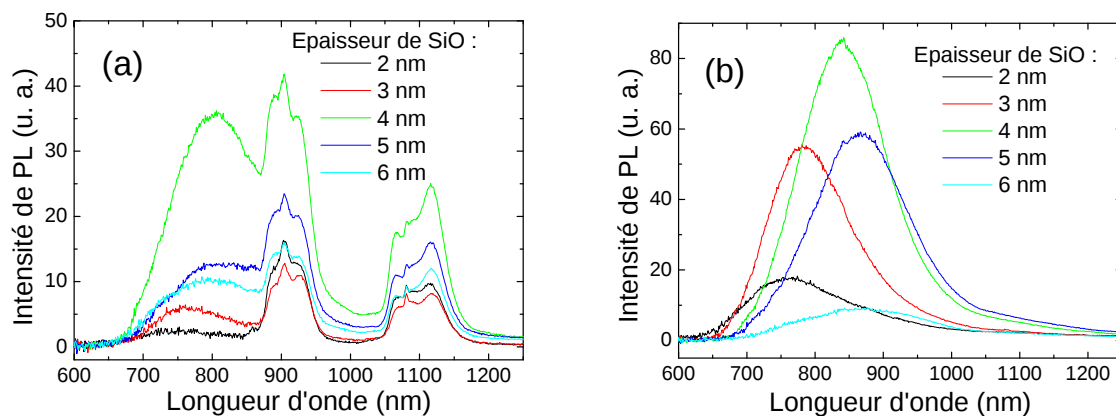


Figure 5-3 : Spectres de PL continue de multicouches SiO/SiO₂ dopées au Nd (a) et non dopées (b) et contenant des nc-Si (recuites à 1100 °C) pour différentes épaisseurs de SiO. Les mesures sont réalisées à température ambiante avec une excitation à 325 nm.

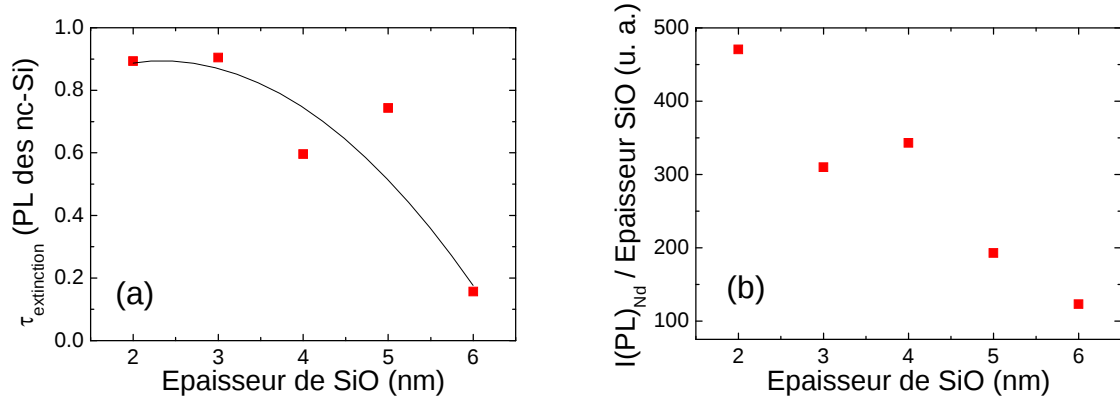


Figure 5-4 : (a) Coefficient d'extinction de la PL des nc-Si défini par la relation (5-1) en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO dans les multicouches SiO/SiO₂ recuites à 1100 °C. La ligne continue est un guide pour l'œil. (b) Rapport de l'intensité de PL des ions Nd^{3+} par l'épaisseur de SiO en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO des multicouches SiO/SiO₂ dopées au Nd et recuites à 1100 °C. La longueur d'onde d'excitation vaut 325 nm et l'intensité de PL du Nd est obtenue par intégration du signal à 300 K entre 850 et 1000 nm (transition $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$) après soustraction de la contribution des nc-Si.

On a vu que plus l'épaisseur de la couche de SiO est grande, plus le nombre d'ions Nd^{3+} dans l'échantillon est important. On s'intéresse donc maintenant au rapport de l'intensité de PL des ions Nd^{3+} par l'épaisseur de la couche de SiO afin de comparer la PL de la terre rare pour un même nombre d'ions Nd^{3+} (Figure 5-4 (b)). Pour un nombre d'ions identique, l'intensité de PL des ions Nd^{3+} tend à diminuer lorsque l'épaisseur de la couche et donc la taille moyenne des nc-Si augmentent.

D'après ces résultats, l'efficacité du transfert d'énergie des nc-Si vers les ions de terre rare et l'intensité de PL des ions Nd^{3+} diminuent avec l'augmentation de la dimension des nanocristaux. Ceci est cohérent avec les travaux d'autres groupes [1, 2] qui ont montré que seuls les nc-Si dont la dimension est inférieure à une valeur-seuil peuvent exciter efficacement les ions Nd^{3+} dans une matrice de SiO₂ et que plus la taille des nc-Si est faible, plus la sensibilisation de la terre rare par ces nanoparticules est forte.

5.1.2.2 Temps de vie des nc-Si

L'étude du temps de vie des nc-Si nous apporte des informations complémentaires quant au couplage. En effet, le temps de vie des nc-Si diminue avec le couplage (paragraphe 4.4.3.2) et s'il existe un couplage préférentiel avec une taille de nanocristaux, alors la diminution du temps de vie des nc-Si sera maximale pour cette taille. Les intensités de PL résolue en temps des nc-Si des multicouches SiO/SiO₂ non dopée et dopée au Nd (0,5 at.%) sont présentées en Figure 5-5 pour des épaisseurs de couche de SiO de 2 nm (a) et 6 nm (b). Les intensités sont normées et obtenues à 750 nm à température ambiante avec une excitation à 355 nm. Pour chaque épaisseur de SiO, on observe effectivement une diminution du temps de déclin de PL des nc-Si de l'échantillon dopé par rapport à celui qui ne contient pas de Nd, révélant l'existence d'un couplage entre les nc-Si et les ions Nd^{3+} .

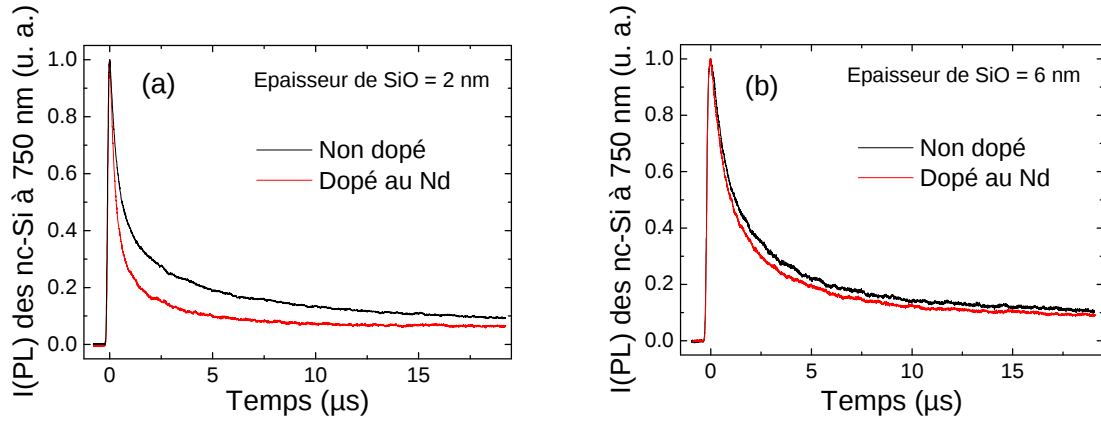


Figure 5-5 : Intensités de PL résolue en temps des nc-Si mesurées à 750 nm dans les multicouches recuites à 1100 °C non dopée et dopée au Nd (0,5 at.%) pour des épaisseurs de SiO de 2 nm (a) et 6 nm (b). Les $I(\text{PL})$ sont mesurées à 300 K avec une excitation à 355 nm.

Les courbes montrent que la variation de temps de déclin est plus importante pour une taille de nc-Si de 2 nm que pour une taille de 6 nm. Ce résultat tend à confirmer que l'effet du couplage entre les nc-Si et les ions Nd^{3+} sur la PL des nc-Si est plus important pour de petites tailles de nanocristaux.

5.1.2.3 Excitations directe et indirecte des ions Nd^{3+}

Des expériences de spectroscopie d'excitation de PL sont finalement réalisées dans le but de tester l'effet de la taille des nc-Si sur le couplage avec les ions Nd^{3+} . La Figure 5-6 montre les spectres de PLE du Nd réalisés à 920 nm à température ambiante sur les multicouches dopées au Nd contenant des nc-Si pour les différentes épaisseurs de couche de SiO. Chaque échantillon donne un spectre de PLE typique du Nd : un pic d'excitation directe de la terre rare est visible autour de 585 nm et l'excitation indirecte du Nd augmente avec l'énergie d'excitation (paragraphe 4.4.2).

On a vu précédemment que, le dopage étant constant durant le dépôt des multicouches, le nombre d'ions Nd^{3+} dans les films est proportionnel à l'épaisseur de la couche de SiO. Afin de vérifier ce point, on trace l'intensité de PL des ions Nd^{3+} obtenue après excitation directe (à 585 nm) en fonction de l'épaisseur de SiO ; en effet, en excitation directe, tous les ions Nd^{3+} sont excités et on doit obtenir une relation linéaire entre l'intensité de PL du Nd et l'épaisseur de la couche active. L'intensité de PL du Nd à 920 nm pour une excitation directe (soustraction des intensités pour λ_{exc} valant 585 nm et 565 nm) est représentée en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO en Figure 5-7 (a) et montre une évolution quasi-linéaire. Ceci confirme que le nombre d'ions Nd^{3+} optiquement actifs dans les multicouches SiO/SiO₂ recuites à 1100 °C est proportionnel à l'épaisseur de SiO.

Finalement, pour déterminer quelle épaisseur de SiO est la plus favorable à l'excitation indirecte de la terre rare, on calcule le rapport entre les intensités de PL du Nd obtenues après excitation indirecte (à 500 nm) et directe (soustraction des intensités obtenues pour λ_{exc} valant 585 nm et 565 nm) pour chaque épaisseur de SiO. Les valeurs sont calculées à partir des données des spectres de PLE de la Figure 5-6

et sont présentées sur la Figure 5-7 (b). L'excitation indirecte de la terre rare tend à être plus élevée pour les plus petites épaisseurs de SiO et donc pour les plus petites tailles de nc-Si ; ce résultat vient confirmer les données de PL continue et de PL résolue en temps et va dans le sens d'une excitation indirecte des ions Nd^{3+} d'autant plus efficace que la dimension des nc-Si est faible.

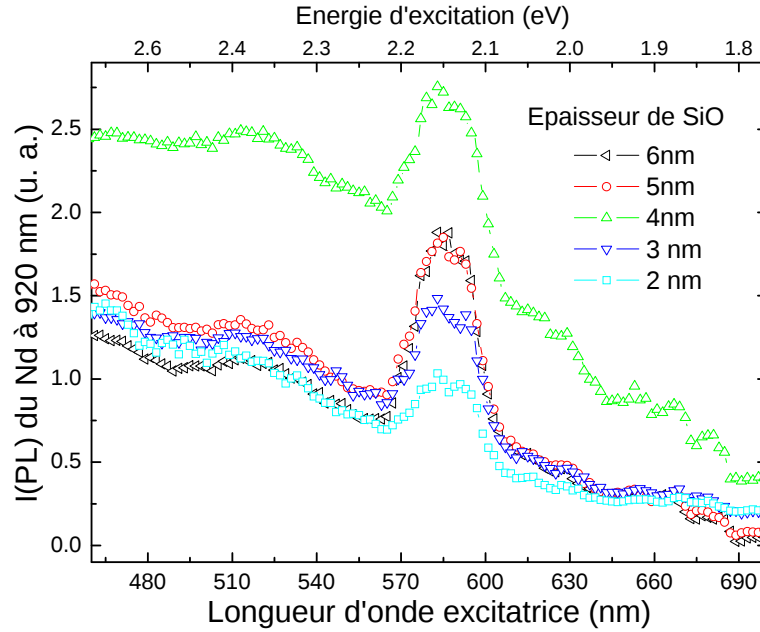


Figure 5-6 : Spectres d'excitation de PL réalisés à température ambiante sur la PL du Nd à 920 nm pour les multicouches SiO/SiO_2 dopées au Nd recuites à 1100 °C. L'épaisseur de la couche de SiO varie de 2 à 6 nm.

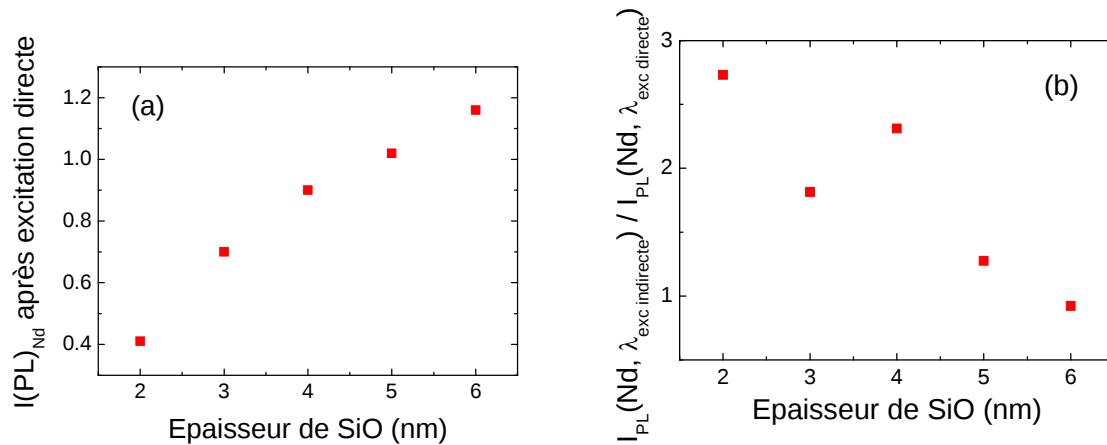


Figure 5-7 : (a) Intensité de PL des ions Nd^{3+} à 920 nm pour une excitation directe (soustraction des intensités pour λ_{exc} valant 585 nm et 565 nm) en fonction de l'épaisseur de SiO des multicouches SiO/SiO_2 dopées au Nd et recuites à 1100 °C. (b) Evolution du rapport des intensités de PL du Nd à 920 nm mesurées à 300 K et obtenues après des excitations indirecte (à 500 nm) et directe (soustraction des intensités pour λ_{exc} valant 585 nm et 565 nm) en fonction de l'épaisseur de SiO des multicouches SiO/SiO_2 recuites à 1100 °C.

L'efficacité de couplage plus importante pour les petites nanoparticules de Si est interprétée grâce aux niveaux d'énergie du Nd susceptibles de coupler avec les nc-Si. Pour les nc-Si de haute énergie (2-3 nm), deux niveaux électroniques du Nd sont susceptibles de coupler : $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ (1,65 eV) et $^4\text{F}_{5/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$ (1,6 eV) (Figure 4-7 (c)). En revanche pour les nc-Si de plus basse énergie (5-6 nm), seuls les états $^4\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{H}_{9/2}$ sont susceptibles de participer au couplage avec la terre rare. Le nombre de niveaux d'énergie du Nd potentiellement impliqués dans le couplage avec les petits nc-Si (2 nm) est plus important que pour les nc-Si de 5 ou 6 nm : ceci peut expliquer que le couplage soit plus efficace avec les petits nc-Si qu'avec les plus gros nc-Si.

5.2 Influence de la structure des films : couplage dans les couches ne contenant pas de nc-Si

Jusqu'alors, nos travaux se sont portés sur des échantillons d'oxyde de silicium dopés au Nd recuits à haute température et contenant des nc-Si. Une étude des films de SiO_x en fonction de la température de recuit nous montre que la PL des ions Nd^{3+} peut également être obtenue dans des films recuits à des températures inférieures à la température de cristallisation des nc-Si. Ces films posent cependant des problèmes de vieillissement et leur instabilité provoque une extinction de la PL du Nd en quelques semaines. Toutefois l'étude de ces échantillons est riche et nous apprend que le phénomène d'extinction de la PL de la terre rare pour les forts dopages dépend fortement de la température du traitement thermique. L'excitation indirecte des ions Nd^{3+} est mise en évidence et on montre que la présence de nc-Si n'est pas nécessaire à l'existence d'un couplage avec le Nd. Enfin, une étude sur les multicouches SiO/SiO_2 dopées au Nd porte sur l'efficacité de couplage dans les films recuits à 700 °C en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO .

5.2.1 Etude de la PL d'échantillons de $\text{SiO}_x\text{:Nd}$ en fonction de la température de recuit des films

Des expériences de PL continue sont réalisées à température ambiante avec une excitation non résonante avec le Nd (à 325 nm) sur des films de SiO_x dopés au Nd en fonction de la température de recuit. La Figure 5-8 montre les spectres pour des échantillons de SiO_1 dopés au Nd non recuit et recuits à des températures allant jusqu'à 1200 °C. Le film non recuit présente une large bande de PL autour de 570 nm qui est attribuée à la présence de défauts dans la matrice SiO_1 , tels que des centres d'oxygènes non-pontants [9, 10]. Le spectre montre également, avec une faible intensité, les trois bandes de PL des ions Nd^{3+} à 920 nm, 1100 nm et 1400 nm. Après un traitement thermique à 500 °C, la bande de PL des défauts est toujours observée et l'intensité de PL des ions Nd^{3+} a fortement augmenté ; cette augmentation pourrait être due à l'activation optique des ions néodyme. La bande de défauts de l'échantillon recuit à 700 °C est décalée vers les basses énergies et se situe autour de 700 nm ; dans le même temps, l'intensité de PL des ions Nd^{3+} a fortement chuté.

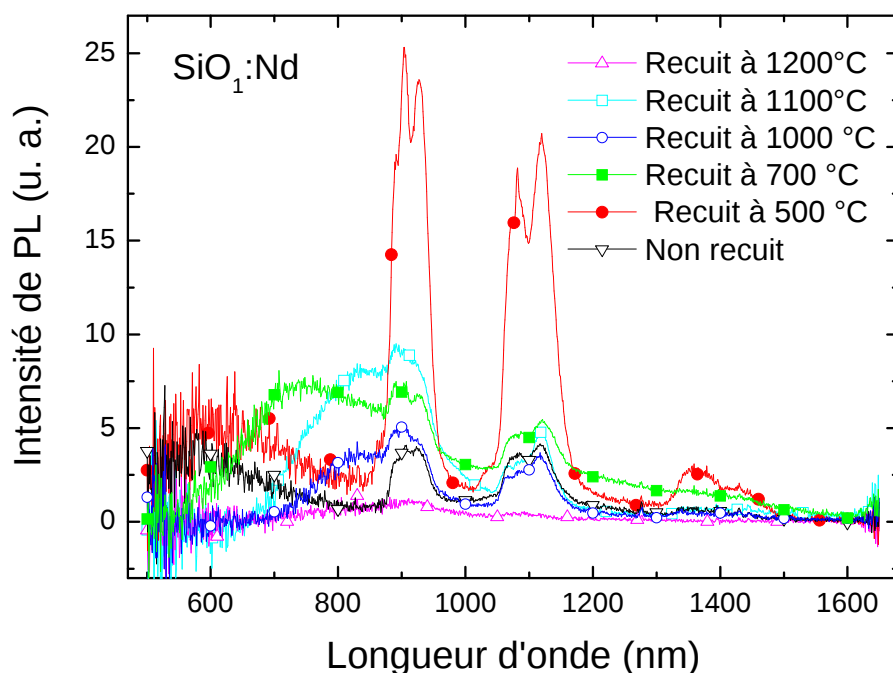


Figure 5-8 : Spectres de PL continue réalisés à température ambiante avec une excitation à 325 nm pour des films de SiO_1 dopé à 1 at.% en Nd non recuit et recuits à différentes températures.

Pour les échantillons recuits à des températures supérieures à 700 °C, la bande de PL vers 700 nm disparaît avec la suppression des défauts. Après des traitements thermiques à 1000 et 1100 °C, une bande de PL apparaît autour de 830 nm ; l'origine de cette bande est attribuée aux nc-Si qui sont apparus après démixtion dans les couches minces (paragraphe 4.1.1.1). Pour ces films contenant des nc-Si, l'intensité de PL des ions Nd^{3+} est faible comparée à celle obtenue pour le film recuit à 500 °C.

La dépendance de la PL des ions Nd^{3+} avec la température de recuit suggère que différents mécanismes d'excitation pourraient se produire. Pour les films recuits à basse température (700 °C et moins), l'excitation indirecte des ions Nd^{3+} pourrait se faire via des états localisés dans les queues de bande de la matrice SiO_x , comme c'est le cas pour l'erbium dans des films de SiN_x ne contenant pas de nc-Si (paragraphe 3.1.2.2). La diminution de l'intensité de PL observée lorsque l'on passe d'un recuit à 500 °C à un recuit à 700 °C peut être expliquée par une augmentation du gap optique, entraînant une diminution de la densité d'états électroniques dans la bande interdite et donc une diminution de l'absorption par la matrice. Ceci engendre une chute de l'excitation indirecte du Nd.

Pour des températures de recuit plus élevées, les np-Si amorphes créées par démixtion disparaissent et l'apparition de nc-Si autorise un autre mécanisme de couplage avec les ions Nd^{3+} . La PL des ions Nd^{3+} après couplage avec les nc-Si est plus faible qu'en leur absence. Ceci peut être expliqué par le fort excès de Si dans la matrice de SiO_1 qui induit un processus de coalescence des agrégats de Si ; la taille de

ces agrégats devient alors trop importante pour présenter des effets de confinement quantique et permettre un transfert efficace de l'énergie des nc-Si vers les ions Nd^{3+} . Le film recuit à 1200 °C ne présente aucune PL dans le domaine visible, révélant la perte de confinement quantique dans les particules de Si dont la taille est devenue trop importante. Bien que les ions Nd^{3+} soient optiquement actifs, la PL de la terre rare a disparue. En effet, la perte totale de confinement dans les nc-Si entraîne la disparition de l'excitation indirecte des ions Nd^{3+} .

Ainsi, pour éviter la perte de confinement dans les nc-Si, des films de SiO_x avec un excès de silicium plus faible sont étudiés. On s'intéresse à une matrice de $\text{SiO}_{1,5}$ dont les spectres de PL continue sont présentés en Figure 4-3 (a) pour des recuits à 700 et 1100 °C et un dopage nul. La matrice $\text{SiO}_{1,5}$ non dopée ne présente pas de PL pour un recuit à 700 °C ; le spectre du film recuit à 1100 °C montre la bande de PL des nc-Si vers 800 nm.

Des expériences de PL continue sont réalisées sur une matrice de $\text{SiO}_{1,5}$ dopée au Nd en fonction de la température de recuit afin de confirmer l'existence de deux mécanismes d'excitation indirecte des ions Nd^{3+} (Figure 5-9). Les spectres sont mesurés à température ambiante avec une excitation à 325 nm non résonante avec les ions Nd^{3+} . Pour cette matrice contenant moins d'excès de Si que le film SiO_1 , les spectres des échantillons non recuit et recuit à 500 °C (non représenté) présentent une faible et large bande de PL autour de 530nm, attribuée aux défauts dans la matrice. En revanche, ces spectres ne montrent pas de PL des ions Nd^{3+} . A 700 °C, la bande de PL des défauts a disparu et la PL relative aux ions Nd^{3+} apparaît avec une faible intensité grâce aux prémisses de l'activation optique de la terre rare. Pour un recuit à 800 °C, l'intensité de PL du Nd a fortement augmenté et est environ 25 fois supérieure à celle observée pour un recuit à 700 °C.

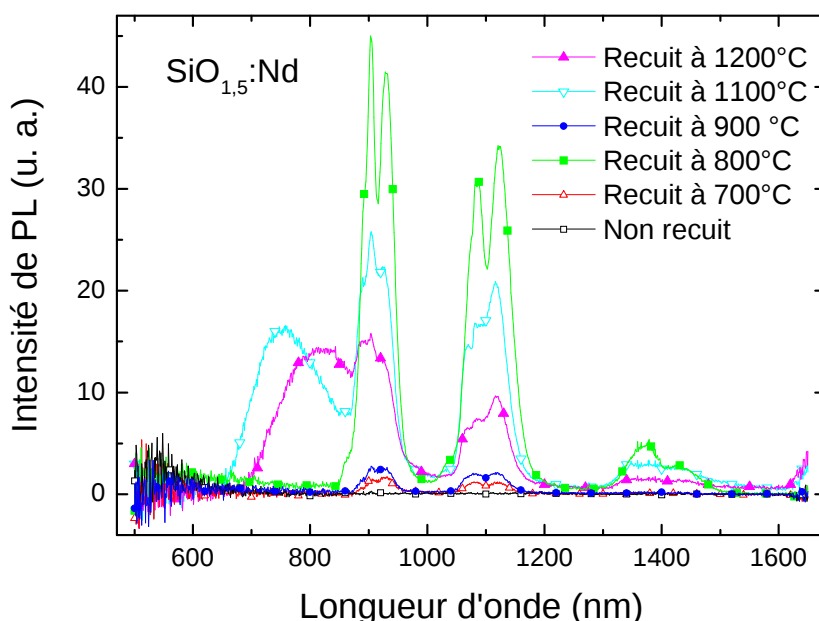


Figure 5-9 : Spectres de PL continue réalisés à 300 K avec une excitation à 325 nm pour des films de $\text{SiO}_{1,5}$ dopé à 1 at.% en Nd non recuit et recuits à différentes températures.

Cette exaltation du signal de la terre rare peut être liée à une augmentation du nombre d'ions Nd³⁺ activés optiquement ou à un fort accroissement de l'efficacité de l'excitation indirecte du Nd. En revanche, pour une température de 900 °C, l'intensité de PL est à nouveau très faible. En effet, si les ions de terre rare sont excités indirectement via les états localisés dans les queues de bande de la matrice, l'augmentation de la largeur de bande interdite avec la température de recuit engendre une chute de l'excitation indirecte et de la PL du Nd. La bande de PL des nc-Si apparaît pour les températures de recuit supérieures ou égales à 1100 °C environ et se déplace vers les basses énergies avec l'augmentation de la température de recuit, passant de 750 à 830 nm lorsque la température varie de 1100 à 1200 °C. Ce décalage révèle une augmentation de la taille des nc-Si, d'après la théorie du confinement quantique.

Pour le film de SiO_{1,5} contenant moins d'excès de Si que celui de SiO₁, la température de recuit optimale est de 800 °C. Il semble donc que la température de recuit menant à une intensité de PL optimale pour les ions Nd³⁺ dépende de l'excès de Si et en soit une fonction décroissante.

Ces résultats suggèrent que l'excitation indirecte des ions Nd³⁺ grâce aux états électroniques localisés dans la bande interdite de la matrice de SiO_x est plus efficace que celle mettant en jeu les nc-Si. Alors que le mécanisme de transfert d'énergie n'est pas encore clairement compris, nous pouvons affirmer que l'énergie absorbée par la matrice via des états localisés dans la bande interdite peut être transférée vers les ions Nd³⁺, permettant ainsi d'amener les ions Nd³⁺ dans l'état ⁴F_{3/2}, similairement à ce qu'il se produit avec les nc-Si (après couplage vers les états ⁴F_{5/2} et ²H_{9/2}). Dans le cas de l'excitation via les états du gap, d'autres niveaux d'énergie des ions Nd³⁺ (⁴F_{3/2}, ⁴F_{7/2}, ⁴S_{3/2} ou encore ²H_{11/2}) pourraient être impliqués dans le mécanisme de couplage, menant ainsi à une meilleure probabilité de transfert d'énergie.

On travaille alors désormais sur les films de SiO_x:Nd recuits à basse température (inférieure à la température de cristallisation du Si) et on s'intéresse tout particulièrement aux couches minces de SiO_{1,5}:Nd recuites à 800 °C qui sont celles produisant le plus de luminescence des ions Nd³⁺.

5.2.2 Vieillissement des films recuits à basse température

Les propriétés optiques des échantillons de SiO_{1,5}:Nd recuits à 800 °C se trouvent être fortement instables et évoluent rapidement au cours du temps. La Figure 5-10 présente le spectre de PL du film de SiO_{1,5}:Nd recuit à 800 °C et dopé à 4 at.% en Nd en fonction du temps écoulé après le traitement thermique. Les spectres sont réalisés à température ambiante avec une excitation à 325 nm non résonante avec les états électroniques du Nd. Un échantillon stable de SiO_{1,5} non dopé et recuit à 1100 °C a été utilisé comme référence afin de s'assurer que les variations de l'intensité de PL du film recuit à 800 °C ne sont pas liées à des réglages hasardeux du dispositif expérimental. L'intensité de PL du Nd intégrée entre 800 et 1550 nm est présentée en encart de la Figure 5-10 en fonction du nombre de jours écoulés depuis le recuit. Ceci nous montre que l'intensité de PL du Nd diminue rapidement au cours du temps avec une décroissance de type exponentielle ; aucune donnée montrant un tel résultat n'a été trouvée dans la littérature.

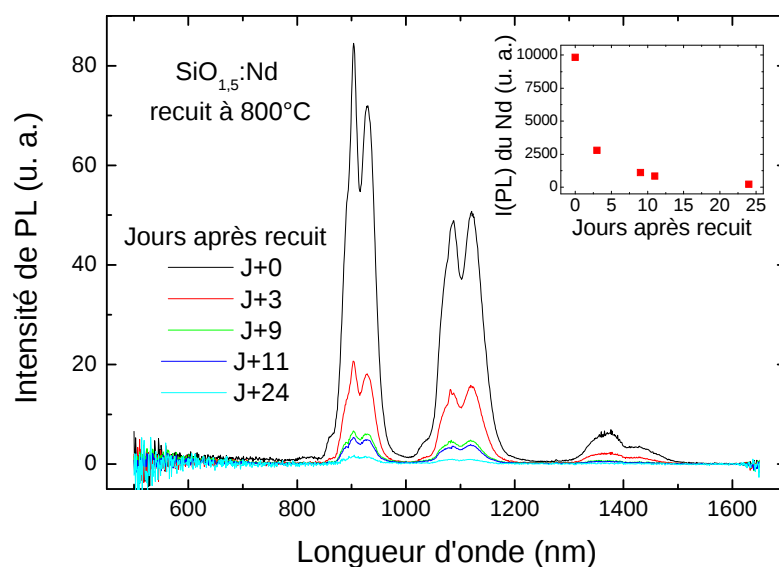


Figure 5-10 : Spectre de PL continue réalisé à température ambiante avec une excitation à 325 nm sur le film de $\text{SiO}_{1.5}:\text{Nd}$ recuit à 800 °C (dopage à 4 at.%) en fonction du nombre de jours écoulés depuis le traitement thermique de l'échantillon. En encart : Intensité de PL du Nd intégrée entre 800 et 1550 nm en fonction du nombre de jours écoulés depuis le recuit.

Ce phénomène peut être lié à deux facteurs : soit l'excitation des ions Nd^{3+} perd en efficacité, soit des processus non radiatifs deviennent plus efficaces et entraîne une diminution de l'intensité de PL des ions Nd^{3+} .

Pour répondre à cette question, des expériences de PL résolue en temps sont effectuées sur le film de $\text{SiO}_{1.5}:\text{Nd}$ recuit à 800 °C et contenant 4 at.% de Nd (Figure 5-11). Les intensités sont mesurées au cours du temps à température ambiante avec une excitation résonante avec les états du Nd (585 nm). On constate que le temps de déclin des ions Nd^{3+} subit une baisse importante au fil des jours qui suivent le traitement thermique de l'échantillon. Ces courbes sont modélisées par une somme de deux fonctions exponentielles décroissantes, nous permettant de remonter aux valeurs de temps de déclin de PL du Nd pour les ions « agglomérés » (τ_1 de l'ordre de quelques microsecondes) et « isolés » (τ_2 de l'ordre de quelques centaines de microsecondes) (paragraphe 4.4.3.3) [11]. Les valeurs de τ_1 et τ_2 sont présentées en encart de la Figure 5-11 en fonction du nombre de jours écoulés depuis le recuit. Ces temps de déclin de PL diminuent effectivement et passent respectivement de 2,4 μs et 180 μs un jour après le traitement thermique à 1,6 μs et 80 μs huit jours plus tard. La chute de l'intensité de PL de la terre rare est donc en partie liée à une augmentation de la probabilité de recombinaison non radiative des ions Nd^{3+} . Des défauts non radiatifs pourraient apparaître au cours du temps : en effet, lors des recuits, les matrices sous-stœchiométriques subissent une démixtion qui n'est totale qu'au-delà d'une température de 1100 °C. La matrice de films recuits à 800 °C n'est donc pas stable et il est probable qu'elle continue d'évoluer légèrement après son traitement thermique, engendrant des modifications des liaisons entre atomes de silicium et d'oxygène et l'apparition de défauts non radiatifs.

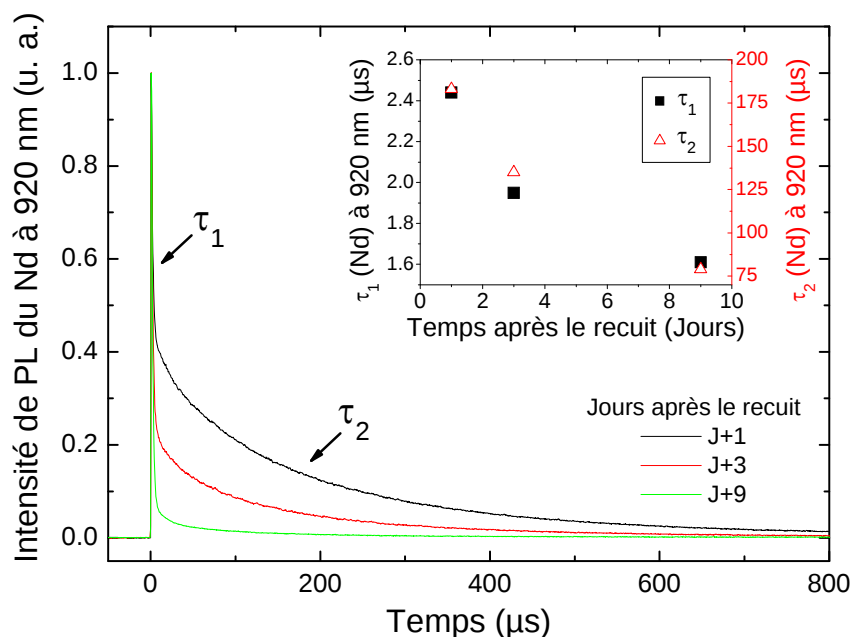


Figure 5-11 : Intensité normée de PL résolue en temps du Nd mesurée à 920 nm à 300 K avec une excitation à 585 nm sur le film de $\text{SiO}_{1.5}\text{:Nd}$ recuit à 800 °C (dopage à 4 at.%) en fonction du nombre de jours écoulés depuis le traitement thermique de l'échantillon. En encart : valeur des temps de déclin de PL τ_1 et τ_2 des ions Nd^{3+} à 920 nm en fonction du nombre de jours écoulés depuis le traitement thermique du film.

Cependant, on peut noter qu'au bout de dix jours l'intensité de PL des ions est divisée par 10 tandis que leur temps de déclin est seulement diminué d'un facteur 2 : un autre paramètre entre donc en jeu dans l'extinction de la PL des ions Nd^{3+} au cours du temps. Les matrices recuites à des températures inférieures à 1000 °C étant peu stable, il est possible qu'une oxydation des échantillons se produise au cours du temps et vienne modifier l'environnement de la terre rare. Si tel est le cas, le nombre d'ions Nd^{3+} optiquement actifs pourrait être modifié et chuter, ce qui expliquerait l'importante diminution de l'intensité de PL des ions Nd^{3+} au cours du temps. Cependant, il ne semble pas qu'il y ait apparition d'ions Nd^{4+} puisque ces derniers donnent lieu à des transitions radiatives [12] non observées sur la Figure 5-10.

5.2.3 Absence d'extinction due à la concentration en Nd

Comme cela a été montré au paragraphe 4.4.3.3, une extinction de la PL des ions Nd^{3+} survient dans les films de $\text{SiO}_{1.5}\text{:Nd}$ contenant des nc-Si pour des concentrations en Nd supérieures à 0,5 at.%. Des processus de relaxation croisée entre ions Nd^{3+} proches voisins, comme dans les verres de silice dopés au Nd [13], ou la formation d'agrégats de Nd, comme proposé par Debieu *et al.* [14] peuvent être à l'origine de ce « concentration quenching ». La PL des échantillons de $\text{SiO}_{1.5}\text{:Nd}$ recuits à 800 °C a également été mesurée à température ambiante pour des dopages

allant de 0,15 à 4 at.% en Nd. Les spectres, présentés en Figure 5-12, sont réalisés avec une excitation à 325 nm non résonante avec les états du Nd. Contrairement aux résultats obtenus pour les films recuits au-delà de 1000 °C, l'intensité de PL des ions Nd^{3+} des échantillons recuits à 800 °C augmente continûment avec la concentration en Nd et il n'y a pas d'extinction de la PL pour des dopages allant jusqu'à 4 at.%.

La démixtion qui s'opère dans les couches minces pendant les traitements thermiques entraîne la formation d'amas de Si pur et induit très certainement la diffusion et le rapprochement des ions Nd^{3+} . Pour des films recuits à 800 °C, la démixtion est partielle tandis qu'elle est achevée pour ceux recuits à 1100 °C : la diffusion des ions Nd^{3+} dans les couches minces se trouve donc être plus importante dans un film contenant des nc-Si puisqu'il a subi un traitement thermique à plus haute température. Si l'on admet que le phénomène de « concentration quenching » est provoqué par des interactions entre ions Nd^{3+} proches voisins ou la formation d'agrégats de Nd, il est attendu que ce phénomène se produise dans les films où la diffusion des ions Nd^{3+} est importante et qu'il soit absent des couches où la diffusion est plus faible. Cependant, il est plus que probable que l'extinction de la PL des ions Nd^{3+} ait tout de même lieu dans les films recuits à basse température, mais pour des concentrations en Nd plus élevées. Dans le cadre de cette étude, nous n'avons pas atteint cette concentration limite. Pour aller plus loin sur la compréhension de ce résultat, il serait nécessaire d'effectuer des mesures de MET à haute résolution et résolue en énergie pour identifier la présence d'agrégats de néodyme ou non.

Cette étude révèle que les films recuits à 800 °C sont très intéressants pour les applications : en effet, l'absence d'extinction de la PL des ions Nd^{3+} due à la concentration permettra d'incorporer une grande quantité de dopants. En outre, l'abaissement de la température de recuit permet de réaliser des couches minces dont le coût de production est moindre et qui seront compatibles avec des dépôts sur cellules photovoltaïques, ces dernières se dégradant à haute température.

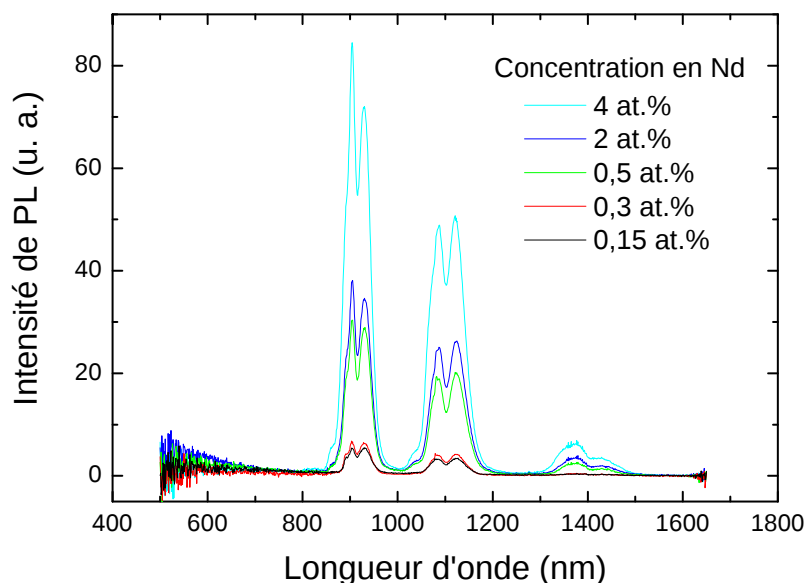


Figure 5-12 : Spectres de PL continue réalisés à température ambiante avec une excitation à 325 nm sur les films de $\text{SiO}_{1.5}:\text{Nd}$ recuits à 800 °C et contenant entre 0,15 et 4 at.% en Nd.

5.2.4 Etude de l'excitation indirecte par spectroscopie de PLE

Les spectres de PL continue des films de $\text{SiO}_{1.5}:\text{Nd}$ recuits à 800 °C (Figure 5-9 et Figure 5-12) nous ont révélé l'existence d'une excitation indirecte des ions Nd^{3+} dans les couches ne contenant pas de nc-Si en présentant les trois bandes de PL du Nd malgré une excitation à 325 nm non résonante avec les états électroniques de la terre rare. Pour ces échantillons, on a fait l'hypothèse d'une excitation indirecte régie par les états électroniques localisés dans les queues de bande de la matrice SiO_x (paragraphe 5.2.1). Afin de sonder le comportement de cette excitation indirecte en fonction de l'énergie excitatrice, un spectre d'excitation de PL du Nd est réalisé sur le film de $\text{SiO}_{1.5}:\text{Nd}$ recuit à 800 °C et dopé à 4 at.% en Nd (Figure 5-13). Pour des raisons de comparaison, le spectre de PLE du film de $\text{SiO}_{1.5}:\text{Nd}$ dopé à 4 at.% et contenant des nc-Si (recuit à 1100 °C) est également représenté. Ces spectres sont mesurés à la longueur d'onde 920 nm à température ambiante avec une puissance moyenne laser de 50 mW.

L'excitation directe des ions Nd^{3+} de l'état fondamental vers les états excités $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{G}_{7/2}$ et $^4\text{G}_{5/2}$, $^2\text{G}_{7/2}$ est visible autour de 525 et 585 nm pour les deux films.

Pour l'échantillon recuit à 800 °C, l'excitation indirecte est effective pour des énergies supérieures à 2,2 eV environ (soit pour des longueurs d'onde d'excitation inférieures à 560 nm) et augmente fortement au-delà d'une énergie de 2,75 eV (correspondant à 450 nm). Des résultats tout à fait similaires sont obtenus pour les couches de $\text{SiO}_{1.5}:\text{Nd}$ recuites à 800 °C et contenant d'autres concentrations en Nd.

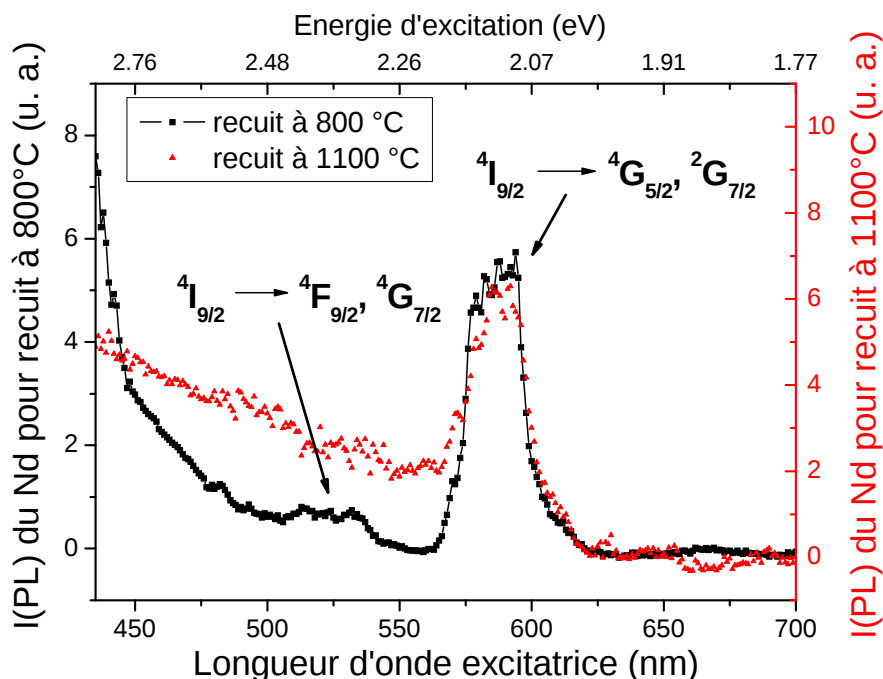


Figure 5-13 : Spectres de PLE du Nd mesurés à 920 nm à 300 K sur les films de $\text{SiO}_{1.5}:\text{Nd}$ dopés à 4 at.% et recuits à 800 et 1100 °C. La puissance moyenne du laser vaut 50 mW.

L'augmentation du taux d'excitation indirecte avec des énergies excitatrices croissantes est en parfait accord avec l'hypothèse d'une excitation via les états localisés dans la bande interdite de la matrice : en effet, plus l'énergie d'excitation est élevée, plus la densité d'états électroniques sondés dans le gap de la matrice est importante et plus l'absorption par la matrice est grande. L'excitation indirecte du Nd est donc une fonction croissante de l'énergie d'excitation.

En ce qui concerne la très forte augmentation du signal pour les longueurs d'onde inférieures à 450 nm, elle intervient à une énergie (2,75 eV) qui correspond environ au double de l'énergie d'émission du Nd à 920 nm (soit 1,35 eV). Ceci pourrait être le signe d'un phénomène de « down-conversion » (Figure 1-1 (b)) qui permettrait d'exciter plus d'un ion Nd^{3+} pour un seul exciton de haute énergie créé dans la matrice. Il faut cependant être prudent avec cette interprétation car pour le couplage via les états localisés du gap, on ne connaît pas les niveaux d'énergie du Nd qui couplent. Si le couplage se fait via un état supérieur à l'état $^4\text{F}_{3/2}$ (énergie supérieure à 1,35 eV), alors l'énergie de 2,75 eV n'est pas suffisante pour obtenir l'excitation de deux ions Nd^{3+} et la « down-conversion » n'est pas possible.

En outre, on constate que l'excitation indirecte des ions Nd^{3+} n'a pas la même allure pour les films recuits à 800 et 1100 °C, démontrant bien l'existence de deux mécanismes d'excitation indirecte très différents. L'excitation indirecte via les nc-Si débute pour une énergie seuil plus faible (2,0 eV) que dans le cas de l'excitation par les états localisés dans la bande interdite de la matrice. De plus, l'excitation par les nc-Si semble moins efficace pour des énergies excitatrices supérieures à 2,75 eV environ (soit 450 nm) : ceci explique pourquoi la PL des ions Nd^{3+} est plus intense pour un film recuit à 800 °C que pour un film contenant des nc-Si et recuit à 1100 °C avec une excitation à 325 nm (Figure 5-9).

5.2.5 Rôle des défauts luminescents

Des expériences de PL continue sont réalisées à 300 K dans le domaine visible grâce à un second détecteur très sensible entre 300 et 900 nm environ. Les spectres des films de $\text{SiO}_{1.5}:\text{Nd}$ recuits à 800 °C obtenus sont présentés sur la Figure 5-14 pour les différents dopages en Nd. Une large bande de PL est présente autour de 450 nm et est attribuée à l'existence de défauts luminescents dans nos films. Cette bande de PL dans le domaine visible est totalement absente dans les films recuits à des températures supérieures à 1000 °C ; une passivation de ces défauts s'effectue donc à haute température de recuit.

En outre, dans les échantillons recuits à 800 °C, aucune corrélation n'existe entre l'intensité de cette bande de luminescence visible et la concentration en Nd. Afin de déterminer si un lien peut être fait entre la PL des ions Nd^{3+} et la PL des défauts de la matrice, on superpose les évolutions des intensités intégrées de PL de la terre rare et des défauts en fonction de la concentration en Nd en encart de la Figure 5-14. Ces bandes de PL ont des évolutions très différentes : aucune corrélation ne peut donc être faite entre la présence de défauts luminescents dans les films et la PL des ions Nd^{3+} . Un éventuel rôle de ces défauts luminescents dans le processus d'excitation des ions de terre rare est alors peu probable.

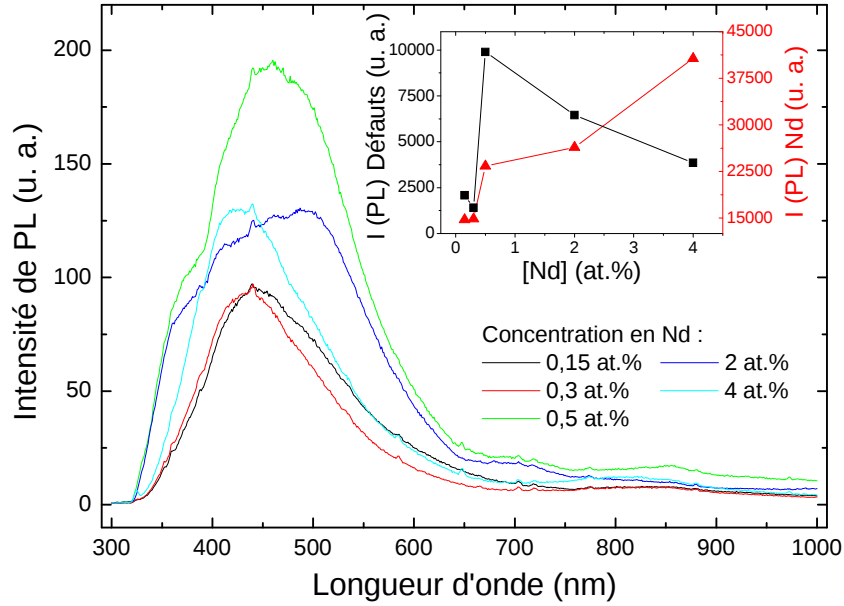


Figure 5-14 : Spectres de PL continue réalisés dans le domaine visible à température ambiante avec une excitation à 325 nm sur les films de $\text{SiO}_{1.5}\text{Nd}$ recuits à 800 °C et contenant entre 0,15 et 4 at.% en Nd. En encart : Intensités de PL continue des défauts luminescents et des ions Nd^{3+} en fonction de la concentration en Nd dans les couches minces.

5.2.6 Mesure de section efficace d'absorption effective du Nd

Dans le but de comparer les efficacités d'excitation des ions Nd^{3+} via les nc-Si (dans les films recuits à 1100 °C) et via les états localisés dans la bande interdite de la matrice SiO_x (dans les films recuits à 800 °C), on mesure la section efficace d'absorption effective du Nd dans les couches minces ne contenant pas de nc-Si.

L'intensité de PL des ions Nd^{3+} est donc mesurée en fonction du flux de photons d'un laser continu He-Cd (325 nm) permettant l'excitation indirecte du Nd. Les expériences sont réalisées à température ambiante sur les films de $\text{SiO}_{1.5}\text{Nd}$ recuits à 800 °C contenant différentes concentrations en Nd. Les valeurs obtenues pour le film dopé à 4 at.% sont présentées en Figure 5-15. Suite à cette excitation, l'intensité de PL du Nd présente une saturation prononcée à flux de photons élevé.

Le néodyme, que l'on peut modéliser ici comme un système à trois niveaux d'énergie, est excité de manière indirecte (à 325 nm) grâce aux états localisés dans le gap de la matrice. Afin de calculer la section efficace d'absorption effective de la terre rare $\sigma_{\text{Nd}}^{\text{eff}}$, on utilise le modèle de Franzò [15] (relation (1-28)) dans lequel on remplace la section efficace d'absorption des nc-Si par la section efficace d'absorption des états localisés dans la bande interdite de la matrice. On obtient alors la relation (5-2) où $I(\text{PL})_{\text{Nd}}$, $I(\text{PL})_{\text{Nd}}^{\text{max}}$, $\sigma_{\text{Nd}}^{\text{eff}}$, ϕ et τ_{Nd} sont respectivement l'intensité de PL des ions Nd^{3+} , leur intensité de PL à saturation, leur section efficace d'absorption effective, le flux d'excitation et le temps de déclin de PL des ions Nd^{3+} .

$$\frac{I(PL)_{Nd}}{I(PL)_{Nd}^{\max}} \cong \frac{\sigma_{Nd}^{eff} \phi \tau_{Nd}}{1 + \sigma_{Nd}^{eff} \phi \tau_{Nd}} \quad (5-2)$$

Avec un temps de déclin des ions Nd³⁺ (mesuré à 920 nm) égal à 180 μ s, la modélisation des valeurs expérimentales grâce à la relation (5-2) donne une section efficace d'absorption effective des ions Nd³⁺ de $1,5 \times 10^{-15}$ cm² pour l'échantillon recuit à 800 °C et dopé à 4 at.% en Nd. Les valeurs de σ_{Nd}^{eff} pour d'autres concentrations sont du même ordre de grandeur que pour le film dopé à 4 at.%. Cette valeur de section efficace d'absorption effective des ions Nd³⁺ via les états de la matrice est très proche de celle obtenue en présence de nc-Si (paragraphe 4.4.4.2). L'excitation indirecte serait alors aussi efficace que ce soit grâce aux nc-Si ou aux états localisés dans la bande interdite de la matrice. Cependant, comme on a pu le voir sur la Figure 5-9, la PL de la terre rare est plus intense pour une excitation via les états localisés (recuit à 800 °C) que pour une excitation via les nc-Si (recuit à 1100 °C). Puisque l'excitation indirecte du Nd semble aussi efficace dans un cas que dans l'autre, la plus forte intensité de PL du film recuit à 800 °C pourrait s'expliquer par un plus grand nombre d'ions Nd³⁺ optiquement actifs. En effet, contrairement à ce qu'il se produit dans les films recuits à 1100 °C, il n'y a pas de ségrégation des ions Nd³⁺ dans les films à bas recuit (paragraphe 5.2.3) et tous les ions demeurent optiquement actifs. En revanche, dans un film recuit à 1100 °C, l'extinction de la PL des ions à forte concentration (paragraphe 4.4.3.3) montre qu'une agglomération de la terre rare se produit, entraînant une diminution du nombre d'ions optiquement actifs.

Le nombre d'ions optiquement actifs dans un film recuit à 800 °C est donc plus élevé que dans un échantillon recuit à 1100 °C, ce qui explique que la PL du Nd est plus intense dans un film recuit à basse température.

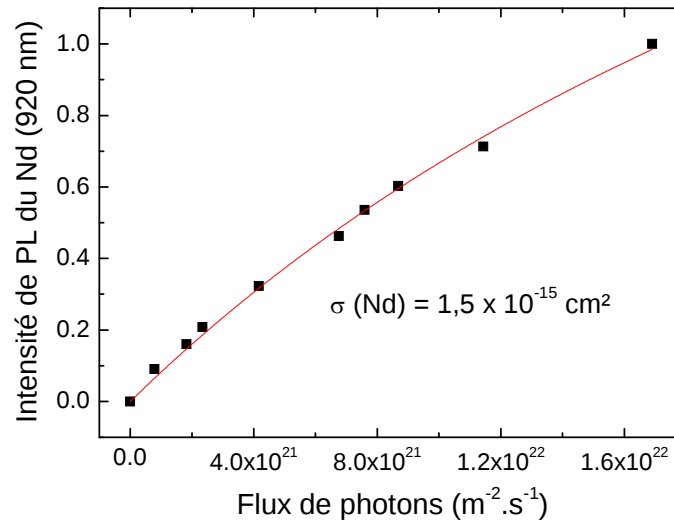


Figure 5-15 : Intensité de PL du Nd mesurée à 920 nm à 300 K en fonction du flux de photons sur le film de SiO_{1.5}Nd recuit à 800 °C et dopé à 4 at.%. L'excitation est continue à 325 nm. La ligne continue est obtenue par modélisation d'après (5-2).

5.2.7 Etude de multicouches SiO/SiO_2 dopées au Nd ne contenant pas de nc-Si

Les multicouches SiO/SiO_2 étudiées sont présentées en détail dans la partie 4.1.2. Elles sont constituées de 20 doublets $\text{SiO} + \text{SiO}_2$; l'épaisseur de la couche de SiO varie de 2 à 5 nm tandis que celle de SiO_2 est fixée à 5 nm. Les nc-Si sont produits dans les couches de SiO par traitement thermique à haute température, permettant le contrôle de la taille des nc-Si avec une faible distribution, comme le montre l'étude de la structure des films (paragraphe 4.1.2.1).

Comme pour les monocouches $\text{SiO}_x\text{:Nd}$ recuites à moins de 1000 °C, les multicouches SiO/SiO_2 ne contenant pas de nc-Si permettent d'obtenir la PL des ions Nd^{3+} . En effet, la PL de la terre rare est observée dans les échantillons recuits à des températures inférieures à celle de la cristallisation des nanoparticules de Si. Une étude de la PL des multicouches en fonction de la température du traitement thermique est d'abord effectuée. On s'intéresse ensuite au rôle de l'épaisseur de la couche de SiO sur la PL des échantillons recuits à 700 °C (sans nc-Si).

5.2.7.1 Etude de la PL du Nd en fonction de la température de recuit

L'évolution du spectre de PL d'une multicouche de SiO/SiO_2 dopée à 0,5 at.% en Nd dont l'épaisseur de la couche de SiO est de 5 nm est présentée en Figure 5-16. Ces spectres sont mesurés à température ambiante avec une excitation à 325 nm non résonante avec les états du Nd. La multicouche non recuite montre une large bande de PL autour de 590 nm correspondant à la présence de défauts luminescents ; la PL des ions Nd^{3+} est également observée avec une faible intensité vers 920 et 1100 nm.

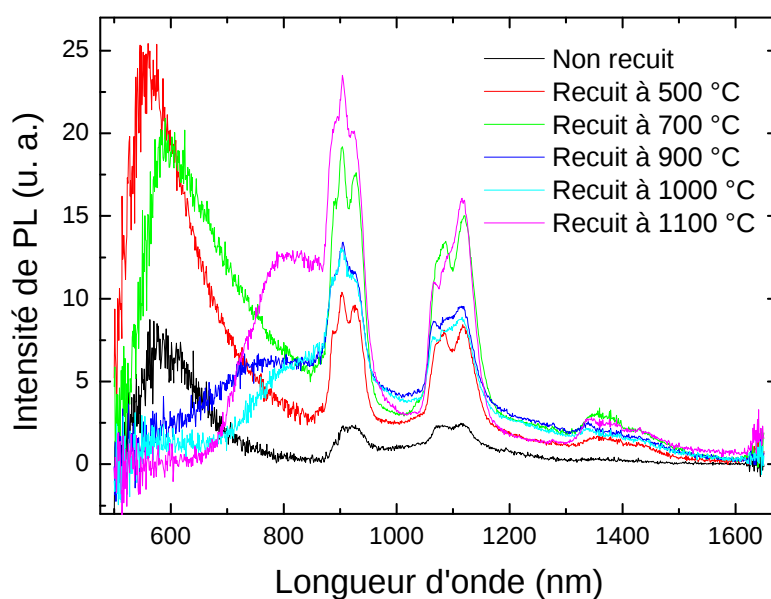


Figure 5-16 : Spectres de PL continue réalisés à température ambiante avec une excitation à 325 nm pour des multicouches SiO/SiO_2 dopées à 0,5 at.% en Nd non recuite et recuites à différentes températures jusqu'à 1100 °C. L'épaisseur de SiO est de 5 nm.

Après des traitements thermiques à 500 et 700 °C, la bande de défauts est toujours présente et l'intensité de PL du Nd augmente avec la température de recuit. Cette augmentation du signal de la terre rare peut être attribuée à une activation optique progressive des ions Nd^{3+} ou à une augmentation de l'efficacité du mécanisme d'excitation indirecte. Pour un recuit à 900 °C, des nc-Si apparaissent dans le film et luminescent autour de 770 nm ; dans le même temps, l'intensité de PL des ions Nd^{3+} a chuté. Après traitement thermique à des températures supérieures, la bande de PL des nc-Si se déplace vers les hautes longueurs d'onde jusqu'à 820 nm, révélant une légère augmentation de la taille des cristaux. L'intensité de luminescence de la terre rare, quant à elle, semble stagner entre 900 et 1000 °C ; elle subit enfin une augmentation après un recuit à 1100 °C. Des spectres de PL sont aussi réalisés sur les multicouches dont l'épaisseur de SiO vaut 2, 3, 4 et 6 nm. L'évolution de ces spectres avec la température de recuit est la même quelle que soit l'épaisseur de SiO .

Afin d'étudier plus précisément l'évolution de l'intensité de PL du Nd en fonction du traitement thermique, on intègre le signal de PL correspondant à la transition $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ du Nd (entre 1000 et 1250 nm) après soustraction du signal des défauts pour chaque épaisseur de la couche de SiO . Les valeurs de l'intensité de PL des ions Nd^{3+} ainsi obtenues sont représentées dans la Figure 5-17 et montrent que les effets du traitement thermique sont sensiblement les mêmes quelle que soit l'épaisseur de la couche de SiO . On note que la PL des ions Nd^{3+} est la plus intense pour les échantillons recuits à 700 et 1100 °C, où il y a respectivement absence et présence de nc-Si. Les résultats obtenus pour ces multicouches sont très semblables à ceux obtenus pour les monocouches de $\text{SiO}_x\text{:Nd}$. En effet, pour les monocouches de $\text{SiO}_x\text{:Nd}$, la Figure 5-8 et la Figure 5-9 montrent une PL intense de la part des ions Nd^{3+} pour des films recuits à basse température (sans nc-Si) ainsi que pour des films contenant des nc-Si ; ces résultats rappellent également ceux obtenus sur les films $\text{SiN}_x\text{:Er}$ dans le chapitre 3.

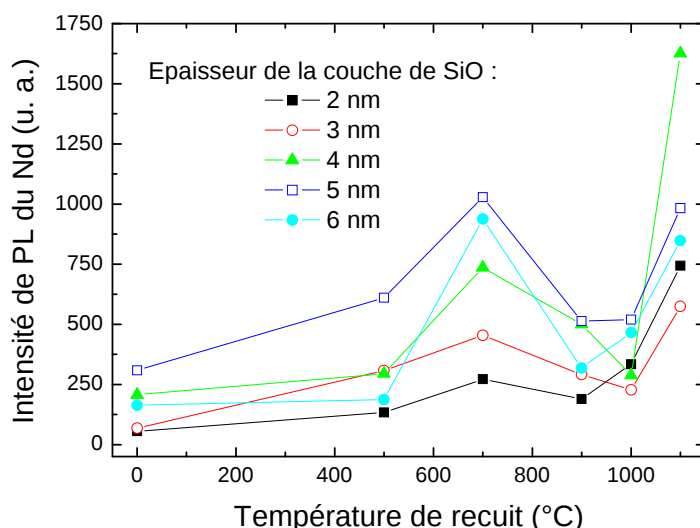


Figure 5-17 : Intensité de PL du Nd intégrée entre 1000 et 1250 nm (transition $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) en fonction de la température de recuit pour les multicouches SiO/SiO_2 dopées au Nd (0,5 at.%) dont l'épaisseur de SiO varie de 2 à 6 nm. Les mesures sont effectuées à température ambiante avec une excitation à 325 nm non résonante avec les états électroniques du Nd.

L'existence de deux mécanismes d'excitation permet d'expliquer l'évolution de l'intensité de PL des ions Nd³⁺ ou Er³⁺ avec la température de recuit : d'abord une excitation indirecte de la terre rare grâce aux états localisés dans la bande interdite de la matrice, puis une excitation via les nc-Si pour les films recuits à des températures supérieures à environ 1000 °C.

Dans le cas des multicouches SiO/SiO₂ dopées au Nd, l'évolution de la PL du Nd avec la température de recuit nous amène à conclure que les mêmes mécanismes d'excitation sont mis en jeu. Jusqu'à une température de 900 °C, les ions de terre rare sont excités grâce aux états électroniques localisés dans la bande interdite de la matrice. L'augmentation de l'intensité de PL pour des recuits jusqu'à 700 °C est probablement liée à une activation optique progressive des ions de terre rare ainsi qu'à une augmentation de l'efficacité de couplage. La diminution entre 700 et 900 °C est très certainement due à une augmentation de la largeur de bande interdite de la matrice et donc à une réduction de la densité d'états impliqués dans l'excitation indirecte des ions Nd³⁺. Rappelons que la largeur de bande interdite de SiO₂ vaut 8,2 eV (1,12 eV pour Si) et que la démixtion se produisant à haute température favorise la transformation de la matrice en SiO₂ : le traitement thermique entraîne donc bien une augmentation de la largeur de bande interdite de la matrice.

En revanche, dès une température de 1000 °C, l'excitation indirecte du Nd s'effectue via les nc-Si dont la cristallisation s'achève vers 1100 °C, expliquant une augmentation du signal de PL entre 1000 et 1100 °C.

5.2.7.2 Etude de la PL du Nd en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO dans les films recuits à basse température (700 °C)

On s'intéresse désormais aux multicouches de SiO/SiO₂ dopées au Nd recuites à 700 °C pour lesquelles l'intensité de PL du Nd³⁺ est la plus élevée en absence de nc-Si. La Figure 5-18 présente les spectres de PL continue des multicouches dopées à 0,5 at.% en Nd et recuites à 700 °C pour des épaisseurs de SiO allant de 2 à 6 nm.

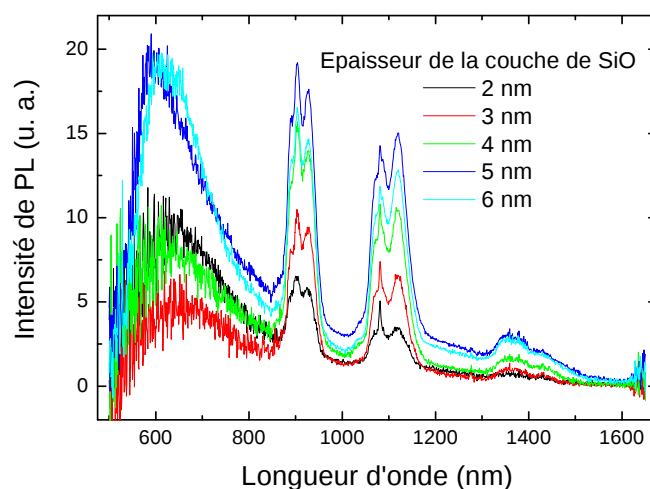


Figure 5-18 : Spectres de PL continue réalisés à température ambiante avec une excitation à 325 nm pour des multicouches SiO/SiO₂ dopées à 0,5 at.% en Nd et recuites à 700 °C. L'épaisseur de la couche de SiO varie de 2 à 6 nm.

Les mesures sont réalisées à 300 K avec une excitation à 325 nm. Quelle que soit l'épaisseur de la couche de SiO_2 , plusieurs bandes de PL sont observées : une bande large entre 600 et 640 nm attribuée aux défauts luminescents de la matrice ainsi que les trois contributions des ions Nd^{3+} vers 920, 1100 et 1400 nm.

Dans le but d'étudier l'efficacité de l'excitation indirecte de la terre rare en fonction de l'épaisseur de couche active (SiO_2), on s'intéresse à l'intensité de PL du Nd pour chaque épaisseur de SiO_2 . On intègre alors le signal de PL continu du Nd entre 1000 et 1250 nm (contribution de la transition $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) après soustraction du signal des défauts luminescents. Il est ensuite nécessaire de corriger l'intensité obtenue pour tenir compte de l'épaisseur de la couche de SiO_2 et pouvoir ainsi comparer la PL du Nd pour les différentes épaisseurs. En effet, la multicouche dont l'épaisseur de SiO_2 est de 6 nm contient trois fois plus d'ions Nd^{3+} que celle avec une épaisseur de 2 nm de SiO_2 ; on divise alors l'intensité de PL du Nd obtenue après intégration par l'épaisseur de la couche de SiO_2 . Les résultats sont présentés dans la Figure 5-19. Après correction de l'intensité de PL du Nd par l'épaisseur de couche de SiO_2 , on constate que le signal de PL continu des ions Nd^{3+} augmente lorsque l'épaisseur de SiO_2 passe de 2 à 5 nm puis diminue pour une épaisseur de 6 nm. L'évolution est très différente de celle obtenue pour le couplage avec les nc-Si (Figure 5-4 (b)). Il semblerait qu'une couche active de 5 nm soit la plus efficace pour l'excitation des ions Nd^{3+} , cependant les variations sont faibles. Dans la mesure où l'excitation indirecte des ions Nd^{3+} s'effectue via les états localisés dans la bande interdite de la matrice et non via les nanoparticules de Si de taille contrôlée formées dans les couches de SiO_2 , on aurait pu s'attendre à une indépendance de l'intensité de PL des ions Nd^{3+} avec l'épaisseur de SiO_2 . Il est cependant possible que, selon l'épaisseur de la couche de SiO_2 , la démixtion amorcée pour des recuits à 700 °C entraîne la formation de particules de Si amorphes dont le nombre et la taille diffèrent. La composition peut alors varier localement en fonction de l'épaisseur de SiO_2 et les états localisés dans le gap de la matrice et qui couplent avec le Nd peuvent donc être différents selon l'épaisseur de SiO_2 . Ceci pourrait expliquer les différences d'efficacité de couplage d'une épaisseur de SiO_2 à une autre.

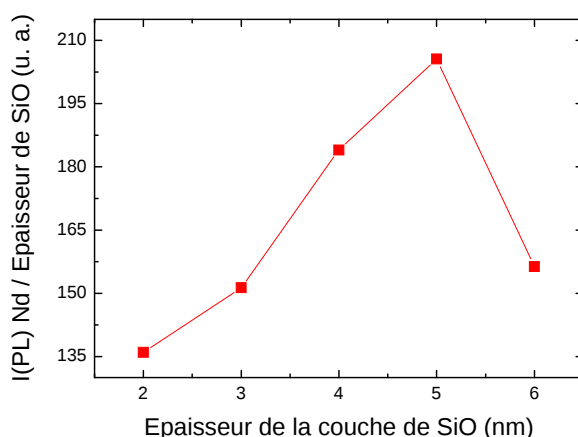


Figure 5-19 : Intensité de PL du Nd intégrée entre 1000 et 1250 nm (transition $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) et corrigée de l'épaisseur de SiO_2 en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO_2 pour les multicouches $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ dopées à 0,5 at.% en Nd et recuites à 700 °C. Les mesures sont réalisées à 300 K avec une excitation à 325 nm non résonante avec les états du Nd.

Comme dans le cas des monocouches de $\text{SiO}_{1,5}\text{:Nd}$ recuites à 800 °C, la bande de PL autour de 600 nm correspondant aux défauts de la matrice ne semble pas jouer de rôle dans le processus de PL du Nd. La Figure 5-18 nous montre effectivement qu'il n'existe pas de corrélation entre l'intensité de PL des défauts et celle du Nd.

5.2.7.3 Vieillissement des multicouches recuites à 700 °C

L'intensité de PL du Nd inséré dans une matrice de $\text{SiO}_{1,5}$ recuite à 800 °C chute rapidement au cours du temps (paragraphe 5.2.2). Ce phénomène a été attribué à une augmentation du taux de recombinaison non radiative d'une part et à une diminution du nombre d'ions optiquement actifs liée à une probable oxydation des films d'autre part.

On étudie maintenant l'effet du temps sur l'intensité de PL des ions Nd^{3+} insérés dans des multicouches SiO/SiO_2 dopées au Nd (0,5 at.%) recuites à 700 °C dont l'épaisseur de SiO varie entre 2 et 6 nm. Les spectres de PL continue sont réalisés à température ambiante avec une excitation à 325 nm deux jours après le traitement thermique puis sept mois plus tard. Les résultats sont présentés en Figure 5-20 pour une épaisseur de SiO valant 5 nm. Sept mois après le recuit, on constate une diminution de l'intensité de PL d'environ 10 % ; des résultats similaires sont obtenus pour les autres épaisseurs de SiO. Une telle chute du signal du Nd est faible comparée à celle se produisant dans les monocouches $\text{SiO}_{1,5}$ recuites à 800 °C où plus de 90 % de l'intensité a disparu en un mois à peine. La stabilité du signal des ions Nd^{3+} dans les multicouches SiO/SiO_2 pourrait être due aux couches barrières de SiO_2 qui empêcheraient l'oxydation des couches actives de SiO dopées au Nd et préserveraient ainsi le nombre d'ions optiquement actifs. Le dépôt d'une couche de SiO_2 au dessus des monocouches de $\text{SiO}_{1,5}\text{:Nd}$ pourrait alors être une solution afin de limiter le vieillissement des échantillons et la perte de PL des ions Nd^{3+} .

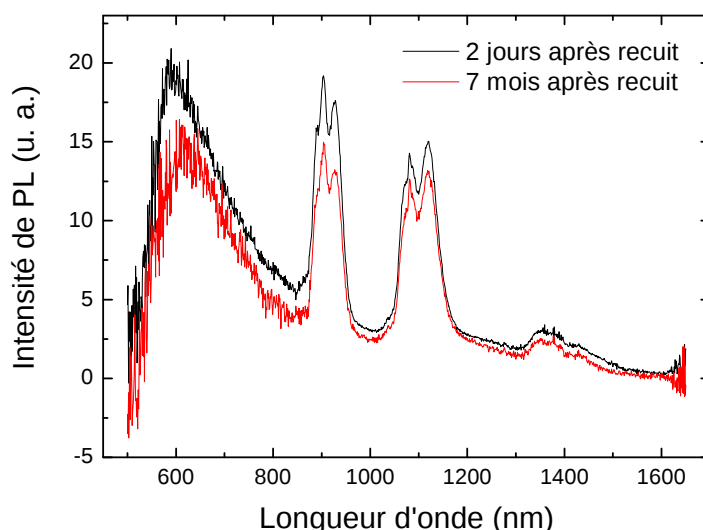


Figure 5-20 : Spectres de PL continue réalisés 2 jours et 7 mois après le traitement thermique à 700 °C sur la multicouche SiO/SiO_2 dopée au Nd (0,5 at.%) dont l'épaisseur de SiO vaut 5 nm. Les mesures sont effectuées à température ambiante avec une excitation à 325 nm.

5.3 Conclusion du chapitre

L'étude de l'influence de la taille des nc-Si sur la PL des ions Nd^{3+} a montré que l'extinction de la PL des nc-Si dans les monocouches de $\text{SiO}_x\text{:Nd}$ est la plus forte pour les stoechiométries les plus élevées et donc pour les nc-Si de plus petite taille. Dans les multicouches de SiO/SiO_2 dopées au Nd, l'extinction de la PL des nc-Si est également plus élevée pour les plus petits grains de c-Si. Pour les multicouches, la PL des ions Nd^{3+} est la plus intense et le temps de déclin de PL des nc-Si est le plus diminué pour les plus petites épaisseurs de SiO . En outre, les expériences de PLE ont révélé que le taux d'excitation indirecte du Nd augmente lorsque la taille des nc-Si diminue. Ces résultats tendent à confirmer que l'excitation indirecte des ions Nd^{3+} est plus efficace pour des nc-Si de haute énergie (2 nm), certainement du fait d'un nombre plus élevé de niveaux d'énergie du Nd susceptibles de coupler avec les nc-Si.

Des expériences de PL continue réalisées sur des monocouches de $\text{SiO}_{1.5}\text{:Nd}$ ainsi que sur des multicouches de SiO/SiO_2 dopées au Nd recuites jusqu'à 1100 °C ont montré que la PL des ions Nd^{3+} était également obtenue dans des films ne contenant pas de nc-Si. Dans ces films recuits à basse température (typiquement 700 ou 800 °C), l'excitation indirecte des ions Nd^{3+} est attribuée à un couplage de la terre rare avec des états électroniques localisés dans la bande interdite de la matrice hôte. Les monocouches de $\text{SiO}_{1.5}\text{:Nd}$ recuites à 800 °C présentent toutefois un vieillissement entraînant l'extinction de la PL du Nd en quelques semaines seulement. Ce vieillissement est attribué à l'apparition de défauts non radiatifs et à la diminution du nombre d'ions optiquement actifs. En revanche, la diffusion des ions Nd^{3+} étant probablement faible dans les films recuits à basse température, le phénomène d'extinction de la PL à forte concentration en Nd n'a pas lieu pour des teneurs allant jusqu'à 4 at.%, ce qui est très intéressant pour les applications. Les spectres d'excitation de PL réalisés sur les films de $\text{SiO}_{1.5}\text{:Nd}$ recuits à 800 °C démontrent bien l'existence d'une excitation indirecte d'origine différente de celle se produisant via les nanocristaux de Si. Dans les matrices d'oxyde de silicium recuites à moins de 800 °C, les défauts qui luminescent autour de 450 nm pour les monocouches ou 600 nm pour les multicouches ne jouent pas de rôle dans le processus de PL des ions Nd^{3+} . La section efficace d'absorption effective du Nd mesurée dans les couches minces sans nc-Si est du même ordre de grandeur que celle mesurée en présence de nc-Si et démontre la forte efficacité d'excitation du Nd via les états localisés dans le gap de la matrice. La plus forte intensité de PL des ions Nd^{3+} dans un film de $\text{SiO}_{1.5}$ recuit à 800 °C par rapport à un film recuit à 1100 °C ne peut donc pas s'expliquer par des différences d'efficacité d'excitation indirecte de la terre rare. En revanche, on peut expliquer ce résultat par un plus grand nombre d'ions optiquement actifs dans les couches recuites à 800 °C dans lesquelles la ségrégation des ions Nd^{3+} n'a pas lieu.

Pour les multicouches dopées au Nd recuites à 700 °C, l'épaisseur de SiO maximisant la PL du Nd est de 5 nm. L'origine de cet optimum n'est pas claire et est peut-être liée à des variations de densités d'états dans la bande interdite de la matrice selon l'épaisseur de SiO . Enfin, ces multicouches SiO/SiO_2 dopées au Nd recuites à 700 °C, contrairement aux monocouches de $\text{SiO}_{1.5}\text{:Nd}$, ne subissent qu'une faible diminution de l'intensité de PL du Nd au cours du temps. Ce résultat, très intéressant, est attribué à la présence de couches barrières de SiO_2 empêchant l'oxydation des couches de SiO dopées au Nd.

Bibliographie du chapitre 5

- [1] K. Watanabe, H. Tamaoka, M. Fujii, K. Moriwaki, S. Hayashi, *Physica E* 13, 1038 (2002).
- [2] S. Y. Seo, M. J. Kim, J. Shin, *Applied Physics Letters* 83, 2778 (2003).
- [3] A. N. MacDonald, A. Hryciw, F. Lenz, A. Meldrum, *Applied Physics Letters* 89, 173132 (2006).
- [4] G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo, *Physical Review Letters* 78, 3161 (1997).
- [5] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi, *Surface Science Reports* 38, 1 (2000).
- [6] C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo, *Physical Review B* 48, 11024 (1993).
- [7] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, J. Bläsing, *Applied Physics Letters* 80, 661 (2002).
- [8] H. Rinnert, O. Jambois, M. Vergnat, *Journal of Applied Physics* 106, 23501 (2009).
- [9] A. J. Kenyon, P. F. Trwoga, C. W. Pitt, G. Rehm, *Journal of Applied Physics* 79, 9291 (1996).
- [10] K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang, H. A. Atwater, M. L. Brongersma, A. Polman, *Applied Physics Letters* 69 (1996).
- [11] D. Bréard, F. Gourbilleau, C. Dufour, R. Rizk, J. L. Doualan, P. Camy, *Materials Science and Engineering B* 146, 179 (2008).
- [12] L. P. Varga, L. B. Asprey, *The Journal of Chemical Physics* 49, 4674 (1968).
- [13] H. Ebendorff-Heidepriem, W. Seeber, D. Ehrt, *Journal of Non Crystalline Solids* 183, 191 (1995).
- [14] O. Debieu, D. Bréard, A. Podhoredecki, G. Zatoryb, J. Misiewicz, C. Labbé, J. Cardin, F. Gourbilleau, *Journal of Applied Physics* 108, 113114 (2010).
- [15] G. Franzò, V. Vinciguerra, F. Priolo, *Applied Physics A* 69, 3 (1999).

Chapitre 6 - Mesures à basse température : saturation de la PL des nc-Si et du Nd

Ce chapitre est consacré à la dépendance en température des propriétés de photoluminescence des films d'oxyde de silicium non dopés ou dopés au néodyme et contenant des nc-Si. Dans les matériaux contenant des nc-Si comme le silicium poreux [1] ou les nc-Si obtenus par implantation ionique de Si dans SiO₂ [2], la dépendance en température de l'intensité de PL des nc-Si montre l'existence d'un maximum autour de 100 K. Pour des nc-Si obtenus par décomposition de silane induite par laser [3] ou par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma [4], un maximum de PL des nc-Si a également été observé vers 150 K. La diminution de l'intensité de PL des nc-Si au-delà de 100-150 K est généralement attribuée à des processus de désexcitation non radiative activés thermiquement. En revanche, la diminution de l'intensité de PL en dessous de 100 K n'est pas parfaitement comprise. Certains groupes expliquent cette diminution par un échappement tunnel de porteurs [5, 6] tandis que Kovalev *et al.* [7] suggèrent que ce comportement est purement artificiel et qu'il est lié à une saturation de la PL des nc-Si, induite par une augmentation du temps de vie radiatif des nc-Si. La première partie de ce chapitre vise à clarifier l'origine de la dépendance en température de la PL des nc-Si insérés dans une matrice de SiO₂ entre 5 et 300 K. Pour ce faire, des nc-Si de taille contrôlée avec une faible distribution en taille ont été élaborés en utilisant des structures de multicouches SiO/SiO₂. L'intensité de PL des nc-Si, dépendant fortement de la température, présente un maximum autour de 80 K qui dépend de la taille des nc-Si ainsi que de la puissance d'excitation. L'origine de ce maximum est discutée grâce à l'étude dynamique de la PL et à des mesures en fonction de la puissance. La deuxième partie présente les propriétés de PL des couches d'oxyde de silicium SiO_{1,5} dopées au Nd. Comme on a pu le voir sur les spectres de PLE du Nd réalisés à 300 K (Figure 4-14), l'intensité de PL des ions Nd³⁺ est du même ordre de grandeur après une excitation directe à 585 nm et une excitation indirecte à 420 nm via les nc-Si pour une puissance moyenne du laser de l'ordre de 50 mW environ. Ce résultat peut sembler surprenant puisqu'il montre une excitation directe élevée de la terre rare. Cet effet est analysé en fonction de la puissance d'excitation et montre que les excitations directe et indirecte du Nd sont du même ordre de grandeur pour des puissances moyennes d'environ 50 à 80 mW. L'excitation indirecte des ions Nd³⁺, prédominante pour les puissances inférieures, sature à puissance plus élevée, tandis que l'excitation directe suit une dépendance linéaire avec la puissance d'excitation. Afin de comprendre les différences de comportement obtenues après excitation directe ou indirecte des ions Nd³⁺, les propriétés de PL des films de SiO_{1,5}:Nd sont étudiées en fonction de la température de mesure. D'une part, on retrouve dans les couches de

SiO_{1,5}:Nd la même dépendance en température de la PL des nc-Si que dans les multicouches SiO/SiO₂ en absence d'ions dopants. D'autre part, lorsque l'excitation de la terre rare s'effectue via les nc-Si, une saturation prononcée de l'intensité de PL des ions Nd³⁺ apparaît en dessous de 100 K. Une corrélation est établie entre l'existence d'un maximum de PL des nc-Si autour de 100 K et la saturation de la PL du Nd à basse température de mesure.

6.1 Saturation de la PL des nc-Si dans des multicouches SiO/SiO₂ non dopées

Dans cette première partie, nous portons notre attention sur la dépendance en température des propriétés de PL de nc-Si créés par démixtion dans des multicouches SiO/SiO₂ dans la gamme de température 5-300 K. Les résultats présentés dans cette section ont été précédemment obtenus dans l'équipe par Olivier Jambois [8] et sont indispensables à la bonne compréhension de l'étude sur la saturation de l'intensité de PL des ions Nd³⁺ dans les films de SiO_{1,5} contenant des nc-Si présentée dans la partie 6.2. Les multicouches SiO/SiO₂ étudiées ici sont celles présentées dans la partie 4.1.2. Elles sont constituées de 20 doublets SiO + SiO₂ ; l'épaisseur de SiO varie de 2 à 5 nm tandis que celle de SiO₂ est fixée à 5 nm. Les nc-Si sont produits par traitement thermique à haute température dans les couches de SiO, permettant le contrôle de la taille des nc-Si et l'obtention d'une faible distribution en taille, comme le montre l'étude de la structure des films (paragraphe 4.1.2.1) et comme l'ont précédemment montré Zacharias *et al.* [9]. Comme présenté dans le paragraphe 4.1.2.2, l'énergie de PL des nc-Si se décale vers les hautes énergies, passant de 1,43 à 1,63 eV, lorsque la taille des nc-Si est réduite de 5 à 2 nm. Ceci montre qu'un effet de confinement quantique se produit dans nos échantillons.

6.1.1 Dépendance en température du temps de déclin des nc-Si

La dépendance en température du temps de déclin des nc-Si est présentée sur la Figure 6-1 pour différentes tailles de nc-Si (soit pour des épaisseurs de SiO allant de 2 à 4 nm). Pour chaque échantillon, la mesure est réalisée à la longueur d'onde présentant le maximum d'intensité de PL. Comme déjà observé dans la littérature, le temps de déclin de PL des nc-Si est une fonction décroissante de la température avec une diminution très prononcée de 5 à 50 K.

On rappelle que le temps de déclin de PL τ_{Si} mesuré pour les nc-Si peut être décrit par la relation (6-1) où τ_{rad} et $\tau_{non rad}$ sont respectivement les temps de vie radiatif et non radiatif des nc-Si.

$$\frac{1}{\tau_{Si}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{non rad}} \quad (6-1)$$

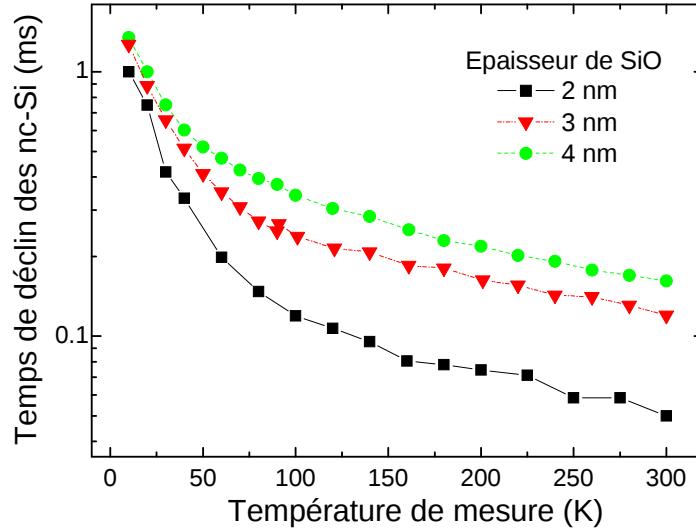


Figure 6-1 : Dépendance en température du temps de déclin des nc-Si pour des multicouches SiO/SiO₂ dont l'épaisseur de SiO vaut 2, 3 et 4 nm. Les mesures sont respectivement effectuées à 750, 800 et 850 nm avec une excitation à 355 nm.

Si les processus de désexcitation non radiative sont plus efficaces que les processus de désexcitation radiative, le temps de déclin mesuré τ_{si} est plus faible que le temps de déclin radiatif. Dans ce cas, l'intensité de PL est gouvernée par les voies de désexcitation non radiatives. La diminution du temps de déclin avec la température implique la diminution de l'intensité de PL, comme c'est le cas dans la gamme de température allant d'environ 100 K à la température ambiante, où l'intensité de PL et le temps de déclin des nc-Si sont tous les deux une fonction décroissante de la température (Figure 6-1 et Figure 6-4). En revanche, en dessous d'une température de 100 K, l'augmentation du temps de déclin de PL τ_{si} mesuré sur les nc-Si ne peut pas être attribuée à une augmentation du temps de vie non radiatif τ_{nonrad} ; en effet, si tel était le cas, l'intensité de PL des nc-Si augmenterait de façon monotone lorsque la température diminue. Puisque ce résultat n'est pas observé, il est probable que l'augmentation du temps de déclin de PL en dessous de 100 K soit liée à une augmentation du temps de vie radiatif τ_{rad} des nc-Si. Ainsi, nous concluons qu'à basse température, la dépendance du temps de déclin de PL des nc-Si est contrôlée par les processus de désexcitation radiative.

Qualitativement, la dépendance en température du temps de déclin de PL des nc-Si est expliquée de manière satisfaisante par le modèle proposé par Calcott *et al.* [10], décrivant la dépendance en température du temps de vie radiatif. Ce modèle prévoit une levée de dégénérescence des niveaux excitoniques dans les nanocristaux et fait intervenir la population des états triplet et singulet dans ces nc-Si. Ceci conduit à la formation d'un état triplet de temps de vie τ_T 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). Les états triplet et singulet sont séparés par une énergie Δ (Figure 6-2). La population des excitons se distribue selon une loi d'équilibre thermique définie par la formule (6-2).

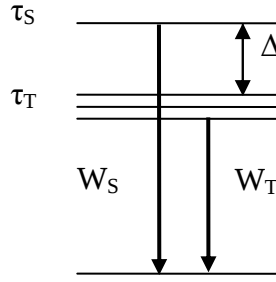


Figure 6-2 : Schéma des états triplet et singlet des nc-Si d'après le modèle de Calcott [10].

$$w_{rad} = \frac{1}{\tau_{rad}} = \frac{3w_T + w_s \cdot e^{\frac{-\Delta}{kT}}}{3 + e^{\frac{-\Delta}{kT}}} \quad (6-2)$$

où w_{rad} , τ_{rad} , w_T et w_s sont respectivement le taux de désexcitation radiative, le temps de vie radiatif et les taux de recombinaison des états triplet et singlet.

A basse température ($kT \ll \Delta$), w_{rad} tend vers w_T : le temps de vie radiatif τ_{rad} est apparenté au temps de vie de l'état triplet, il est donc très long (de l'ordre de la milliseconde). Le modèle de Calcott prédit donc une augmentation du temps de vie radiatif des nc-Si à basse température et explique ainsi l'augmentation du temps de déclin de PL des nc-Si en dessous de 100 K.

Cependant, le calcul des valeurs du temps de vie radiatif des états triplet et singlet est difficile du fait d'un temps de déclin mesuré expérimentalement τ tenant compte également des processus de désexcitation non radiative qui apparaissent préférentiellement à haute température.

6.1.2 Dépendance en température de l'intensité de PL des nc-Si

Des expériences de PL continue ont été réalisées sur chaque multicouche SiO/SiO₂ entre 5 et 300 K avec une excitation à 325 nm. La Figure 6-3 montre les spectres de PL continue de l'échantillon dont l'épaisseur de SiO vaut 4 nm pour différentes températures de mesure pour un flux d'excitation de $1,8 \times 10^{18} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. L'évolution obtenue est très similaire pour les autres épaisseurs de SiO.

L'évolution de l'intensité de PL des nc-Si en fonction de la température est présentée en Figure 6-4 pour les différentes épaisseurs de SiO. Pour ces mesures, un filtre avec 10% de transmission de l'excitation laser He-Cd a été utilisé afin d'obtenir un flux de photons égal à $1,8 \times 10^{17} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. L'influence de la puissance d'excitation sera discutée ultérieurement. Pour toutes les épaisseurs de SiO, l'intensité de PL des nc-Si présente un maximum qui apparaît autour d'une température de 80 K. Ce maximum apparaît à une température légèrement inférieure pour une épaisseur de SiO de 2 nm. La diminution de l'intensité de PL des nc-Si à haute température est généralement expliquée par l'existence de processus de désexcitation non radiative activés thermiquement.

Comme expliqué au paragraphe précédent, à basse température, la diminution de l'intensité de PL des nc-Si doit être discutée en prenant en compte le temps de vie radiatif des nc-Si. En considérant que les nc-Si peuvent être assimilés à un système à quasi-deux niveaux d'énergie, en régime permanent, l'intensité de PL des nc-Si peut être décrite par l'expression (4-18) établie dans le chapitre 4.

$$I(PL)_{Si} \cong \left(\frac{\sigma_{Si} \phi \tau_{Si}}{1 + \sigma_{Si} \phi \tau_{Si}} N_{Si} \right) / \tau_{Si}^{rad} \quad (4-18)$$

où σ_{Si} , ϕ , τ_{Si} , N_{Si} et τ_{Si}^{rad} sont respectivement la section efficace d'absorption des nc-Si, le flux de photons d'excitation, le temps de déclin de l'état excité donnant lieu à la PL des nc-Si, le nombre total de nc-Si et le temps de vie radiatif des nc-Si.

A basse puissance d'excitation, c'est-à-dire pour $\phi \ll 1/(\sigma_{Si} \tau_{Si})$, l'intensité de PL des nc-Si peut être approximée par la relation (6-3) et dépend linéairement du flux de photons ϕ et du temps de déclin de PL des nc-Si τ_{Si} .

$$I(PL)_{Si} \cong (\sigma_{Si} \phi \tau_{Si} N_{Si}) / \tau_{Si}^{rad} \quad (6-3)$$

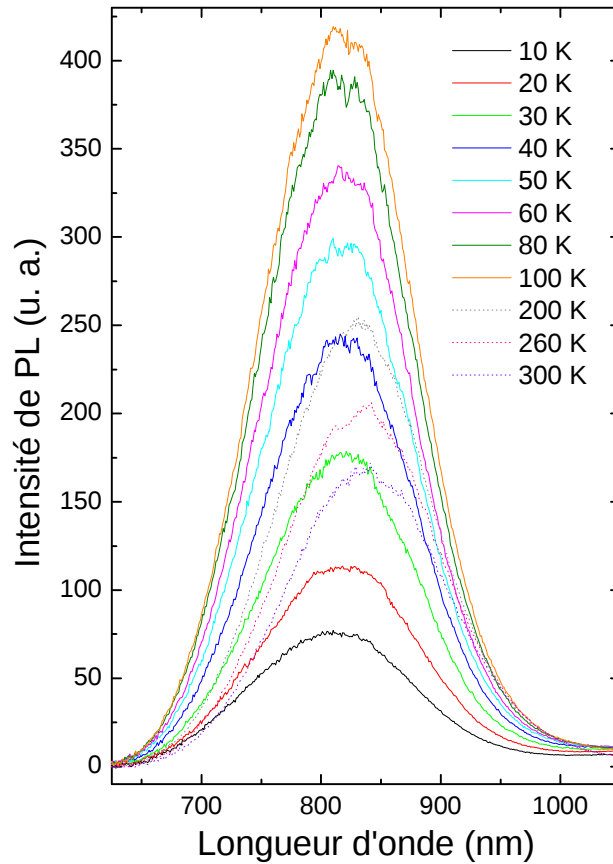


Figure 6-3 : Spectre de PL continue des nc-Si réalisé avec une excitation à 325 nm en fonction de la température de mesure pour la multicouche SiO/SiO₂ dont l'épaisseur de SiO vaut 4 nm. Le flux de photons vaut $1,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

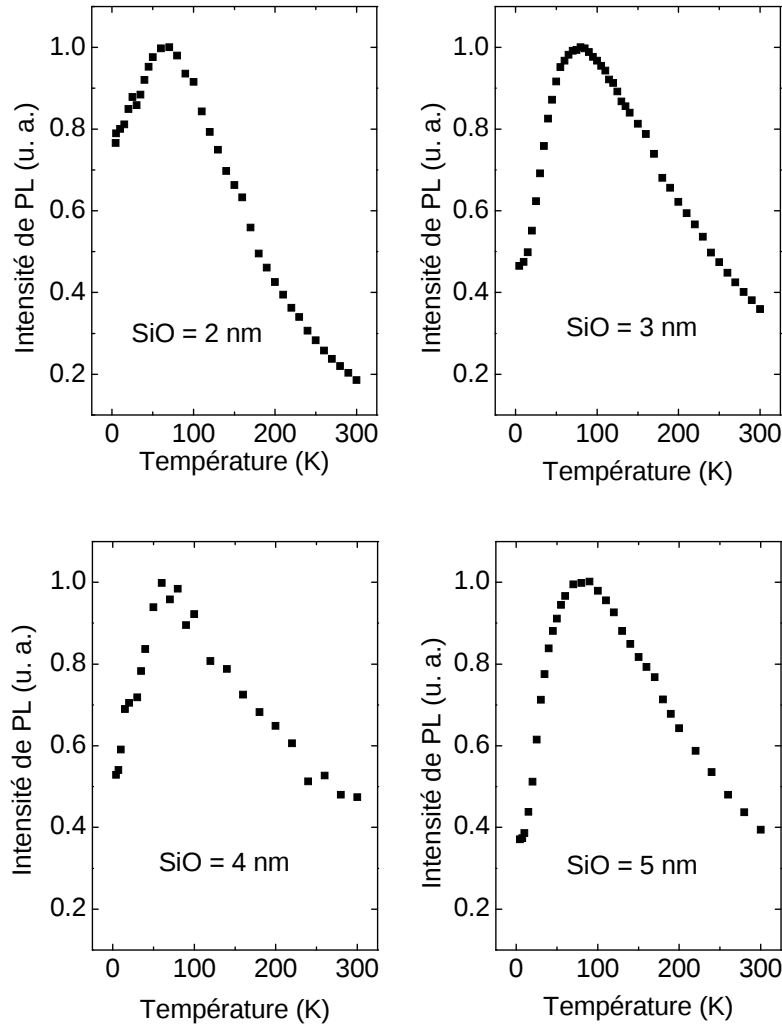


Figure 6-4 : Intensité de PL intégrée et normée des nc-Si en fonction de la température de mesure pour les multicouches SiO/SiO₂ dont l'épaisseur de la couche SiO varie entre 2 et 5 nm. La longueur d'onde d'excitation vaut 325 nm. Le flux de photons vaut $1,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Pour un flux de photons constant, l'intensité de PL des nc-Si est proportionnelle au temps de déclin de PL des nc-Si. L'équation (6-3) montre que pour une gamme de température élevée (supérieure à 80 K) où l'intensité de PL des nc-Si est une fonction décroissante de la température, la diminution de l'intensité de PL est bien expliquée par la chute du temps de déclin de la PL. Ceci est en accord avec le fait que les processus de désexcitation non radiative jouent un rôle important dans l'efficacité de la PL dans cette gamme de température.

En revanche, à basse température, si on admet que le temps de déclin de la PL est principalement gouverné par les processus de désexcitation radiative (hypothèse faite dans le paragraphe précédent), on obtient que $\tau_{Si} \cong \tau_{Si}^{rad}$ et l'intensité de PL des nc-Si devrait devenir indépendante du temps de déclin τ_{Si} et de la température, comme le montre la relation (6-3). Ainsi, l'équation (6-3) n'explique pas la diminution de l'intensité de PL des nc-Si à basse température. Il est alors nécessaire d'étudier l'influence de la puissance d'excitation puisque la relation (6-3) est une

conséquence de l'approximation $\phi \ll 1/(\sigma_{si} \tau_{si})$ sur la puissance d'excitation. Cette approximation est susceptible de devenir fausse à basse température du fait de l'augmentation du temps de déclin de PL des nc-Si d'au moins un ordre de grandeur à basse température.

o Effet du flux de photons d'excitation

L'influence de la puissance laser sur l'intensité de PL des nc-Si est étudiée pour différentes températures de mesure sur la multicouche SiO/SiO₂ dont l'épaisseur de SiO vaut 4 nm. L'intensité de PL des nc-Si à 850 nm est présentée sur la Figure 6-5 en fonction du flux laser pour des températures de 5, 80 et 300 K et une excitation à 325 nm. Les données sont normées pour la puissance laser valant 100 %. Il apparaît qu'à température ambiante, l'intensité de PL des nc-Si augmente quasi-linéairement avec le flux de photons. Lorsque la température est abaissée à 80 K, cette évolution n'est plus linéaire. Ce comportement non linéaire est encore plus prononcé à 5 K. La dépendance en puissance de l'intensité de PL des nc-Si montre que pour les basses températures de mesure, la relation (6-3) qui prédit une évolution linéaire avec le flux, devient fausse. L'équation (4-18) a donc été utilisée pour modéliser les données expérimentales. Comme le montrent les lignes continues de la Figure 6-5, cette équation modélise les valeurs expérimentales de manière tout à fait satisfaisante et permet d'extraire la valeur du produit $\sigma_{si} \tau_{si}$. On trouve que la section efficace d'absorption des nc-Si σ_{si} vaut $3 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ pour une excitation à 325 nm. Pour une température de 5 K, $1/(\sigma_{si} \tau_{si})$ vaut $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ce qui est du même ordre de grandeur que le flux de photons. Ceci montre clairement que l'approximation $\phi \ll 1/(\sigma_{si} \tau_{si})$ n'est plus valide à basse température pour la gamme de flux de photons utilisée dans cette étude, même pour les mesures réalisées avec 10 % de la puissance laser maximale.

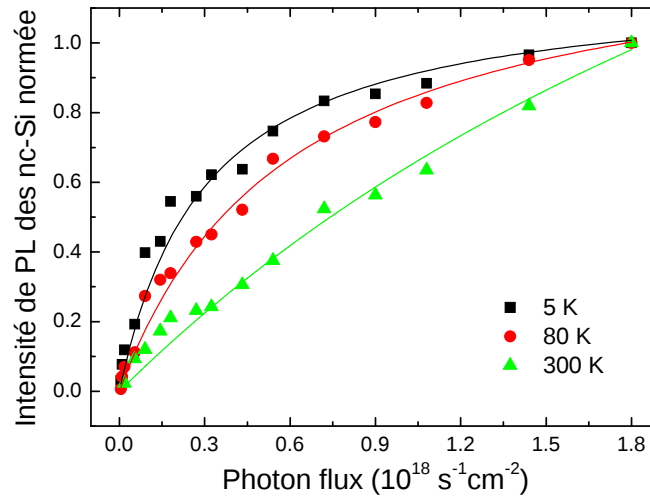


Figure 6-5 : Influence de la puissance d'excitation sur l'intensité de PL des nc-Si pour des températures de 5, 80 et 300 K. Les mesures sont réalisées à 850 nm avec une excitation à 325 nm sur la multicouche SiO/SiO₂ dont l'épaisseur de SiO vaut 4 nm. Les valeurs expérimentales sont normées par rapport à l'intensité mesurée pour la puissance laser maximale. Les lignes continues représentent les modélisations des données avec (4-18).

A température ambiante, $1/(\sigma_{Si} \tau_{Si})$ vaut $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ et, pour les expériences réalisées avec 10 % de la puissance laser ($\phi = 1,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$), l'approximation des basses puissances peut être utilisée. Ces résultats impliquent que la dépendance en température de l'intensité de PL des nc-Si doit être expliquée en tenant compte de l'augmentation du temps de déclin de PL des nc-Si à basse température. En effet, à basse température, τ_{Si} est élevé, on ne peut pas faire l'approximation $\phi \ll 1/(\sigma_{Si} \tau_{Si})$ et l'intensité de PL des nc-Si est régie par la relation (4-18) ; en revanche, à température ambiante, τ_{Si} devient faible, on peut alors faire l'approximation des basses puissances et l'intensité de PL suit une évolution linéaire avec le flux de photons selon (6-3).

Puisque les valeurs de $1/(\sigma_{Si} \tau_{Si})$ et de ϕ deviennent très proches à basse température, il est intéressant d'analyser l'effet de l'augmentation du temps de vie radiatif des nc-Si τ_{Si}^{rad} à basse température en fonction de la puissance d'excitation. La Figure 6-6 présente l'intensité de PL des nc-Si en fonction de la température de mesure pour deux flux de photons d'excitation, 10 % et 100 % de la puissance laser. Les mesures sont réalisées à 850 nm avec une excitation à 325 nm sur la multicouche SiO/SiO₂ dont l'épaisseur de SiO vaut 4 nm. Les intensités mesurées ont été normées par rapport à la valeur obtenue à 300 K. Comme l'intensité de PL des nc-Si a une dépendance linéaire avec le flux à 300 K (relation (6-3)), un facteur 10 existe entre les deux séries de valeurs. De 300 à environ 150 K, l'intensité de PL des nc-Si suit une évolution similaire en fonction de la température. Par contre, on peut noter que le maximum d'intensité de PL est fortement décalé vers les hautes températures quand le flux d'excitation est augmenté d'un ordre de grandeur. Pour des puissances laser valant 10 % et 100 % de la puissance maximale, l'intensité est la plus élevée pour des températures valant respectivement 70 et 110 K. De plus, une importante extinction de la PL a lieu à basse température pour les mesures réalisées à haut flux d'excitation et la PL des nc-Si est moins intense à 5 K qu'à 300 K ; ce n'est pas le cas pour les mesures réalisées à bas flux de photons.

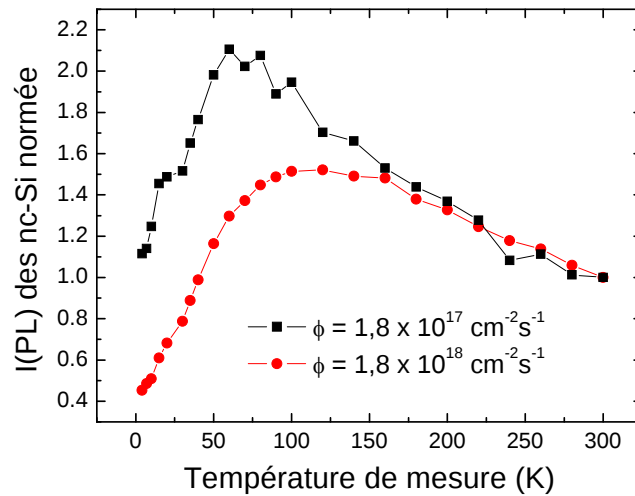


Figure 6-6 : Dépendance en température de l'intensité de PL des nc-Si pour deux flux de photons d'excitation différents. L'intensité est mesurée à 850 nm avec une excitation à 325 nm pour la multicouche SiO/SiO₂ dont l'épaisseur de la couche de SiO vaut 4 nm.

Des mesures ont également été réalisées sur le même échantillon avec une puissance laser égale à 1 % de la puissance maximale. Pour un faible flux de photons, on s'attend à ce qu'aucune diminution de l'intensité de PL des nc-Si ne se produise à basse température. Malheureusement, la PL était trop peu intense pour être mesurée. Une telle dépendance en puissance a déjà été rapportée par Kovalev *et al.* [7] dans le silicium poreux et a été attribuée à la valeur élevée du temps de déclin de PL des nc-Si à basse température qui induit une saturation de la PL.

Les résultats présentés en Figure 6-4 sont interprétés par la forte augmentation du temps de vie radiatif à basse température qui implique l'utilisation de l'équation (4-18). Les effets de cette augmentation sont d'autant plus visibles que la puissance d'excitation est élevée puisque la valeur de ϕ se rapproche de celle de $1/(\sigma_{Si} \tau_{Si})$ à haute température pour les puissances élevées. En fait, l'augmentation du temps de vie radiatif à basse température implique une diminution du taux de recombinaison radiative et donc une saturation de l'intensité de PL qui apparaît à des températures d'autant plus élevées que la puissance d'excitation est grande.

6.2 Saturation de la PL dans des couches minces de $\text{SiO}_{1,5}$ dopées au Nd et contenant des nc-Si

Après avoir montré que la PL des nc-Si sature à basse température de mesure et à haut flux d'excitation dans des films d'oxyde de silicium non dopés, on s'intéresse à l'influence de la saturation de PL de ces nc-Si sur les propriétés optiques des ions Nd^{3+} dans des couches minces de $\text{SiO}_{1,5}:\text{Nd}$.

6.2.1 Influence de la puissance laser sur la PL

L'évolution du spectre de PLE des nc-Si (à 750 nm) dans un film de $\text{SiO}_{1,5}:\text{Nd}$ recuit à 1100 °C pour différentes puissances moyennes du laser est présentée sur la Figure 6-7 (a). Chaque spectre suit l'évolution typique des nc-Si : le signal de PL à 750 nm augmente pour des énergies d'excitation croissantes, conformément à l'augmentation de la section efficace d'absorption des nc-Si avec l'énergie excitatrice [11]. On remarque également que l'intensité de PL des nc-Si croît de façon attendue lorsque la puissance du laser augmente ; cependant l'allure du spectre de PLE n'est pas la même selon la puissance. A puissance élevée, l'augmentation de l'intensité de PL des nc-Si à haute énergie est plus lente qu'à basse puissance : on observe donc le phénomène de saturation de la PL des nc-Si à forte puissance excitatrice.

Les ions Nd^{3+} étant couplés aux nc-Si, on s'attend à ce que la saturation de ces derniers ait un impact sur la PL des ions de terre rare. La Figure 6-7 (b) représente le spectre de PLE du Nd mesuré à 920 nm dans le même film ($\text{SiO}_{1,5}:\text{Nd}$ recuit à 1100 °C) pour différentes puissances laser. L'excitation indirecte des ions Nd^{3+} (fond continu du spectre) est bien présente quelle que soit la puissance utilisée et coïncide parfaitement avec l'allure des spectres de PLE mesurés à 750 nm sur les nanocristaux en Figure 6-7 (a).

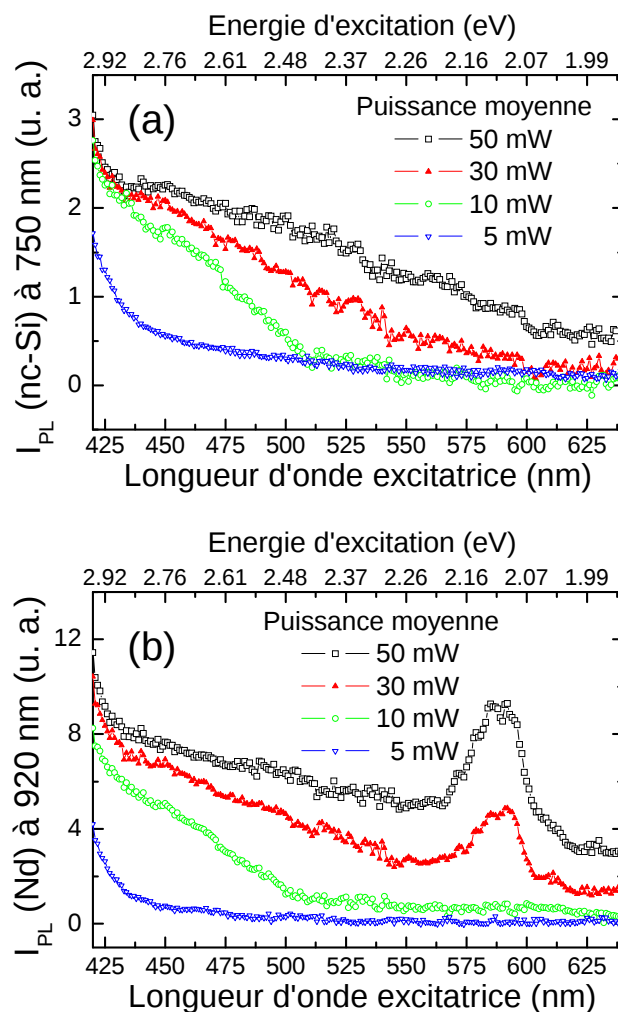


Figure 6-7 : Spectres de PLE des nc-Si (a) et du Nd (b) mesurés respectivement à 750 et 920 nm à température ambiante sur un film de $\text{SiO}_{1.5}:\text{Nd}$ (4 at.%) recuit à 1100 °C et contenant des nc-Si pour différentes valeurs de la puissance moyenne du laser OPO.

Cette coïncidence entre les spectres de PLE des nc-Si et la contribution d'excitation indirecte des spectres de PLE des ions Nd^{3+} montre que l'excitation indirecte de la terre rare est bien la conséquence d'un couplage avec les nc-Si, quelle que soit la puissance d'excitation utilisée.

En revanche, le pic autour de 585 nm, correspondant à l'excitation directe du Nd vers les états excités $^4\text{G}_{5/2}$ et $^2\text{G}_{7/2}$, n'est visible que pour des puissances élevées (supérieures ou égales à 30 mW) et son intensité est du même ordre de grandeur que l'intensité obtenue par excitation indirecte à 420 nm. Pour les faibles puissances laser (10 mW ou moins), l'excitation directe du Nd est certainement trop faible pour être observée. En effet, la section efficace d'absorption directe des ions Nd^{3+} est d'environ 10^{-20} cm^2 , tandis que celle d'absorption effective via les nc-Si est de l'ordre de 10^{-15} cm^2 . L'intensité de PL du Nd après excitation indirecte devrait alors toujours être très largement supérieure à celle obtenue par excitation directe, comme c'est le cas pour des puissances laser inférieures ou égales à 10 mW où la PL issue de l'excitation directe est indiscernable. Or, on a vu que ce n'est pas le cas pour les puissances

d'excitation élevées (30 mW et plus) : ceci peut s'expliquer par la saturation de la PL des nc-Si observée pour ces puissances. En effet, cette saturation des sensibilisateurs engendre très certainement une limitation de l'excitation indirecte des ions Nd^{3+} et, par conséquent, une saturation de l'intensité de PL de la terre rare obtenue par excitation indirecte.

Alors que la section efficace d'absorption effective via les nc-Si est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle d'absorption directe des ions, la saturation des nc-Si à haute puissance permet d'expliquer pourquoi l'intensité de PL du Nd après excitation indirecte (à 420 nm) est du même ordre de grandeur que l'intensité obtenue après excitation directe (à 585 nm).

6.2.2 Rôle des nc-Si sur la saturation de la PL du Nd à forte puissance d'excitation

Afin de confirmer le rôle des nc-Si dans la saturation de l'intensité de PL des ions Nd^{3+} obtenue après excitation indirecte, on étudie l'intensité de PL du Nd en fonction de la puissance moyenne du laser pour des excitations directe (à 585 nm) et indirecte (à 420 nm) de la terre rare. Les mesures réalisées à température ambiante sur l'échantillon de matrice $\text{SiO}_{1.5}$ dopé au Nd (4 at.%) contenant des nc-Si (recuit à 1100 °C) sont présentées en Figure 6-8. Pour l'excitation résonante (à 585 nm), l'intensité d'émission des ions Nd^{3+} dépend linéairement de la puissance d'excitation dans toute la gamme étudiée. En revanche, pour l'excitation indirecte du Nd à 420 nm par le biais des nc-Si, la PL de la terre rare montre une dépendance linéaire uniquement pour des puissances inférieures à environ 15 mW. De plus, pour ces faibles puissances, l'excitation indirecte est environ trois fois plus efficace que l'excitation directe pour promouvoir les ions Nd^{3+} dans un état excité.

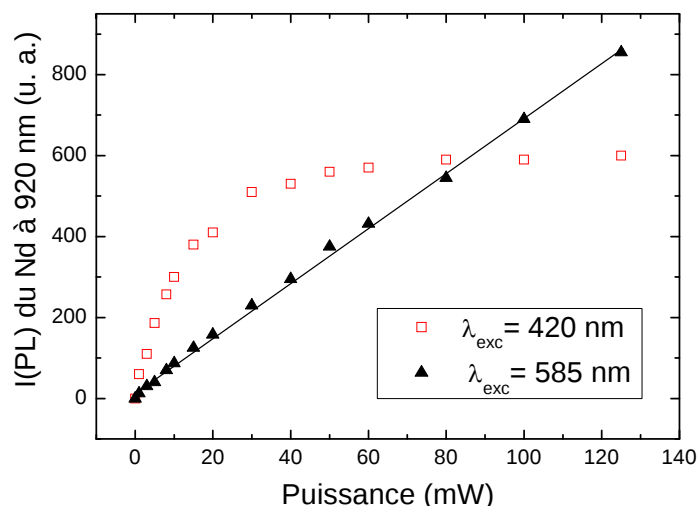


Figure 6-8 : Intensité de PL des ions Nd^{3+} mesurée à 920 nm à température ambiante en fonction de la puissance du laser OPO à 585 nm (excitation directe) et 420 nm (excitation indirecte) sur un échantillon de $\text{SiO}_{1.5}\text{:Nd}$ (dopé à 4 at.%) recuit à 1100 °C et contenant des nc-Si.

A faible puissance, l'écart entre excitations indirecte et directe serait à priori beaucoup plus élevé pour une excitation à 325 nm grâce à une section efficace d'absorption des nc-Si plus importante qu'à 420 nm. Du fait d'une section efficace d'absorption effective du Nd via les nc-Si de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle d'absorption directe de la terre rare, on aurait pu s'attendre à ce que l'efficacité de l'excitation indirecte soit également de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle de l'excitation directe. Cependant, des études menées par Garrido *et al.* [12] ont montré qu'un très faible pourcentage d'ions de terres rares (de 0,2 à 2 %) pouvait être excité de manière indirecte via les nc-Si, tandis que tous les ions sont susceptibles d'être excités de manière directe. L'intensité de PL du Nd étant proportionnelle au nombre d'ions excités (équations (4-12) et (4-38)), le résultat obtenu par Garrido *et al.* peut expliquer le faible écart d'efficacité entre excitations directe et indirecte malgré des sections efficaces d'excitations très différentes pour ces deux mécanismes. Pour des valeurs de puissance plus élevées, l'intensité de PL du Nd présente une saturation très prononcée dans le cas de l'excitation indirecte à 420 nm.

Pour bien comprendre ces résultats, on se reporte aux deux équations (4-12) et (4-38) qui régissent l'intensité de PL du Nd respectivement dans les cas d'excitations directe et indirecte via les nc-Si.

$$I(PL)_{Nd}^{Exc\ Directe} \approx (\sigma_{Nd} \phi \tau_{21} N) / \tau_{21}^{rad} \quad (4-12)$$

$$I(PL)_{Nd}^{Exc\ Indirecte} \cong \left(N_{2max} \frac{\sigma_{Si} \phi \tau_{Si}}{1 + \sigma_{Si} \phi \tau_{Si}} \right) / \tau_{21}^{rad} \quad (4-38)$$

où σ_{Nd} , σ_{Si} , ϕ , τ_{21} , τ_{Si} , τ_{21}^{rad} , N et N_{2max} sont respectivement la section efficace d'absorption directe des ions Nd^{3+} , la section efficace d'absorption des nc-Si, le flux d'excitation, le temps de déclin de PL des ions Nd^{3+} , le temps de déclin de PL des nc-Si, le temps de vie radiatif des ions Nd^{3+} , le nombre total d'ions et le nombre d'ions dans l'état donnant lieu à la PL.

Compte tenu de la faible valeur de la section efficace d'absorption directe de la terre rare, l'intensité de PL du Nd suit une dépendance linéaire avec la puissance d'excitation, comme le prédit l'équation (4-12). Ceci est en bon accord avec les valeurs reportées sur la Figure 6-8 pour une excitation directe du Nd à 585 nm.

Par contre, du fait d'une section efficace d'absorption des nc-Si élevée et d'un transfert d'énergie efficace des nc-Si vers les ions Nd^{3+} , la section efficace d'absorption effective du Nd (assimilée à la section efficace d'absorption des nc-Si dans notre modèle) est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle de l'excitation directe. L'équation (4-38) ne peut donc pas être approximée par une relation linéaire entre l'intensité de PL et le flux d'excitation et montre que l'intensité de PL du Nd tend à saturer à haute puissance. Ce résultat théorique est également en bon accord avec les mesures expérimentales réalisées avec une excitation indirecte à 420 nm.

La saturation de la PL des ions Nd^{3+} intervenant uniquement pour une excitation indirecte via les nc-Si, nous pouvons conclure que le phénomène de saturation des nc-Si est à l'origine de la saturation de la PL des ions Nd^{3+} lorsque ces

derniers sont excités de manière indirecte. La saturation aurait pu provenir d'interactions entre ions Nd^{3+} excités mais elle aurait alors également lieu en excitation directe, ce qui n'est pas le cas.

6.2.3 Saturation de la PL à basse température

6.2.3.1 Etude de la PL à basse température pour une excitation indirecte

Afin d'étudier la saturation des nc-Si et ses conséquences sur la PL du Nd, des expériences de PL continue ont été réalisées en fonction de la température de mesure sur des films de $\text{SiO}_{1.5}\text{:Nd}$ contenant des nc-Si et différentes concentrations en Nd. Les mesures ont été réalisées à des températures comprises entre 10 et 300 K avec une longueur d'onde d'excitation non résonnante avec les états du Nd (325 nm). Les spectres correspondants sont présentés en Figure 6-9 pour les films recuits à 1100 °C non dopé (a) et dopé à 2 at.% (b).

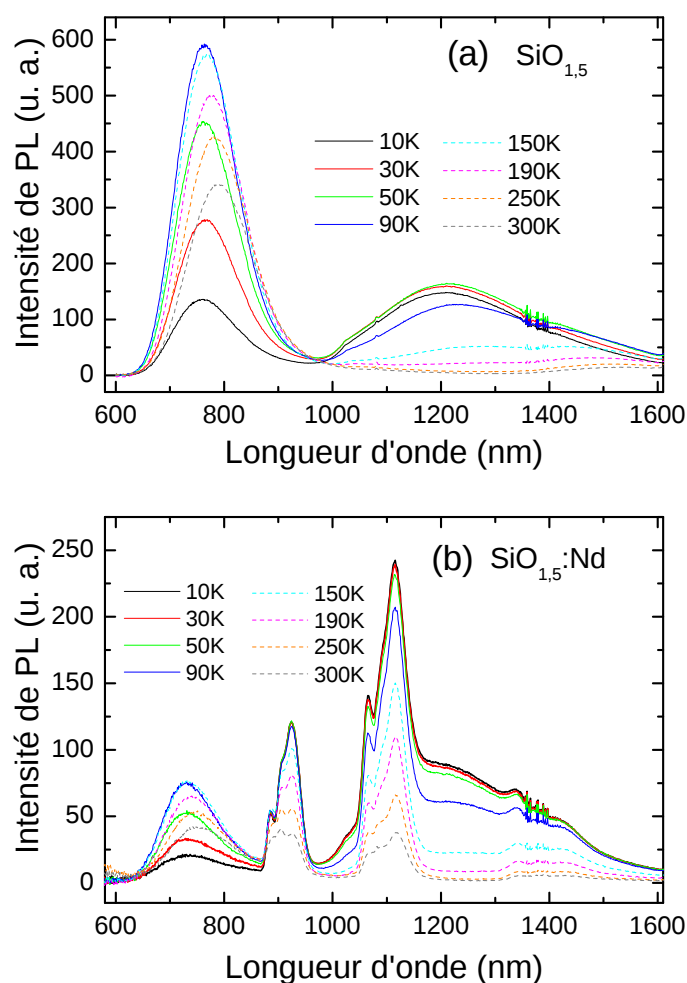


Figure 6-9 : Spectres de PL continue des films de matrice $\text{SiO}_{1.5}$ recuits à 1100 °C (contenant des nc-Si) non dopé (a) et dopé à 2 at.% en Nd (b) obtenus pour une excitation à 325 nm en fonction de la température de mesure.

Pour l'échantillon sans néodyme, les spectres ne présentent que la PL relative au confinement quantique dans les nc-Si autour de 800 nm ainsi qu'une large bande vers 1200 nm. La bande infrarouge autour de 1200 nm a déjà été observée à 4,2 K dans le silicium poreux [13]. Plusieurs auteurs [1, 14, 15] attribuent cette bande de PL à des recombinaisons radiatives de défauts du silicium comme des liaisons pendantes. Les films dopés montrent à la fois les bandes de PL des nc-Si et celles des ions Nd^{3+} à 920, 1100 et 1400 nm. La PL des nc-Si semble maximale pour une température avoisinant 100 K, rappelant les résultats obtenus dans la section 6.1.2 pour les multicouches SiO/SiO_2 non dopées ; quant à la PL des ions Nd^{3+} , elle augmente lorsque la température de mesure diminue et tend à saturer pour les températures inférieures à 100 K.

Afin d'analyser au mieux les courbes obtenues, on trace l'intensité de PL intégrée et normée des nc-Si (bande à 800 nm) en fonction de la température de mesure. Les résultats obtenus pour les films de $\text{SiO}_{1.5}$ recuits à 1100 °C contenant différentes concentrations en Nd sont présentés en Figure 6-10. Quelle que soit la concentration en Nd, la PL des nc-Si suit la même évolution en fonction de la température de mesure et atteint un maximum d'intensité pour une température d'environ 100 K. Comme expliqué dans la partie 6.1, lorsque la température diminue de 300 K à 100 K, le temps de déclin de PL des nc-Si augmente, révélant une diminution du taux de recombinaison non radiative dans le film et entraînant l'augmentation de l'intensité de PL des nc-Si. En ce qui concerne la diminution de l'intensité de PL des nc-Si à plus basse température, elle est liée à l'augmentation du temps de vie radiatif des nc-Si à basse température, induisant une diminution du taux de recombinaison radiative et de l'intensité de PL des nc-Si.

L'intensité intégrée de PL des ions Nd^{3+} (bande à 920 nm correspondant à la transition $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$) est présentée en Figure 6-11 en fonction de la température de mesure pour différentes concentrations en Nd. L'intensité de PL du Nd a une dépendance en température similaire quelle que soit la concentration.

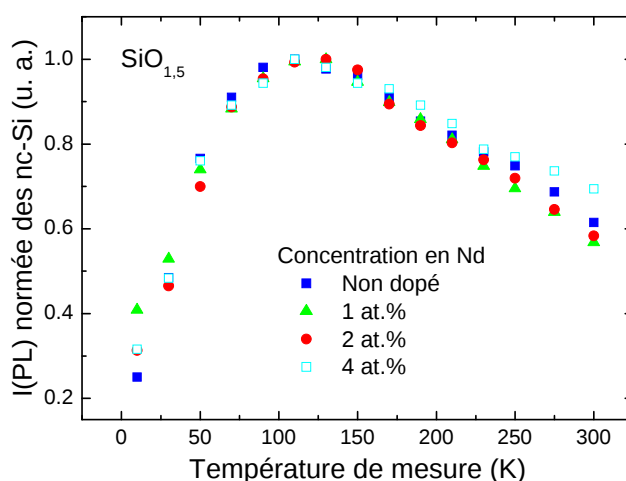


Figure 6-10 : Intensité intégrée et normée de PL des nc-Si en fonction de la température de mesure pour les films $\text{SiO}_{1.5}:\text{Nd}$ recuits à 1100 °C contenant différentes concentrations en Nd. La longueur d'onde d'excitation vaut 325 nm.

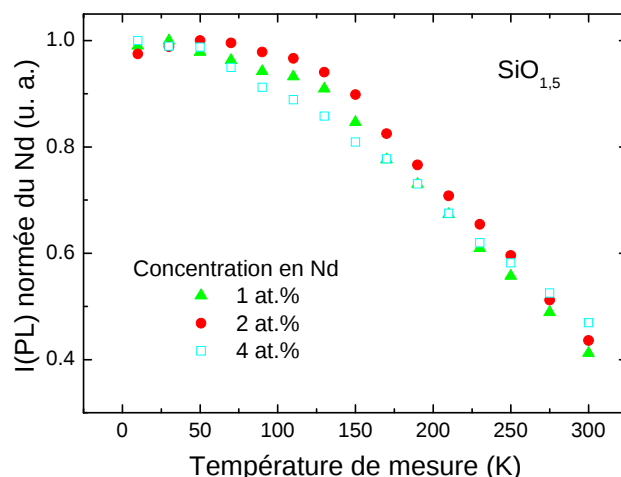


Figure 6-11 : Intensité intégrée et normée de PL des ions Nd^{3+} (transition $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$) en fonction de la température de mesure pour les films $\text{SiO}_{1.5}\text{:Nd}$ recuits à 1100 °C contenant des nc-Si et différentes concentrations en Nd. La longueur d'onde d'excitation vaut 325 nm.

Elle augmente linéairement lorsque la température diminue de 300 K à 100 K environ, très certainement grâce à une diminution du taux de recombinaison non radiative, puis elle semble saturer pour des températures inférieures.

6.2.3.2 Origine de la saturation de la PL des ions Nd^{3+}

La saturation de la PL des ions Nd^{3+} à basse température peut être liée soit à l'excitation des ions soit à leur désexcitation. On s'intéresse tout d'abord au processus de désexcitation de la terre rare en étudiant son temps de déclin de PL en fonction de la température de mesure. Des expériences de PL résolue en temps ont donc été réalisées à 920 nm entre 10 et 300 K avec une excitation à 355 nm sur le film de $\text{SiO}_{1.5}\text{:Nd}$ contenant des nc-Si (recuit à 1100 °C) et dopé à 2 at.%. Les intensités ont été modélisées par une somme de deux fonctions exponentielles décroissantes afin d'extraire le temps de déclin de PL des ions. Les valeurs obtenues sont présentées en Figure 6-12 en fonction de la température de mesure. Le temps de déclin du Nd augmente de façon quasi-linéaire lorsque la température chute de 300 à 10 K, passant de 125 à 310 μs . Pour comparaison, l'intensité de PL des ions Nd^{3+} obtenue pour une excitation indirecte à 325 nm est également représentée sur la Figure 6-12. Si l'intensité de PL du Nd obtenue après excitation indirecte sature à basse température, ce n'est pas le cas du temps de déclin de la terre rare. On mesure donc une augmentation continue du temps de déclin du Nd quand la température diminue et cette augmentation ne permet pas d'expliquer la saturation de la PL à basse température après une excitation indirecte à 325 nm. La saturation observée en Figure 6-11 n'est donc pas liée au mécanisme de désexcitation des ions.

L'excitation des ions Nd^{3+} via les nc-Si pourrait alors être à l'origine de la saturation de leur PL à basse température. On constate en effet que la saturation de la PL du Nd et la diminution de l'intensité de PL des nc-Si à basse température surviennent à des températures très proches (autour de 100 K).

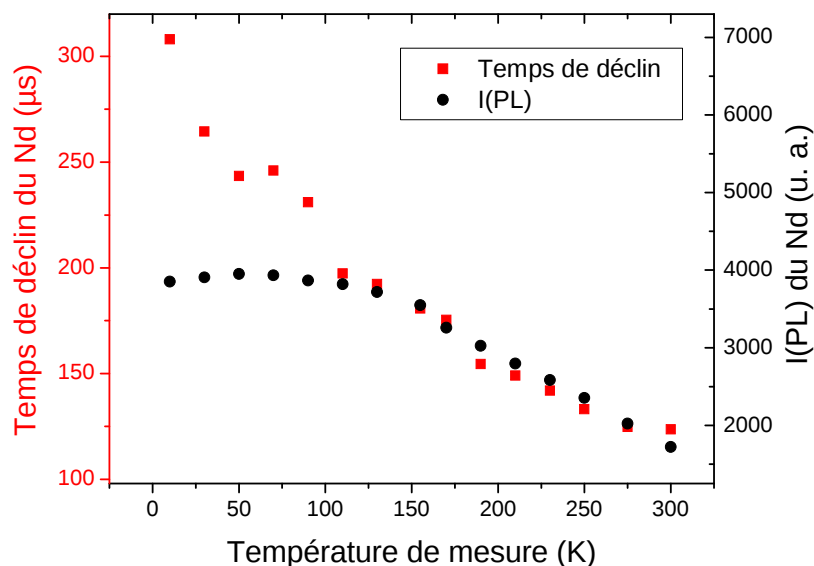


Figure 6-12 : Evolution du temps de déclin des ions Nd^{3+} et de leur intensité de PL avec la température. Les mesures sont effectuées à 920 nm sur le film $\text{SiO}_{1.5}\text{:Nd}$ recuit à 1100 °C, contenant des nc-Si et dopé à 2 at.%. La longueur d'onde d'excitation vaut 355 nm pour la mesure du temps de déclin et 325 nm pour la mesure de l'intensité de PL.

Ceci suggère qu'il existe un lien entre la saturation des intensités de PL des ions Nd^{3+} et des nanocristaux. Afin de confirmer cette hypothèse, on s'intéresse au modèle de Förster généralement admis pour décrire les interactions entre nc-Si et ions de terres rares. Ce modèle (paragraphe 1.4.3) stipule qu'il est nécessaire d'avoir un rendement radiatif élevé du donneur (les nc-Si) pour obtenir une forte probabilité de transfert d'énergie vers l'accepteur (les ions Nd^{3+}). L'étude du rendement radiatif des nc-Si dans les films de $\text{SiO}_{1.5}\text{:Nd}$ recuits à 1100 °C a été réalisée en fonction de la température en mesurant le temps de déclin de PL des nc-Si. Des expériences de PL résolue en temps ont donc été réalisées à 750 nm entre 10 et 300 K avec une excitation à 355 nm sur le film de $\text{SiO}_{1.5}\text{:Nd}$ recuit à 1100 °C et dopé à 2 at.%. La modélisation des intensités de PL résolue en temps par une somme de deux fonctions exponentielles décroissantes a permis d'extraire le temps de déclin de PL des nc-Si. Les valeurs correspondantes sont présentées en fonction de la température de mesure en Figure 6-13. Comme pour les multicouches SiO/SiO_2 (Figure 6-1), le temps de vie des nc-Si augmente continûment lorsque la température de mesure diminue : il croît d'abord lentement entre 300 et 90 K, passant de 90 à 260 μs, puis subit une forte augmentation en dessous de 90 K, atteignant une valeur de 2 ms à 10 K. Comme expliqué en 6.1.1, l'augmentation du temps de déclin de PL des nc-Si lorsque la température baisse de 300 à 100 K est liée à une diminution du taux de recombinaison non radiative et l'augmentation pour les plus basses températures correspond à un fort accroissement du temps de vie radiatif des nc-Si. Cette forte augmentation du temps de vie radiatif des nc-Si en dessous de 100 K entraîne avec elle une importante diminution du rendement radiatif des nc-Si. Or, d'après le modèle de Förster, une baisse du rendement radiatif du donneur provoque une diminution de la probabilité de transfert d'énergie vers l'accepteur.

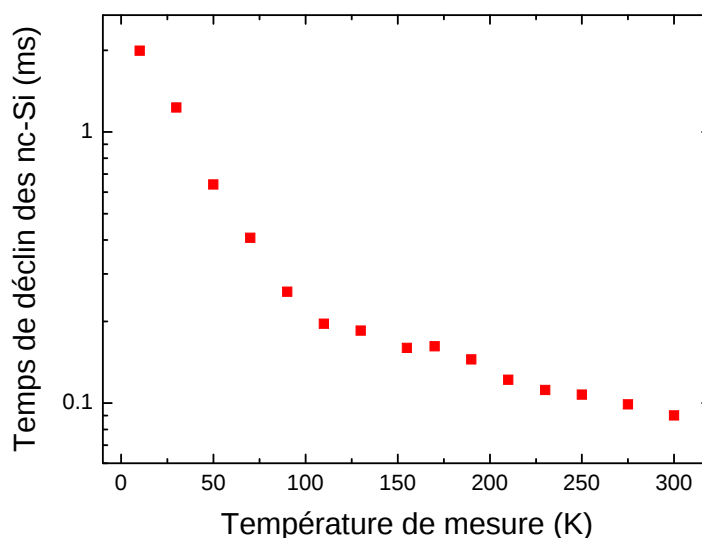


Figure 6-13 : Evolution du temps de déclin des nc-Si avec la température. Les mesures sont effectuées à 750 nm sur le film $\text{SiO}_{1.5}\text{:Nd}$ recuit à 1100 °C et dopé à 2 at.%. La longueur d'onde d'excitation vaut 355 nm.

L'augmentation du temps de vie radiatif des nc-Si en dessous de 100 K pourrait donc être à l'origine d'une diminution du transfert d'énergie des nc-Si vers les ions Nd^{3+} à basse température. La saturation de l'intensité de PL du Nd en dessous de 100 K est très certainement provoquée par cette chute de l'efficacité de couplage entre nanocristaux et ions Nd^{3+} .

6.2.3.3 Comparaison entre excitations directe et indirecte des ions Nd^{3+}

Comme nous venons de le voir, pour une excitation indirecte des ions Nd^{3+} à 325 nm, l'intensité de PL de la terre rare sature pour des températures de mesure inférieures à 100 K. Cette saturation est attribuée à une diminution de l'efficacité de couplage avec les nc-Si lorsque le temps de vie radiatif de ces derniers augmente à basse température. Si l'excitation indirecte des ions Nd^{3+} via les nc-Si est effectivement la cause de la saturation de la PL du Nd à basse température, alors on s'attend à ce que l'intensité de PL de la terre rare après excitation directe ait une dépendance en température différente. La Figure 6-14 présente les intensités de PL des ions Nd^{3+} obtenues après excitations directe (à 585 nm) et indirecte (à 325 nm) de la terre rare en fonction de la température. Les mesures ont été effectuées à 920 nm sur l'échantillon de $\text{SiO}_{1.5}\text{:Nd}$ recuit à 1100 °C, contenant des nc-Si et dopé à 1 at.% en Nd. Dans le but de comparer au mieux les évolutions de l'intensité de PL pour ces deux excitations, les valeurs sont normées par rapport à l'intensité mesurée à 10 K. Pour l'excitation indirecte du Nd via les nc-Si à 325 nm, une saturation prononcée de l'intensité de PL apparaît pour des températures inférieures à 100 K environ. Au contraire, comme attendu, pour l'excitation directe de la terre rare à 585 nm, l'intensité de PL en fonction de la température a un comportement linéaire et ne sature pas à basse température.

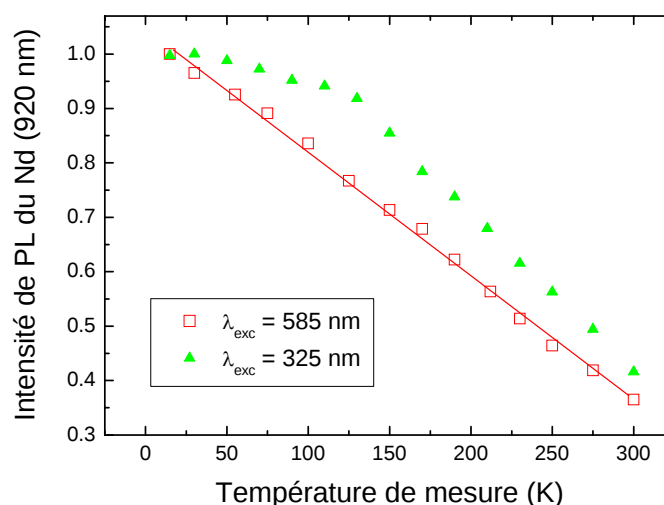


Figure 6-14 : Intensité de PL des ions Nd^{3+} à 920 nm obtenues après excitations directe (à 585 nm) et indirecte (à 325 nm) en fonction de la température de mesure pour le film de $\text{SiO}_{1.5}:\text{Nd}$ contenant des nc-Si et dopé à 1 at.% en Nd.

La dépendance en température de l'intensité de PL des ions Nd^{3+} est très différente si l'excitation est indirecte via les nc-Si ou si elle est directe : il y a saturation de la PL du Nd à basse température pour une excitation indirecte via les nc-Si et absence de saturation dans le cas d'une excitation directe. Ce résultat confirme le lien existant entre les nc-Si et la saturation de la PL du Nd en dessous de 100 K pour une excitation indirecte via les nc-Si.

o *Excitation indirecte en absence de nc-Si*

Une dernière étude a été réalisée sur la dépendance en température de la PL de la terre rare dans des films de $\text{SiO}_{1.5}:\text{Nd}$ recuit à 800 °C et ne contenant pas de nc-Si. Dans ces échantillons recuits à 800 °C, on a fait l'hypothèse que l'excitation indirecte de la terre rare s'effectue grâce à des états électroniques situés dans la bande interdite de la matrice hôte ; le mécanisme d'excitation indirecte des ions Nd^{3+} est donc bien différent de celui qui a lieu en présence de nc-Si. La Figure 6-15 présente l'intensité de PL des ions Nd^{3+} mesurée à 920 nm avec une excitation indirecte à 325 nm en fonction de la température de mesure pour le film de $\text{SiO}_{1.5}:\text{Nd}$ recuit à 800 °C et dopé à 0,5 at.%. Des mesures ont également été réalisées sur des films de $\text{SiO}_{1.5}:\text{Nd}$ recuit à 800 °C contenant d'autres concentrations en Nd ; les résultats obtenus pour d'autres dopages sont les mêmes que pour celui à 0,5 at.%.

Contrairement à ce qu'il se produit pour les échantillons contenant des nc-Si, aucune saturation de l'intensité de PL des ions Nd^{3+} n'est observée en dessous de 100 K pour une excitation indirecte. Cette absence de saturation dans les films où l'excitation indirecte ne se fait pas via les nc-Si vient confirmer une fois de plus le rôle des nc-Si dans la saturation de la PL du Nd en dessous de 100 K pour une excitation indirecte dans les films recuits à haute température.

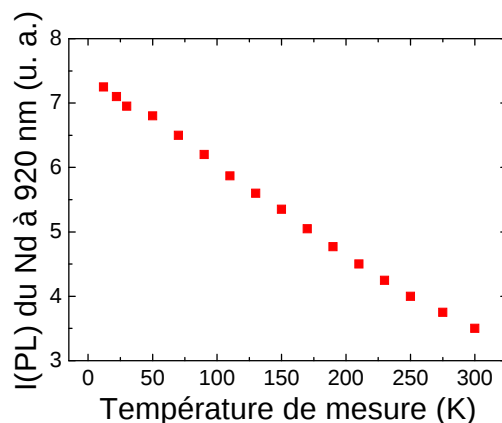


Figure 6-15 : Dépendance en température de l'intensité de PL des ions Nd^{3+} mesurée à 920 nm avec une excitation à 325 nm sur le film de $\text{SiO}_{1.5}\text{:Nd}$ dopé à 0,5 at.% et recuit à 800 °C.

6.3 Conclusion du chapitre

La dépendance en température des propriétés de PL des nc-Si a d'abord été étudiée entre 5 et 300 K dans des multicouches SiO/SiO_2 . L'intensité de PL des nc-Si présente un maximum apparaissant à une température qui est une fonction croissante de la puissance d'excitation. Pour des températures supérieures à celle correspondant au maximum d'intensité, la PL dépend fortement des recombinaisons non radiatives activées thermiquement, son intensité décroît donc lorsque la température augmente. Au contraire, pour des températures inférieures à 70 K environ, la PL est contrôlée par les recombinaisons radiatives et son intensité chute lorsque la température diminue : ceci est expliqué par un effet de saturation lié à la forte augmentation du temps de vie radiatif des nc-Si à basse température.

Les propriétés optiques de films de $\text{SiO}_{1.5}$ dopés au Nd contenant des nc-Si ont ensuite été étudiées en fonction de la puissance laser et de la température. A température ambiante, $I(\text{PL})$ des nc-Si sature à forte puissance d'excitation (supérieure à 30 mW) ; ceci entraîne une limitation de l'excitation indirecte des ions Nd^{3+} et donc une saturation de leur intensité de PL lorsque ces ions sont excités indirectement via les nc-Si. Comme dans les multicouches SiO/SiO_2 , la PL des nc-Si dans les échantillons de $\text{SiO}_{1.5}$ dépend fortement de la température et présente un maximum d'intensité pour 100 K environ. Ce maximum trouve exactement la même origine que dans le cas des multicouches. La forte augmentation du temps de vie radiatif des nc-Si à basse température engendre une diminution du taux de recombinaison radiative des nc-Si et, d'après le modèle de Förster, une chute de la probabilité de transfert d'énergie des nc-Si vers le Nd. Cette diminution de l'efficacité de couplage entre les nc-Si et la terre rare est à l'origine de la saturation de $I(\text{PL})$ du Nd observée en dessous de 100 K. Cette étude de la PL à basse température renforce le modèle de couplage entre les nc-Si et les ions Nd^{3+} en démontrant le rôle des nc-Si dans la saturation de la PL du Nd. L'étude montre également que si les nc-Si sont d'efficaces sensibilisateurs pour le Nd, le temps de vie long de ceux-ci est toutefois un handicap pour obtenir une forte émission du dopant sous pompage optique intense.

Bibliographie du chapitre 6

- [1] A. G. Cullis, L. T. Canham, P. D. J. Calcott, *Journal of Applied Physics* 82, 909 (1997).
- [2] M. L. Brongersma, P. G. Kik, A. Polman, K. S. Min, H. A. Atwater, *Applied Physics Letters* 76, 351 (2000).
- [3] Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi, K. Takeda, *Physical Review B* 48, 4883 (1993).
- [4] V. Vinciguerra, G. Franzò, F. Priolo, F. Iacona, and C. Spinella, *J. Appl. Phys.* 87, 8165 (2000).
- [5] T. Suemoto, K. Tanaka, A. Nakajima, *Physical Review B* 49, 11005 (1994).
- [6] R. Rölver, M. Först, O. Winkler, B. Spangenberg, H. Kurz, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 24, 141 (2006).
- [7] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, F. Koch, *Physica Status Solidi (b)* 215, 871 (1999).
- [8] H. Rinnert, O. Jambois, M. Vergnat, *Journal of Applied Physics* 106, 23501 (2009).
- [9] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, J. Bläsing, *Applied Physics Letters* 80, 661 (2002).
- [10] P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane, D. Brumhead, *Journal of Physics: Condensed Matter* 5, 7, 91 (1993).
- [11] I. Izzedin, D. Timmerman, T. Gregorkiewicz, A. S. Moskelenko, A. A. Prokoviev, I. N. Yassievich, and M. Fujii, *Physical Review B* 78, 035327 (2008).
- [12] B. Garrido, C. Garcia, S. Y. Seo, P. Pellegrino, D. Navarro-Urrios, N. Daldosso, L. Pavesi, F. Gourbilleau, R. Rizk, *Physical Review B* 76, 245308 (2007).
- [13] L. T. Canham, W. Y. Leong, T. I. Cox, M. I. J. Beale, K. J. Nash, P. Calcott, D. Brumhead, L. L. Taylor, K. J. Marsh, *Proceedings of the 21st International Conference on Physics of Semiconductors*, edited by P. Jiang and Z. Zhang, 1423 (World Scientific, Singapore, 1993).
- [14] G. Mauckner, J. Hamann, W. Rebitzer, T. Baier, K. Thonke, R. Sauer, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 358, 489 (1995).
- [15] F. Koch, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 298, 319 (1993).

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail, les mécanismes de photoluminescence ont été étudiés dans des matrices à base de silicium dopées aux ions de terres rares (Er^{3+} , Nd^{3+}). Les systèmes faisant l'objet des chapitres de résultats expérimentaux sont les nitrures et oxynitrures de silicium dopés à l'erbium d'une part et les oxydes de silicium dopés au néodyme d'autre part. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux propriétés optiques des ions de terres rares à 1,54 μm pour les ions Er^{3+} et à 920 nm pour les ions Nd^{3+} .

Les couches minces de nitrure et d'oxynitrure de silicium dopées à l'erbium ont été élaborées par évaporation réactive sous un flux d'ions azote et/ou oxygène issus d'un plasma, nous permettant de contrôler la concentration en oxygène dans les films. L'étude de la structure des échantillons a montré qu'il existe des agrégats amorphes de silicium pur après dépôt ; ces amas sont formés à partir de l'excès de Si, fonction décroissante de la quantité d'oxygène dans les films. Dans ces couches minces, les quantités excès de Si et concentration en oxygène ne peuvent d'ailleurs pas être décorrélées. A haute température de recuit, les agrégats de Si cristallisent pour former des nc-Si, cependant leur photoluminescence n'est pas observée. Dans le domaine visible, seule une bande de PL attribuée à des défauts de la matrice est présente autour de 600 nm ; ces défauts radiatifs ne sont pas couplés aux ions Er^{3+} dont l'intensité de PL augmente fortement pour des températures de recuit supérieures à 1000 °C. L'étude du mécanisme d'excitation indirecte de l'erbium dans les nitrures et oxynitrures de silicium a révélé l'existence de processus de transfert d'énergie vers les ions Er^{3+} dépendant fortement de la structure des films. Pour les couches minces ne contenant pas de nc-Si (recuits inférieurs à 1000 °C), le couplage avec l'erbium a certainement lieu avec des états électroniques induits par le désordre et localisés dans la bande interdite de la matrice. En revanche, en présence de nc-Si, le transfert d'énergie efficace vers les ions Er^{3+} pourrait se produire grâce à ces nanocristaux, notamment à haute énergie d'excitation. En outre, dans les échantillons contenant des nc-Si, il a été démontré que l'excitation indirecte est une fonction décroissante de la quantité d'oxygène et donc une fonction croissante de l'excès de Si. Par conséquent, l'excès de Si est un paramètre clé dans l'efficacité d'excitation indirecte des ions Er^{3+} ; cette dernière est d'ailleurs nulle dans les films sans excès de Si. Cependant, le rôle des nc-Si dans le couplage avec l'erbium n'est pas si évident : l'absence de leur PL à 800 nm et l'augmentation du nombre d'ions optiquement actifs à haute température suggèrent que les nc-Si ne sont peut être pas responsables de l'importante augmentation de l'intensité de PL de la terre rare pour des températures de recuit supérieures à 1000 °C.

Les échantillons d'oxyde de silicium dopés au néodyme ont été réalisés par évaporation de poudres de SiO et de SiO₂. Les deux systèmes étudiés sont d'une part les monocouches de SiO_x et d'autre part les multicouches SiO/SiO₂. Dans ces deux types d'échantillons, une démixtion se produit lors des recuits et mène à la formation de nc-Si à haute température. Dans les films SiO_x, plus la stoechiométrie x est faible, plus l'excès de Si est élevé et plus la taille des nc-Si est grande. Dans le cas des multicouches, la taille des nc-Si est corrélée à l'épaisseur des couches de SiO, les couches de SiO₂ servant de barrière de diffusion pour le Si : en conséquence, la taille des nc-Si est contrôlée et la distribution sur la taille est faible. Les nc-Si ainsi créés dans ces échantillons luminescent par confinement quantique entre 750 et 875 nm à une énergie qui diminue lorsque leur dimension augmente.

Le dopage au néodyme d'une matrice stoechiométrique de SiO₂ a montré qu'une excitation résonante vers les états électroniques $^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$, $^4G_{7/2}$ et $^4F_{9/2}$ de la terre rare était nécessaire afin d'obtenir la PL des ions Nd³⁺ en absence d'excès de Si. Cette PL apparaît d'ailleurs pour des températures de recuit supérieures ou égales à 1000 °C, révélant une activation optique à haute température. L'étude de la silice dopée au Nd a permis de déterminer que le temps de montée de la PL des ions Nd³⁺ est beaucoup plus court que dans le cas des ions Er³⁺ (moins d'une microseconde contre plusieurs microsecondes). Ceci est dû, dans le cas du Nd, à une relaxation rapide entre l'état qui couple et l'état qui luminesce ; la différence avec l'erbium est très certainement liée à l'environnement chimique des terres rares. Finalement l'étude du temps de déclin de PL du Nd a montré qu'il existe deux familles d'ions de terres rares : les ions agglomérés sujets aux interactions non radiatives avec les autres ions proches voisins et les ions isolés suffisamment éloignés des autres ions.

Après dopage au néodyme d'une matrice de SiO_{1,5}, un phénomène de couplage entre les nc-Si créés à haute température et les ions Nd³⁺ a rigoureusement été démontré. Des expériences de PLE ont d'abord montré la corrélation entre l'absorption des nc-Si et l'excitation indirecte des ions Nd³⁺. Une diminution de l'intensité de PL des nc-Si et de leur temps de déclin de PL avec l'augmentation de la concentration en Nd a ensuite été révélée. Ces résultats montrent l'existence d'une voie de désexcitation non radiative des excitons dans les nc-Si correspondant à un transfert d'énergie non radiatif des nc-Si vers les états $^4F_{5/2}$ et $^2H_{9/2}$ des ions Nd³⁺. Le couplage entre les nc-Si et les ions Nd³⁺ permet d'exciter efficacement la terre rare de manière indirecte et d'obtenir une intense PL du Nd à 920, 1100 et 1400 nm. Dans les couches de SiO_{1,5} contenant des nc-Si, la concentration en néodyme conduisant au maximum d'intensité de PL des ions Nd³⁺ est d'environ 0,5 at.%. Une extinction de la PL de la terre rare a lieu pour des concentrations supérieures ; elle est liée à des interactions non radiatives entre ions proches voisins. Enfin, notre modélisation du couplage entre les nc-Si et les ions Nd³⁺ nous a permis d'assimiler la section efficace d'absorption effective des ions Nd³⁺ à la section efficace d'absorption des nc-Si ; ce résultat est en bon accord avec les données expérimentales.

L'étude de l'influence de la taille des nc-Si sur la PL des ions Nd³⁺ insérés dans une matrice d'oxyde de silicium a montré que l'extinction de la PL des nc-Si au profit d'un transfert d'énergie vers les ions Nd³⁺ est la plus importante pour les plus petits nc-Si (stoechiométrie x élevée pour les monocouches SiO_x et épaisseur de SiO faible

pour les multicouches SiO/SiO₂). L'ensemble des résultats obtenus sur les multicouches tendent à montrer que l'excitation indirecte des ions Nd³⁺ est la plus efficace pour des nc-Si avec un diamètre moyen de 2 nm. Par ailleurs, l'étude des monocouches SiO_x et des multicouches SiO/SiO₂ dopées au Nd en fonction de la température de recuit a mis en évidence l'existence d'une intense PL des ions Nd³⁺ en absence de nc-Si. Dans ces échantillons ne contenant pas de nc-Si, l'excitation indirecte des ions Nd³⁺ est attribuée à un couplage avec des états électroniques localisés dans la bande interdite de la matrice hôte, rappelant les conclusions faites pour les films de nitrure et d'oxynitrure de silicium dopés à l'erbium. Une bande de PL de défauts a été observée autour de 450 ou 600 nm pour des recuits inférieurs à 1000 °C mais ne semble jouer aucun rôle dans le couplage avec les ions Nd³⁺. Dans les couches de SiO_{1.5} recuites à 800 °C, la concentration en néodyme conduisant au maximum d'intensité de PL des ions Nd³⁺ est de 4 at.% (concentration maximale testée). Nous avons interprété ce résultat par une faible diffusion des ions dans les films recuits à basse température. Les ions Nd³⁺ sont alors probablement suffisamment éloignés pour ne pas être en interaction non radiative les uns avec les autres et l'extinction de la PL du Nd n'a pas lieu pour des concentrations allant jusqu'à 4 at.%. Les sections efficaces d'absorption effective du Nd mesurées dans les films de SiO_{1.5} avec et sans nc-Si étant du même ordre de grandeur, la très forte intensité de PL du Nd dans les films sans nc-Si peut s'expliquer par un plus grand nombre d'ions optiquement actifs dû à l'absence de ségrégation des ions Nd³⁺. Enfin, les monocouches de SiO_{1.5} dopées au Nd recuites à basse température (800 °C) subissent un vieillissement entraînant une perte rapide et importante de la PL des ions Nd³⁺ ; au contraire, les multicouches recuites à 700 °C sont stables et l'intensité de PL du Nd diminue peu au cours du temps. La perte de PL des premiers films est majoritairement attribuée à la diminution du nombre d'ions Nd³⁺ optiquement actifs probablement du fait d'une oxydation des couches avec le temps ; la stabilité des multicouches pourrait alors être due à la présence des couches barrières de SiO₂ empêchant l'oxydation des couches actives de SiO. Le système SiO/SiO₂ fortement dopé et recuit à 700-800 °C pourrait alors s'avérer être le meilleur système en vue d'applications.

La dépendance en puissance et en température des propriétés de PL des nc-Si et des ions Nd³⁺ a finalement été étudiée dans des films d'oxyde de silicium. A température ambiante, l'intensité de PL des nc-Si sature pour des puissances d'excitation supérieures à 30 mW ; nous avons montré que ceci influe sur la PL des ions Nd³⁺ qui sont couplés aux nc-Si et entraîne une limitation de l'excitation indirecte de la terre rare et par conséquent, une saturation de son intensité de PL. La PL des nc-Si dépend également très fortement de la température et présente un maximum d'intensité à environ 100 K pour les films de SiO_{1.5}. Entre 100 et 300 K, la PL des nc-Si dépend majoritairement des recombinaisons non radiatives activées thermiquement, l'intensité décroît donc lorsque la température augmente. Au contraire, pour des températures inférieures à 100 K, la PL est contrôlée par les recombinaisons radiatives et son intensité chute lorsque la température diminue : en effet, le temps de vie radiatif des nc-Si augmente fortement à basse température, ce qui entraîne un effet de saturation de la PL des nc-Si. D'après le modèle donneur-accepteur de Förster sur les transferts d'énergie, une augmentation du temps de vie

radiatif du donneur (nc-Si), correspondant à une diminution de son taux de recombinaison radiative, engendre une chute de la probabilité de transfert d'énergie vers l'accepteur (Nd). Ce modèle prédit alors une diminution de l'efficacité de couplage entre les nc-Si et le Nd à basse température lorsque le temps de vie radiatif des nc-Si augmente fortement et explique la saturation de la PL des ions Nd^{3+} en dessous d'une température de 100 K. Ceci renforce notre modèle de couplage entre les nc-Si et les ions Nd^{3+} en démontrant l'influence des nc-Si sur la PL des ions Nd^{3+} .

La poursuite de ce travail s'oriente vers l'obtention de plusieurs photons proche IR émis pour un seul photon UV absorbé dans les couches minces d'oxyde de silicium dopées aux ions Nd^{3+} . On a vu dans ce travail de thèse que la conversion d'un photon UV en un photon proche IR avait pu être réalisée grâce à l'excitation indirecte du Nd par transfert d'énergie des nc-Si (absorbant les photons UV) vers les ions Nd^{3+} (émettant dans le proche IR). L'émission de plusieurs photons IR pour un unique photon UV absorbé pourrait être obtenue grâce à deux mécanismes de « down-conversion ».

D'une part, le découpage d'un photon UV en deux photons IR pourrait être réalisé, ce phénomène est appelé « quantum cutting » en anglais (Figure 1-1 (b)). Un exciton de haute énergie serait d'abord créé dans un nc-Si par absorption d'un photon UV très énergétique. Ensuite, une relaxation intra-bande (1) puis une relaxation inter-bande (2) de cet exciton permettraient d'exciter successivement deux ions Nd^{3+} . On obtiendrait ainsi deux photons à 920 nm pour un seul photon excitateur dans le domaine des UV. L'énergie minimale nécessaire à ce processus serait égale à la somme de l'énergie de la bande interdite du nc-Si (pour la relaxation inter-bande) et de l'énergie nécessaire à l'excitation d'un ion Nd^{3+} (pour la relaxation intra-bande). La première vaut environ 1,55 eV ; la seconde dépend de l'état électronique du Nd qui pourrait être couplé lors de la relaxation intra-bande. Si le couplage a lieu directement vers l'état $^4\text{F}_{3/2}$ qui est l'état luminescent, alors il faudra au moins 1,35 eV pour exciter un ion Nd^{3+} par relaxation intra-bande, soit 2,9 eV au minimum pour exciter deux ions. En revanche si le couplage se fait vers les états $^4\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{H}_{9/2}$ alors il faudra au minimum 1,55 eV pour exciter un ion par relaxation intra-bande et 3,1 eV pour en exciter deux.

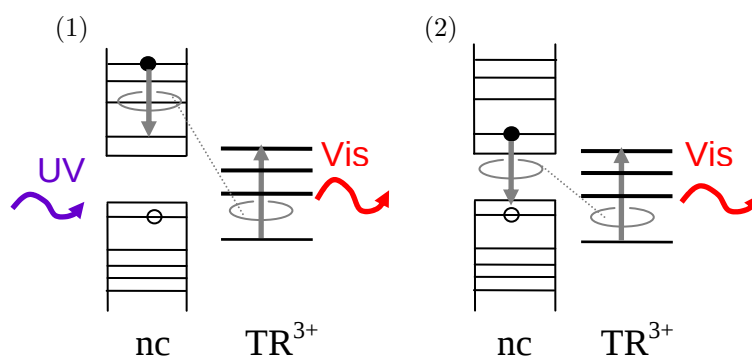


Figure 1-1 (b) Schéma du couplage entre nanocristaux et ions de terres rares TR^{3+} permettant la conversion d'un photon UV en deux photons visibles (découpage de photons).

Dans le cas d'un couplage avec les états localisés dans la bande interdite de la matrice (sans nc-Si), nous ne connaissons ni les énergies de ces états localisés, ni les états électroniques des ions Nd^{3+} impliqués dans le couplage. Il est donc extrêmement difficile d'évaluer l'énergie nécessaire au phénomène de découpage de photons dans les films ne contenant pas de nc-Si.

D'autre part, la multiplication de porteurs (Figure 1-2) dans les nc-Si pourrait également permettre l'obtention de deux photons IR à partir d'un photon UV. Un exciton de haute énergie serait créé dans un nc-Si par absorption d'un photon UV très énergétique. Une relaxation intra-bande pourrait alors permettre d'exciter un second nc-Si. Chacun de ces deux nc-Si excité pourrait ensuite transférer son énergie vers un ion Nd^{3+} par relaxation inter-bande, ce qui donnerait lieu à l'émission de deux photons à 920 nm dans le proche IR. L'énergie minimale nécessaire à ce processus serait égale à deux fois la largeur de bande interdite des nc-Si soit environ 3,1 eV (ou 400 nm).

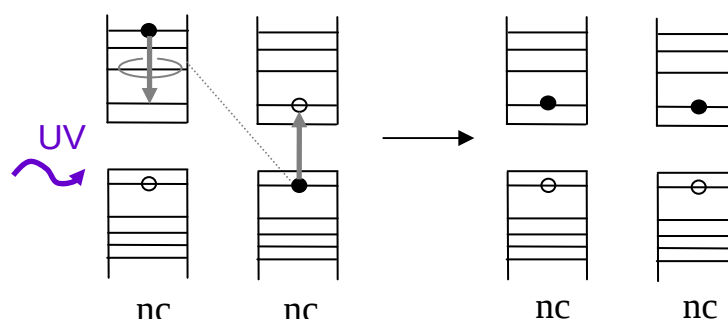


Figure 1-2 : Schéma de la multiplication de porteurs dans des nanocristaux permettant l'obtention de deux excitons à partir d'un unique photon UV.

Quelques résultats préliminaires ont d'ores et déjà été obtenus dans ce travail de thèse. La Figure 5-13 montre une forte augmentation du nombre de photons émis par le Nd dans un film de $\text{SiO}_{1,5}$ recuit à 800 °C (sans nc-Si) pour des longueurs d'ondes inférieures à 450 nm.

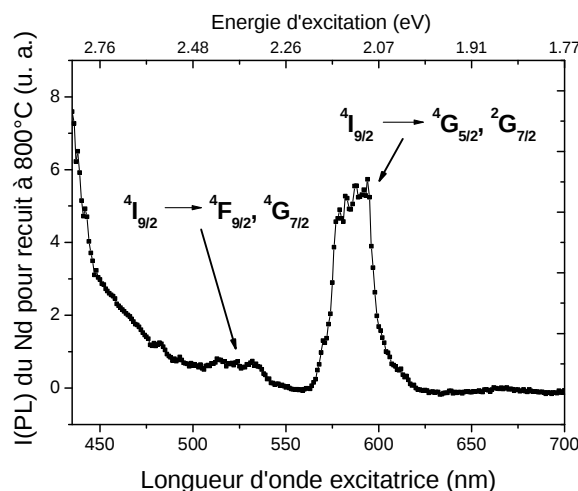


Figure 5-13 : Spectre d'excitation de PL du Nd mesuré à 920 nm à température ambiante sur le film de $\text{SiO}_{1,5}:\text{Nd}$ dopé à 4 at.% recuit à 800 °C. La puissance laser moyenne vaut 50 mW.

Cette importante augmentation du signal intervient à une énergie (2,75 eV) correspondant à deux fois l'énergie d'excitation vers l'état $^4F_{3/2}$ du Nd ($2 \times 1,35 \text{ eV} = 2,7 \text{ eV}$). Si le couplage avec les états localisés dans la bande interdite de la matrice se produit avec l'état $^4F_{5/2}$, ceci pourrait être le signe d'un phénomène de « down-conversion ». Il serait alors intéressant d'étudier plus en détail l'évolution des spectres de PLE des films recuits à basse température et d'essayer de corréler les éventuelles augmentations brutales du signal des ions Nd^{3+} avec les énergies des états électroniques du néodyme.

Dans le chapitre 6, on a vu que la Figure 6-7 (à nouveau présentée ci-dessous) montre les spectres de PLE des nc-Si et des ions Nd^{3+} dans une matrice de $\text{SiO}_{1,5}$ recuite à 1100 °C en fonction de la puissance d'excitation. On peut voir sur ces spectres de PLE que le signal des nc-Si et des ions Nd^{3+} augmente de façon importante pour des longueurs d'ondes inférieures à 440 nm (soit environ 2,8 eV). L'augmentation de l'intensité de PL pour les énergies d'excitation supérieures à 2,8 eV est simultanée pour les nc-Si et la terre rare. Puisque le laser OPO servant à la réalisation des spectres de PLE n'émet pas en-dessous de 420 nm, des expériences sont réalisées grâce à une lampe UV (Xe) entre 250 et 500 nm afin de sonder d'éventuels phénomènes de « down-conversion » se produisant à plus haute énergie. Les spectres de PLE des nc-Si et du Nd correspondants sont présentés en Figure 7-1 pour un film de $\text{SiO}_{1,5}$ dopé à 0,5 at.% recuit à 1100 °C (contenant des nc-Si).

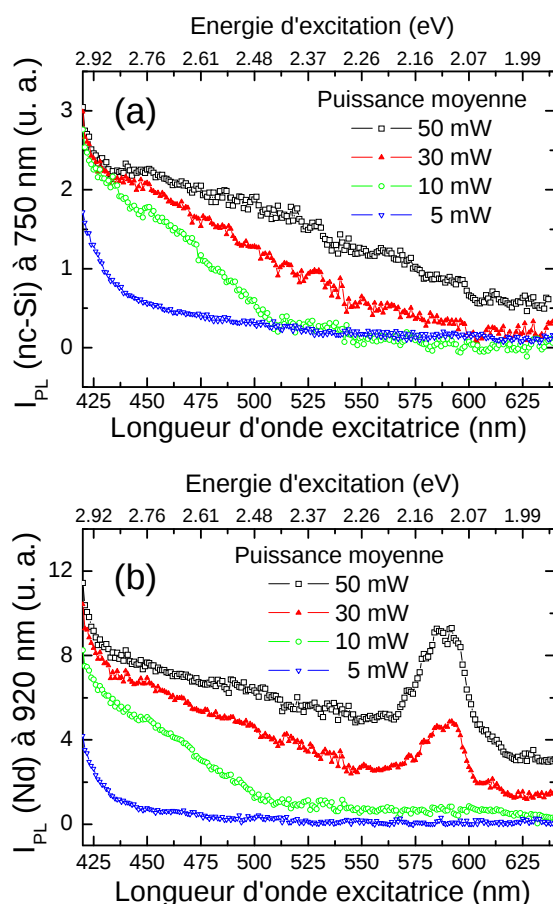


Figure 6-7 : Spectres de PLE des nc-Si (a) et du Nd (b) mesurés respectivement à 750 et 920 nm à température ambiante sur un film de $\text{SiO}_{1,5}:\text{Nd}$ (4 at.%) recuit à 1100 °C et contenant des nc-Si pour différentes valeurs de la puissance moyenne du laser OPO.

On constate que le nombre de photons émis par les ions Nd^{3+} et les nc-Si augmente fortement pour des longueurs d'onde inférieures à 300 nm. Comme pour les spectres réalisés avec le laser OPO, les spectres de PLE du Nd et des nc-Si suivent la même évolution. Ceci suggère que si un phénomène de « down-conversion » se produit, il est probable que le mécanisme mis en jeu soit la multiplication de porteurs dans les nc-Si plutôt que le découpage de photons. En effet, dans le cas du découpage de photons, l'intensité de PL des ions Nd^{3+} devrait croître plus rapidement que celle des nc-Si puisque dans ce cas, un seul nc-Si excité et susceptible d'émettre des photons donne lieu à deux ions Nd^{3+} susceptibles d'émettre.

D'autres études de films d'oxyde de silicium dopés au Nd avec ou sans nc-Si devront être menées afin de déterminer si un phénomène de « down-conversion » se produit dans nos échantillons. Si une importante augmentation du nombre de photons émis par les ions Nd^{3+} est observé, il sera intéressant d'étudier le mécanisme mis en jeu et de déterminer si le couplage des ions Nd^{3+} via les nc-Si (ou via les états localisés dans la bande interdite de la matrice) peut influencer la « down-conversion ».

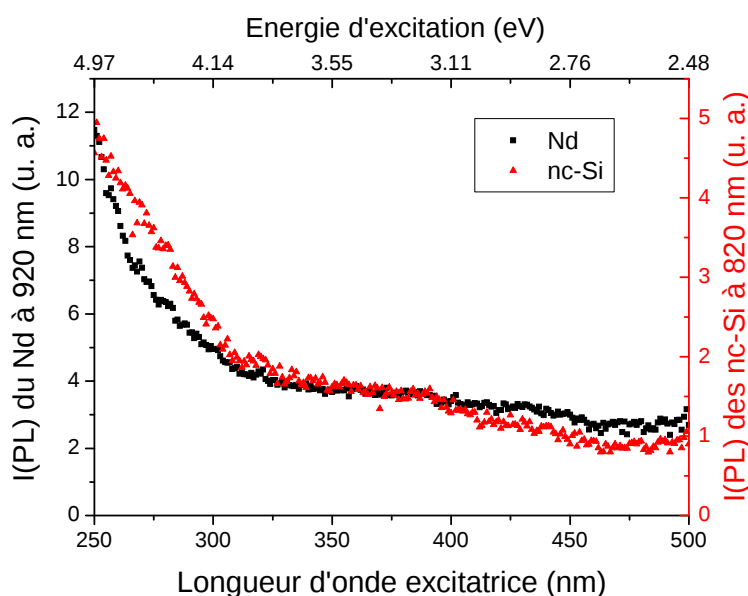


Figure 7-1 : Spectres de PLE des ions Nd^{3+} et des nc-Si mesurés respectivement à 920 et 820 nm à température ambiante sur un film de $\text{SiO}_{1.5}$ dopé au Nd (0,5 at.%) recuit à 1100 °C. Les spectres sont réalisés grâce à une lampe UV (Xe).

Résumé

Etude des mécanismes de photoluminescence dans les nitrures et oxydes de silicium dopés aux terres rares (Er, Nd)

Ce travail de thèse est dédié à l'étude des transitions radiatives dans les matériaux de nitrure et d'oxyde de silicium dopés aux ions de terres rares (Er^{3+} , Nd^{3+}). La caractérisation optique des films minces élaborés par évaporation thermique est basée sur la spectroscopie de photoluminescence. Les études menées s'inscrivent dans la recherche de processus d'excitation indirecte des ions Er^{3+} et Nd^{3+} dans des matrices à base de silicium.

Dans les nitrures et oxynitrures de silicium, un processus de transfert d'énergie permettant l'excitation indirecte des ions Er^{3+} est mis en évidence. Pour les couches minces amorphes, le couplage est attribué à des états électroniques localisés dans la bande interdite de la matrice. Pour les films recuits à haute température, les nanocristaux de silicium (nc-Si) jouent un rôle majeur dans l'excitation indirecte de l'erbium.

Dans les matrices d'oxyde de silicium, l'existence de processus d'excitations directe et indirecte des ions Nd^{3+} est démontrée. Pour les films amorphes, l'excitation indirecte du Nd se fait via des états électroniques localisés dans la bande interdite de la matrice. Pour les films recuits au-delà de 1000 °C, les nc-Si jouent le rôle de sensibilisateurs pour les ions Nd^{3+} . Les résultats suggèrent que l'excitation indirecte des ions Nd^{3+} grâce aux états localisés dans la bande interdite de la matrice pourrait être plus efficace que l'excitation via les nc-Si.

Mots clés : Couches minces, évaporation, oxyde de silicium, nitrure de silicium, nanocristaux de silicium, dopage aux terres rares, erbium, néodyme, photoluminescence.

Abstract

Study of photoluminescence mechanisms in rare-earth (Er, Nd) doped silicon nitride and silicon oxide

This thesis is devoted to the study of radiative transitions in rare-earth (Er, Nd) doped silicon oxide and silicon nitride thin films. The optical characterization of thin films prepared by thermal evaporation is based on photoluminescence spectroscopy. In this work, we investigate indirect excitation processes of Er^{3+} and Nd^{3+} ions in silicon based materials.

In silicon nitride and silicon oxinitride, an energy transfer leading to the indirect excitation of Er^{3+} ions is demonstrated. For amorphous samples, the sensitization of Er^{3+} ions is attributed to localized electronic states in the matrix bandgap. For samples annealed at high temperature, silicon nanocrystals play a major role in the indirect excitation of erbium.

In silicon oxide thin films, we evidences that both direct and indirect excitation processes of Nd^{3+} ions occur. For amorphous samples, indirect excitation occurs thanks to localized electronic states in the matrix bandgap. For samples annealed at temperatures above 1000 °C, silicon nanocrystals are sensitizers of Nd^{3+} ions. Results suggest that indirect excitation thank to localized states in the matrix bandgap could be more efficient than indirect excitation thanks to silicon nanocrystals.

Keywords : Thin films, evaporation, silicon oxide, silicon nitride, silicon nanocrystals, rare-earth doping, erbium, neodymium, photoluminescence.

