



HAL
open science

Croissance de films minces de silice enrichies en nano-grains de silicium et dopées aux ions Nd³⁺ : caractérisation et optimisation des propriétés optiques.

David Bréard

► **To cite this version:**

David Bréard. Croissance de films minces de silice enrichies en nano-grains de silicium et dopées aux ions Nd³⁺ : caractérisation et optimisation des propriétés optiques.. Matériaux. Université de Caen, 2007. Français. NNT : . tel-00559984

HAL Id: tel-00559984

<https://theses.hal.science/tel-00559984>

Submitted on 1 Feb 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE DE CAEN BASSE – NORMANDIE

U.F.R SCIENCES

ECOLE DOCTORALE : STRUCTURE, INFORMATION, MATIERE ET MATERIAUX

Thèse

Présentée par

Mr David Bréard

soutenue le 17 décembre 2007
en vue de l'obtention du

DOCTORAT de l'UNIVERSITE DE CAEN
Spécialité : Milieux denses, matériaux et composants
(Arrêté du 07 août 2006)

Titre

**Croissance de films minces de silice enrichies en nano-grains
de silicium et dopées aux ions Nd^{3+} : caractérisation et optimisation
des propriétés optiques**

Jury

Mme Anne-Marie JURDYC, Chargée de Recherche, Université Lyon 1 (Rapporteur)
Mr Michel VERGNAT, Professeur, Université de Nancy (Rapporteur)
Mr Jean-Pierre LANDESMAN, Directeur de Recherche, Université de Nantes
Mr Fabrice GOUBILLEAU, Chargé de Recherche, CIMAP, Caen (Directeur de thèse)
Mr Christian DUFOUR, Professeur, Université de Caen (Co-directeur de thèse)

Table des Matières

<i>Introduction générale</i>	5
CHAPITRE I :	7
BIBLIOGRAPHIE	7
I Propriétés optique de silicium	7
I.1 Le silicium massif	7
I.2 Le silicium nanostructuré	8
I.2.1 Le silicium poreux.....	8
I.2.2 Les propriétés optiques des nanograins de silicium	10
I.3 Bilan	17
II Spectroscopie des terres rares	18
II.1 Les terres rares	18
II.1.1 Généralités concernant les lanthanides.....	18
II.1.2 Les matrices hôtes	19
II.2 Les processus non-radiatifs	20
II.3 Les propriétés de l'ion Nd³⁺	23
II.3.1 Evolution de l'intensité de PL.....	25
II.3.2 Evolution du temps de vie	28
III Conclusion	29
Bibliographie	31
CHAPITRE II :	34
TECHNIQUES EXPERIMENTALES	34
I Méthodes de dépôt	34
I.1 La pulvérisation cathodique	34
I.1.1 Principe de la pulvérisation	34
I.1.2 L'effet magnétron.....	35
I.1.3 La pulvérisation réactive	36
I.1.4 Morphologie des dépôts sous vide	39
I.2 Fabrication des échantillons	40
I.2.1 Composites.....	40
I.2.2 Multicouches	43
II Caractérisations microstructurales	44
II.1 Mesures par spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)	44
II.1.1 Principe	44
II.1.2 Analyse.....	47
II.2 Microscopie électronique en transmission	49
II.2.1 Préparation des échantillons.....	49
II.2.2 Formation de l'image	50
II.2.3 Analyse EDS	52
II.3 Analyse par rayonnements X	53
II.3.1 Réflectivité X	54
II.3.2 Diffraction X	55

II.4	Caractérisations optiques	56
II.4.1	Transmission optique	56
II.4.2	Ellipsométrie	58
II.4.3	Spectroscopie de photoluminescence	62
	Bibliographie	65
	CHAPITRE III :	66
	LES COMPOSITES SES :Nd³⁺ OPTIMISATION DES PROPRIETES OPTIQUES	66
I	Les conditions de dépôts	66
I.1	Conditions générales	66
I.2	Cinétique	67
I.3	Le recuit	69
I.3.1	Spectre d'absorption du SiO ₂ dopé Nd ³⁺	69
II	L'optimisation des conditions de dépôt	70
II.1	Sr = 50%	70
II.1.1	Analyse de la composition	70
II.1.2	Etude de la microstructure.....	72
II.2	Sr = 23%	78
II.2.1	Analyse de la composition	78
II.2.2	Etude de la microstructure.....	79
II.2.3	Indice de réfraction.....	80
II.2.4	Etude de la photoluminescence	80
II.3	Sr = 12%	82
II.3.1	Composition	82
II.3.2	Indice de réfraction.....	83
II.3.3	Etude de la photoluminescence	84
II.4	Concentration optimale, Sr = 5%	86
II.4.1	Composition	87
II.4.2	Etude de la microstructure.....	88
II.4.3	Etude de la photoluminescence	93
II.5	Bilan	95
III	Propriétés optiques : Temps de vie, effet de la température.	97
III.1	Description du modèle	98
III.2	Evolution du temps de vie en fonction de la concentration en Nd³⁺	99
III.3	Effet de la température	102
III.3.1	L'intensité de photoluminescence	103
III.3.2	Evolution du temps de vie avec la température	105
IV	Conclusion	107
	Bibliographie	108
	CHAPITRE IV :	110
	PARAMETRES PHYSIQUES DU TRANSFERT D'ENERGIE ET DISPOSITIFS	110
I	Les Multicouches	110
I.1	Objectif	110
I.2	Détermination de la taille des nanograins de Si (d_{Si}^{crit})	111

I.3	Détermination de la distance d'interaction (d_{int}).....	115
I.3.1	La distance critique ng-Si-Nd ³⁺ , d_{int}	115
I.3.2	Modélisation.....	117
I.3.3	Résultats de la simulation.....	119
I.4	Conclusion	121
II	<i>Dispositifs</i>.....	122
II.1	Diode électroluminescente.....	122
II.2	Microcavité planaire.....	125
II.3	Guide d'ondes planaires.....	130
II.4	Conclusion	132
	<i>Bibliographie</i>	133
	<i>Conclusion générale et perspectives</i>	134

Introduction générale

Dans le domaine de la microélectronique, le silicium massif est, sans conteste, le matériau incontournable pour la quasi-totalité des composants. Le choix du silicium est largement justifié par son faible coût, ses propriétés électroniques et la maîtrise de son élaboration en termes de pureté, d'usinage, de ductilité... Toutefois, son faible gap et les transitions électroniques inter bandes indirectes l'ont exclu du domaine de l'optoélectronique au profit d'autres semi-conducteurs tel que le GaN ou le GaAs. Cependant, depuis la découverte en 1990 d'une émission dans le domaine du visible issue de nanostructure de Si, la recherche s'est développée pour trouver un moyen de maîtriser et d'amplifier cette émission qui n'est obtenue que lorsque les grains de Si sont entourés d'une matrice isolante (généralement de la silice) et que leur taille est inférieure à 5 nm. Mais le principal fait marquant qui nous intéresse dans cette étude a été la découverte d'une forte émission dans le domaine de l'infrarouge des ions Er^{3+} lorsque qu'ils sont inclus dans une matrice de silice enrichie en nanograins de silicium. Il a été mis en évidence que les ions terres rares étaient indirectement excités via les nanostructures de Si. Ce mode d'excitation, par transfert d'énergie, présente l'avantage d'intensifier le signal de photoluminescence des ions Er^{3+} de plusieurs ordres de grandeur. On peut alors se demander si le silicium joue aussi un rôle de sensibilisateur lorsque qu'il est en présence d'une autre terre rare et quelles seraient les propriétés optiques d'un tel matériau ?

Je répondrai à ces questions et à d'autres dans la suite de ce mémoire en me basant sur les précédents travaux qui ont été réalisés au SIFCOM par l'équipe NIMPH (Nanostructure Intégrées pour la Microélectronique et la Photonique) concernant l'optimisation et l'étude des propriétés des ions Er^{3+} dans une matrice composite de silice enrichie en nanograins de Si. Nous allons montrer que les nanostructures de Si jouent un rôle de sensibilisateur des ions Nd^{3+} et qu'elles favorisent l'émission de ces ions dans le domaine du proche infrarouge. Nous proposerons aussi un modèle d'analyse des temps de vies des ions Nd^{3+} et nous déterminerons les paramètres de concentration d'extinction, de distances d'interaction ... Les ions Nd^{3+} qui sont à la base de cette étude ont un rôle très important dans la recherche moderne car ils sont à la source d'une émission laser à 1,06 μm (Nd:YAG) largement utilisée en spectroscopie.

Le présent travail concerne l'élaboration par pulvérisation magnétron réactive et l'étude de couches de silice enrichie en silicium et dopées avec des ions Nd^{3+} .

Compte tenu de l'abondante littérature ayant trait au Si nanométrique et aux terres rares, nous avons choisi, dans le premier chapitre, de résumer l'état actuel de la recherche en donnant quelques exemples essentiels de structures photoluminescentes obtenues par différentes méthodes de fabrication. Nous avons aussi fait un état de l'art regroupant les principales propriétés des terres rares et plus particulièrement celles des ions Nd^{3+} .

Le deuxième chapitre concerne la description de la méthode d'élaboration utilisée ainsi que les différentes techniques de caractérisation des matériaux.

Le chapitre III rapporte les propriétés microstructurales et optiques du matériau déposé par pulvérisation magnétron réactive en faisant varier la concentration en ions Nd^{3+} ainsi que la concentration en nanograins de Si. Ce matériau est ensuite étudié par spectroscopie de photoluminescence résolue ou non dans le temps en fonction de la température.

Le chapitre IV a pour vocation de compléter l'étude du matériau à l'aide de l'approche multicouches. Nous avons pu déterminer l'effet de la taille de nanograins de Si sur les propriétés optiques du matériau ainsi que la distance d'interaction entre les nanostructures de Si et les ions Nd^{3+} . Une partie sur les dispositifs fabriqués durant cette thèse est ensuite détaillée.

CHAPITRE I :

BIBLIOGRAPHIE

I Propriétés optique de silicium

I.1 *Le silicium massif*

Le silicium cristallise dans un réseau cubique à faces centrées dont la moitié des sites tétraédriques est occupée. La structure de bande du Si est représentée Figure I.1. Elle montre que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence ne se situent pas au même vecteur d'onde. Il existe une bande interdite dont la valeur est de 1,17 eV à 0K.

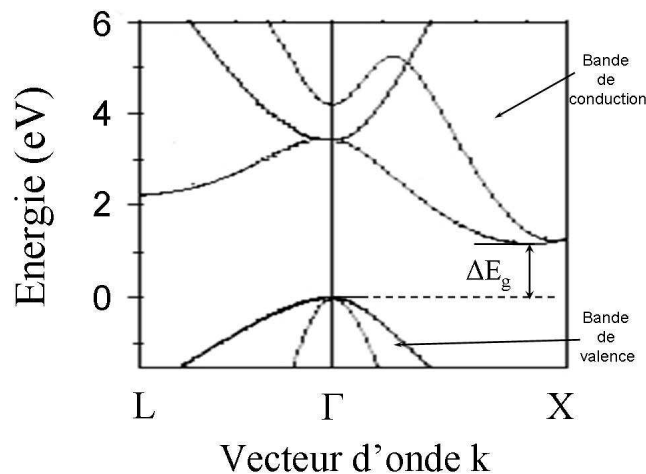


Figure I.1 : Structure de bande du silicium.

La transition entre la bande de valence et la bande de conduction (désexcitation d'une paire électron-trou) ne peut avoir lieu que si un phonon est émis ou absorbé pour conserver la quantité de mouvement du cristal. Ainsi le silicium est un semi-conducteur à grand gap. Par conséquent, le silicium a un inconvénient majeur : il ne peut pas émettre de lumière de

manière efficace. De plus, compte tenu du gap, cette faible émission est située dans le proche infrarouge. C'est pourquoi à l'heure actuelle, les applications tout silicium sont très limitées. Cependant l'abondance naturelle du silicium est telle qu'il y a de très nombreuses recherches qui visent à obtenir de la luminescence du silicium. Les différentes approches choisies incluent : la luminescence induite par des impuretés (ex, S, B, Be, Er) et le silicium nanostructuré [Canham 1990]. La première approche souffre d'une faible intensité lumineuse à basse température qui devient quasi nulle à l'ambiante [Coffa *et al.* 1994]. La dernière, quant à elle, est liée au confinement quantique des paires électrons-trous et permet d'obtenir une forte intensité lumineuse à température ambiante dans le domaine du visible.

I.2 Le silicium nanostructuré

Historiquement le silicium poreux a été découvert en 1956 mais c'est seulement en 1990 que ses propriétés de luminescence sont réellement démontrées par Canham [Canham 1990]. Par la suite, nous détaillerons successivement les propriétés du silicium poreux et les propriétés des nanograins de silicium.

I.2.1 Le silicium poreux

Le silicium poreux (Figure I.2) est obtenu par attaque électrochimique d'un substrat monocristallin de silicium dans une solution à base d'acide fluorhydrique (HF). Le silicium constitue l'anode, tandis qu'un métal inerte (platine) immergé dans l'électrolyte joue le rôle de la cathode.

Une telle structure présente des propriétés de luminescence dépendant de la porosité du silicium. Les études minutieuses portant sur la photoluminescence du silicium poreux ont déterminé avec précision les domaines d'émission de PL dans le proche infrarouge, dans le visible ainsi que dans le proche UV. Les bandes d'émission sont listées dans le Tableau I.1.

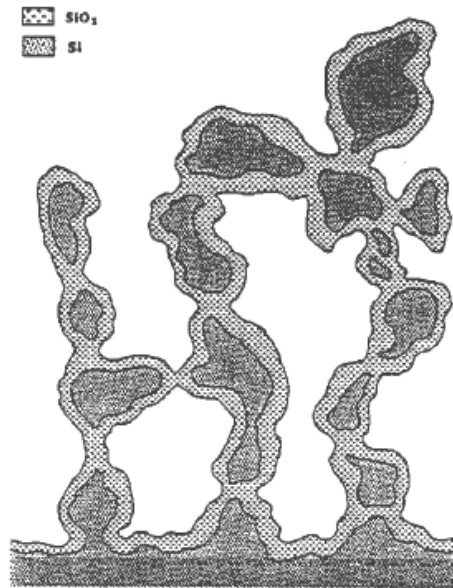


Figure I.2 : Représentation schématique de la texture du silicium poreux oxydé avec une porosité de 70% [Cullis *et al.* 1997].

Spectral range	Peak wavelength (nm)	Luminescence band label	PL
UV	~ 350	UV band	Yes
blue-green	~ 470	F band	Yes
blue-red	400–800	S band	Yes
near IR	1100–1500	IR band	Yes

Tableau I.1 : Bandes d'émission luminescentes du Si poreux [Cullis *et al.* 1997].

La bande d'émission S a été la plus étudiée et répertoriée dans le monde. La Figure I.3 (tirée de l'article original) illustre l'émission rouge mesurée dans des échantillons de forte porosité.

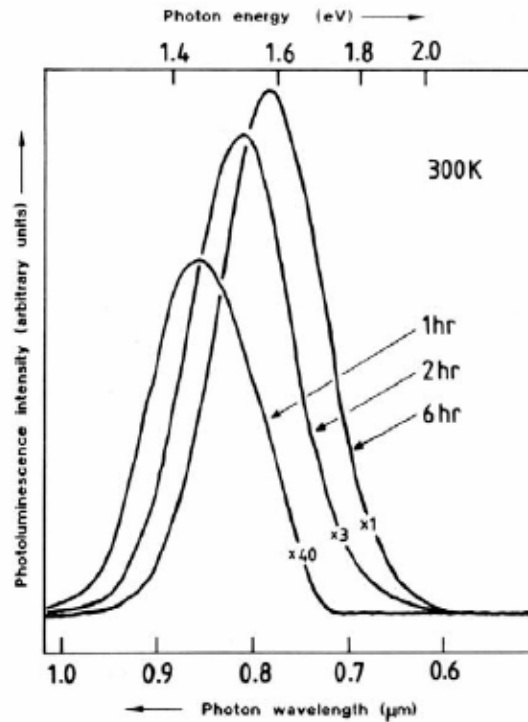


Figure I.3 : *Spectre de photoluminescence à température ambiante tiré de l'article original de Canham [Canham 1990]. Il s'agit d'un échantillon de type p, de porosité initiale 70 %, qui a séjourné après son anodisation pendant les durées indiquées dans une solution d'HF.*

On peut observer la forme typique d'un spectre de PL d'une couche simple progressivement gravée chimiquement. L'augmentation de la porosité de 70% à 80% s'accompagne d'une très forte augmentation de l'intensité de PL ainsi que d'un décalage vers les hautes énergies de la position du pic de PL. La variation de la porosité enregistrée est corrélée à une diminution de la taille du squelette de Si (cf. Figure I.2), ce qui était déjà, en 1990, une preuve indirecte de l'existence du confinement quantique

I.2.2 Les propriétés optiques des nanograins de silicium

Outre le silicium poreux, de nombreuses méthodes ont été utilisées pour fabriquer des nanograins (ng-Si) de silicium dans une matrice isolante. Parmi ces méthodes, on peut citer l'implantation ionique d'ions Si dans des matrices hôtes [Iwayama *et al.* 1998; Linnros *et al.* 1999; Brongersma *et al.* 2000; Bonafos *et al.* 2001; Garrido *et al.* 2002;], le dépôt en phase vapeur d'oxyde non-stœchiométrique SiO_x ($1 < x < 2$) [Inokuma *et al.* 1998; Wu *et al.* 2000; Baron *et al.* 2001], la pulvérisation cathodique [Takeoka *et al.* 2000; Ternon *et al.* 2002],

l'ablation laser d'un substrat de Si [Levoska *et al.* 1999] et le dépôt de cluster de Si par décomposition du gaz de silane [Huisken *et al.* 1999]. Toutes ces méthodes sont suivies d'un recuit adapté pour activer les nanostructures de silicium. Toutes ces méthodes produisent une large distribution de tailles parmi les nanostructures, ce qui donne une bande d'absorption optique et un spectre de photoluminescence très large (Tableau I.2). Nous présenterons, ci après, les propriétés optiques des ng-Si en fonction de leurs dimensions.

Travaux	Domaine d'émission (eV)	Taille des grains (nm)	Largeur de bande (eV)	Nature des grains	Méthode d'élaboration
[Kanemitsu <i>et al.</i> 1993]	1,65	4 – 30	0,3	c-Si oxydés	Craquage de SiH ₄
[Prokes <i>et al.</i> 1998]	1,5	1,7 – 2,1	0,3	c-Si oxydés	Silane + H ₂
[Iwayama <i>et al.</i> 1998]	1,5 – 1,7	< 5	0,3	c-Si oxydés	Implantation
[Takeoka <i>et al.</i> 2000]	1,2 – 1,4	4,2 – 9,0	0,2-0,3	c-Si oxydés	Co-pulvérisation de Si et SiO ₂
[Garrido <i>et al.</i> 2002]	1,4 – 1,75	<5	0,3	c-Si oxydés	Implantation
[Ledoux <i>et al.</i> 2002]	1,5 – 2,0	2 - 8	0,5	c-Si oxydés	Pyrolyse laser
[Molinari <i>et al.</i> 2003]	1,3 – 2,1	2-7	0,3	Si amorphe	Evaporation de silicium
[Biteen <i>et al.</i> 2004]	1,8 – 2,3	2,5 – 3,4	0,3	c-Si oxydés	Implantation
[Ternon <i>et al.</i> 2004]	1,35-2,4	0,6 – 3	0,3 – 0,5	c- et a-Si Multicouche	Pulvérisation magnétron

Tableau I.2 : Tableau regroupant les principaux travaux concernant les nanograins de silicium dans une matrice de silice.

I.2.2.a Informations issues des spectres de PL

Sur la Figure I.4, les spectres d'absorption sont reportés en fonction de la taille des cristallites et ils sont comparés à la théorie de Mie et au silicium massif. La diminution du diamètre des cristallites (de 10nm à 1,8nm) s'accompagne d'une diminution du domaine d'absorption. La longueur d'onde d'excitation des nanograins doit être inférieure à 500nm pour être absorbé de manière efficace par les ng-Si.

Le spectre d'émission de PL (Figure I.5) de nanograins de Si déposés avec un taux d'hydrogène dans le plasma présente une bande d'émission entre 600 et 1000nm, avec un maximum à 800nm [Ternon 2002]. La position en énergie du maximum de PL peut-être relié à une taille moyenne de cristallite. La largeur du pic, nous renseigne sur la distribution de ces cristallites.

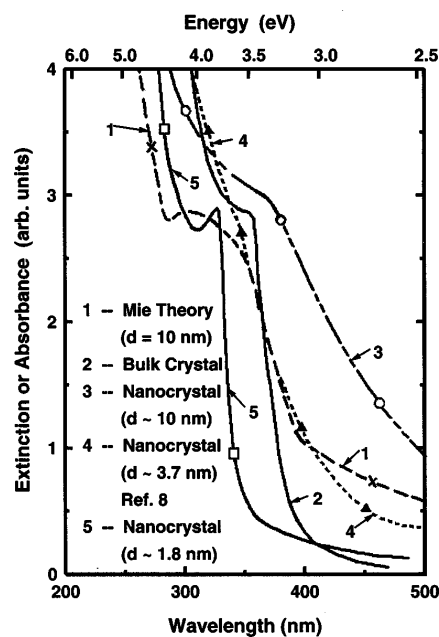


Figure I.4 : Les spectres d'absorption de nano-cristaux de différentes tailles comparés au silicium massif et au spectre calculé avec la théorie de Mie pour un grain de silicium de 10 nm [Wilcoxon *et al.* 1999].

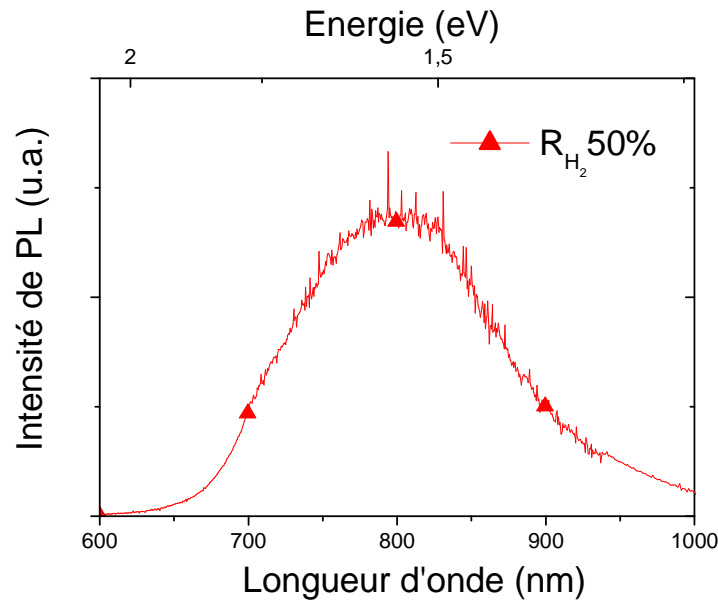


Figure I.5 : Spectre d'émission de PL d'un film de ng-Si [Ternon 2002].

La Figure I.6 résume les données, issues de la littérature et des travaux de *Wilcoxon et al.* [Wilcoxon et al. 1999], concernant la position des pics de PL en fonction de la taille des cristallites.

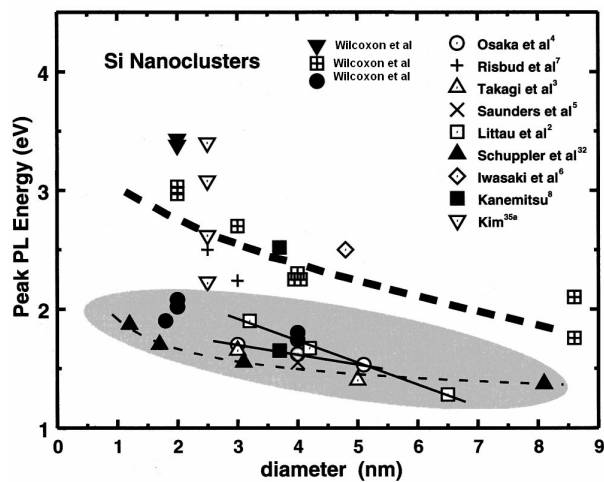


Figure I.6 : Position des pics en énergie en fonction de la taille des cristallites (données de la littérature).

Ce résultat est une conséquence du confinement quantique qui induit une variation de l'énergie de l'exciton en $d^{-1.39}$. *Delerue et al.* [Delerue et al. 1993] ont calculé cette variation pour différentes tailles et leurs résultats peuvent-être approchés par la relation empirique:

$$E_{PL}(d) = 1.17 + \frac{3.73}{d^{1.39}}$$

1.17eV étant l'énergie du gap indirect du Si massif, et d le diamètre moyen des cristallites. En outre, il a été récemment montré qu'il est difficile de déterminer avec exactitude la dimension des cristallites [Daldosso *et al.* 2003; Ternon *et al.* 2004]; d'autant plus quand il s'agit de nano-cristaux de Si dans une matrice vitreuse (zone grisée sur la Figure I.6). En effet, le rôle de l'interface doit être pris en compte : les états d'interface Si/SiO₂, la couche de SiO_x et les défauts sont une source de luminescence qui se superpose à la luminescence des nano-cristaux de Si. Souvent les auteurs considèrent que la luminescence provient exclusivement des nano-cristaux de Si mais un doute subsiste. La tendance générale de ces résultats est un décalage vers les fortes énergies de la position du pic de PL quand la taille des cristallites diminue.

I.2.2.b Temps de vie

Les profils de décroissance de PL du Si en fonction du temps sont non exponentiels (Figure I.7). Ils sont correctement décrits par la fonction dite exponentielle étendue. Il existe plusieurs modèles de fonction exponentielle étendue, la plus fréquemment rencontrée est la suivante [Pavesi *et al.* 1993; Suemoto *et al.* 1994]:

$$I(t) = I_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{PL}} \right)^\beta \right]$$

où τ est le temps de vie mesuré et β est un paramètre de dispersion et I_0 est une constante. Cette loi est souvent rencontrée dans les systèmes désordonnés dans lesquels il y a dispersion par diffusion de porteurs photo-excités. Le paramètre β nous renseigne sur la distribution spatiale des états localisés. Il existe aussi une autre expression de l'exponentielle étendue:

$$I_{PL}(t) = I_0 \left(\frac{\tau}{t} \right)^{1-\beta} \exp \left(- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right)$$

où τ est le temps de vie mesuré effectif, β est une constante comprise entre 0 et 1, et I_0 est une constante [Kanemitsu 1994]. Cette fonction exponentielle étendue est habituellement utilisée pour décrire les déclin de PL et les propriétés de transport dans les systèmes désordonnés et inhomogènes. Un tel déclin suggère que les déplacements par saut des trous et des électrons

dans les états localisés jouent un rôle important dans le processus de PL des nano-cristaux de Si. Cette fonction a été utilisée pour la première fois par *Leonelli et al.* [Leonelli *et al.* 1986] pour décrire les propriétés luminescentes du titanate de strontium. Les courbes de déclin du SrTiO₃ indiquent que deux processus sont à l'œuvre. C'est cette forme de courbe de déclin que nous retrouvons dans les déclin des nanostructures de Si.

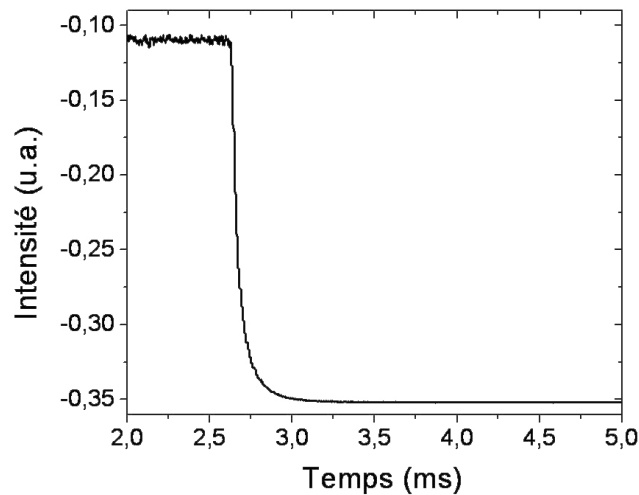


Figure I.7 : Chronogramme type de la désexcitation des nanograins de Si dans des échantillons multicouches Si/SiO₂ [Chausserie 2006].

I.2.2.c Effet de la température

Le temps de vie et l'intensité de PL sont représentés en fonction de la température dans la Figure I.8. On constate que l'intensité présente un maximum entre 150 et 200K et que le temps de vie décroît sur tout le domaine de température. Deux régimes peuvent être clairement observés : le régime basse température dans lequel l'intensité et le temps de vie ne varient pratiquement pas et le régime haute température pour lequel les recombinaisons de porteurs sont dominées par les processus non radiatifs.

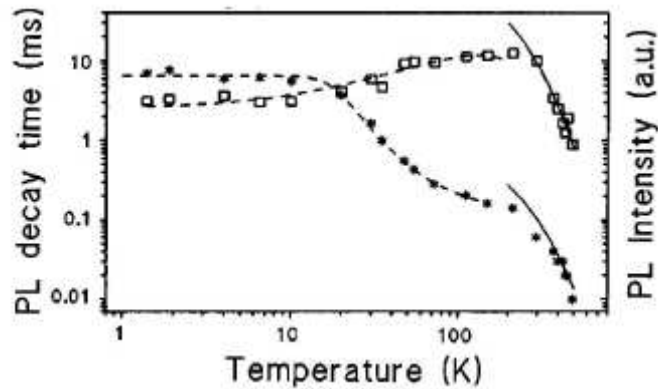


Figure I.8 : Evolution du temps de vie (étoiles) et de l'intensité de PL (carrés) en fonction de la température [Cullis *et al.* 1997].

Un modèle mettant en jeu un état excité à deux niveaux a été décrit par *Calcott et al.* en 1993 [Cullis *et al.* 1997] pour expliquer ces courbes. Ce modèle est basé sur des niveaux singulets et triplets, liés à la dégénérescence des orbitales de la bande de valence et de la bande de conduction, et à une dégénérescence de spin. Il est proposé dans ce modèle que l'effet du confinement est de lever la dégénérescence de spin, par interaction entre les spins de l'électron et du trou. Ces deux états étant séparés par Δ , l'énergie d'échange qui implique la levée de dégénérescence (voir Figure I.9).

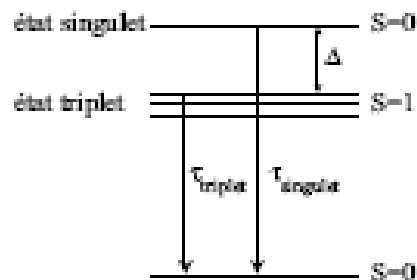


Figure I.9 : Schéma du modèle de Calcott. La valeur du spin total S est indiquée pour chaque niveau. Δ est l'énergie d'échange, τ_S et τ_T sont le temps de vie de l'état singulet (court) et de l'état triplet (long).

L'idée du modèle de *Calcott et al.* [Cullis *et al.* 1997] est que, si l'on se place à une température telle que $kT \ll \Delta$, alors l'état occupé le plus bas est un état triplet dont la probabilité de recombinaison radiative est faible (long temps de vie). Inversement, si $kT \gg \Delta$, alors les deux états seront également occupés et on verra essentiellement la recombinaison

radiative de l'état singulet dont la probabilité de recombinaison est élevée (faible temps de vie).

I.3 **Bilan**

De nombreux travaux ont été réalisés pour expliquer l'origine des propriétés luminescentes des nanostructures de silicium. Généralement, la luminescence de ces structures présente les caractéristiques suivantes :

- Un spectre d'émission très large ~100 nm (200-300 meV),
- Un pic d'émission dont la position varie avec la taille des ng-Si. La bande interdite des nano-cristaux de Si s'ouvre à cause du confinement quantique. L'énergie d'émission augmente quand la taille des cristallites diminue ; le spectre de PL couvre l'intégralité du domaine visible.
- Des temps de déclin de la luminescence qui dépendent des structures et des conditions de dépôts (de quelques μs à 120 μs à température ambiante),
- Un décalage énergétique entre l'absorption et l'émission (« Stokes shift ») lié au caractère toujours indirect de la transition [Garrido *et al.* 2000; Garrido *et al.* 2002],
- Une perte d'intensité avec l'augmentation de la taille des nanograins de Si ($d < 10$ nm) [Iacona *et al.* 2000],
- L'existence d'une couche d'interface SiO_x ($d \sim 8$ Å) autour de ng-Si [Daldosso *et al.* 2003; Ternon *et al.* 2004].

II Spectroscopie des terres rares

II.1 Les terres rares

II.1.1 Généralités concernant les lanthanides

Les terres rares, aussi appelé lanthanides, appartiennent à la sixième ligne du tableau périodique et regroupent les éléments du lanthane (La) à l'ytterbium (Yb). Ils sont caractérisés par une couche électronique $4f$ partiellement remplie et protégée par des couches électroniques externes $5s^2$ et $5p^6$ pleines. Ainsi les niveaux d'énergie des éléments de cette série sont peu sensibles à la matrice dans laquelle ils sont placés. Quand les ions lanthanides sont incorporés dans une matrice amorphe ou cristalline, ils existent au degré d'oxydation $3+$ et parfois même aux degrés $2+$ ou $4+$. Même si quelques espèces bivalentes peuvent présenter de la luminescence (cas du samarium et de l'euporium), c'est l'état $3+$ qui a le plus grand intérêt : ces ions montrent une bande luminescente intense, fine et liée aux transitions entre les niveaux $4f$. Les terres rares possèdent différentes transitions intra $4f$ permettant de couvrir une grande partie des longueurs d'onde exploitables en optique. Nous pouvons citer par exemple, Yb^{3+} (ytterbium) à 980 nm, Nd^{3+} (néodyme) à 1064 nm, Pr^{3+} (praséodyme) à 1320 nm, Tm^{3+} (thulium) à 1460 nm et Er^{3+} (erbium) à 1535 nm ; ces transitions sont représentées sur la figure I.9.

Parmi les lanthanides, ce sont l'erbium et le néodyme qui sont à l'origine de très nombreux travaux. L'intérêt suscité par l'erbium tient à l'essor rapide des télécommunications optiques longues distances dans la mesure où les fibres en silice connaissent un minimum d'atténuation vers 1 550 nm. L'ion Nd^{3+} , quant à lui, est l'ion à la base de la grande majorité des systèmes laser solides actuellement disponible (ex : $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$). Il doit son monopole, principalement, à son émission ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ vers 1060 nm. Cette transition laser correspond à un mode de fonctionnement à quatre niveaux. L'émission à cette longueur d'onde est la voie de désexcitation radiative privilégiée du niveau ${}^4\text{F}_{3/2}$ dans un grand nombre de matériaux. C'est également la transition qui présente la section efficace d'émission la plus élevée.

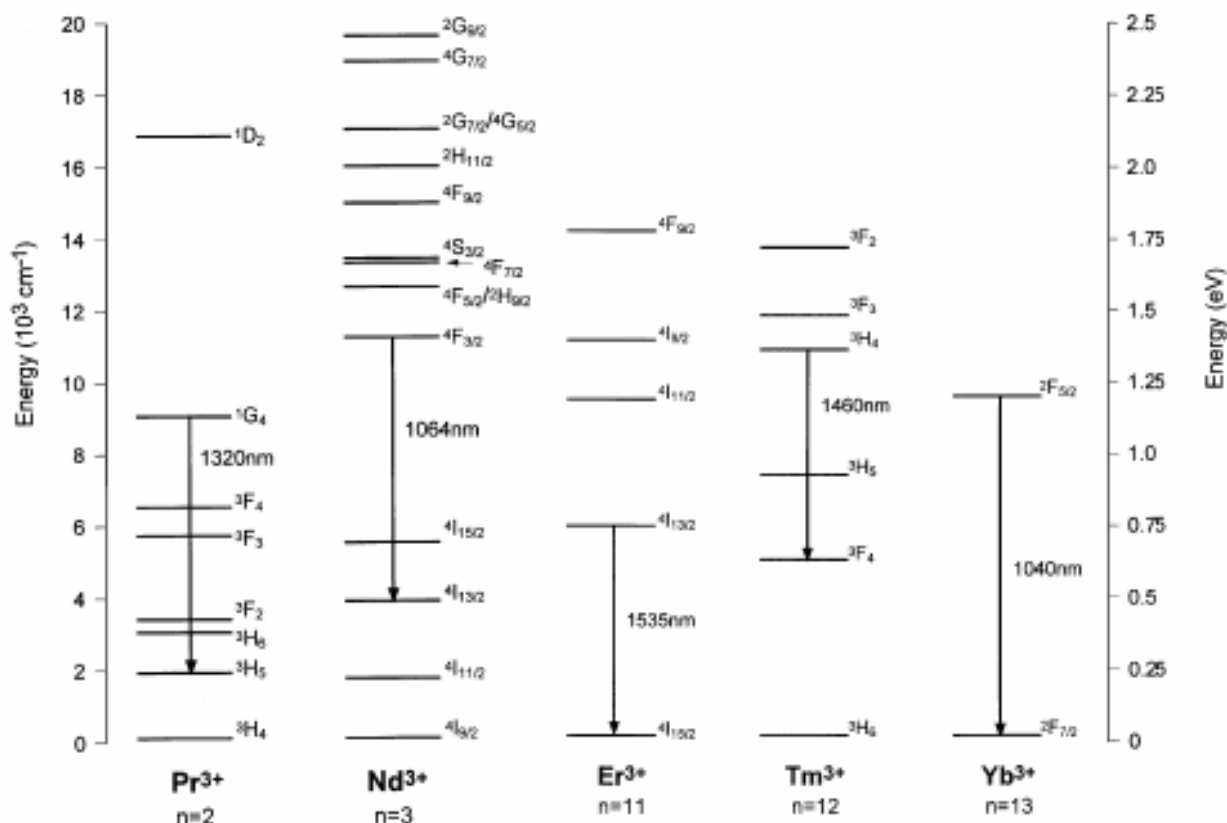


Figure I.9 : Niveaux d'énergie des principaux ions lanthanides [Kenyon 2002].

Pour exciter les ions de terres rares au sein des matrices solides, plusieurs mécanismes, directs ou indirects, existent. Parmi les premiers on peut citer l'excitation optique par l'interaction avec des photons de longueur d'onde correspondant aux bandes d'absorption spécifiques des terres rares, tandis que, dans le second l'excitation s'effectue par l'intermédiaire des porteurs générés dans les semi-conducteurs.

II.1.2 Les matrices hôtes

A.J. Kenyon [Kenyon 2002] décrit les principaux matériaux dopés aux terres rares utilisés en optoélectronique. Les différentes matrices hôtes et leur énergie de phonon sont regroupées dans le Tableau .

Type de verre	énergie des phonons cm^{-1}
Silice	1100
Tellure (75 % mol. TeO_2)	750
Fluorure (ZrF_4)	400-600
ZBLAN	590
Chalcogénure (sulfures)	400-450
Chalcogénures (sélénure As_2Se_3)	220-230

Tableau I.3 : Energie de phonons maximale de différentes matrices hôtes [Kenyon 2002].

La désexcitation radiative de l'ion Nd^{3+} est plus efficace quand la terre rare est incorporée dans une matrice de verres de chalcogénure plutôt que dans de la silice. En effet, dans la silice, il faut environ huit phonons pour atténuer l'émission du néodyme à 1060 nm ($\sim 9430 \text{ cm}^{-1}$) alors que dans un verre de chalcogénure, il en faut deux ou trois fois plus. Cependant l'excitation directe souffre de la faible section efficace d'absorption des terres rares, qui à l'instar de l'erbium, est de l'ordre de $\sim 10^{-21} \text{ cm}^2$ [Priolo *et al.* 2001]. En utilisant une matrice composite constituée de silice enrichie en silicium (SES), on profite d'une part de la forte section efficace d'absorption du Si (trois à quatre ordres de grandeur) et d'autre part du transfert d'énergie possible entre les nanograins de silicium et les ions terres rares libres. Ainsi, la section efficace effective de la terre rare augmente de quatre ordres de grandeur (comparable à celle du Si $\sim 10^{-16} \text{ cm}^2$). Les lanthanides qui peuvent être utilisés dans cette matrice sont ceux qui possèdent une bande d'absorption dans le domaine de la bande d'émission des nanograins de Si (cf. 1.2.2). Parmi ces terres rares, on compte l'erbium et le néodyme. Les propriétés de cette matrice composite ont déjà été décrites ci-dessus.

II.2 Les processus non-radiatifs

Le dopage des différentes matrices avec des terres rares limite l'efficacité des transitions radiatives. *J.H. Campbell et al.* [Campbell *et al.* 2000] ont référencé les différents facteurs limitant le dopage de matrice phosphatée par des ions néodyme. Ils les ont classés en deux catégories, les processus intrinsèques et les processus extrinsèques :

- Processus intrinsèques
 - Les interactions ions Nd^{3+} - Nd^{3+} ,
 - La relaxation multiphonon,
 - Le processus Auger.

- Processus extrinsèques

L'interaction ion Nd^{3+} -métal de transition,

L'interaction Nd^{3+} -ion terre rare,

L'interaction Nd^{3+} -liaison $-\text{OH}$.

Le taux de décroissance non-radiative est la somme de tous ces termes et il s'écrit:

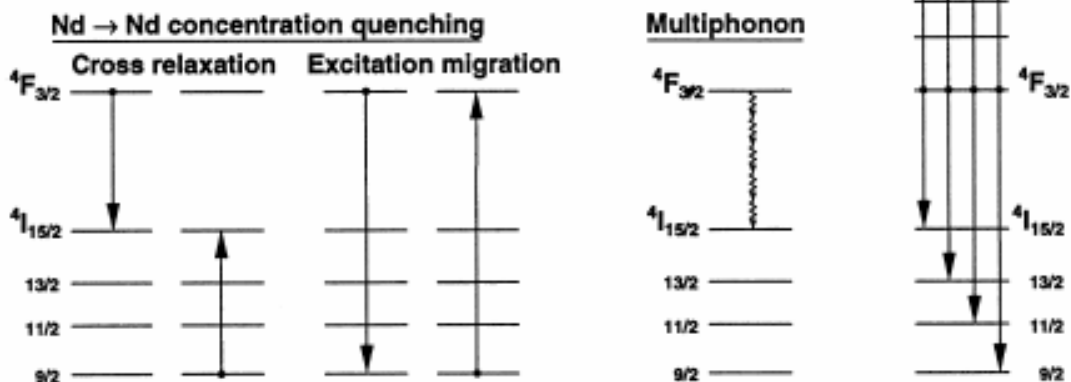
$$k_{nr} = k_{mp} + k_{aug} + k_{Nd} + k_{OH} + \sum_i k_{TMi} + \sum_j k_{TRj}$$

Les trois premiers termes sont liés à des pertes intrinsèques qui dépendent de la structure et de la composition de la matrice (k_{mp} , k_{aug} , k_{Nd}). Les trois derniers représentent des pertes non radiatives liées à la présence d'impuretés (k_{OH} , k_{MT} , k_{TR}). Compte tenu de la possibilité de plusieurs interactions ions-métal de transition ainsi que la possibilité de la présence de plusieurs impuretés de terres rares, les pertes sont notées en tant que somme individuelle de la contribution de chaque ion. Ces mécanismes de relaxation sont similaires à toutes les terres rares et ils sont illustrés sur la figure I.10.

Les interactions ions Nd^{3+} -ions Nd^{3+} . Une caractéristique des ions terres rares est leur tendance à favoriser les interactions ions-ions. On trouve deux mécanismes : le premier, la relaxation croisée dans laquelle des ions voisins échangent leurs énergies et le second mécanisme est la migration de l'énergie d'excitation d'un ion vers l'ion suivant. Ces interactions ont lieu dans les « clusters » de Nd (et les matrices fortement dopées) et sont une source d'atténuation du signal de PL.

Les interactions avec les phonons. Les relaxations multiphonon peuvent dépeupler rapidement le niveau excité et diminuer ainsi la luminescence. Ce type de processus apparaît quand un nombre réduit de phonons est requis pour passer le gap d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau excité de l'ion lanthanide. L'importance des processus multiphonon dépend fortement du matériau de la matrice hôte et de la structure électronique de la terre rare. Pour le néodyme, le gap d'énergie entre les niveaux $^4\text{F}_{3/2}$ et $^4\text{I}_{11/2}$ est assez large ($\sim 9000 \text{ cm}^{-1}$). L'énergie du phonon dans la silice est de 1100 cm^{-1} et donc la luminescence des ions Nd^{3+} est peu atténuée. La contribution de la relaxation multiphonon peut-être négligée.

Intrinsic processes



Extrinsic processes

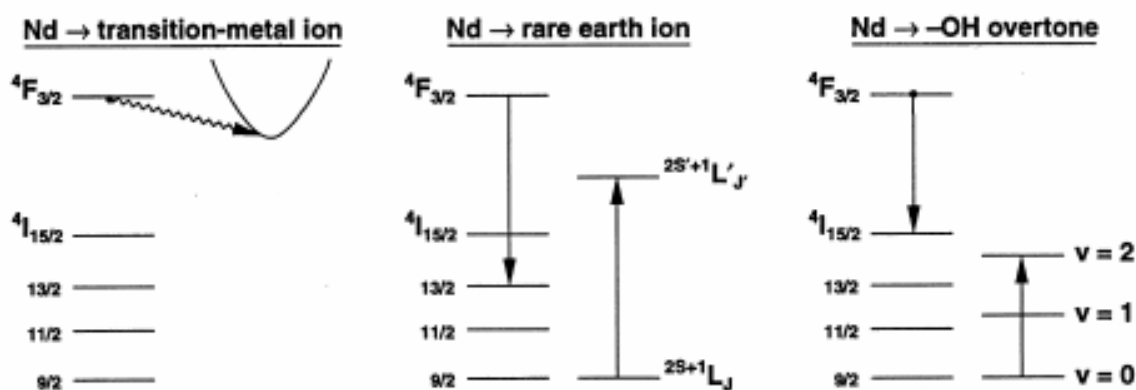


Figure I.10 : Processus de relaxation non radiative du néodyme [Campbell *et al.* 2000].

Le processus Auger. Les pertes par processus Auger ont été reportées pour la première fois en 1994 par Payne *et al.* [Campbell *et al.* 2000] dans les verres laser dopés au néodyme. Le phénomène d'up-conversion Auger se produit quand deux ions Nd^{3+} excités, tous les deux dans l'état métastable $4F_{3/2}$, interagissent : l'un retourne vers un état plus bas en énergie ($4I_1$) et l'autre est excité vers un état de plus haute énergie.

Les interactions ion Nd^{3+} -métal de transition et les interactions Nd^{3+} -ion terre rare. Les bandes d'absorption de certaines terres rares (TR) et de certains métaux de transitions (MT) chevauchent la bande d'émission du Nd^{3+} vers 1060 nm. Ce chevauchement conduit à la diminution de la PL à la suite d'une interaction dipôle-dipôle de type Förster-Dexter. Certains MT (Cu, Fe, V, Cr, Co et Ni) et certaines TR (Dy, Pr, Sm et Ce) ont été testés dans des verres de phosphates et dans chaque cas l'absorption des ces éléments est suffisante pour affecter le temps de décroissance de l'ion Nd^{3+} , ceci même à des concentrations inférieures à 10 ppm en poids [Ehrmann *et al.* 2000; Ehrmann *et al.* 2004].

L'interaction Nd^{3+} -liaison -OH. Le processus d'interaction est le même que celui décrit ci-dessus : il y a chevauchement entre l'émission du Nd^{3+} et l'absorption de -OH, l'interaction est de type Forster-Dexter [Ehrmann *et al.* 2004]. Cependant, il est important de noter que l'intensité de PL absorbée par la liaison -OH est négligeable pour les trois transitions radiatives du Nd^{3+} entre les niveaux $^4F_{3/2}$ et 4I_J proche de 7700 (1,3 μm), 9520 (1,06 μm) et 11360cm^{-1} (0,9 μm). En conséquence seule l'émission $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ autour de 5500 cm^{-1} (1,8 μm) du Nd^{3+} est affectée par cette absorption.

Outre ces différents mécanismes responsables de l'augmentation de la part non radiative du temps de vie, la solubilité des terres rares. Au-dessus d'une certaine concentration, les ions terres rares précipitent dans la plupart des matrices hôtes. Ils peuvent prendre la forme soit d'agglomérat d'ions terres rares « cluster » (oxyde de néodyme, Nd_2O_3), soit d'un composé ou d'un alliage en utilisant un élément de la matrice (silicate de néodyme, $Nd_2Si_2O_7$).

II.3 **Les propriétés de l'ion Nd^{3+}**

Le diagramme énergétique de l'ion Nd^{3+} est représenté sur la figure I.11. Par la suite, nous nous focaliserons sur l'absorption à partir du niveau fondamental ($^4I_{9/2}$) vers les niveaux $^4F_{5/2}$ et $^4F_{3/2}$ à 750 et 800 nm ainsi que les transitions à 1080 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) et à 920 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$).

	Nd :YAG	Q-246	Q-88	LHG-5	LHG-8	LG-670	LG-760
Type de verre	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	silicate	phosphate	phosphate	phosphate	silicate	phosphate
Origine		Kigre	Kigre	Hoya	Hoya	Schott	Schott
λ (nm)	1064	1062	1054	1054	1061	1061	1054
Temps de vie (μs)	230	340	330	290	315	330	330
Indice de réfraction	1,82	1,568	1,545	1,539	1,528	1,561	1,503

Tableau I.4 : Propriétés spectroscopique de l'ion néodyme dans certaines matrices isolantes [Campbell *et al.* 2000].

Contrairement au cas d'un dopage avec l'ion Er³⁺, la matrice composite SES dopée aux ions néodyme a été très peu étudiée [MacDonalds *et al.* 2006a; MacDonalds *et al.* 2006b; Seo *et al.* 2003; Watanabe *et al.* 2002].

II.3.1 Evolution de l'intensité de PL

L'intensité de PL dépend de la quantité d'ions Nd³⁺ libres optiquement actifs et de la quantité de nanograins de Si. A l'instar de l'étude faite sur les échantillons dopés aux ions Er³⁺, les paramètres importants sont la distance moyenne ng-Si-Nd et la taille des ng-Si.

- L'équipe de Mac Donald *et al.* a travaillé sur la PL des ions Nd³⁺ dans une matrice de silice enrichie en nano-cristaux de Si [MacDonalds *et al.* 2006b]. La figure I.12 représente l'évolution de spectres de PL pour différentes concentration en Nd³⁺. La concentration en Si est de 49 at%.

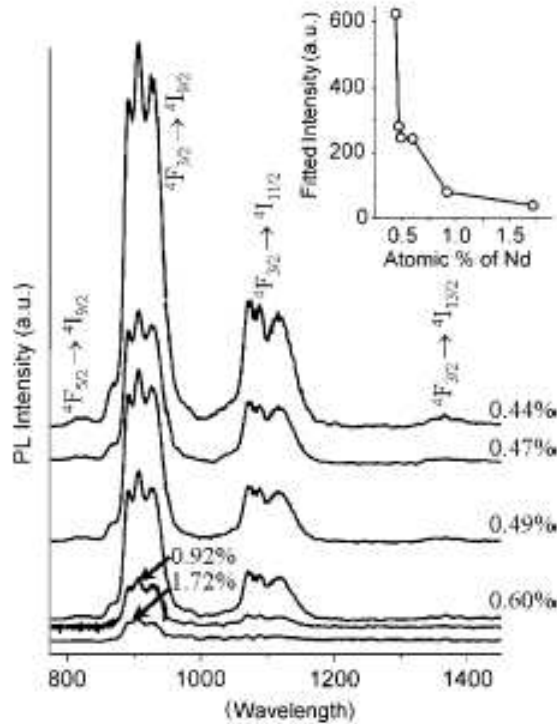


Figure I.12 : Spectres de PL d'échantillons de SES dopés avec différentes concentrations en Nd^{3+} . La composition du SES est proche de SiO [MacDonalds *et al.* 2006b].

La concentration en Nd^{3+} varie de 0,44 at.% à 1,72 at.% (pour avoir un ordre d'idée 0,44 at.% correspond à $1,3 \cdot 10^{20}$ ions/cm³). L'augmentation de la concentration en ions Nd^{3+} a pour effet de diminuer l'intensité de PL. Pour une forte concentration en ion néodyme (1,72 at.%), on observe l'extinction complète de la PL. Ce résultat illustre bien les problèmes de solubilité des terres rares et l'effet des relaxations non radiatives existantes dans les agglomérats de néodyme. Dans ce matériau, dont la composition est proche de SiO , l'intensité de PL est maximisée pour une concentration en Nd^{3+} comprise entre 0,14 at.% et 0,44 at.%. A titre de comparaison, selon la littérature [Caird *et al.* 1991], la concentration optimale en ions Nd^{3+} est de $1,9 \cdot 10^{19}$ ions/cm³ dans un verre de phosphate.

- Watanabe *et al.* [Watanabe *et al.* 2002] ont étudié l'effet de la taille des nanocristaux de Si sur l'émission du néodyme. La figure I.13 représente l'évolution de l'intensité de PL des ions Nd^{3+} pour différentes tailles de nanograins à concentration en Si et en Nd^{3+} constantes. La diminution du diamètre des cristaux de Si rend le transfert d'énergie plus efficace et on observe une augmentation de la PL des ions Nd^{3+} . La diminution de la taille des cristallites de Si augmente la densité de nanograins, conduisant à une diminution de la distance moyenne entre Si et Nd. Ce résultat est aussi observé avec les ions Er^{3+} . Cependant

dans le cas étudié par Watanabe, la concentration en Si est trop grande dans la mesure où on observe une émission du Si dans le visible. Le décalage vers les fortes énergies du pic du Si illustre bien l'effet du confinement quantique lié à la diminution de taille des nanograins de Si. Le transfert d'énergie est optimal si le signal de PL du Si n'est plus détectable. Pour ce faire deux solutions sont possibles : augmenter la concentration en Nd^{3+} (en tenant compte du problème de solubilité du Nd) ou diminuer la concentration en Si dans le matériau.

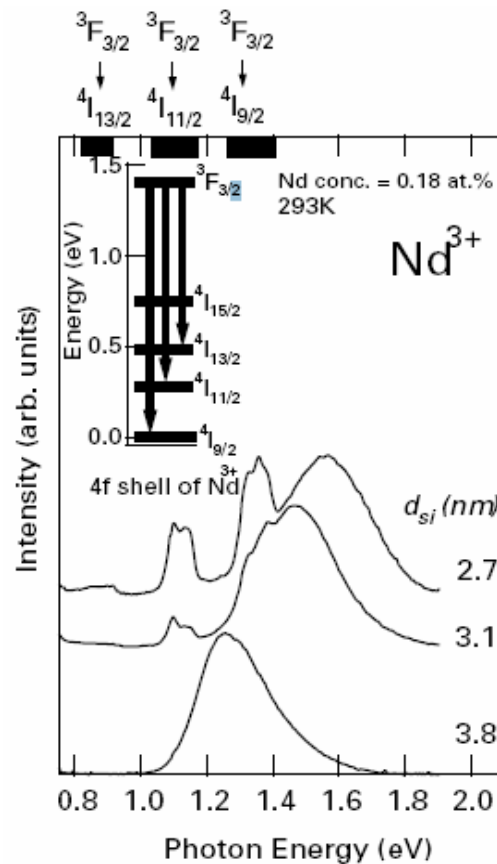


Figure I.13 : Spectre de PL à température ambiante en fonction du diamètre des nanograins de Si. La concentration en ions Nd^{3+} est fixée à 0,18 at% [Watanabe *et al.* 2002].

- Cet effet de la concentration du Si a été étudié par Young-Seo et al. [Seo *et al.* 2003] et a été représenté sur la figure I.14 La concentration en ions Nd^{3+} est de 0,14 at%. La concentration optimale donnant la plus forte intensité de PL est 37 at.% de Si.

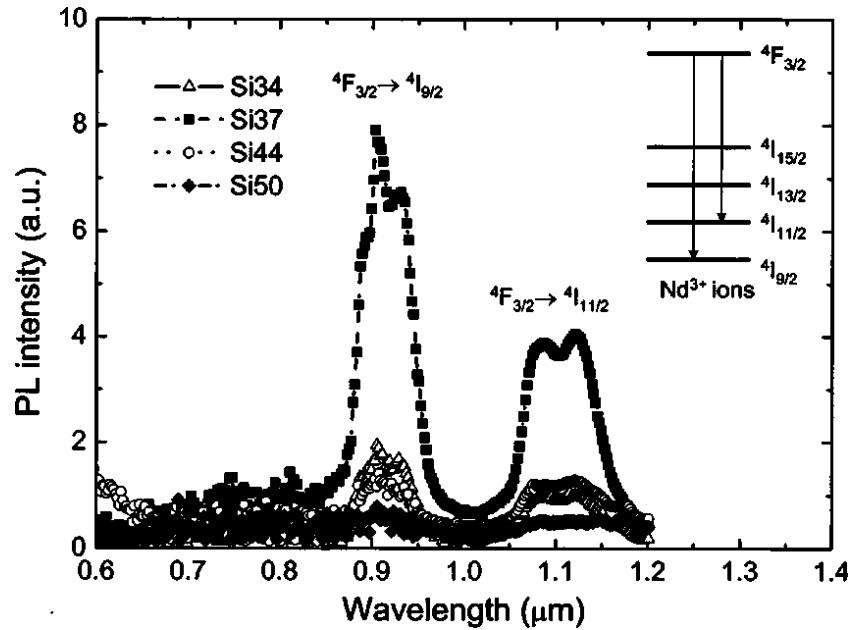


Figure 1.14 : Spectre de PL à température ambiante de couches de SES dopées Nd^{3+} pour différentes concentration en Si : Si34 à 34 at.% de Si, Si37 à 37 at.% de Si, Si44 à 44 at.% de Si et Si50 à 50 at.% de Si [Seo *et al.* 2003].

II.3.2 Evolution du temps de vie

- L'effet de la température sur l'évolution du temps de vie a été étudié par le groupe de Shin [Seo *et al.* 2003]. La figure I.15 reprend les principaux résultats issus du papier de Young-Seo *et al.* concernant l'évolution de τ pour des échantillons de SES déposés par PECVD.

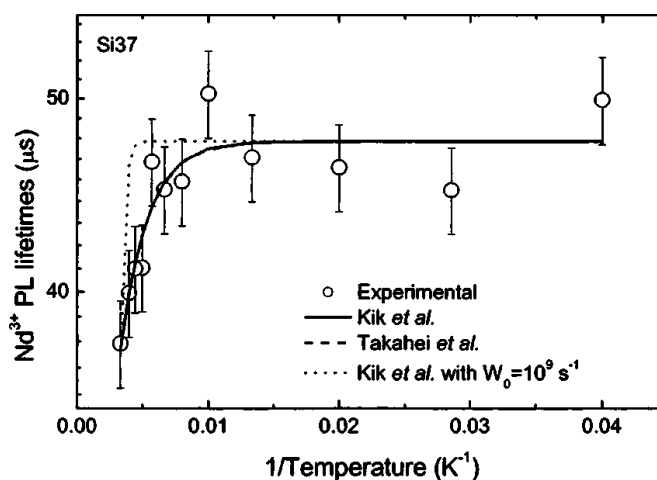


Figure 1.15 : Evolution du temps de vie à 920 nm en fonction de T [Seo *et al.* 2003].

Le temps de vie a été mesuré en fonction de l'inverse de la température pour l'échantillon présentant la plus forte luminescence à 920 nm (0,14 at.% de Nd et 37 at.% de Si). Les temps de vie ont été déterminés en modélisant les courbes de déclin par un modèle à deux exponentielles. Une des exponentielles représente la limite de réponse du système et le temps de vie du silicium et l'autre est associée au temps de vie des ions Nd³⁺. La durée de vie diminue quand la température augmente, ainsi le passage de 25K jusqu'à la température ambiante s'accompagne d'une baisse du temps de vie de 50 à 38 μs. Cette diminution du temps de vie a été attribuée à des phénomènes thermiques.

- Mac Donald et al. [MacDonalds *et al.* 2006a] ont mesuré le temps de vie en fonction du taux de dopage en Nd³⁺. Le matériau qu'ils ont étudié est composé de nanograins de Si amorphe dans une matrice de SiO_x. Le temps de vie a été modélisé via une exponentielle étendue avec un β de 0,7. L'augmentation de la concentration en Nd³⁺ diminue le temps de vie de 30 μs à 5 μs. Ces temps de vie sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés par le groupe de Shin.

Cette mesure de l'évolution de τ avec la concentration en Nd³⁺ peut-être modélisé par la loi empirique suivante :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} * (1 + (\frac{N_t}{Q})^P)$$

Où τ₀ correspond au temps de vie du néodyme dans un matériau à très faible concentration en Nd³⁺, N_t est la concentration en ions Nd³⁺, Q est la concentration « d'extinction », c'est-à-dire pour laquelle τ(Q)=τ₀/2, et P est un paramètre ajustable. Généralement P est de l'ordre de 2 dans les verres de silice [Campbell *et al.* 2000].

III Conclusion

Ce chapitre a permis de faire une revue des propriétés des nanograins de silicium, des propriétés des ions terres rares dont plus précisément l'ion Nd³⁺.

En me basant sur le travail déjà accompli concernant l'optimisation de couches mince de silice enrichie en silicium dopées aux ions Er³⁺, je vais détailler dans le chapitre III, les conditions optimales d'élaboration pour l'obtention de couches composites ayant les meilleures caractéristiques de photoluminescence. Nous étudierons ensuite, dans le chapitre IV, l'approche multicouche. Nous déterminerons la dimension optimale des nanograins de Si pour optimiser le transfert d'énergie ; puis nous déterminerons la distance d'interaction

moyenne entre les ng-Si et les ions Nd^{3+} , par l'intermédiaire d'un programme original de modélisation développé pendant la thèse. Enfin, dans ce dernier chapitre, nous nous intéresserons aux guides d'ondes, aux dispositifs électroluminescents et aux microcavités qui ont été fabriqués pendant la thèse.

Bibliographie

- [Baron *et al.* 2001] T. Baron, F. Martin and P. Mur, J. Non-Cryst. Solids **209** (2001) 1004.
- [Biteen *et al.* 2004] J. S. Biteen, N. S. Lewis, H. A. Atwater and A. Polman, Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 5389.
- [Bonafos *et al.* 2001] C. Bonafos, B. Colombeau and A. Altibelli, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B **178** (2001) 17.
- [Brongersma *et al.* 2000] M. L. Brongersma, P. G. Kik and A. Polman, Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 351.
- [Caird *et al.* 1991] J. A. Caird, A. J. Ramponi and P. R. Staver, JOSA B **8** (1991) 1391.
- [Campbell *et al.* 2000] J.H. Campbell and T.I. Suratwala, J. Non-Cryst. Solids **263-264** (2000) 318.
- [Canham 1990] L.T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 1046.
- [Chausserie 2006] S. Chausserie, Thèse de l'Université de Caen TCAS-2006-25
- [Coffa *et al.* 1994] S. Coffa, G. Franzo, F. Priolo, A. Polman and R. Serna, Phys. Rev. B **49** (1994) 16313.
- [Cullis *et al.* 1997] A.G. Cullis, L.T. Canham and P.D.J. Calcott, Appl. Phys. Rev. **82** (1997) 909.
- [Daldosso *et al.* 2003] N. Daldosso, M. Luppi, S. Ossicini, E. Degoli, R. Magri, G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, F. Rocca, L. Pavesi, S. Boninelli, F. Priolo, C. Spinella and F. Iacona, Phys. Rev. B **68** (2003) 085327.
- [Delerue *et al.* 1993] C. Delerue, G. Allan and M. Lannoo, Phys. Rev. B **48** (1993) 11024.
- [Ehrmann *et al.* 2000] P.R. Ehrmann, J.H. Campbell, T.I. Suratwala, J.S. Hayden, D. Krashkevich and K. Takeuchi, J. Non-Cryst. Solids **263&264** (2000) 251.
- [Ehrmann *et al.* 2004] P.R. Ehrmann, K. Carlson, J.H. Campbell, C.A. Click and R.K. Brow, J. Non-Cryst. Solids **349** (2004) 105.
- [Garrido *et al.* 2000] B. Garrido, M. López, O. Gonzalez, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante and C. Bonafos, Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 3143.
- [Garrido *et al.* 2002] B. Garrido, M. Lopez, C. Garcia, A. Perez-Rodriguez, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada and A. Claverie, J. Appl. Phys. **91** (2002) 798.
- [Huisken *et al.* 1999] F. Huisken, B Kohn and V. Paillard, Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 3776.
- [Iacona *et al.* 2000] F. Iacona, G. Franzò and C. Spinella, J. Appl. Phys. **87** (2000) 1295.

- [Inokuma *et al.* 1998] T. Inokuma, Y. Wakayama, T. Muramoto, R. Aoki, Y. Kurata and S. Hasegawa, J. Appl. Phys. **83** (1998) 2228.
- [Iwayama *et al.* 1998] T. S. Iwayama, N. Kurumado, D. E. Hole and D. Townsend, J. Appl. Phys. **83** (1998) 6018.
- [Kanemitsu *et al.* 1993] Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi and K. Takeda, Phys. Rev. B **48** (1993) 4883.
- [Kanemitsu 1994] Y. Kanemitsu, Phys. Rev. B **49** (1994) 16845.
- [Kenyon 2002] A.J. Kenyon, Progress in Quantum Electronics **26** (2002) 225.
- [Ledoux *et al.* 2002] G. Ledoux, J. Gong, F. Huisken, O. Guillois and C. Reynaud Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 4834.
- [Leonelli *et al.* 1986] R. Leonelli and J.L. Brebner, Phys. Rev. B **33** (1986) 8649.
- [Levoska *et al.* 1999] L. Levoska, M. Tyunina and S. Leppävuori, Nanostruct. Mater. **12** (1999) 101.
- [Linnros *et al.* 1999] J. Linnros, N. Lalic, A. Galeckas and V. Grivickas, J. Appl. Phys. **86** (1999) 6128.
- [MacDonalds *et al.* 2006a] A.N. MacDonalds, A. Hryciw, F. Lenz and A. Meldrum, Appl. Phys. Lett. **89** (2006a) 173132.
- [MacDonalds *et al.* 2006b] A.N. MacDonalds, A. Hryciw, Q. Li and A. Meldrum, Opt. Mater. **28** (2006b) 820.
- [Molinari *et al.* 2003] M. Molinari, H. Rinnert and M. Vergnat, Appl. Phys. Lett., **82** (2003) 3877.
- [Pavesi *et al.* 1993] L. Pavesi and M. Ceschini, Phys. Rev. B **48** (1993) 17625.
- [Priolo *et al.* 2001] F. Priolo, G. Franzò, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Iacona and A. Irrera, J. Appl. Phys. **89** (2001) 264.
- [Prokes *et al.* 1998] S. M. Prokes, W. E. Carlos, S. Veprek and Ch. Ossadnik, Phys. Rev. B **58** (1998) 15632.
- [Purcell 1946] E.M. Purcell, Phys. Rev. B **69** (1946) 681.
- [Seo *et al.* 2003] S-Y. Seo, M-J. Kim and J. Shin, Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 2778.
- [Suemoto *et al.* 1994] T. Suemoto, K. Tanaka and A. Nakajima, Phys. Rev. B **49** (1994) 11005.
- [Takeoka *et al.* 2000] S. Takeoka, M. Fujii and S. Kayashi, Phys. Rev. B **62** (2000) 16820.

- [Ternon *et al.* 2002] C. Ternon, F. Gourbilleau, X. Portier, P. Voivenel and C. Dufour, Thin Solid Films **419** (2002) 5.
- [Ternon 2002] C. Ternon, Thèse Université de Caen TCAS-2002-57.
- [Ternon *et al.* 2004] C. Ternon, C. Dufour, F. Gourbilleau and R. Rizk, Europ. Physic. J. B. **41** (2004) 1434.
- [Watanabe *et al.* 2002] K. Watanabe, H. Tamaoka and M. Fujii, Physica E **13** (2002) 1038.
- [Wilcoxon *et al.* 1999] J.P. Wilcoxon, G.A. Samara and P.N. Provencio, Phys. Rev. B **60** (1999) 2704.
- [Wu *et al.* 2000] X. Wu, A. M. Bittner, K. Kern, C. Eggs and S. Veprek, Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 645.

CHAPITRE II :

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I Méthode de dépôt

I.1 La pulvérisation cathodique

I.1.1 Principe de la pulvérisation

L'application d'une différence de potentiel radiofréquence (RF) entre une cible et les parois du réacteur au sein d'une atmosphère raréfiée permet la création d'un plasma froid (Figure II.1).

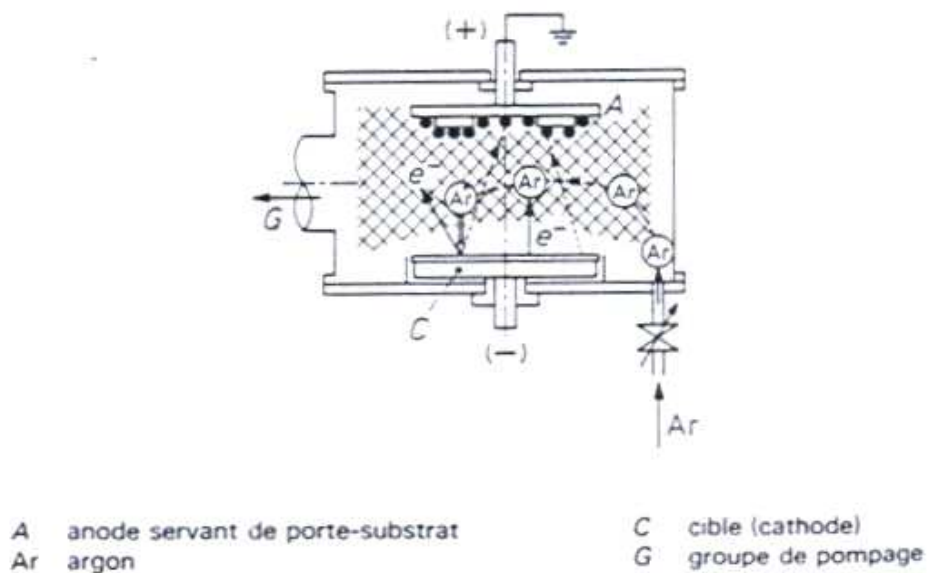


Figure II.1 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.

Le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz et crée les espèces suivantes : électrons, ions, photons et des espèces neutres dans un état fondamental ou excité. Cette ionisation apparaît sous forme d'un nuage luminescent et localisé. Au même moment, un courant électrique s'établit entre les deux électrodes. Le gaz résiduel, devenu conducteur, contient alors :

- des électrons, qui sont attirés par le porte substrat (anode),
- des ions positifs qui sont attirés par la cible (cathode).

Dans le cas d'une cathode isolante, telle que SiO_2 , l'accumulation de charges sur la cible va, à terme, arrêter la pulvérisation. Pour s'affranchir de cet effet de charge, un générateur radiofréquence est utilisé pour déclencher et entretenir le plasma. La fréquence de travail de 13,56 MHz favorise la pulvérisation des espèces en inversant la polarité entre la cathode et l'anode. Les espèces ionisées transfèrent alors leur quantité de mouvement, provoquant ainsi la pulvérisation des atomes qui se condensent sur le substrat (Figure II.2).

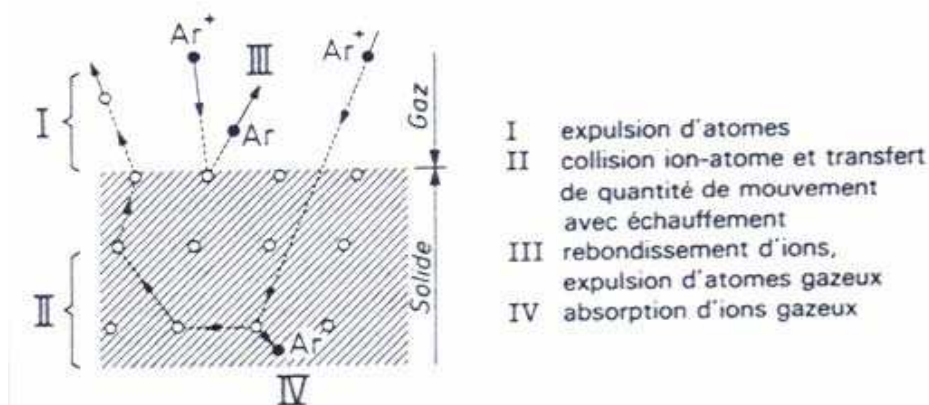
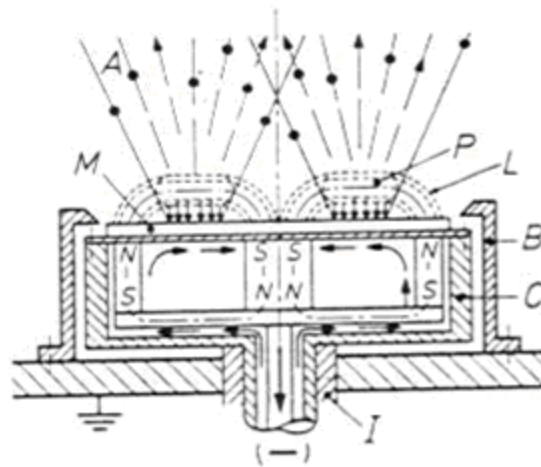


Figure II.2 : Schéma représentant les mécanismes de pulvérisation.

I.1.2 L'effet magnétron

Afin d'augmenter la densité ionique au voisinage de la cible, celle-ci est équipée d'un dispositif magnétron (voir sur la Figure II.3). Des aimants permanents de polarité inverse sont disposés en anneau sous la cible et au centre de celle-ci. Ils créent un champ magnétique B parallèle à la surface de la cible et orthogonal au champ électrique E . La combinaison de ces deux champs donne naissance à la force de Lorentz qui induit un mouvement hélicoïdal des électrons augmentant ainsi leur parcours libre et, de ce fait, leur efficacité d'ionisation. Il se

forme donc une zone lumineuse de forme annulaire. Ceci occasionne, après plusieurs heures de fonctionnement, une profonde usure de la cible pulvérisée.



A : Atomes pulvérisés, B : Blindage, C : Cathode, I : Isolateur, L : Lignes de champ magnétiques,
M : Cible, N : Pôle Nord des aimants, P : Plasma intense, S : Pôle Sud des aimants

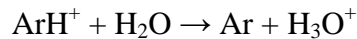
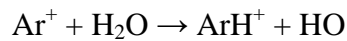
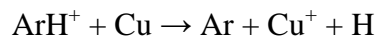
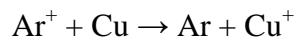
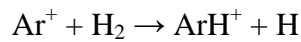
Figure II.3 : Structure d'une cathode magnétron.

La décharge magnétron se caractérise par un degré d'ionisation élevé, du fait de la forte densité d'électrons aux abords de la cible. Les électrons possèdent un mouvement hélicoïdal autour des lignes de champ, qui augmente le taux de collisions entre ces électrons et les molécules de gaz (argon). On peut ainsi travailler à des pressions plus faibles. La pression de travail dans une enceinte équipée d'une cathode magnétron peut aller de quelques 10^{-4} Torr à quelques 10^{-3} Torr.

I.1.3 La pulvérisation réactive

- La pulvérisation réactive est une méthode de pulvérisation dans laquelle le film déposé est formé in situ lors de l'introduction d'un gaz dans l'enceinte. Des films d'oxyde et de nitrure sont souvent fabriqués en utilisant la pulvérisation réactive. La composition du film peut être contrôlée en faisant varier les pressions relatives des gaz inertes et réactifs. Cette méthode permet de faire varier la stœchiométrie du film, qui est un paramètre important pour des propriétés fonctionnelles telles que la contrainte dans SiN_x et l'indice de réfraction de SiO_x [Lieberman *et al.* 2005].

- Le principal inconvénient de la pulvérisation réactive est sa complexité [Vaufrey 2003; Lieberman *et al.* 2005]. En effet des réactions chimiques peuvent se produire sur la surface de la cible. Elles peuvent également se produire en phase gazeuse pendant le transport des espèces éjectées ainsi que sur la surface du substrat. Lorsqu'on pulvérise avec un mélange argon-gaz réactif, les caractéristiques dépendent d'un ensemble complexe de facteurs : puissance RF, distance anode-cathode, pression du plasma, nature des gaz, vitesse de croissance et température. Les mécanismes de pulvérisation d'une cible de cuivre dus à la présence d'H₂ dans le plasma ont été étudiés par *Mason et al.* [Mason *et al.* 1997] pour des taux d'H₂ de 0 à 20% dans le plasma. En analysant les espèces dans le plasma par spectrométrie de masse, ils ont mis en évidence les mécanismes les plus probables pour expliquer ces résultats. La présence de H₂ dans le plasma favorise la création d'espèces ioniques de type Cu⁺ dont l'évolution peut être décrite par les réactions suivantes :



Cependant même si ces réactions interviennent effectivement dans le phénomène de pulvérisation, elles ne suffisent pas expliquer l'évolution des différents précurseurs. L'explication la plus probable défendue par *Mason et al.* est décrite sur la Figure II.4.

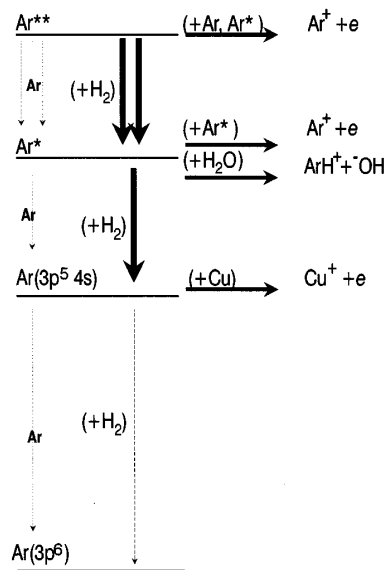


Figure II.4 : Représentation schématique de la formation et de la disparition des ions par l'ajout de H₂ dans le plasma [Mason *et al.* 1997].

Le mécanisme peut être expliqué par l'effet de l'hydrogène sur les états métastables excités de l'argon (Ar^{**} et Ar^*) qui ont une énergie bien supérieure à l'énergie du niveau fondamental de l'argon. Les atomes d'argon excités sont les précurseurs de la plupart des ions présents dans le plasma. Les molécules de dihydrogène dés excitent rapidement les atomes d'argon excités vers l'état Ar en formant les précurseurs Ar^+ et ArH^+ qui alimentent la formation de Cu^+ .

- Dans la plupart des cas les plasmas Ar-H_2 ont montré une augmentation du taux de pulvérisation de l'espèce à la cathode en comparaison avec un plasma d'Ar pur, comme c'est le cas pour une cible d'or [Budtz-Jørgensen *et al.* 1999]. Cependant les différences de comportement entre les espèces résident dans les interactions physiques et chimiques qui existent entre les éléments pulvérisés et l'hydrogène. Selon ces réactions, l'évolution du taux de pulvérisation en fonction du taux d'hydrogène dans le plasma sera différente. Dans le cas de l'or, Budtz-Jørgensen *et al.* [Budtz-Jørgensen *et al.* 1999] ont montré que le meilleur taux de pulvérisation correspond à un taux d'hydrogène dans le plasma de 5-20 vol%. L'introduction d' H_2 dans le plasma d'Ar augmente fortement le nombre d'espèces ionisées très énergétiques qui frappent la cathode et on observe une augmentation du taux de pulvérisation. Dans le cas de la pulvérisation d'une cible d'Al [Budtz-Jørgensen *et al.* 2001], le taux d'hydrogène optimal est beaucoup plus important (environ 80 vol%). Le processus physique de pulvérisation ne suffit pas pour expliquer ce résultat, un processus chimique intervient. Pour ce cas particulier, la présence de résidus d'oxygène provoque la fabrication d'une légère couche d' Al_2O_3 à la surface de la cible en Al. Il y a une compétition entre la pulvérisation et le re-dépôt d'une fine couche d' Al_2O_3 à la surface de la cathode. L'hydrogène fragilise les liaisons chimiques de l' Al_2O_3 et il est donc nécessaire d'en introduire un fort excès pour optimiser la pulvérisation. Cette compétition dépôt-pulvérisation existe aussi lorsque la cathode est constituée de Si [Tsuji *et al.* 1991]. Le taux de pulvérisation augmente fortement avec la concentration en hydrogène (jusqu'à 13%) dans le plasma.

- Une étude de l'évolution de la microstructure a été réalisée par Ternon *et al.* [Ternon *et al.* 2002] en fonction de différents paramètres de dépôts tels que la température du substrat et la quantité de gaz réactif dans l'enceinte de dépôt. Il a été montré, qu'à haute température, l'augmentation de la pression partielle d' H_2 dans le plasma favorisait : l'incorporation de silicium et la cristallisation. Des images de microscopie en transmission montrent la croissance de couches poly-cristallines de Si dans les couches déposées à 500°C aux plus fortes valeurs de P_{H_2} .

I.1.4 Morphologie des dépôts sous vide

Les modèles de croissance de couches en fonction de la température de synthèse ont été établis principalement dans le cas des dépôts en phase vapeur (PVD). Movchan et Demchisin [Movchan *et al.* 1969] ont tout d'abord distingué trois types de croissance pour différents dépôts d'oxydes en fonction du rapport entre la température du substrat pendant le dépôt (T_s) et la température de fusion (T_m) du matériau déposé (Figure II.5):

- Zone 1 ($T_s/T_m < 0,26$) : la croissance se fait en colonnes coniques avec une surface en forme de dôme séparées par des zones de vide. Le faible nombre de colonnes est provoqué par un faible nombre de germes et une diffusion à la surface faible. Dans cette configuration, le nombre de germe étant faible, on observe de grosses colonnes ;
- Zone 2 ($0,26 < T_s/T_m < 0,45$) : les grains colonnaires sont bien définis et séparés par des joints de grains inter-cristallins denses. La taille des colonnes est homogène sur toute l'épaisseur du dépôt et la surface est beaucoup moins rugueuse que pour la zone 1 ;
- Zone 3 ($T_s/T_m > 0,45$) : les grains ne sont plus colonnaires mais équiaxes, caractéristiques d'une recristallisation à haute température.

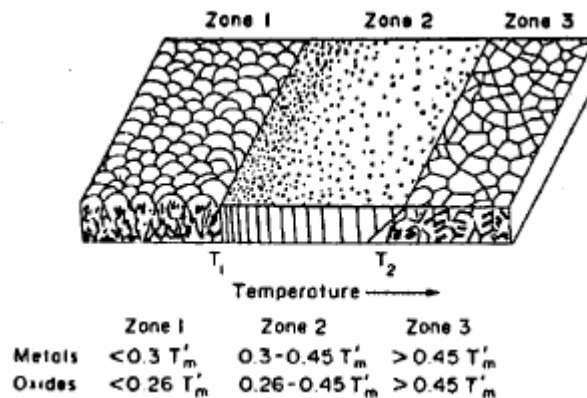


Figure II.5 : Morphologie d'une couche mince selon le modèle de Movchan et Demchishin [Movchan *et al.* 1969].

A partir de ces travaux, Thornton [Thornton 1977] a développé un modèle qui tient compte de la température du substrat mais aussi de la pression dans l'enceinte (Figure II.6). Celle-ci joue sur la distribution des espèces qui arrivent à la surface entraînant des modifications de croissance. Tout en reprenant la définition des 3 zones de Movchan, il introduit une zone de transition supplémentaire entre les zones 1 et 2 (zone T) dans laquelle les dépôts présentent une croissance mal définie sous forme de fibres.

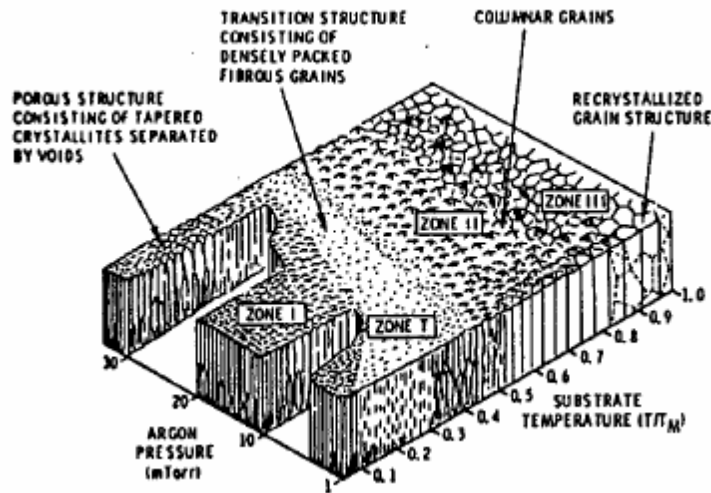


Figure II.6 : Modèle de Thornton [Thornton 1977].

I.2 Fabrication des échantillons

I.2.1 Composites

Comme le montre le schéma de la Figure II.7, le bâti de pulvérisation du laboratoire est constitué d'une enceinte principale de dépôt et d'un sas de chargement/déchargement des échantillons, évitant la remise à l'air de la chambre. D'après le schéma, cette chambre comporte trois cathodes magnétron fixées dans le bas de l'enceinte, isolées les unes des autres par des caches et des écrans pour minimiser les risques de contamination. Les cathodes, contenant des aimants permanents, sont refroidies par une circulation d'eau.

Le porte échantillon est fixé sur un élément résistif chauffant et mobile autour d'un axe central. L'ensemble substrat, porte-échantillon et four est positionné au-dessus de l'une des cibles, à une distance réglable, grâce au déplacement tridimensionnel (rotation, inclinaison et translation). Cette anode est reliée avec le reste de l'enceinte à la masse alors que la cathode est portée à un potentiel RF à 13,56 MHz. Cette dernière est connectée à un boîtier d'adaptation d'impédance automatique, afin d'empêcher l'accumulation des ions. La stabilité de la température du porte-objet est assurée par un système de régulation régi par un thermocouple placé à l'arrière du porte-objet. Le système de pompage en dynamique de l'enceinte principale, composé d'une pompe primaire et d'une pompe turbo-moléculaire,

permet d'atteindre un vide initial de quelques 10^{-7} Torr, mesuré par une jauge de type Bayard-Alpert. Les gaz très purs (99,9999%) servant à alimenter le plasma (argon, hydrogène ou un mélange des deux) sont injectés dans l'enceinte via des débitmètres massiques ; leur acheminement est assuré par des canalisations maintenues en surpression pour éviter toute contamination.

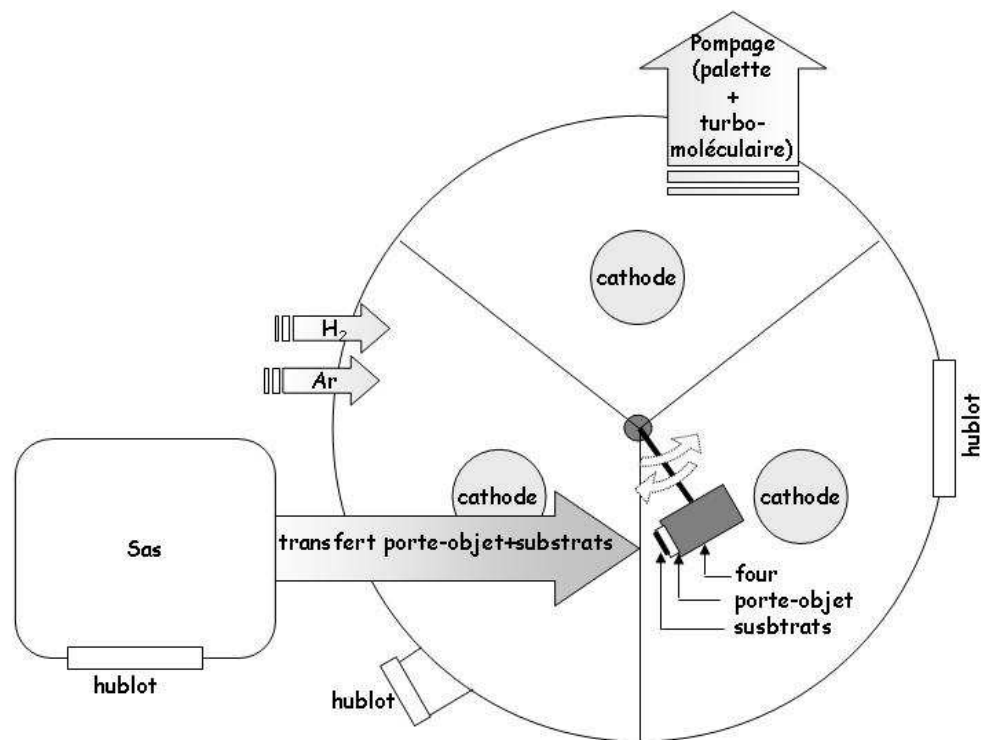


Figure II.7 : Schéma du bâti de pulvérisation.

Deux types de substrat sont utilisés pour nos expériences :

- silicium monocristallin orienté (100), de type P (dopé au bore, résistivité de 1 à 5 Ωcm), de 300 μm d'épaisseur et de 2 pouces de diamètre,
- verre de silice (SiO_2) de 10x10x1 mm^3 .

Les substrats de verre sont principalement utilisés pour les échantillons qui vont être caractérisés par des mesures de transmission optique, compte tenu de leur transparence dans le domaine de l'analyse.

La cathode est composée d'une cible de SiO_2 surmontée de plusieurs morceaux d'oxyde de néodyme (voir Figure II.8) placés sur l'anneau d'attaque préférentielle du plasma. En faisant varier ce nombre de morceaux, on peut régler la concentration en Nd^{3+} dans les films minces déposés. La quantité de morceaux de Nd_2O_3 sur la cible est donnée par la valeur

de Sr (rapport de surface) qui correspond à la surface des morceaux par rapport à celle de la cible.

Les paramètres de dépôt sont les suivants, pour un Sr donné :

- Puissance de dépôt de 60W soit une densité de puissance de $0,76 \text{ W/cm}^2$,
- Pression d'argon constante est égale à $1,12 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$,
- Pression d'hydrogène variable de $1 \cdot 10^{-3}$ à $4,5 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$,
- Dépôt à température ambiante.
- A leur sortie du réacteur, nos couches minces ont été soumises à un recuit sous flux gazeux dans un four tubulaire en quartz. La procédure suivie consiste à porter le four à la température de 900 ou 1100°C sous un flux d'azote, avant d'introduire graduellement la nacelle portant les échantillons jusqu'au centre du four. Cette opération dure quelques minutes et évite aux couches des chocs thermiques qui pourraient les dégrader et les décoller du substrat. Le temps de recuit est chronométré entre l'instant d'arrivée des couches au centre du four jusqu'à leur sortie. A la fin du recuit, les échantillons sont immédiatement extraits du four et subissent ainsi une trempe pour éviter une croissance des grains de Si.

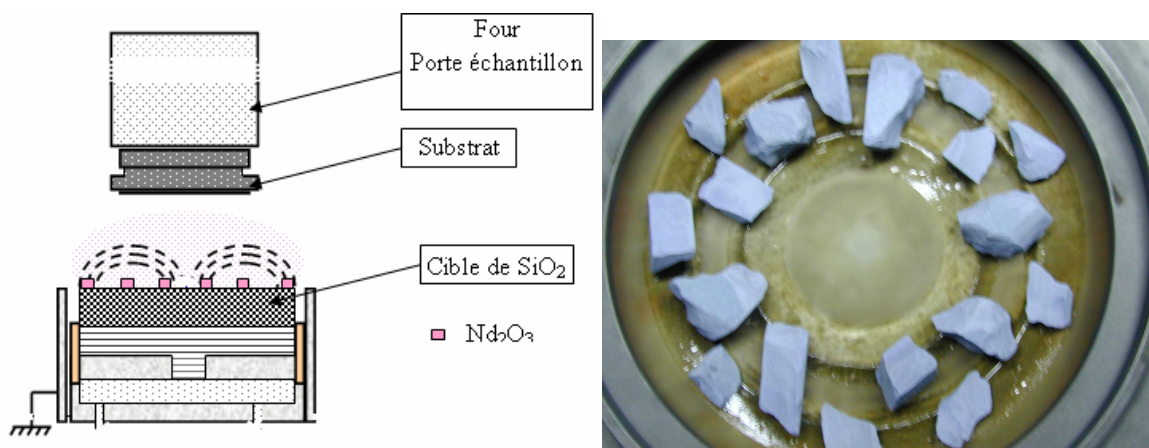


Figure II.8 : Représentation de la structure de la cathode et photo de la cathode (Sr=50%).

I.2.2 Multicouches

Le procédé de fabrication des multicouches est similaire au procédé de fabrication des couches composites. La différence réside dans l'utilisation de deux cathodes : l'une étant composée d'une cible de SiO_2 recouverte de morceaux de néodyme et l'autre étant une cible de SiO_2 seule. Tous les dépôts sont réalisés à haute température, en portant le porte-substrat à 650°C .

Les multicouches sont utilisées pour déterminer certains paramètres physiques liés au matériau. La distance d'interaction Si-Nd va être estimée en utilisant des multicouches de silice enrichie en silicium et dopées aux ions Nd^{3+} en alternance avec des couches de silice non dopées; cette configuration sera nommée par la suite : $\text{SES:Nd}^{3+}/\text{SiO}_2$. La détermination de la taille optimale du confinement des nanostructures de Si sera faite en utilisant la configuration $\text{SiO}_2:\text{Nd}^{3+}/\text{SES}$ qui représente une alternance de couches de silice dopées aux ions Nd^{3+} et de couche de silice enrichies en silicium. Les deux configurations utilisées pour les dépôts en multicouches sont représentées sur la Figure II.9.

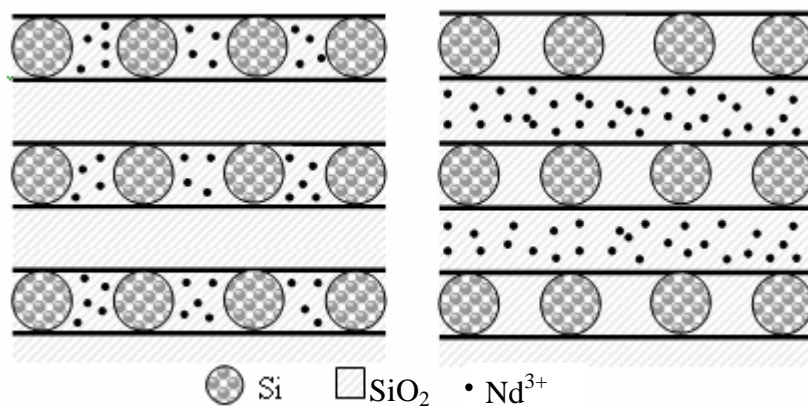


Figure II.9 : Représentation schématique des multicouches. A gauche, la configuration ($\text{SES:Nd}^{3+}/\text{SiO}_2$) pour déterminer la dimension optimale du confinement des nanostructures de Si et à droite, la configuration $\text{SiO}_2:\text{Nd}^{3+}/\text{SES}$ pour déterminer la distance d'interaction Si- Nd^{3+} [Gourbilleau *et al.* 2007].

La configuration $\text{SES:Nd}^{3+}/\text{SiO}_2$ offre la possibilité de déterminer exactement la dimension des nanograins de Si pour optimiser l'émission du Nd. La couche de SiO_2 est d'épaisseur constante 3,3 nm. On peut aussi par cette méthode déterminer la structure optimale pour une bonne émission des ions Nd^{3+} . En dessous de 2 nm de diamètre (épaisseur

de la couche de Si dopée en Nd³⁺) et quelques soient les recuits, le silicium est amorphe [Zacharias *et al.* 1999]. Plusieurs échantillons vont être déposés en ne faisant varier que l'épaisseur de la couche SES:Nd³⁺ ainsi que le nombre de couches pour conserver la même quantité globale de Nd.

La configuration SiO₂:Nd³⁺/SES permet de déterminer la distance d'interaction Si-Nd. Pour ce faire, un ensemble de multicouches est réalisé en faisant varier l'épaisseur de la couche de SiO₂ et en maintenant constante l'épaisseur de silicium. On a répété cette expérience pour deux tailles de couches de Si différentes (l'une étant de 1,1 nm et l'autre de 3,3 nm). Pour une taille de Si donnée, on a maintenu constant le nombre d'alternances SiO₂:Nd/Si (60 alternances).

II Caractérisations microstructurales

II.1 Mesures par spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)

Pour connaître la composition et établir le profil de concentration en profondeur de nos échantillons, des mesures ont été effectuées avec l'aide de I. Vickridge et E. Briand, grâce à l'équipement SAFIR de l'Institut des Nanosciences de Paris (UMR 7588).

II.1.1 Principe

La RBS est basée sur la mesure de l'énergie de particules alpha rétrodiffusées. Une petite fraction des particules alpha incidentes entre en interaction coulombienne avec les noyaux des atomes de l'échantillon. L'énergie E_I d'un α rétrodiffusé à un angle donné après la collision avec les atomes en surface est proportionnelle son énergie E_0 incidente :

$$E_I = K \cdot E_0$$

K est un facteur cinématique prenant en compte les masses des espèces de la cible. Dans le cas d'une collision élastique, le facteur K est sensible à l'angle de diffusion θ_s , défini entre la direction du faisceau incident et le détecteur (Figure. II.10), ainsi qu'au rapport entre la masse des ions incidents et celle des noyaux atomiques de la cible.

Par contre K ne dépend pas de l'énergie de l'ion incident. Ainsi la connaissance de la masse des ions α , de l'énergie des ions incidents et de celle des ions rétrodiffusés permet la détermination des éléments de la cible.

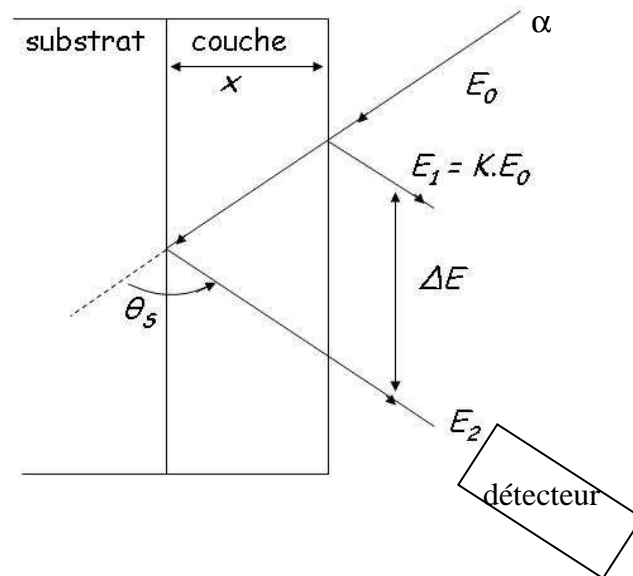


Figure II.10 : Schéma de principe de la spectroscopie de Rutherford. E_0 correspond à l'énergie des particules alpha incidentes, E_1 est l'énergie des ions d'hélium rétrodiffusés à la surface de la couche mince et E_2 est l'énergie des ions d'hélium rétrodiffusés après avoir parcouru l'épaisseur x de la couche.

En supposant que la cible est composée d'un seul type d'atome, on peut caractériser la perte d'énergie, à la profondeur x , par :

$$\Delta E = K.(E_0 - E_2) = \epsilon.N.x$$

Où N est le nombre d'atomes par unité de surface,

E_0 est l'énergie cinétique des particules alpha incidentes,

K le facteur cinématique,

ϵ est le pouvoir d'arrêt, représentant les pertes d'énergie sur l'ensemble du trajet aller et retour dans la cible. ϵ est donné par :

$$\varepsilon = -\frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx} (eV.cm^2)$$

Où ρ est la densité de la matière traversée.

Le terme $-dE/dx$, souvent notée $S(E)$, représente la perte moyenne d'énergie par unité de longueur et dépend de la composition de la cible et de l'énergie de l'ion α . De nombreuses mesures expérimentales de pouvoirs d'arrêts ont été ajustées par des relations semi-empiriques afin d'obtenir par extrapolation les pouvoirs d'arrêt de tous les éléments pour tous les ions incidents dans une large gamme d'énergie. La valeur de ε peut être calculée rigoureusement par intégration le long du parcours de l'ion, ou sous diverses hypothèses simplificatrices (par exemple : $S(E)$ varie linéairement avec E pour ΔE petite ou $K=1$). Ainsi à partir de ΔE et de ε , il est possible de déterminer l'épaisseur de la couche.

Le comptage des particules ayant une énergie comprise entre E_1 et E_2 engendre un signal de forme rectangulaire (Figure II.11).

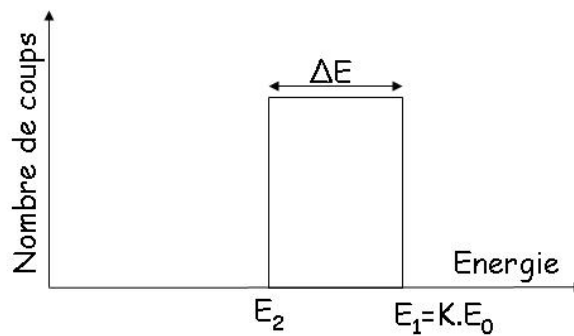


Figure II.11 : Spectre RBS théorique d'une couche mince.

Dans le cas d'une couche comportant deux éléments A et B, il est possible de déterminer la composition par le rapport atomique :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{A_A}{A_B} \times \frac{\sigma_A}{\sigma_B}$$

Avec N_A le nombre d'atomes A par unité de surface

N_B le nombre d'atomes B par unité de surface

A_A et A_B les aires des rectangles de deux éléments,

σ_A et σ_B leurs sections efficaces.

La section efficace de la diffusion élastique $\sigma(\theta_s)$, exprimée en barn (10^{-24} cm^2) est régie par la loi de Rutherford :

$$\sigma(\theta_s) = \left(\frac{Z_1 Z_2}{4E} \times \left(\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \right)^2 \times \left(\frac{1}{\sin^4 \left(\frac{\theta_s}{2} \right)} - 2 \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \right)$$

Avec Z_1 le numéro atomique de l'ion incident,

Z_2 le numéro atomique de l'atome-cible.

Enfin, la section efficace de Rutherford est connue analytiquement à 1-2% près dans nos conditions d'utilisation.

II.1.2 Analyse

La spectroscopie RBS est une technique non destructive et appropriée à l'analyse des éléments intermédiaires ou lourds. Le spectre en énergie présente une forme particulière constituée de marches successives ayant un front à une énergie caractéristique de chaque élément constitutif. La hauteur est proportionnelle à la concentration atomique de l'élément et à la section efficace de diffusion associée. Il contient une information sur la distribution en profondeur des éléments constitutifs de la cible

Nos spectres de RBS sont traités par le programme SIMNRA qui simule la diffusion de particules alpha sur des cibles constituées de couches successives à partir de la surface et homogènes en composition. Un échantillon étalon de composition parfaitement connue ($5,6 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ de Bi implanté dans le Si) permet d'établir la correspondance entre le canal et la valeur en énergie.

La Figure II.12 montre un spectre type de RBS d'un de nos échantillons.

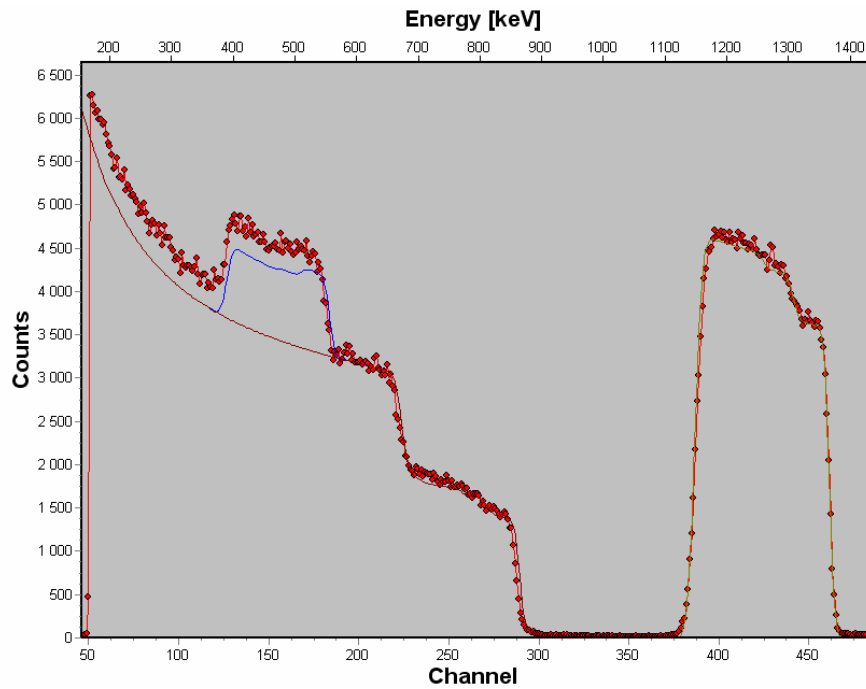


Figure II.12 : Spectre expérimental de RBS extrait de SIMNRA.

. Ce spectre présente plusieurs pics :

- le premier aux plus fortes énergies représente le néodyme (car c'est l'atome le plus lourd),
- à 850keV se trouve le pic du silicium issu de l'échantillon,
- la marche suivante (en diminuant en énergie) caractérise le pic du silicium du substrat. Compte tenu, de l'épaisseur du substrat, ce pic est très large.
- à 550keV, on trouve le pic de l'oxygène (qui est l'élément le plus léger dans nos couches) et qui est superposé au signal du silicium.

Ce spectre de RBS nous renseigne aussi sur les inhomogénéités de composition du film mince en Si, O et Nd. En effet, la RBS permet de tracer les profils de concentration des échantillons jusqu'à des épaisseurs de 2 μm . La RBS ne voit pas les défauts de dimensions inférieures à 10 nm. On peut aussi remarquer que la largeur des pics de chacun des éléments est équivalente, ce qui signifie que les trois éléments sont présents à différentes concentrations dans l'épaisseur de l'échantillon. On peut en déduire l'épaisseur du film.

Comme cela a été décrit ci-dessus, les surfaces relatives de chaque pic nous renseignent sur les proportions relatives de chaque élément. La composition du film peut donc être déduite à quelques pourcents près.

II.2 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est un outil puissant d'analyse structurale à l'échelle nanométrique ainsi qu'un outil d'analyse élémentaire quand la colonne du microscope est équipée d'un analyseur de type Energy Dispersive Spectroscopy (EDS).

La microscopie en transmission consiste à placer un échantillon sous un faisceau d'électrons accélérés sous une haute tension. Dans le cas de cette étude, nous avons utilisé un microscope opérant à une tension de 200 kV et doté d'un faisceau à effet de champ. La résolution spatiale de ce dernier est de 0.22 nm.

II.2.1 Préparation des échantillons

Pour étudier la microstructure, les observations en MET ont été réalisées en section transverse, c'est-à-dire, suivant une direction perpendiculaire à la direction de croissance des films. Pour obtenir des micrographies de bonne qualité, les régions observables doivent avoir une épaisseur suffisamment faible, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, qui est atteinte après plusieurs opérations délicates et décisives :

- découpage de l'échantillon en lamelles ($5 \times 2 \text{ mm}^2$),
- collage (*Araldite*) d'une paire de lamelle, en assurant un contact film contre film,
- insertion de l'ensemble dans un support cylindrique en laiton (Figure II.13a),
- étuvage à 80°C pendant une demi-journée afin que la colle sèche,
- découpage en rondelles d'une épaisseur de $200 \mu\text{m}$ (Figure II.13b),
- amincissement des rondelles jusqu'à une épaisseur de $100 \mu\text{m}$ (Figure II.13c),
- rodage de chacune des faces par l'utilisation combinée d'une pâte abrasive (pâte diamantée) et d'un mouvement mécanique rotatif de la rondelle combiné à celui d'un petit disque (*dimpler*). Il apparaît ainsi une cavité hémisphérique, présentant au centre une épaisseur de 5 à $10 \mu\text{m}$ (Figure II.13d).
- amincissement au centre par un faisceau rasant d'ions Ar^+ à un angle de 15° et sous une puissance de 5 keV (amincisseur ionique *Gatan Dual Ion Mill 600*) jusqu'au perçage, conduisant à un amincissement (Figure II.13e).

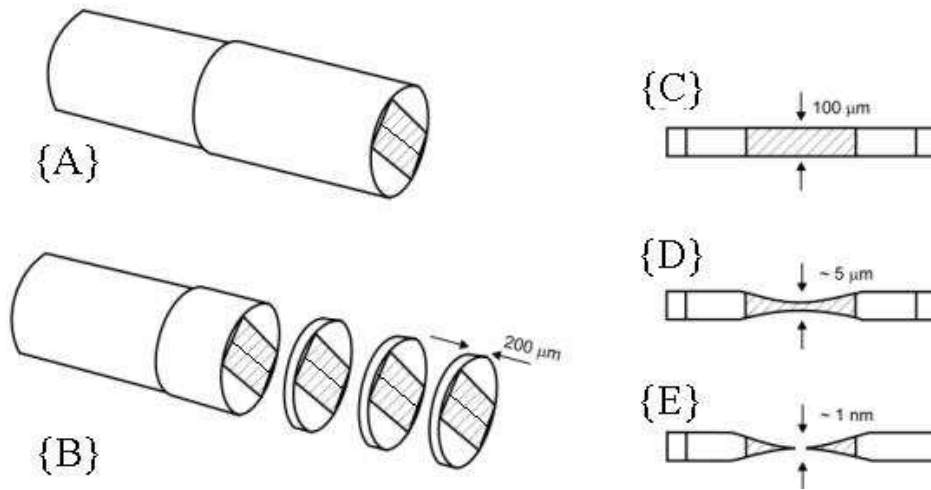


Figure II.13 : Méthode de préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission [Colliex 1998].

II.2.2 Formation de l'image

Selon la théorie d'Abbe, la formation de l'image peut-être décrite par une succession de deux transformées de Fourier successives de l'onde à la sortie du cristal. De la première résulte la Figure II. de diffraction dans le plan focal de la lentille objective. La transformée de Fourier inverse assure la correspondance entre la figure de diffraction et l'image (Fig. II.14). Entre le plan focal de la lentille objectif et le plan de l'écran où l'image est observée, sont placées des lentilles électromagnétiques intermédiaires qui permettent de visualiser sur l'écran, soit la figure de diffraction, soit l'image correspondante. Un autre jeu de lentilles joue sur leur grandissement.

La diffraction des électrons obéit à la relation de Bragg :

$$2d_{(hkl)} \sin(\theta) = n\lambda$$

La loi de Bragg relie la distance inter-réticulaire, d_{hkl} , dans le réseau cristallin à l'angle de diffraction 2θ (entre le faisceau incident et le faisceau transmis) et à la longueur d'onde λ . Pour qu'il y ait diffraction dans un réseau cristallin il faut que λ soit inférieur à $2d_{hkl}$; par conséquent pour des distances d de l'ordre de 0,1 à 0,3 nm il en résulte que λ doit être inférieur à 0,2 à 0,6 nm.

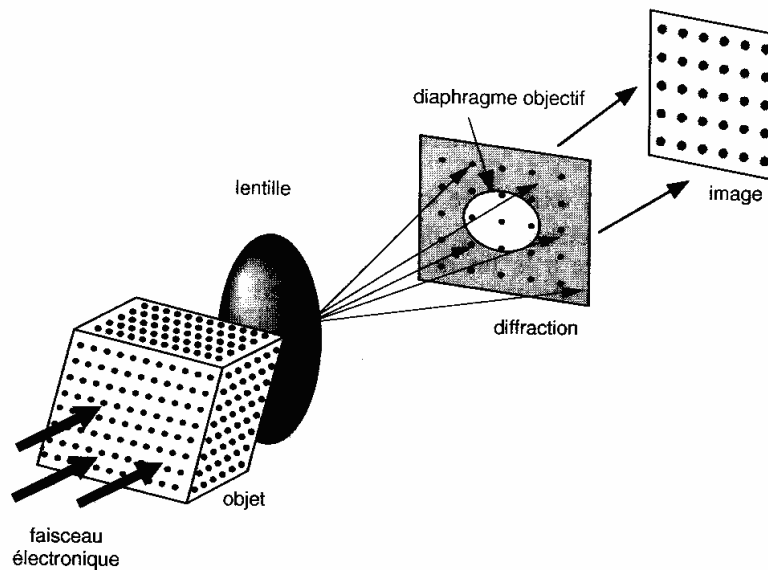


Figure II.14 : Le principe de fabrication d’image de structures cristallines en microscopie électronique à transmission à très haute résolution : on obtient sur l’écran final une image d’interférences entre les différents faisceaux diffractés identifiables dans le plan de diffraction [Colliex 1998].

Pour les électrons de haute énergie utilisés en microscopie électronique, la longueur d’onde est environ 100 fois plus faible que la distance entre les plans inter-réticulaires ($\lambda = 0,027 \text{ \AA}$). La figure de diffraction qui apparaît dans le plan focal de la lentille objectif du microscope est une coupe du réseau réciproque par la sphère d’Ewald de rayon très grand ($1/\lambda$), donc de faible courbure de sorte que cette coupe est alors assimilable à un plan. Chaque réflexion sur la figure de diffraction correspond alors à un nœud du réseau réciproque et donc à une famille de plans réticulaires (hkl) dont la distance inter-réticulaire se détermine à partir de la relation :

$$Rd_{(hkl)} = L.\lambda$$

avec L est la longueur de caméra (donnée propre au microscope) et R étant la distance entre le faisceau transmis non diffracté et la tâche de diffraction. La quantité $L\lambda$ est appelée constante du microscope.

L’origine des contrastes observés sur une image en MET est multiple et il faut être prudent quant à leur interprétation, puisqu’en microscopie conventionnelle, il existe communément deux principaux modes d’observations : le mode en champ clair et le mode en champ sombre, qui dépendent de la zone sélectionnée avec le diaphragme objectif. Quand le

diaphragme objectif sélectionne le faisceau transmis, le contraste sera un « champ clair » alors que si ce sont les faisceaux diffractés qui sont sélectionnés, on travaillera en « champ sombre ». Le mode haute résolution consiste à prendre toutes les informations en même temps, on travaille en multifocal.

II.2.3 Analyse EDS

Le faisceau d'électrons se comporte comme une onde plane monochromatique lorsqu'il interagit avec de la matière cristallisée. L'interaction élastique induit les phénomènes de diffraction des électrons dont l'analyse permet d'obtenir des informations sur la structure du matériau. Quant aux interactions inélastiques : diffusion inélastique, absorption, excitation atomique suivie d'émissions de photons ; elles sont souvent utilisées pour effectuer des analyses électrons/matière (diffraction électronique et formation de l'image). La figure II.15 représente le processus d'excitation-déexcitation d'un atome soumis à un bombardement d'électron de forte énergie. L'atome est alors dans un état excité (formation d'un trou sur une orbitale de cœur) et il revient à un état fondamental par transition d'un électron occupant initialement l'un des niveaux d'énergie supérieure vers l'état inoccupé d'énergie inférieure. Ce processus de déexcitation est accompagné de l'émission d'une autre particule (émission secondaire), ces particules sont de deux types :

- Des photons dans le domaine des rayonnements X,
- Des électrons Auger.

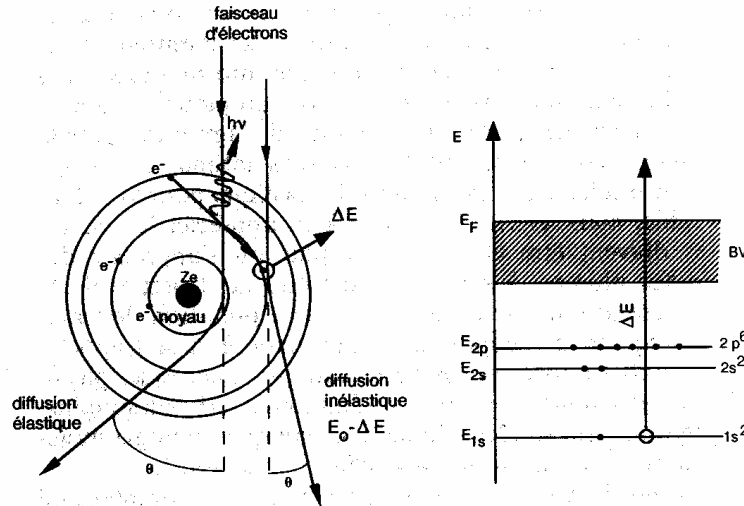


Figure II.15 : A gauche, diffusion élastique et inélastique entre un électron incident de haute énergie et un atome. A droite, niveaux énergétiques concernés par une excitation électronique avec la perte d'énergie correspondante subie par l'électron incident de haute énergie [Colliex 1998].

L'analyse EDS (analyse par dispersion d'énergie) est basée sur l'analyse de l'émission X secondaire. Il s'agit de mesurer la longueur d'onde des photons émis sous l'impact du faisceau d'électrons primaires. Cette mesure est effectuée par une diode semi-conductrice, Si-Au, maintenue à 77K. L'EDS nous permet de faire des analyses élémentaires qualitatives relatives sur des zones très ciblées du matériau avec des sondes allant de 2 à 10 nm ; on peut ainsi caractériser des inhomogénéités.

II.3 Analyse par rayonnements X

Les techniques de diffraction X sont utilisées pour la caractérisation des matériaux sous forme de couches minces et multicouches. Elles permettent d'obtenir des informations sur : le degré de cristallinité (configuration en diffraction) et sur la rugosité aux interfaces et la périodicité (mesures de réflectivité).

Le diffractomètre utilisé est un Philips X'pert MPD muni d'une anticathode de cuivre délivrant les raies $K_{\alpha 1}$ de longueur d'onde de 1,5406 Å, $K_{\alpha 2}$ de longueur d'onde de 1,5444 Å et K_{β} . Cette dernière est éliminée par un monochromateur plan de graphite placé entre l'échantillon et le détecteur de photons X.

II.3.1 Réflectivité X

Le diffractomètre utilisé permet de varier de manière symétrique l'angle d'incidence θ (tube de rayon X sur bras mobile) et de mesurer l'intensité réfléchie à un angle 2θ d'émergence à l'aide d'un détecteur fixé lui aussi sur un bras mobile. Le faisceau X incident est un faisceau monochromatique issu d'une cathode de Cu. L'intensité réfléchie décroît avec 2θ et présente dans le cas de multicouches périodiques de nombreuses petites franges dites « franges de Kiessig » et plusieurs pics de Bragg (voir Figure II.10).

Les mesures de réflectivité X ont servi à la calibration des vitesses de dépôt pour des épaisseurs de couches inférieures à 150 nm environ. Les franges de Kiessig sont dues à la superposition d'interférences constructives et destructives issues des interfaces air/multicouche et multicouche/substrat. La période des franges est reliée à l'épaisseur totale du film. L'amplitude des oscillations des franges ainsi que le domaine angulaire où elles apparaissent indiquent la qualité des deux interfaces en termes de rugosité. La position angulaire des maxima des franges vérifie la loi de Bragg corrigée de la réfraction :

$$\sin^2 \theta_n = \left(\frac{\lambda}{2\Delta_z} \right)^2 n^2 + 2\delta$$

Dans cette étude, nous nous sommes limités aux mesures classiques de réflectivité spéculaire (variation de θ couplée de manière symétrique avec celle du détecteur de 2θ). L'analyse s'est en définitive limitée à l'obtention de la période Δ_z (détermination de l'épaisseur et de la cinétique de dépôt) et à l'observation qualitative de l'état de rugosité des interfaces juste après le dépôt et le recuit.

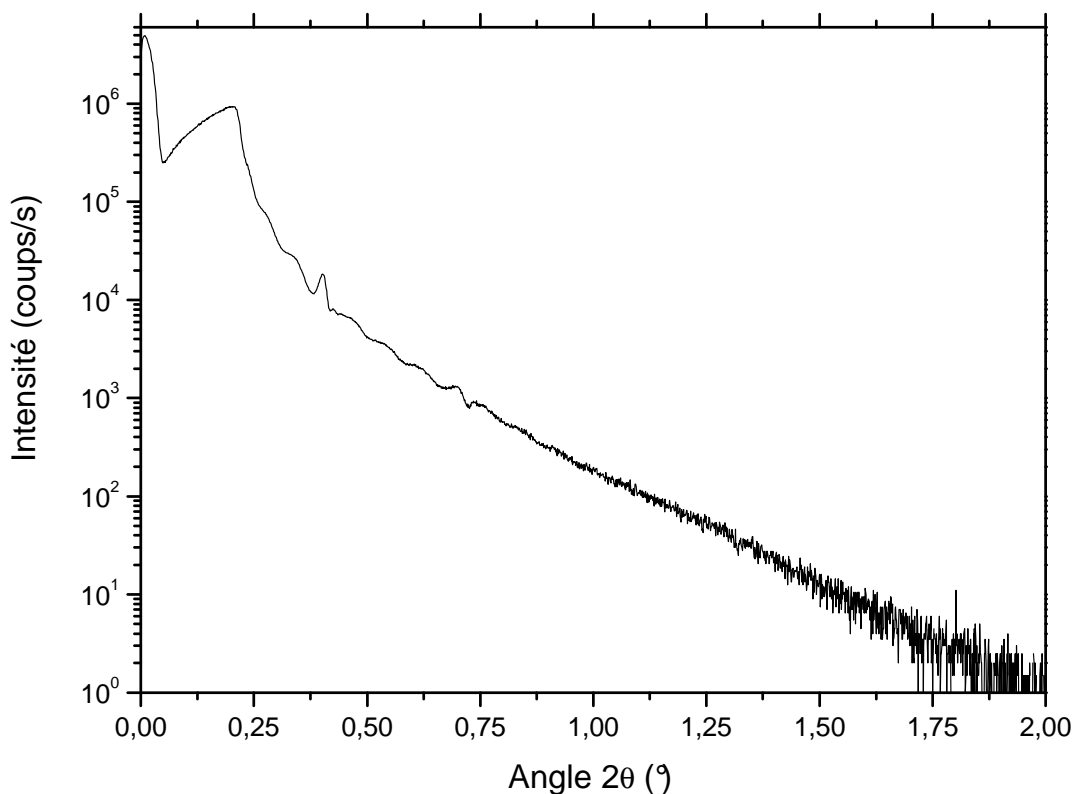


Figure II.10 : Spectre de réflectivité des rayons X d'une couche composite recuite.

II.3.2 Diffraction X

Tous les diagrammes de diffraction sont corrigés du signal de la raie $K_{\alpha 2}$ du Cu avant d'être analysés. L'angle 2θ entre le détecteur et le faisceau direct non dévié varie entre 20° et 80° . Le dispositif expérimental est représenté sur la Figure II.11.

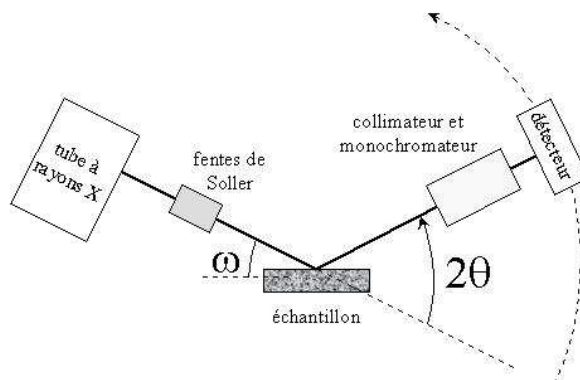


Figure II.11 : Dispositif expérimental de diffraction des rayons X.

L'angle 2θ entre le détecteur et le faisceau direct non dévié varie entre 20° et 80° . Chaque acquisition ($\omega-2\theta$) est réalisée sous incidence rasante ($\omega = 0,5^\circ$) pas à pas avec un pas de $0,01^\circ$ en 2θ . Cette configuration permet aussi de sonder une quantité maximale de l'échantillon. L'incidence rasante permet aussi de limiter la profondeur de pénétration des rayons X pour diminuer l'intensité des pics de diffraction engendrés par le substrat. Notre matériau n'étant pas complètement cristallisé, les éléments diffractant donnent naissance à des pics de diffraction de largeurs variables. Un ensemble de pic est caractéristique d'un composé ou d'un élément dans une configuration cristallisée propre. Typiquement, on observe des pics liés au silicium, à la silice et parfois même à des composés à base de néodyme. La mesure à mi-hauteur des bandes du silicium (hors pics du substrat) nous renseigne sur la taille des nano-cristallites de Si dans la matrice de SiO_2 par l'intermédiaire de la relation de Scherrer. Nos études en diffraction des rayons X nous donnent des informations sur la quantité relative d'espèces cristallisées dans la couche mince. Toutes les informations recueillies par cette technique sont qualitatives.

II.4 *Caractérisations optiques*

II.4.1 **Transmission optique**

Cette technique de caractérisation permet d'accéder à l'indice de réfraction dans le domaine du spectrophotomètre utilisé entre 400 et 2400 nm, et de déterminer l'épaisseur des films. Les spectres de transmission optique ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à double faisceaux du type Perkin-Elmer $\lambda 9$, mis à notre disposition par le CIRIL (UMR 6637 CNRS) à Caen. Un faisceau monochromatique de longueur d'onde variable est envoyé sous incidence normale sur des films minces déposés sur un substrat transparent de silice. L'absorption due au substrat étant négligeable dans la gamme 400 – 2400 nm, le signal mesuré est celui transmis par le film.

Le spectre de transmission optique du film est obtenu en comparant l'intensité transmise à travers l'échantillon avec l'intensité du faisceau de référence. Un spectre de transmission type est montré sur la Figure II.12, où l'on distingue généralement dans la partie transmise des oscillations résultant des interférences dues aux multiples réflexions sur la surface du film et l'interface film-substrat.

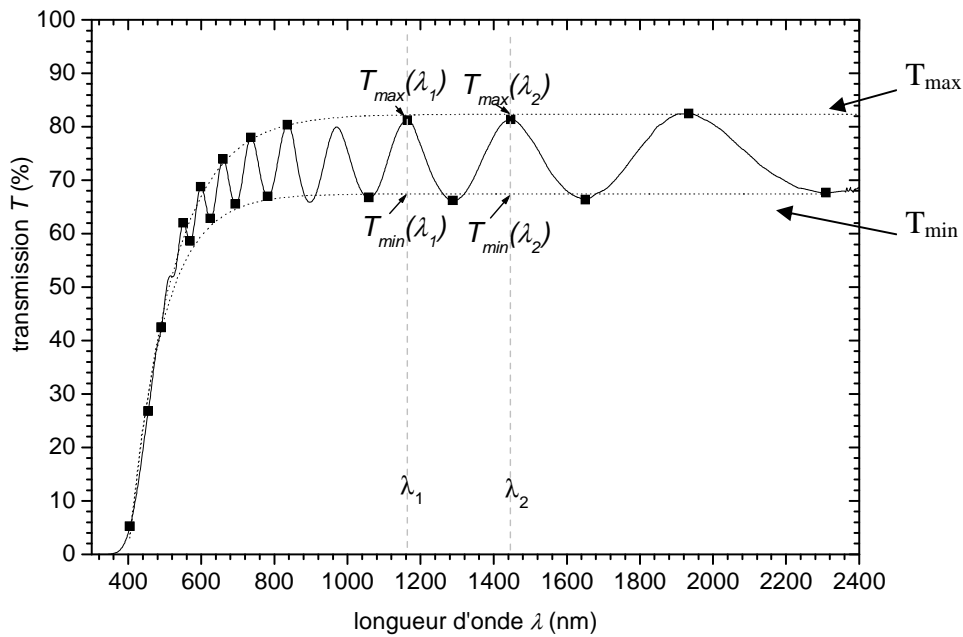


Figure II.12 : Spectre typique de transmission optique.

On peut tracer les deux courbes enveloppes de ces oscillations (courbes en pointillées, $T_{\max}(\lambda)$ et $T_{\min}(\lambda)$). L'analyse physique de ces oscillations permet d'aboutir à l'équation suivante :

$$n^4(\lambda) - n^2(\lambda) \left(1 + n_s^2 + \frac{16n_s^2}{(1+n_s^2)^2} \times \left(\frac{1}{T_{\min}(\lambda)} - \frac{1}{T_{\max}(\lambda)} \right) \right) + n_s^2 = 0$$

Avec $n(\lambda_1)$ l'indice de réfraction moyen sur la zone sondée (10x5 mm²),

n_s l'indice de réfraction du substrat égal à 1,456,

$T_{\min}(\lambda_1)$ l'ordonnée de l'enveloppe des "minima" à la longueur d'onde donnée λ_1 et

$T_{\max}(\lambda_1)$ l'ordonnée de l'enveloppe des "maxima" à la longueur d'onde donnée λ_1 .

En résolvant cette équation pour deux longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 correspondant à deux extrema successifs, les indices de réfraction $n(\lambda_1)$ et $n(\lambda_2)$ sont déterminés. Puis ces indices sont injectés dans l'expression suivante permettant d'obtenir l'épaisseur e :

$$e = \frac{1}{2} \left| \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 n(\lambda_1) - \lambda_1 n(\lambda_2)} \right|$$

Cette technique est complémentaire de la réflectivité des rayons X et de l'ellipsométrie (présentée ci-après). Nous n'utilisons que les indices de réfraction infrarouge fournis par le logiciel car ils correspondent à la gamme d'émission de notre matériau.

II.4.2 Ellipsométrie

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique qui permet la détermination des grandeurs optiques (n et k , respectivement parties réelle et imaginaire de l'indice optique) et de l'épaisseur d'un film mince. Son principe est basé sur l'analyse de la variation de la polarisation d'un faisceau lumineux incident après sa réflexion à la surface de l'échantillon, voir sur la Figure II.16 [Charvet 1997].

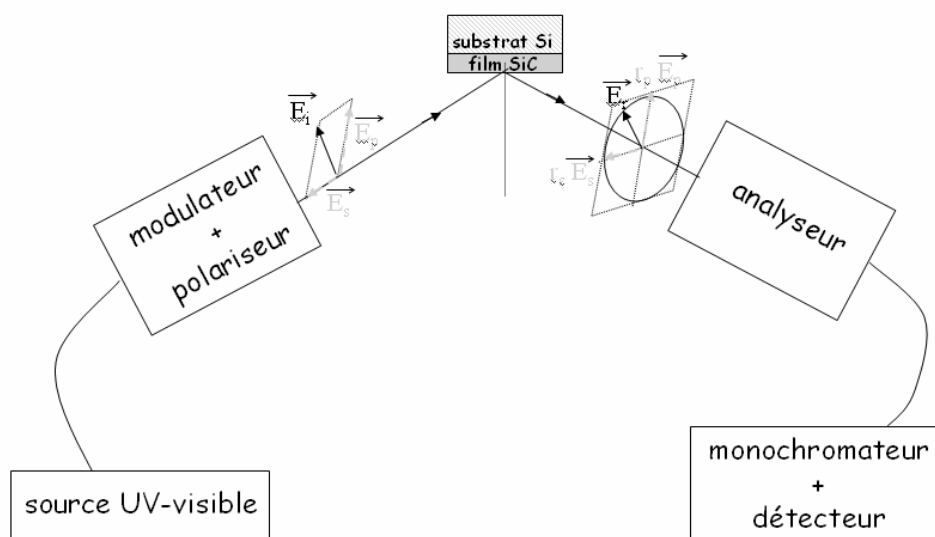


Figure II.16 : Schéma de l'ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase [Charvet 1997].

Les spectres sont acquis dans le domaine d'énergie de 1,5 à 5 eV par l'ellipsométrie UVISEL Jobin-Yvon à modulation de phase utilisé au laboratoire. Ces spectres permettent de mesurer les deux angles ellipsométriques Ψ et Δ , liés par la relation suivante :

$$\frac{\bar{r}_p}{\bar{r}_s} = \tan \psi \times \exp(i\Delta),$$

où \bar{r}_p et \bar{r}_s sont les coefficients de réflexion complexes dans le cas des polarisations parallèles et perpendiculaires. La lumière produite par une lampe Xénon est guidée par une fibre optique

jusqu'au polariseur suivi d'un modulateur photo-élastique qui assure la modulation dans le temps de la phase en introduisant un déphasage sinusoïdal (50 kHz) entre les composantes parallèles et perpendiculaires du champ électrique incident. Le faisceau réfléchi par la surface de l'échantillon traverse un analyseur puis un monochromateur avant d'être enfin détecté par un photomultiplicateur. Pour chaque longueur d'onde, le couple de valeurs (Ψ , Δ) est extrait. Remarquons que les films élaborés ont une épaisseur comparable à la longueur d'onde du faisceau incident, ce qui entraîne l'apparition d'oscillations dans les spectres dues aux interférences engendrées.

Pour modéliser nos courbes, nous nous plaçons dans l'approximation des milieux effectifs (EMA), ce modèle suppose que l'échantillon est le résultat du mélange de tous les matériaux qui le compose. Ce modèle décrit le mieux les milieux isotropes et homogènes et il est caractérisé par l'équation suivante :

$$\sum_i f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m} = 0$$

Les grandeurs optiques (n et k) de l'échantillon sont déduites en modélisant les spectres expérimentaux I_c et I_s . Ces deux courbes sont définies par :

$$I_s = I' \sin 2\Psi \sin \Delta$$

$$I_c = I' \cos 2\Psi$$

avec, $I' = \frac{E^0}{4} (|r_p|^2 + |r_s|^2)$ et E^0 l'amplitude du champ électrique de l'onde lumineuse.

La modélisation tient compte de la contribution du substrat de silicium monocristallin. Le spectre de référence est disponible dans la banque de données du logiciel fourni par Jobin-Yvon. Nous utilisons un modèle de dispersion « New Amorphous » pour reproduire directement les spectres des paramètres optiques de nos films minces. Ce modèle a été établi à l'origine pour rendre compte des propriétés optiques d'isolants et de semi-conducteurs amorphes, puis étendu à leurs homologues cristallins. Ce modèle est décrit par les équations ci-dessous :

$$n(E) = n_\infty + \frac{B(E - E_j) + C}{(E - E_j)^2 + \Gamma_j^2}$$

$$k(E) = \frac{f_j(E - E_g)^2}{(E - E_j)^2 + \Gamma_j^2} \quad \text{si } E > E_g$$

ou

$$k(E) = 0 \quad \text{si } E < E_g$$

Avec $B = \frac{f_j}{\Gamma_j} \times (\Gamma_j^2 - (E_j - E_g)^2)$ et $C = 2f_j\Gamma_j \times (E_j - E_g)$

Où :

- f_j est une force d'oscillateur,
- $E_{j,g}$ sont des énergies d'oscillateur libre, exprimées en eV,
- Γ_j à un facteur d'amortissement,
- n_∞ est l'indice à haute énergie.

Les interférences sur les spectres de I_c et de I_s (informations équivalentes à Δ et ψ), dues aux réflexions multiples, permettent d'obtenir l'épaisseur du film. Les paramètres n_∞ , E_j , Γ_j , E_g et f_j ainsi que l'épaisseur de la couche sont ajustés en cherchant à minimiser l'écart entre le spectre expérimental et la courbe.

La Figure II.17 présente, par exemple, les spectres des grandeurs d'ellipsométrie spectroscopique $I_s(E)$ et $I_c(E)$, pour un film déposé à $T_D = 600^\circ\text{C}$. L'échantillon est modélisé par l'empilement:

- d'une couche semi-infinie (substrat) de silicium monocristallin dont nous disposons d'un spectre de référence,
- d'une couche d'épaisseur, d_f , et caractérisée par les 5 paramètres (n_∞ , E_j , Γ_j , E_g et f_j) de la loi de dispersion du modèle « New Amorphous », correspondant à notre échantillon.

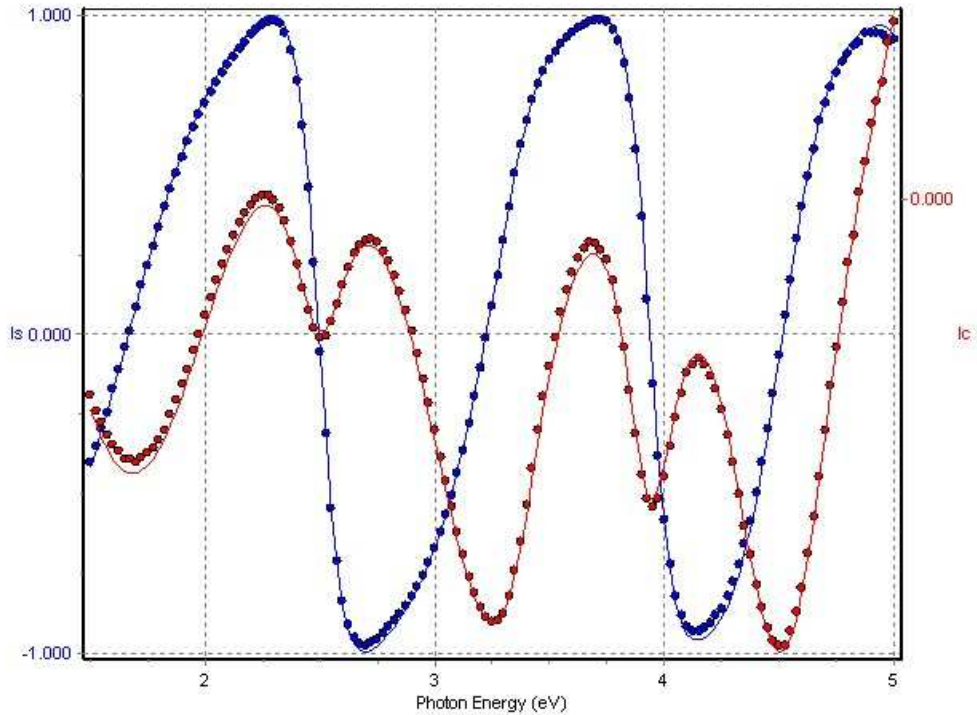


Figure II.17 : Spectres ellipsométriques expérimentaux $I_s(E)$ (bleu) et $I_c(E)$ (rouge) et simulés par le programme Psi-Delta2 (trait continu).

Avec une telle structure, les spectres ellipsométriques sont, en général, mal reproduits. La réponse optique d'un film mince sondé par ellipsométrie est régie non seulement par la nature des matériaux qui le constituent mais aussi par l'état de surface de la couche (rugosité, inhomogénéité d'épaisseur). Pour prendre en compte ces effets et simuler convenablement les spectres ellipsométriques, une surcouche est prise en considération, elle représente la rugosité de surface. Cette surcouche d'épaisseur d_s est constituée du même matériau que celui du film proprement dit mais elle comporte une fraction de vide f_v ($n = 0$), comme montré sur la Figure II.18.

Les mesures par ellipsométrie nous ont apporté des informations concernant l'épaisseur des films (en corrélation avec les données de la réflectivité X) et l'indice de réfraction. A partir de ce dernier, nous déduisons qualitativement la quantité de Si en excès dans l'échantillon [Moreno *et al.* 2005].

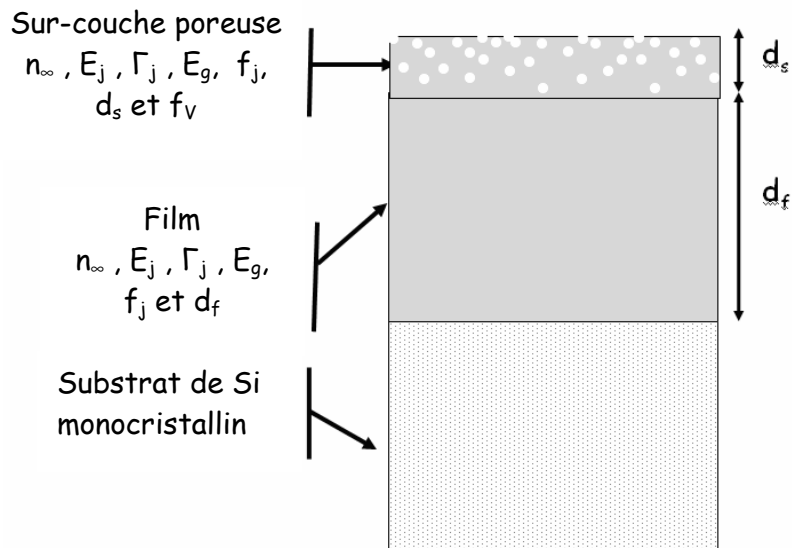


Figure II.18 : Modélisation typique d'un échantillon en vue de simuler les spectres ellipsométriques.

II.4.3 Spectroscopie de photoluminescence

L'étude des propriétés de photoluminescence des couches est incontournable dans la mesure où on s'attache à cerner les potentialités d'application de telles structures dans le domaine de l'optoélectronique. Le spectromètre de photoluminescence disponible au SIFCOM permet de détecter les émissions entre 500 nm et 1800 nm induites par l'interaction entre le faisceau d'un laser d'argon à 488 nm et l'échantillon. Cette gamme d'énergie couvre une partie du spectre visible et du proche infrarouge.

Le principe général des expériences de photoluminescence consiste à mesurer la lumière émise par un échantillon au cours de processus de relaxation après excitation à une longueur d'onde donnée. Le spectromètre disponible au SIFCOM est composé de (voir Figure II.19) :

- une source laser de type laser Ar multi-raies, utilisé à 488 nm,
- un « chopper » à fréquence réglable (63 Hz),
- une détection synchrone
- un système de miroir et de lentilles,
- un monochromateur
- et d'un système de détection, photomultiplicateur visible (500 – 800 nm) ou détecteur germanium (Ge) refroidi à l'azote pour détecter dans le proche infrarouge (800 – 1800 nm).

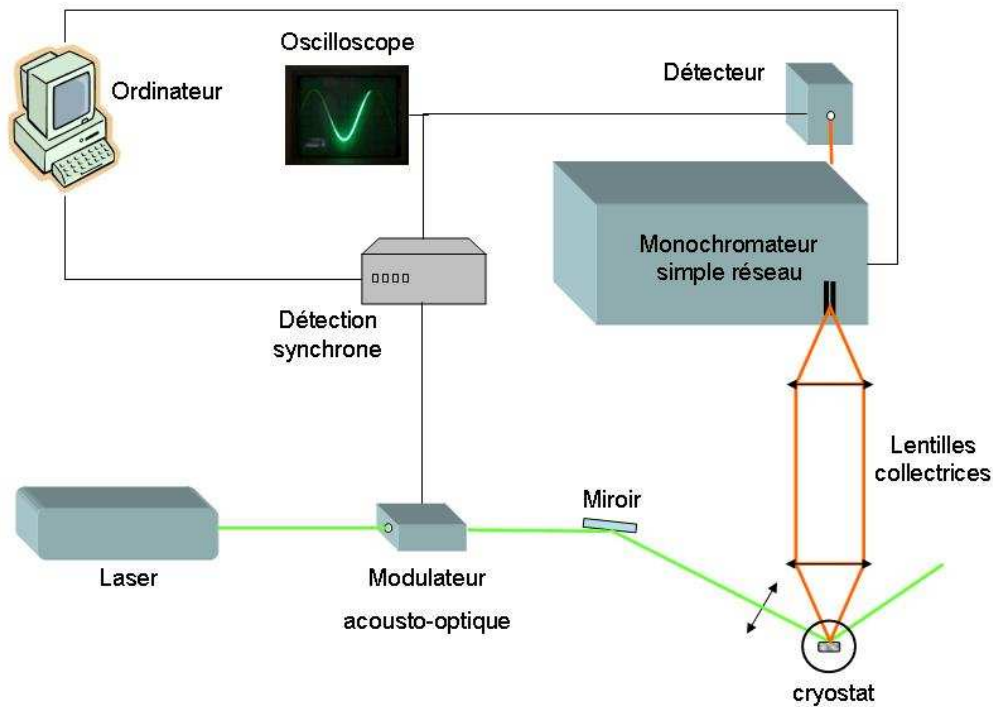


Figure II.19 : Schéma de principe du dispositif de photoluminescence.

Les courbes de réponse du système de détection dans le domaine du visible et dans l'infrarouge ont été déterminées par la mesure du spectre d'une lampe en tungstène calibrée. Les spectres des échantillons ont été alors systématiquement corrigés. Par ailleurs, l'intensité relative de la photoluminescence des échantillons est estimée par la mesure systématique du spectre d'un même échantillon pris comme « référence ».

II.4.3.a Spectroscopie de PL résolu en temps

Le fait de travailler avec un laser pulsé (Nd :YAG) permet de faire des mesures de comportement temporel de la photoluminescence. Nous avons pour cela eu recours à un spectromètre spécifique, mis à notre disposition par J.-L. Doualan du CIRIL (UMR 6637 CNRS-CEA). Pour ce faire, au lieu de mesurer l'intensité du signal de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde, l'ensemble du signal de l'oscilloscope va être enregistré en fonction du temps.

Le spectre de décroissance de photoluminescence est mesuré en fixant au faisceau laser exciteur à la même longueur d'onde (488 nm) que celle employée pour les mesures classiques (Figure II.20). Le monochromateur est successivement réglé à 800 nm (pour le signal des ng-Si) puis à 920 nm (maximum d'émission des ions Nd^{3+}) voisin du maximum de photoluminescence de nos films. La détection est faite via un photomultiplicateur qui détecte entre 600 et 1200 nm (l'utilisation d'un détecteur au Ge n'est pas envisageable car le temps de réponse du détecteur n'est pas adapté à des mesures de temps de vie courts). Ce système permet de mesurer des durées de vie radiative inférieures à 1 μs . Le rapport signal sur bruit est amélioré en sommant tous les chronogrammes enregistrés pendant une minute à l'oscilloscope.

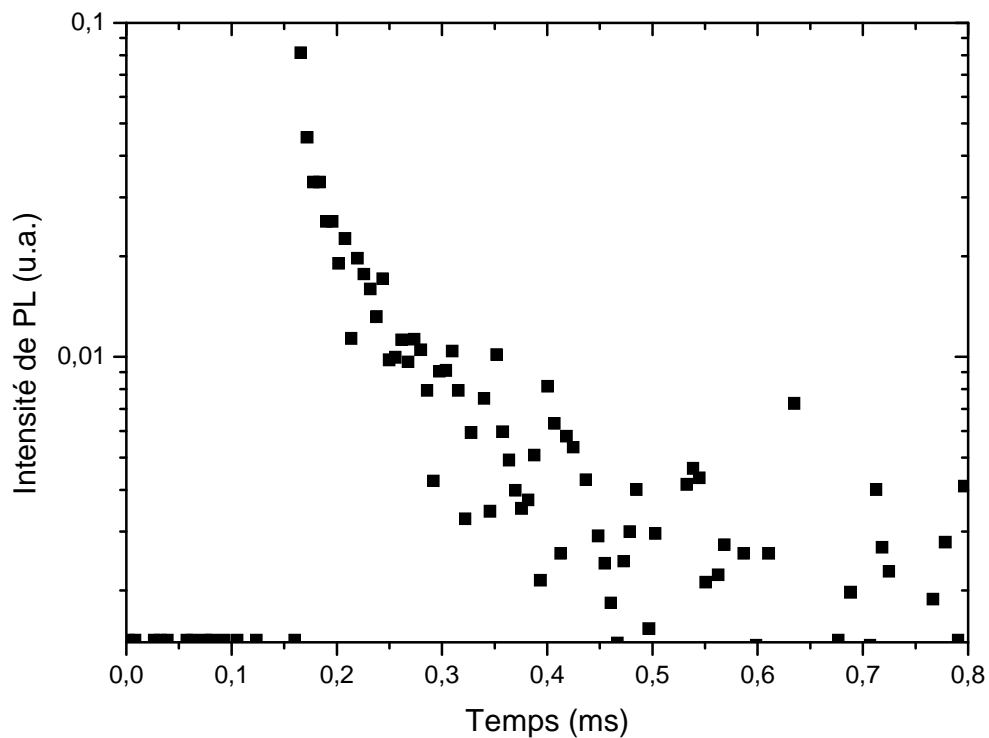


Figure II.20 : Représentation typique d'un chronogramme $I_{\text{PL}} = f(t)$ du Nd^{3+} enregistré à 920 nm.

Bibliographie

- [Budtz-Jørgensen *et al.* 1999] C. V. Budtz-Jørgensen, P. Kringhøj and J. Bøttiger, Surf. Coat. Technol. **116-119** (1999) 938.
- [Budtz-Jørgensen *et al.* 2001] C. V. Budtz-Jørgensen, P. Kringhøj, J. F. Nielsen and J. Bøttiger, Surf. Coat. Technol. **135** (2001) 299.
- [Charvet 1997] S. Charvet (1997). Principe de l'ellipsométrie spectroscopique à modulation de phase.
- [Colliex 1998] C. Colliex (1998). La microscopie électronique.
- [Gourbilleau *et al.* 2007] F. Gourbilleau, C. Dufour, R. Madelon and R. Rizk, (2007) J. Lum. **126** 581.
- [Lieberman *et al.* 2005] M.A. Lieberman and A.J. Lichtenberg (2005). Principles of Plasma Discharges and Materials Processing.
- [Mason *et al.* 1997] R. S. Mason, P. D. Miller and I. P. Mortimer, Phys. Rev. E **55** (1997) 7462.
- [Moreno *et al.* 2005] J.A. Moreno, B. Garrido, P. Pellegrino, C. Garcia, J. Arbiol, J.R. Morante, P. Marie, F. Gourbilleau and R. Rizk, J. Appl. Phys. **98** (2005) 013523.
- [Movchan *et al.* 1969] B.A. Movchan and A.V. Demchisin, Fiz. Met. Metalloved. **28** (1969) 83.
- [Ternon *et al.* 2002] C. Ternon, F. Gourbilleau, X. Portier, P. Voivenel and C. Dufour, Thin Solid Films **419** (2002) 5.
- [Thornton 1977] J.A. Thornton, Ann. Rev. Mater. Sci. **7** (1977) 239.
- [Tsuji *et al.* 1991] K. Tsuji and K. Hirokawa, Thin Solid Films **205** (1991) 6.
- [Vaufrey 2003] D. Vaufrey (2003). Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques. Dispositifs de l'électronique intégrée. Lyon, Ecole centrale de Lyon.
- [Zacharias *et al.* 1999] M. Zacharias, J. Blasing, P. Veit, L. Tsybeskov, K. Hirschman and P.M. Fauchet, Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 2614.

CHAPITRE III :

LES COMPOSITES SES :Nd³⁺

OPTIMISATION DES PROPRIETES OPTIQUES

Cette partie concerne les dépôts, l'étude structurale et les propriétés optiques des couches composites.

I Les conditions de dépôts

I.1 Conditions générales

Nous présentons l'évolution des propriétés de photoluminescence en faisant varier les paramètres de dépôts : le rapport de surface (Sr) et la pression partielle d'hydrogène (P_{H_2}) dans l'enceinte. Le Tableau III.1 ci-dessous reporte les valeurs des paramètres de dépôt.

Paramètres de dépôt	Valeurs
Rapport de surface (Sr)	Chronologiquement : 50, 23, 12 et 5%.
Pression partielle d'hydrogène (P_{H_2})	0; 0,48; 1,12; 1,68; 2,62 et $4,5 \cdot 10^{-2}$ Torr
Distance inter-électrode	7 cm.
Puissance radiofréquence	60 Watt ($0,76 \text{ W/cm}^2$).
Pression d'argon	$1,12 \cdot 10^{-2}$ Torr.

Tableau III.1 : Paramètres de dépôts des couches composites.

Nous allons réaliser une analyse des résultats de manière chronologique. Pour chaque valeur de Sr, nous avons systématiquement réalisé des dépôts avec 6 pressions partielles d'hydrogène différentes.

I.2 Cinétique

L'épaisseur des films minces a été déterminée par ellipsométrie. On peut ainsi évaluer la vitesse moyenne de dépôt en divisant l'épaisseur par le temps de dépôt. L'incertitude liée à la mesure de l'épaisseur de dépôt a été évaluée à 10% en répétant plusieurs fois l'opération de mesure de l'épaisseur sur des échantillons déposés dans les mêmes conditions.

La figure III.1 montre l'évolution de la vitesse moyenne de dépôt en fonction de P_{H_2} pour les différentes valeurs de Sr.

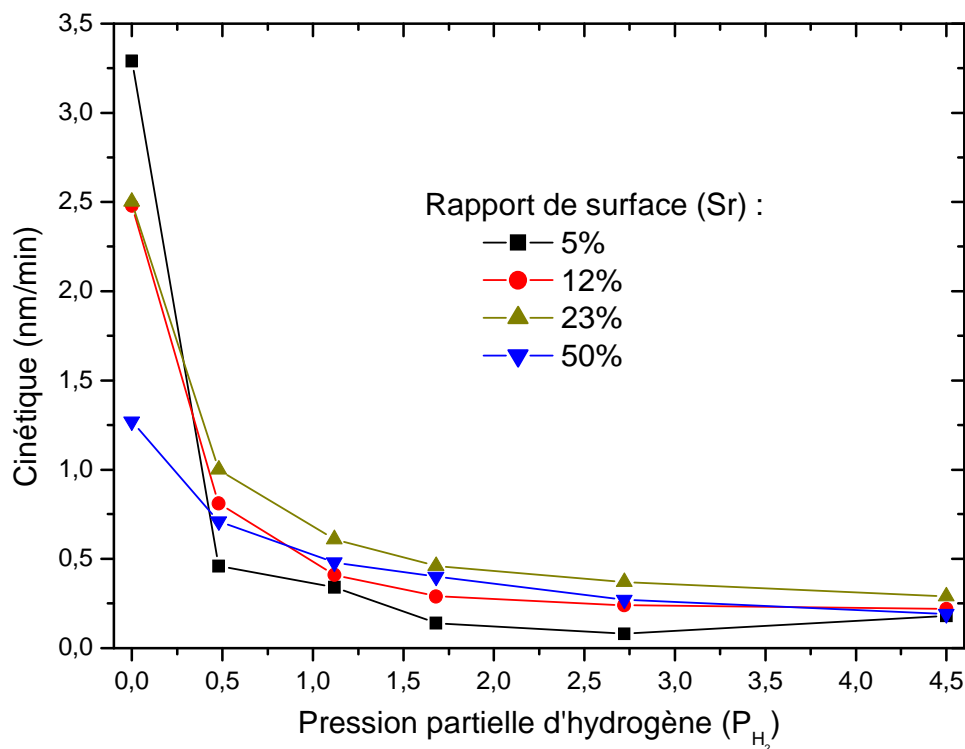


Figure III.1 : Evolution de la vitesse moyenne de dépôt en fonction de la pression partielle d'hydrogène.

Selon la valeur de Sr, il existe une différence notable entre les valeurs de cinétique correspondant à des dépôts sous un plasma pur argon ($P_{H_2} = 0$). En effet, plus la valeur de Sr augmente, plus la vitesse de dépôt diminue jusqu'à un facteur 2 entre Sr = 5% et Sr = 50%. Ceci peut trouver son explication dans les différents taux de pulvérisation des espèces de la cible dus aux taux de recouvrement de celle-ci. Les photos de la cathode sont représentées sur la figure III.2 pour les deux Sr extrêmes.

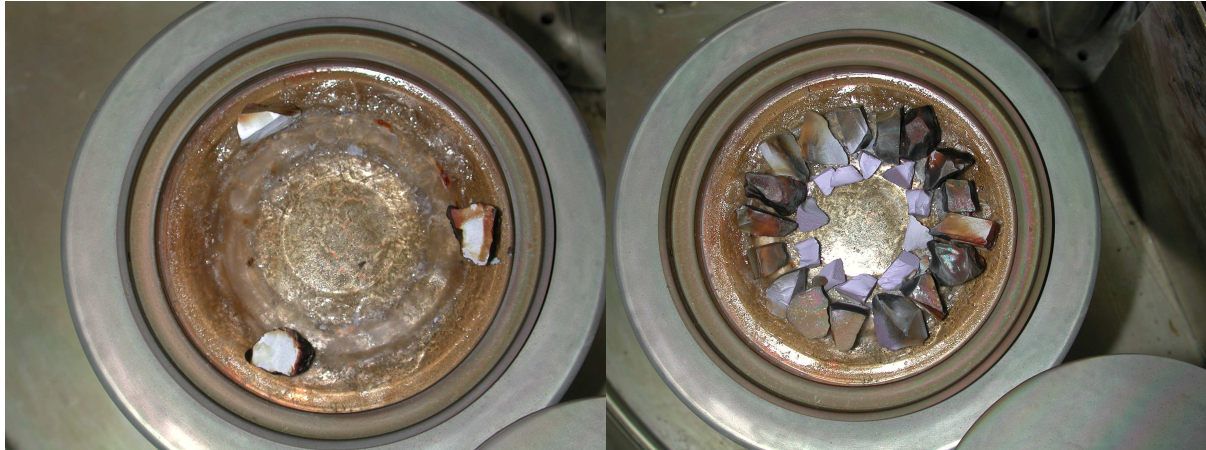


Figure III.2 : Photo de la cathode pour Sr = 5% (à gauche) et Sr = 50% (à droite).

La gaine du plasma générée dépend de la géométrie de l'anode et de la cathode. Sur la cathode, la gaine s'adapte à toutes les aspérités liées aux formes des différents morceaux d'oxyde de néodyme. On crée ainsi des zones très confinées aux abords des morceaux de Nd_2O_3 , ces zones étant caractérisées par de forts rendements de pulvérisation mais aussi par des libres parcours moyens des espèces pulvérisées courts. Dans ces zones confinées, les espèces pulvérisées ont beaucoup plus de difficulté à trouver le chemin du substrat pour les fortes valeurs de Sr que pour les faibles valeurs de Sr.

L'augmentation de la pression d'hydrogène dans le plasma, pour une valeur de Sr donnée, s'accompagne d'une diminution de la vitesse moyenne de dépôt pouvant aller jusqu'à un facteur 13. Ce comportement est caractéristique d'un phénomène de gravure dû aux radicaux hydrures présents dans le plasma [Akasaka *et al.* 1995; Ternon 2003]. Plus la proportion d'hydrogène dans le plasma augmente, plus le matériau déposé est gravé par ces radicaux hydrures, ce qui conduit à une réduction de la vitesse moyenne de dépôt.

I.3 **Le recuit**

Tous les échantillons analysés ont été recuits à 900°C et 1100°C pendant 1 heure sous flux d'azote. Le recuit à la température la plus élevée nous permet d'analyser la microstructure (MET et DRX) pour détecter la présence éventuelle de nanostructures de Si et de Nd₂O₃.

I.3.1 **Spectre d'absorption du SiO₂ dopé Nd³⁺**

La figure III.3 représente le spectre d'absorption d'un film de 10 µm de silice dopée aux ions Nd³⁺ en fonction de la longueur d'onde.

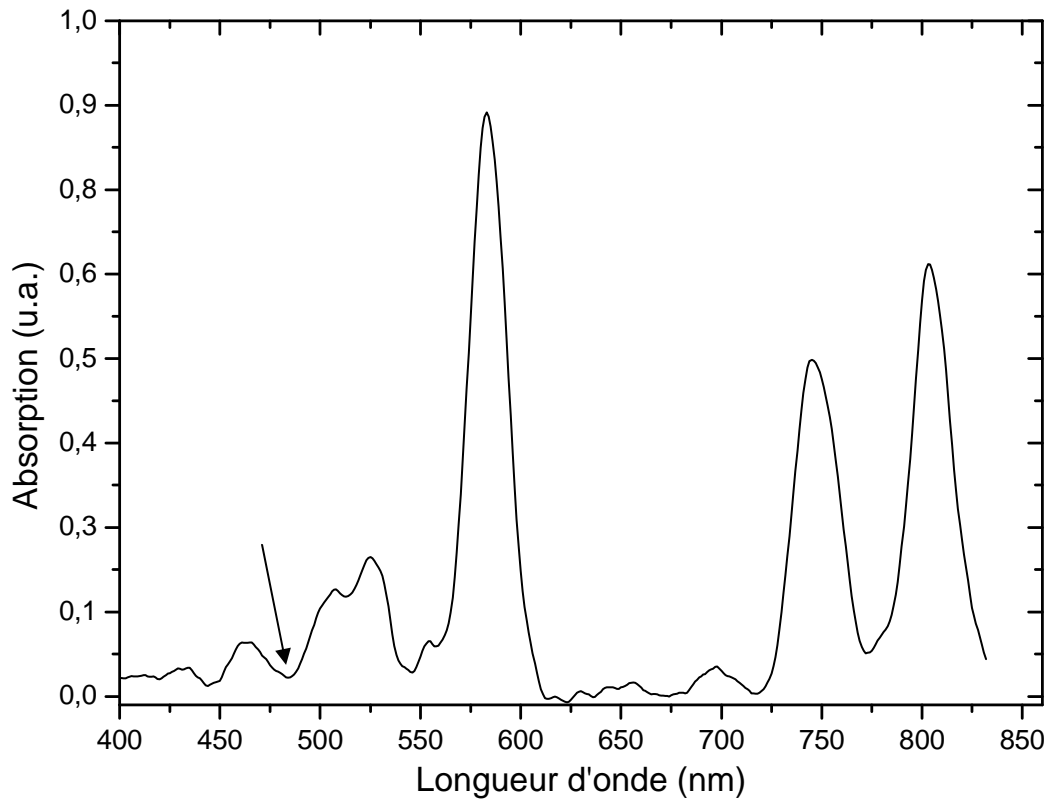


Figure III.3 : Spectre d'absorption d'un film épais de 10 µm de SiO₂ dopée aux ions Nd³⁺ (la flèche représente la longueur d'onde d'excitation à 488 nm, utilisée pendant les expériences de PL).

On remarque sur cette figure la présence de trois bandes d'absorption très intenses : à 580 nm, à 750 nm et à 810 nm. Les bandes d'absorption à 750 et à 810 nm du néodyme sont

très importantes car elles correspondent au domaine d'émission lumineuse des ng-Si. A partir de cette figure, on peut estimer possible un transfert d'énergie entre les ng-Si et les ions Nd^{3+} . Il faut aussi remarquer qu'il existe une bande d'absorption des ions Nd^{3+} autour de 880 nm (non représentée), celle-ci pourra donner lieu à une réabsorption du signal émis autour de cette longueur d'onde.

Ce spectre nous permet de définir la longueur d'onde d'excitation optique de nos films. Lors des expériences de photoluminescence, nous utiliserons la raie à 488 nm de l'Ar qui est non résonante avec les ions Nd^{3+} (absence de bande d'absorption) mais qui permet une excitation efficace des ng-Si.

II L'optimisation des conditions de dépôt

Pour décrire le processus d'optimisation des couches composites, je vais suivre une démarche chronologique. Par la suite, je m'intéresserai aux valeurs de Sr égales à 50, 23, 12 et 5%. Pour chacune d'entre elles, nous analyserons la composition (déterminée par RBS), la microstructure et les propriétés optiques. Tous ces résultats seront ensuite confrontés pour déterminer la meilleure série d'échantillons.

II.1 **Sr = 50%**

Les fortes concentrations de Nd^{3+} sont obtenues en recouvrant 50% de la cible de silice avec des morceaux de Nd_2O_3 (Sr = 50%).

II.1.1 **Analyse de la composition**

L'analyse RBS réalisée à l'Institut des Nanosciences de Paris (INP) nous a permis de mesurer les quantités de chaque espèce présente dans les échantillons. Pour chaque valeur de Sr et de P_{H_2} , on détermine les concentrations selon la démarche suivante :

- L'hypothèse a été faite que l'oxygène présent provenait en intégralité de la silice, le nombre de molécules de SiO_2 , $n_{\text{SiO}_2} = \frac{n_O^{\text{RBS}}}{2}$.
- Le nombre d'atomes de silicium en excès correspond au silicium restant après avoir soustrait le nombre d'atomes de Si de la silice, $n_{\text{Si en excès}} = n_{\text{Si}}^{\text{RBS}} - \frac{n_O^{\text{RBS}}}{2}$.
- Le nombre d'ions Nd^{3+} correspond au nombre d'atomes déterminé par RBS, $n_{\text{Nd}} = n_{\text{Nd}}^{\text{RBS}}$.
- Le nombre d'atome d'azote est déterminé de la même manière, $n_N = n_N^{\text{RBS}}$.

Il est à noter que cette méthode ne prend pas en compte les agglomérats d'oxyde de néodyme. C'est pourquoi, ces hypothèses de calculs ont tendance à sous-estimer les concentrations de Si en excès pour les fortes concentrations en ions Nd^{3+} . Par la suite, seules les concentrations de l'excès de Si, des ions Nd^{3+} seront représentées sur les graphiques.

On peut remarquer sur la figure III.4 que la concentration de Si en excès augmente jusqu'à 8,68% atomique pour $P_{\text{H}_2} = 1,12 \cdot 10^{-2}$ Torr. Au delà de cette valeur la concentration diminue.

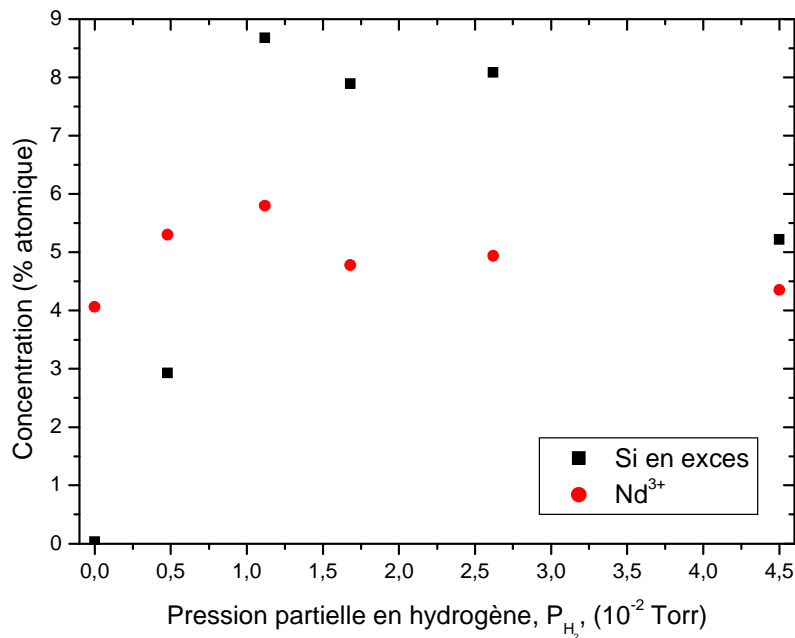


Figure III.4 : Evolution des concentrations en Si et Nd en fonction de P_{H_2} pour Sr = 50%.

La concentration moyenne en ions Nd^{3+} de la série d'échantillons $\text{Sr} = 50\%$ est de 4,9 % atomique en ions Nd^{3+} . Cette concentration ne dépend pas de la pression partielle d'hydrogène dans le plasma.

II.1.2 Etude de la microstructure

Deux méthodes complémentaires sont utilisées pour analyser la microstructure de nos échantillons : la diffraction de rayons X et la microscopie électronique en transmission.

II.1.2.a Diffraction des RX

Selon les espèces présentes dans notre film composite, les pics de diffraction pourront avoir plusieurs origines : SiO_2 , Si, Nd-Nd (néodyme sous sa forme métallique) et Nd-O (issus des agglomérats de Nd_2O_3). Pour identifier chaque pic, la base de données cristallographique MINCRYST [MINCRYST] a été utilisée. On a ainsi pu référencer les principaux pics de la silice, du silicium, de l'oxyde de néodyme et du néodyme métallique. Tous les spectres de diffraction de la figure III.5 ont été enregistrés en incidence rasante ($\omega=0,5^\circ$) de telle façon que l'on minimise la contribution du substrat. En effet à cet angle d'incidence, le pouvoir de pénétration des rayons X est d'environ de 250 nm de l'ordre de grandeur de l'épaisseur des films.

Sur le spectre, ci-dessus, on peut observer la présence d'un pic de diffraction à $2\theta = 30^\circ$ dont l'intensité varie en fonction de la pression partielle en hydrogène dans le plasma. Ce pic croit jusqu'à $P_{\text{H}_2} = 0,48 \cdot 10^{-2}$ Torr puis disparaît à $P_{\text{H}_2} = 4,5 \cdot 10^{-2}$ Torr. Compte tenu des espèces présentes dans l'échantillon, ce pic peut-être attribué à la présence de composés à base de Nd, Si et O. L'augmentation de P_{H_2} ($P_{\text{H}_2} < 2,62 \cdot 10^{-2}$ Torr) dans le plasma permet l'émergence d'un pic de diffraction à 32° qui lui aussi est caractéristique d'un composé cristallisé à base de Nd. De la même manière, la présence d' H_2 dans le plasma favorise la cristallisation de nanodomains de Si. En effet, le pic de diffraction associé (28°) est d'autant plus visible que P_{H_2} augmentent jusqu'à $2,62 \cdot 10^{-2}$ Torr. Au-delà de cette valeur de P_{H_2} , le pic du Si à 28° s'élargit et les pics liés à des composés à base de Nd disparaissent. Nous avons appliqué la loi de Bragg à chacun des angles 2θ des pics de diffraction correspondant à $P_{\text{H}_2} = 2,62 \cdot 10^{-2}$ Torr pour déterminer les distances inter-réticulaires, d_{hkl} (Tableau III.2).

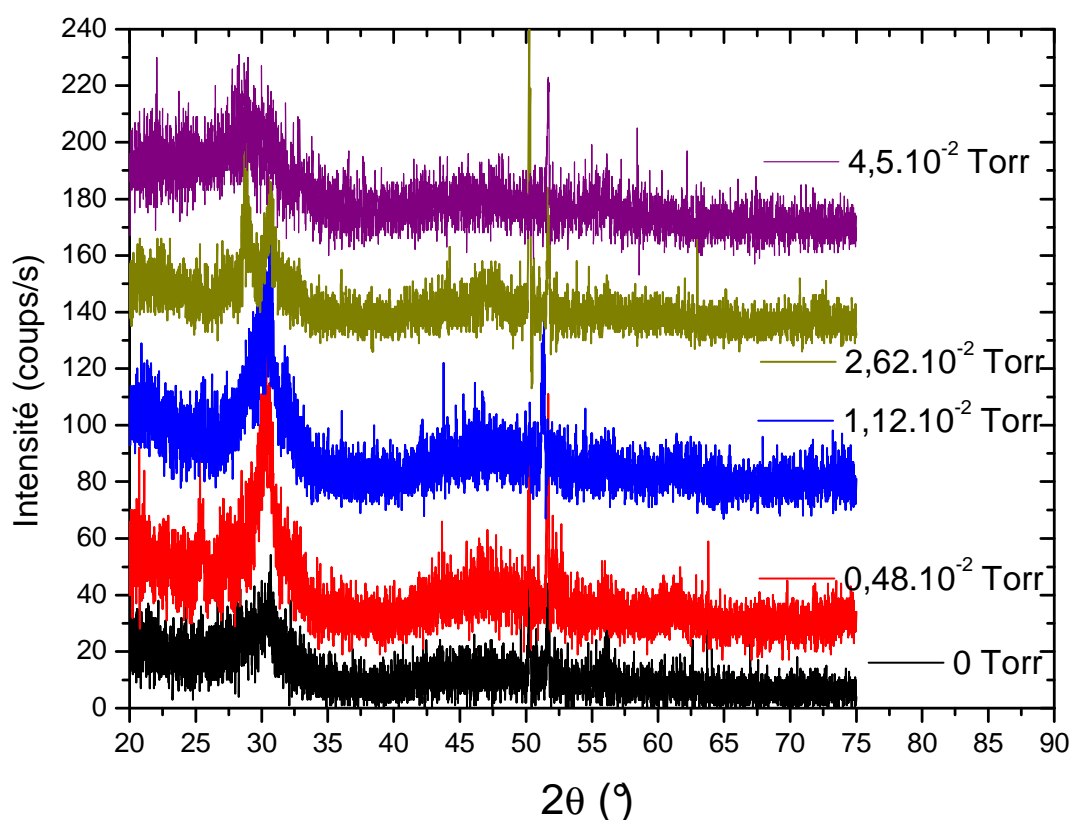


Figure III.5 : Spectre de diffraction des Rayons X de la série Sr = 50% pour différentes P_{H_2} .

Angle 2θ (°)	d_{hkl} (Å)	Nature du pic
27,4	3,25	Nd
28,7	3.11	Si (111)
30,7	2.91	Nd
32,4	2.76	Nd ou Si (200)
47	1.93	Si (220)

Tableau III.2 : Résumé des positions des pics de diffraction et des distances inter-réticulaires déterminées en appliquant la loi de Bragg pour $P_{H_2} = 2,62.10^{-2}$ Torr.

Pour vérifier la présence de nanostructure de Si et/ou de Nd, une analyse en microscopie en transmission a été faite. En mesurant la distance entre deux plans, on peut connaître la nature de la nanostructure.

II.1.2.b Microscopie en transmission

La Figure III.figure III.6 représente une photo de la structure de l'échantillon déposé à $P_{H_2} = 2,62 \cdot 10^{-2}$ Torr. La partie sombre représente le substrat selon l'orientation [110]. Dans l'échantillon lui-même, on distingue des zones cristallisées, pointées par les flèches. Toutes les zones cristallisées représentent des nano-cristaux de Si. Pour le vérifier, nous avons mesuré la distance inter-réticulaire du nano-cristal encadré et nous avons obtenu un d_{hkl} moyen de $3,14 \text{ \AA}$. Cette distance correspond exactement au d_{hkl} entre les plans (111) du Si. Ils sont principalement concentrés à proximité du substrat car il y a souvent une amorphisation de la surface de l'échantillon aux abords de la zone amincie. La microscopie confirme les résultats de la diffraction de rayons X.

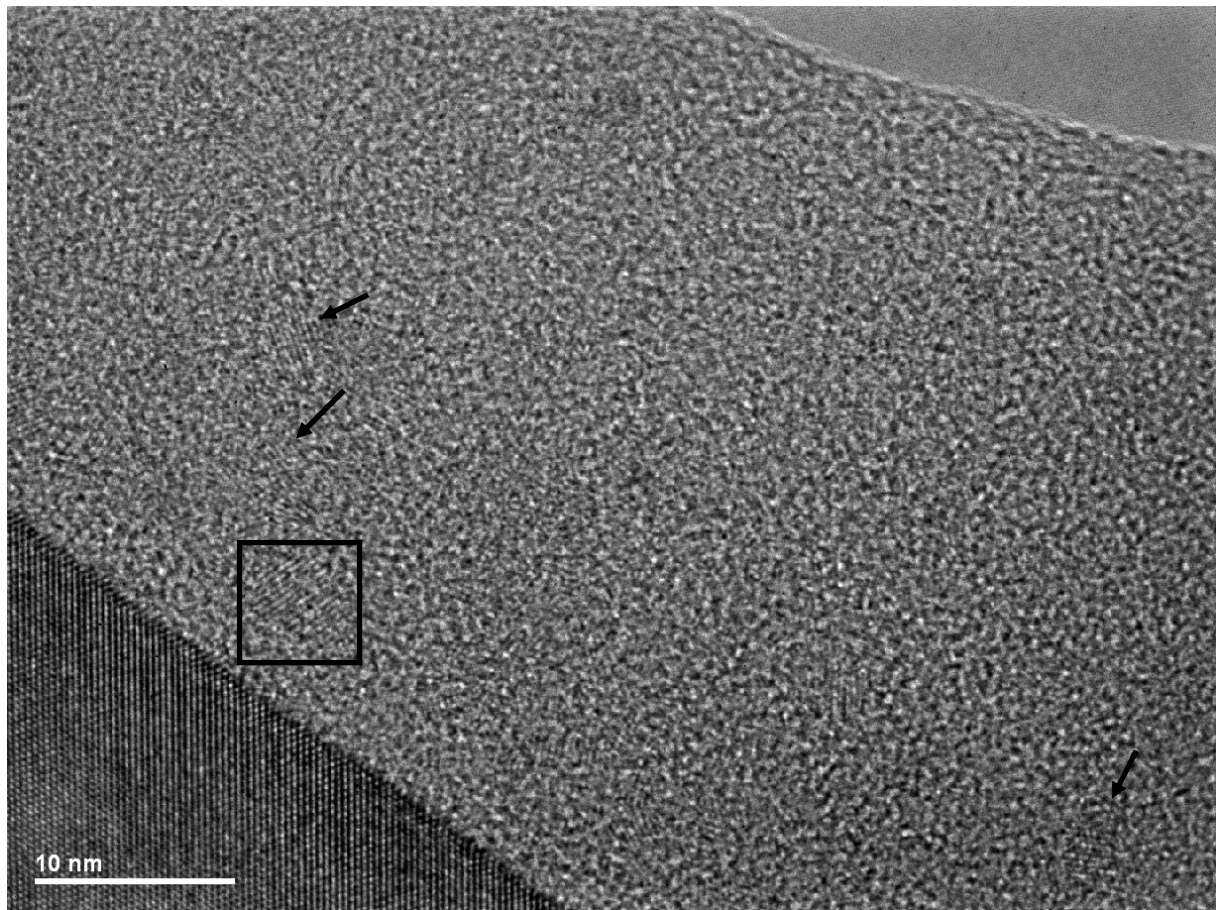


Figure III.6 : Image MET d'un échantillon avec Sr = 50% et $P_{H_2} = 2,62 \cdot 10^{-2}$ Torr.

II.1.2.c Les propriétés de photoluminescence

Les spectres de PL ont été enregistrés dans le domaine du visible et dans le domaine de l'infrarouge avec deux détecteurs différents ce qui explique la césure qui apparaît entre 0,84 et 0,85 μm (Figure III.7). Tous les spectres de PL sont enregistrés sous une excitation à 488 nm qui est non résonante avec les ions Nd^{3+} .

A $P_{\text{H}_2} = 1,12 \cdot 10^{-2}$ Torr, on voit apparaître les deux bandes d'émission du Nd^{3+} sur la figure III.7. Seul un pic large apparaît à 1,13 μm pour les autres pressions partielles d' H_2 avec un maximum d'intensité pour $P_{\text{H}_2} = 0,48$ et $2,62 \cdot 10^{-2}$ Torr. Ce pic peut s'expliquer par différents phénomènes :

- L'émission du substrat de Si et la plus ou moins grande transparence de la matrice. Il a été démontré que les dislocations boucles, formées lors du recuit d'échantillons préalablement implantés, ont une émission de PL à 1,12 μm [Tsybeskov *et al.* 1996; Ng *et al.* 2001]. On peut déterminer le coefficient d'absorption de l'échantillon par des mesures d'ellipsométrie en fonction de P_{H_2} (Tableau III.3). Pour $P_{\text{H}_2} > 0,48 \cdot 10^{-2}$ Torr, la comparaison qualitative des coefficients d'absorption et des intensités de PL est significative. En effet, I_{PL} décroît quand α augmente, le minimum d'intensité de PL étant atteint pour l'échantillon déposé à $P_{\text{H}_2} = 1,12 \cdot 10^{-2}$ Torr ($\alpha = 163 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$). Cependant il n'y a pas de cohérence quant au rapport d'intensité de PL et au rapport de coefficients d'absorption entre les différents échantillons.

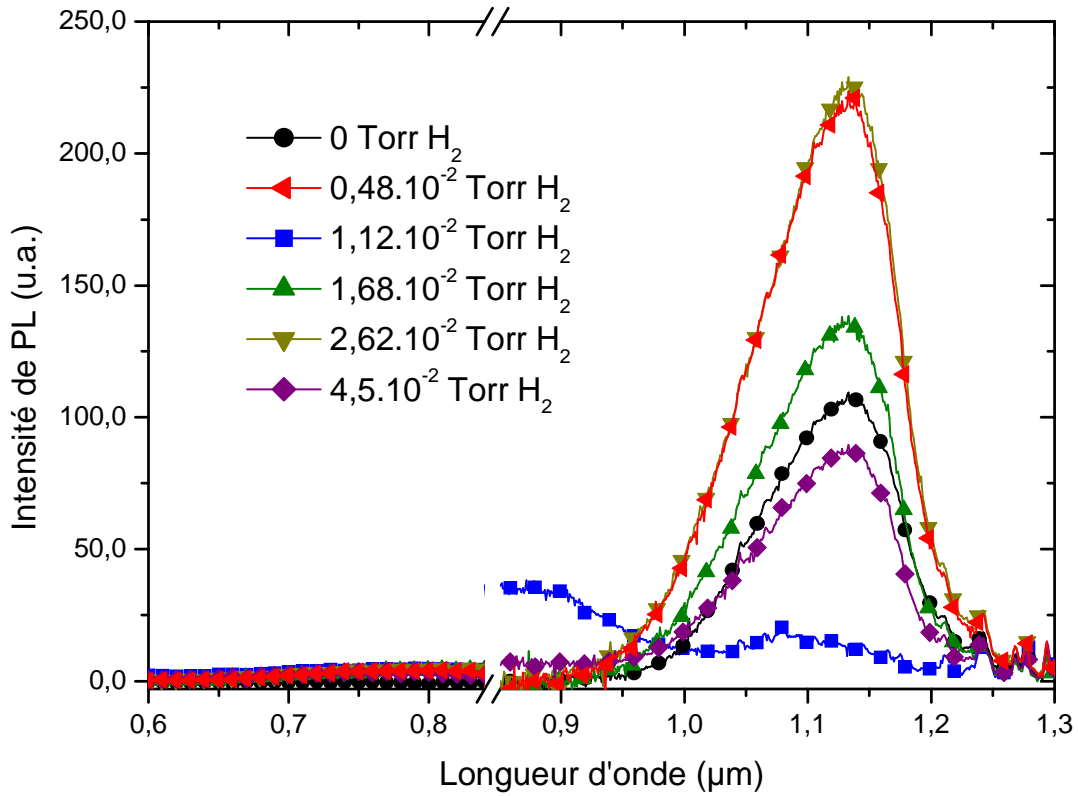


Figure III.7 : Spectres de PL des échantillons de la série Sr = 50%.

P_{H_2} (10^{-2} Torr)	α (10^5 m $^{-1}$)	I_{PL} (u.a.)
0	8,59	108
0,48	98,5	219
1,12	163	14
1,68	89,0	136
2,62	27,8	226
4,5	153	87

Tableau III.3 : Résumé des coefficients d'absorption et des intensités de PL à 1,13 μ m en fonction de P_{H_2} .

- La présence de défauts d'interfaces autour des ng-Si. Une étude de PL a été réalisée pour expliquer l'origine du pic à 1,13 μ m. Les spectres de PL d'un échantillon de SiO₂ dopée aux ions Nd³⁺ ($P_{H_2} = 0$ Torr) et d'un échantillon de SES dopée aux ions Nd³⁺ ($P_{H_2} = 4,5 \cdot 10^{-2}$ Torr), les deux déposés sur des substrats de quartz, ont été représentées sur la figure III.8. La

présence de ng-Si dans l'échantillon augmente l'intensité de PL de l'échantillon (augmentation du rapport signal/bruit).

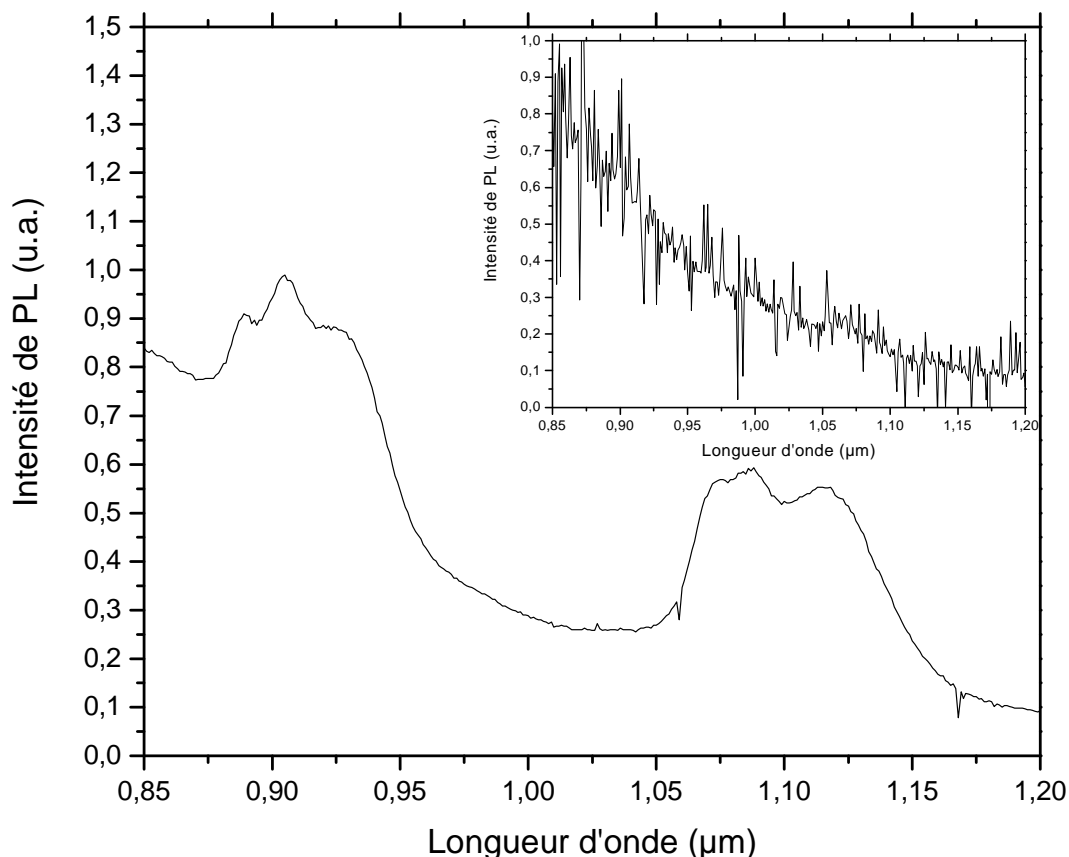


Figure III.8 : Spectre de PL d'un échantillon de SES : Nd^{3+} déposé sur quartz en fonction de la longueur d'onde. L'insert présente l'évolution du spectre de PL d'un échantillon de SiO_2 dopée Nd^{3+} en fonction de la longueur d'onde ($\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$).

On peut voir que l'échantillon ne contenant pas de ng-Si ne présente pas de signal de PL dans le domaine 1,09-1,15 μm (voir l'insert). L'introduction d'un excès de Si ($P_{\text{H}_2} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$) provoque l'apparition d'une bande de PL entre 1,10 et 1,15 μm; cette émission correspond à celle détectée sur la figure III.7. L'origine de ce pic est probablement liée aux défauts de l'interface entre les ng-Si et la matrice SiO_2 . Une étude de recuit a été faite sur des échantillons présentant le pic de PL à 1,12 μm : l'augmentation du temps de recuit et de la température favorisent l'augmentation et l'élargissement de ce pic. De tels recuits favorisent donc la croissance des grains.

En conséquence, le pic de PL à 1,12 μm est probablement la somme de deux contributions : le signal de PL du substrat et le signal de PL des interfaces autour des ng-Si. La contribution de ce pic dans le signal de PL des ions Nd^{3+} à 1,08 μm ne peut pas être

extraite car le signal n'est pas gaussien et que son intensité dépend du matériau. Par la suite, nous nous intéressons en priorité au pic du néodyme à 920 nm.

II.2 **Sr = 23%**

II.2.1 **Analyse de la composition**

On peut remarquer sur la figure III.9 que la concentration de Si en excès augmente jusqu'à 7,4% atomique pour $P_{H_2} = 4,5 \cdot 10^{-2}$ Torr. La concentration moyenne en ions Nd^{3+} de la série d'échantillons Sr = 23% est de 1,5% atomique. Cette concentration varie peu en fonction de la pression partielle d'hydrogène dans le plasma.

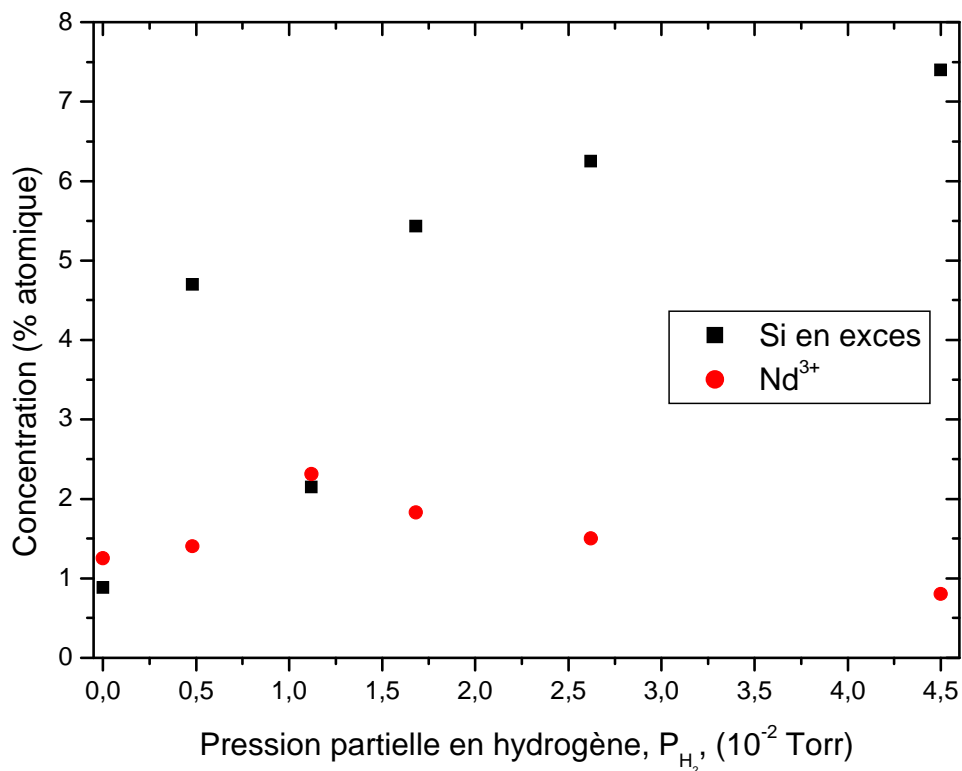


Figure III.9 : Evolution des concentrations en Si et Nd des échantillons de la série Sr = 23% en fonction de P_{H_2} .

On remarque aussi qu'il y a une forte chute de la concentration en Nd^{3+} pour $P_{\text{H}_2} = 4,5 \cdot 10^{-2}$ Torr. Cette observation peut aussi être faite, dans une moindre mesure, pour la série $\text{Sr} = 50\%$. En outre, on observe une augmentation constante de la concentration en Si avec P_{H_2} . Il existe un point particulier pour $P_{\text{H}_2} = 1,12 \cdot 10^{-2}$ Torr qui ne suit pas cette évolution. Cependant il faut garder en mémoire que le mode d'analyse des concentrations de chaque espèce minimise la concentration de Si en excès et cela d'autant plus que la concentration en Nd est forte. Ce point est important car à cette pression partielle de H_2 correspond la plus forte concentration en Nd^{3+} .

II.2.2 Etude de la microstructure

Sur tous les spectres présentés sur la figure III.10, on distingue l'émergence d'un pic à 28° sur tous les spectres mais s'atténue quand P_{H_2} augmente. Ce pic est probablement celui du silicium car un autre pic du silicium apparaît à 56° . On observe une incorporation moins importante du Si et du Nd que dans les échantillons de la série $\text{Sr} = 50\%$.

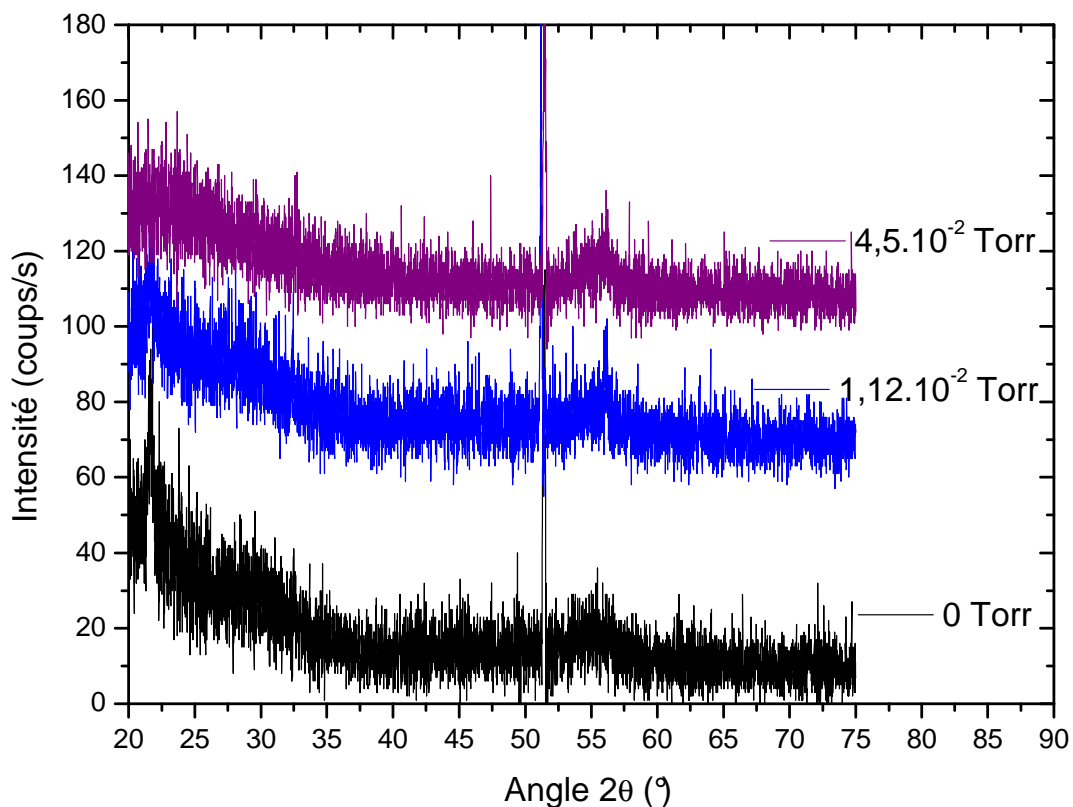


Figure III.10 : Spectres de diffraction des rayons X.

II.2.3 Indice de réfraction

On peut constater que l'évolution de l'indice de réfraction sur la figure III.11 rend compte d'une augmentation graduelle de l'indice à mesure que l'on augmente P_{H_2} dans le plasma. Cette augmentation s'explique par l'augmentation de la quantité de silicium en excès dans les échantillons.

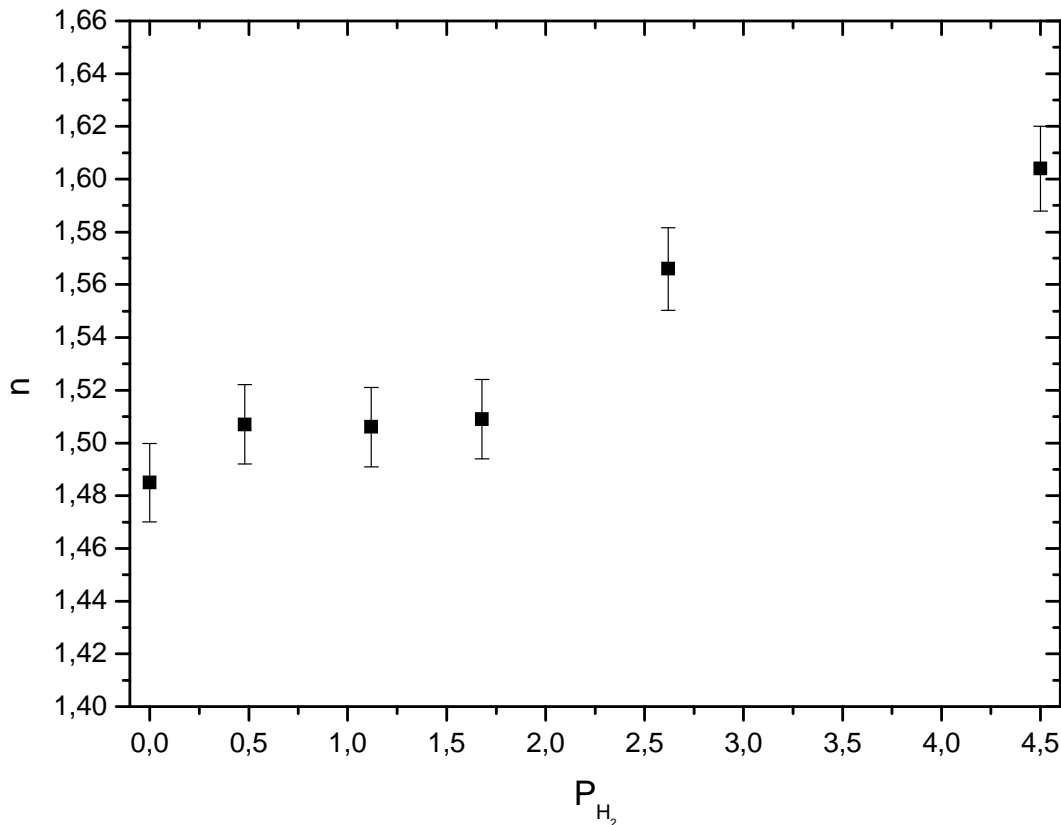


Figure III.11 : Evolution de l'indice de réfraction en fonction de P_{H_2} pour Sr = 23%.

Cependant l'évolution de l'indice de réfraction pour les P_{H_2} compris entre 0,48 et 1,68.10⁻² Torr est singulière et elle est probablement faussée par la minimisation de l'excès de Si dans l'échantillon.

II.2.4 Etude de la photoluminescence

La figure III.12 représente l'évolution des spectres de PL des échantillons de la série Sr = 23% recuits à 1100°C pendant 1 heure sous un flux d'azote. En l'absence d'hydrogène dans le plasma, il n'y a aucun signal détectable dans le visible et dans l'infrarouge. Lorsque

l'on augmente la quantité d'hydrogène dans le plasma, on observe l'émergence de 2 bandes d'émission autour de 0,9 et de 1,08 μm . Ces bandes de PL sont caractéristiques de l'émission intra-4f des ions néodyme. Les signaux de PL dans le visible et l'infrarouge, pour $P_{\text{H}_2} = 0$, $0,48$ et $1,68 \cdot 10^{-2}$ Torr, sont très faibles. L'intensité du signal de PL augmente fortement pour $P_{\text{H}_2} = 2,62 \cdot 10^{-2}$ Torr et croît encore pour $P_{\text{H}_2} = 4,5 \cdot 10^{-2}$ Torr.

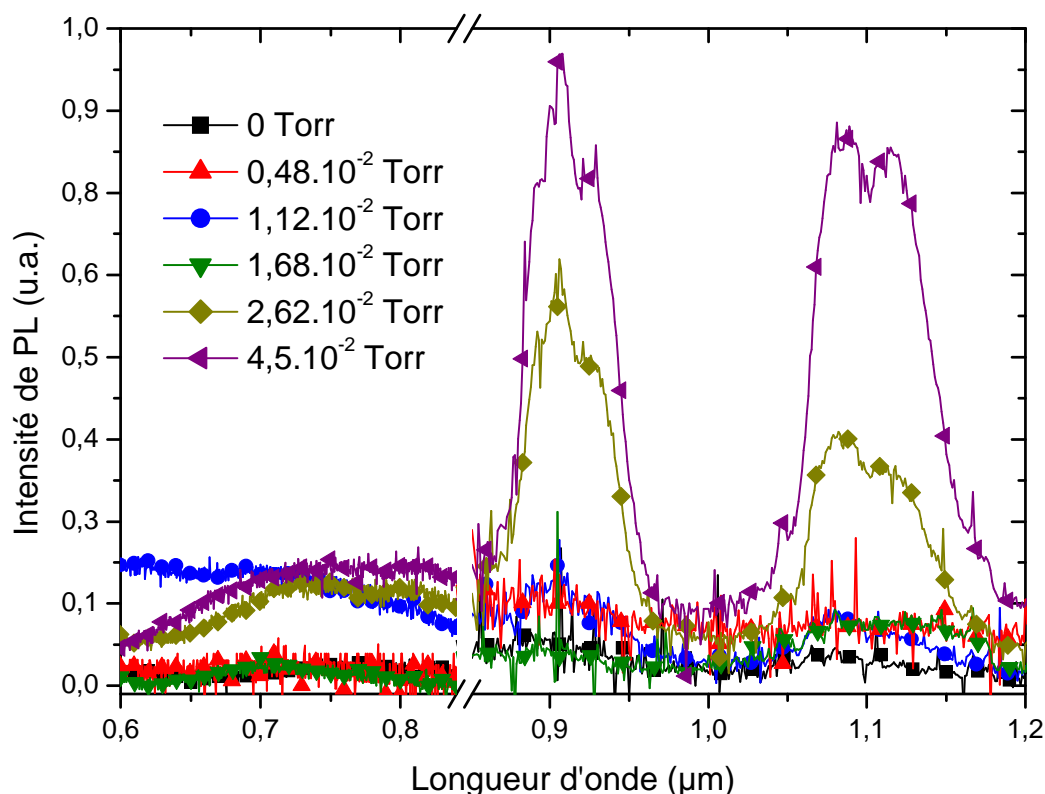


Figure III.12 : Spectres de PL des échantillons de la série Sr = 23% en fonction de la pression partielle d' H_2 dans le plasma.

L'émission du Nd^{3+} la plus forte est enregistrée pour l'échantillon déposé avec $4,5 \cdot 10^{-2}$ Torr d'hydrogène. Pour avoir une idée plus précise de la contribution des ions Nd^{3+} au signal de PL, il faut tenir compte du signal de PL des ng-Si qui est visible dans la zone 600-800 nm et que nous extrapolons pour la partie infrarouge. En corrigeant nos spectres de PL à 920 nm par ce biais nous trouvons que les échantillons déposés sous $P_{\text{H}_2} = 2,62 \cdot 10^{-2}$ Torr et $P_{\text{H}_2} = 4,5 \cdot 10^{-2}$ Torr ont une intensité de PL respectivement 5 et 7 fois plus forte que celle de l'échantillon déposé $P_{\text{H}_2} = 1,12 \cdot 10^{-2}$ Torr. Ce résultat peut s'expliquer, similairement à ce qui a été observé dans des films minces contenant de l'erbium [Gourbilleau *et al* 2007], par la distribution des nanograins de Si dans le composite avec une augmentation de la densité de ng-Si quand P_{H_2} augmente. Avec $4,5 \cdot 10^{-2}$ Torr d' H_2 dans le plasma, on obtient une meilleure

répartition des ng-Si par rapport aux ions Nd^{3+} . Une plus grande proportion d'ions Nd^{3+} sont excités d'où l'augmentation du signal de PL à 0,9 et 1,08 μm . Si on compare ce résultat de PL aux concentrations respectives des échantillons en Nd^{3+} et en Si en excès (cf. Figure III.4Figure III.) on observe que l'intensité de PL augmente quand la concentration en Nd^{3+} diminue et que la concentration en Si augmente. Dans la suite, nous allons continuer à diminuer la concentration en Nd^{3+} .

II.3 **Sr = 12%**

II.3.1 **Composition**

Compte tenu des très faibles concentrations en Nd^{3+} qui ont été mesurées par RBS, l'échelle des concentrations de la figure III.13 a été représentée avec une césure.

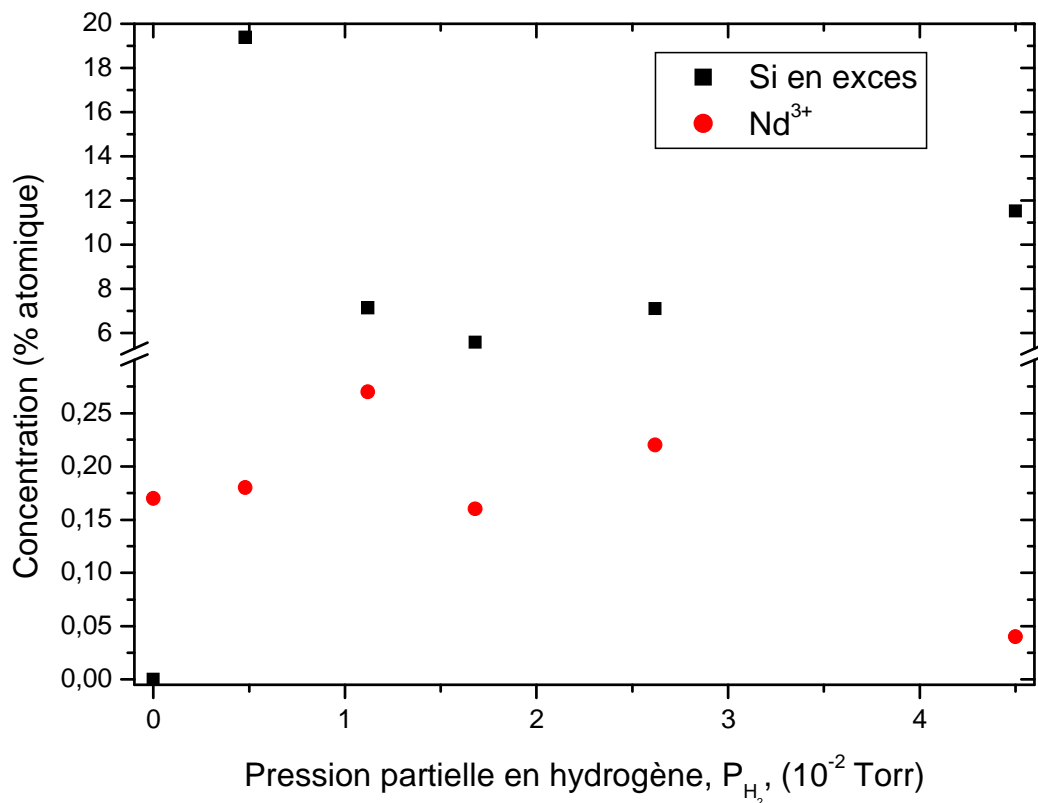


Figure III.13 : Evolution des concentrations en Si et Nd des échantillons de la série Sr = 12% en fonction de P_{H_2} .

On peut remarquer sur cette figure que la concentration de Si en excès est nulle pour les échantillons déposés avec un plasma pur argon (non représenté sur la figure). La concentration en excès de Si de ces échantillons a une évolution originale en comparaison de celle des échantillons déposés avec un rapport de surface $Sr = 23\%$. L'excès de Si décroît de 19% atomique jusqu'à 7% puis augmente progressivement jusqu'à 11,5%. La concentration moyenne en ions Nd^{3+} de cette série d'échantillons est de 0,17% atomique. Cette concentration demeure stable en fonction de la pression partielle d'hydrogène dans le plasma, sauf pour la plus forte pression partielle d'hydrogène pour laquelle la concentration en Nd^{3+} chute. Ici, elle diminue jusqu'à 0,04 % atomique (résultat observé précédemment pour $Sr = 50$ et $Sr = 23\%$).

II.3.2 Indice de réfraction

L'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la pression partielle d' H_2 a été représentée sur la figure III.14. Comme précédemment, l'incertitude de mesure de l'indice de réfraction a été évaluée à 10% de la valeur mesurée.

L'indice de réfraction de l'échantillon ne contenant pas de silicium est 1,47. L'insert permet de mettre en relation la forme originale de l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de P_{H_2} avec la composition en silicium de chaque échantillon de la série. On remarque que n et la concentration en excès de Si sont liés par une loi polynomiale du second degré [Moreno *et al.* 2005]. A l'aide de cette loi, nous pouvons vérifier que les indices de réfraction déterminés par ellipsométrie correspondent bien à l'excès de Si déterminé par les mesures de RBS.

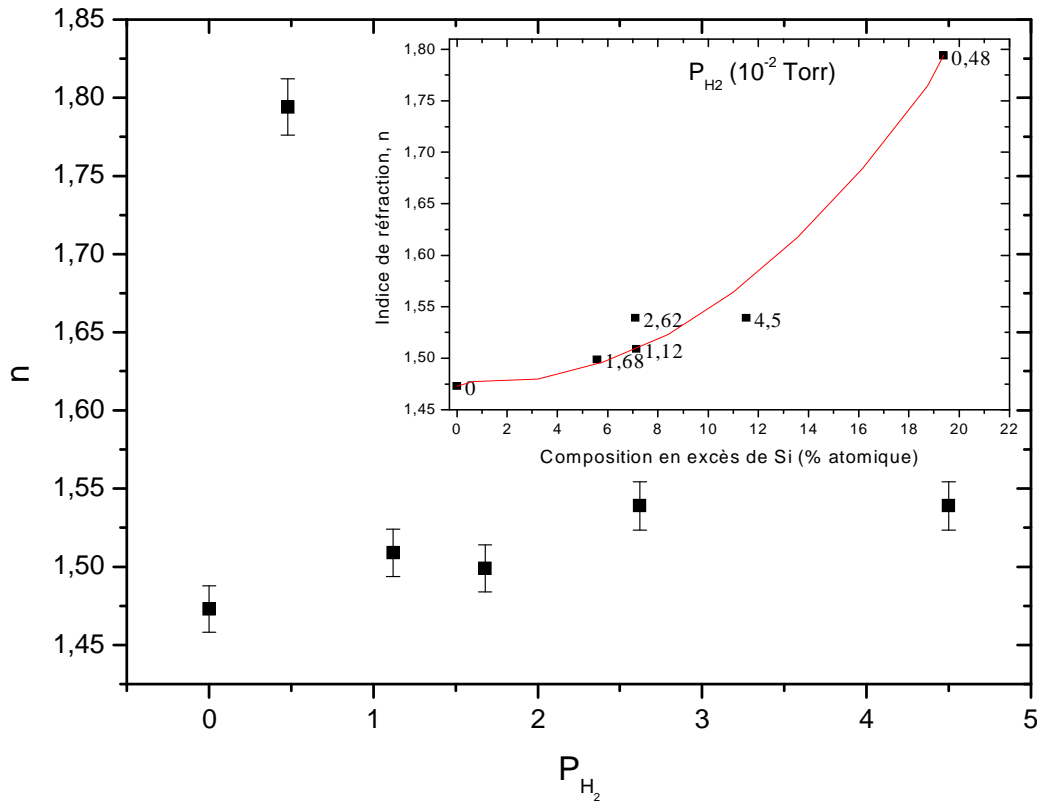


Figure III.14 : Evolution de l'indice de réfraction en fonction de P_{H_2} pour $Sr = 12\%$. L'insert présente l'évolution entre l'indice de réfraction et la concentration en Si de l'échantillon.

II.3.3 Etude de la photoluminescence

La figure III.15 présente les intensités de PL de la série $Sr = 12\%$ en fonction de la longueur d'onde. Les spectres ayant été normalisés de la même manière que ceux de la Figure III., les intensités peuvent être comparées pour déterminer l'effet de la concentration de Nd^{3+} . Aucune intensité n'a été détectée pour l'échantillon correspondant à $P_{H_2} = 1,68 \cdot 10^{-2}$ Torr.

L'analyse des spectres de PL n'est possible qu'en croisant les informations recueillies avec les mesures par RBS. L'évolution de l'intensité de PL dans le domaine du visible est dépendant des concentrations en Si en excès. En effet, on observe que le pic le plus intense est celui qui a la plus forte concentration en Si ($P_{H_2} = 0,48 \cdot 10^{-2}$ Torr) puis l'intensité de PL décroît avec la concentration en Si.

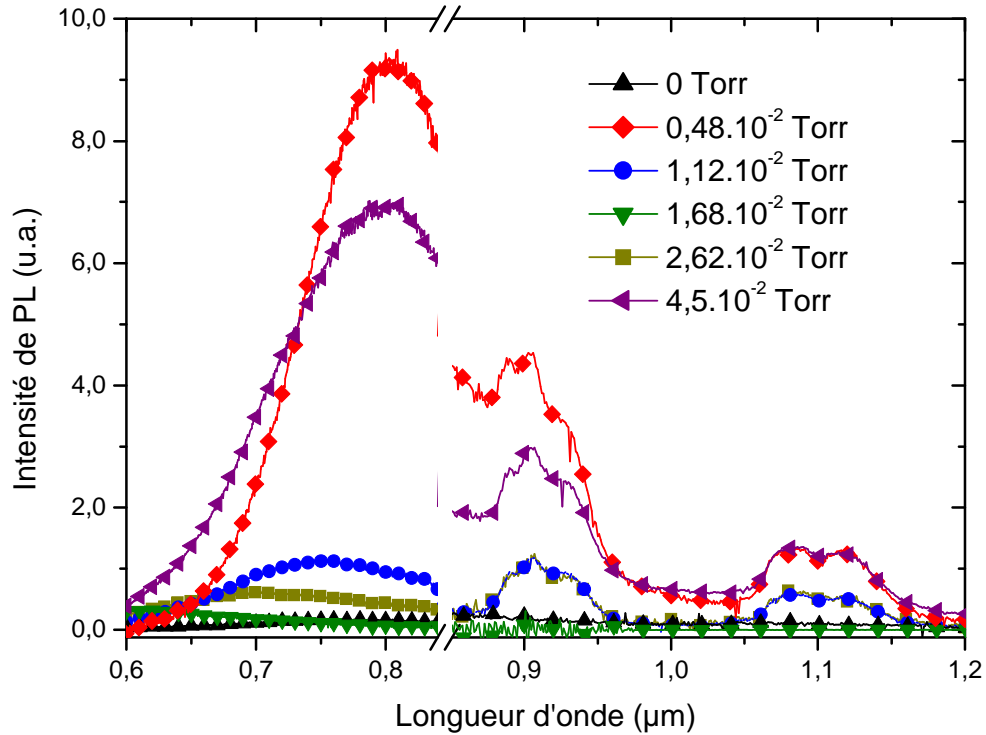


Figure III.15 : Spectres de PL des échantillons de la série Sr = 12% en fonction de la pression partielle d'H₂ dans le plasma (l'échelle des intensités est comparable aux spectres de PL précédents).

Pour ce qui concerne la PL dans le domaine de l'infrarouge, il faut corriger les spectres de la contribution des ng-Si. Ce faisant, on trouve que le pic à 0,92 μm ayant la plus forte intensité est celui correspondant à $P_{H_2} = 0,48.10^{-2}$ Torr. Les données croisées du RBS et de la PL sont résumées dans le tableau III.4. Ces données ont été classées dans le sens croissant des intensités de PL. Il met en évidence l'effet de la concentration en Nd³⁺ sur l'intensité de PL. Ainsi, on observe une augmentation de l' I_{PL} quand la concentration en Nd³⁺ diminue ce qui nous permet de déduire une concentration optimale en ions Nd³⁺ comprise entre 0,04 et 0,18 % atomique.

P_{H_2} (10^{-2} Torr)	Si (% atomique)	Nd ³⁺ (% atomique)	I_{PL} (u.a.)
1,12	7,14	0,27	4,03
2,62	7,11	0,22	4,13
4,5	11,5	0,04	6,44
0,48	19,4	0,18	7,25

Tableau III.4 : Résumé des concentrations en Si et en Nd³⁺ ainsi que des intensités de PL en fonction de P_{H_2} .

Ces résultats nous renseignent aussi sur le couplage entre les ions Nd^{3+} et les ng-Si. En effet la concentration en Si joue aussi un rôle important dans l'intensité de PL mesurée car elle donne une idée de la taille des ng-Si [Delerue *et al.* 1993; Moreno *et al.* 2005]. Moreno *et al.* ont associé des tailles moyennes de grains aux excès de Si : 7 % atomique correspond à 3,6 nm, 11 % à 4,3 nm et 19% à des tailles supérieures à 4,6 nm de diamètre. Ces données sont corroborées par la position des pics de PL dans le domaine du visible. De plus la largeur à mi-hauteur des pics de PL, nous renseigne sur la distribution des tailles de Si-ng dans le matériau. Aux fortes concentrations en Si, on observe une perte de confinement dans les gros grains (dont le diamètre est proche de 5 nm. Leur couplage avec les ions Nd^{3+} sera donc moins efficace qu'à des concentrations en Si plus faibles.

On peut donc penser que l'intensité de PL sera augmentée si le matériau contient un excès de Si plus faible (Si en excès < 11%) et si la concentration en Nd^{3+} est comprise entre 0,04 et 0,18 % atomique.

II.4 **Concentration optimale, Sr = 5%**

Tous les essais d'optimisation du matériau composite, nous ont amené à réaliser cette série d'échantillons avec un rapport de surface $Sr = 5\%$ (Figure III.16). Pour définir exactement les meilleurs paramètres de dépôt de la couche composite SES dopée aux ions Nd^{3+} , nous avons testé un plus grand nombre de pressions partielles d' H_2 (0,15, 0,30 et $0,74 \cdot 10^{-2}$ Torr).



Figure III.16 : Photo de la cathode correspondante à Sr = 5%.

II.4.1 Composition

La figure III.17 représente l'évolution de la composition de chaque échantillon composite de la série Sr = 5% en fonction de P_{H_2} .

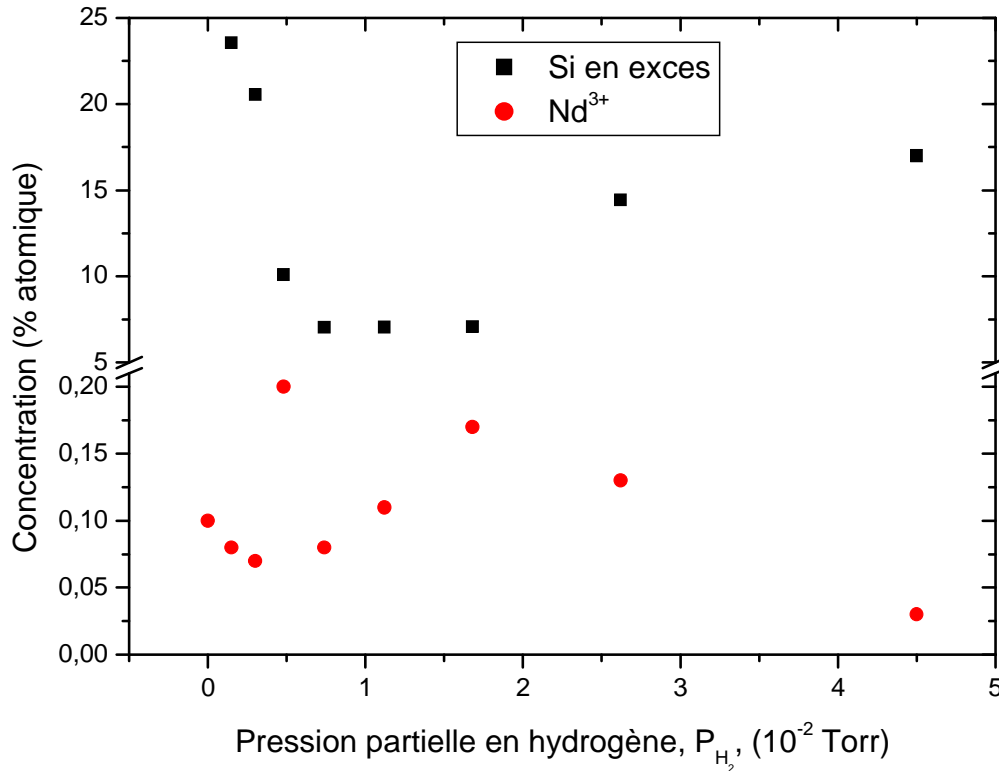


Figure III.17 : Evolution des concentrations en Si, Nd et N des échantillons de la série Sr = 5% en fonction de P_{H_2} .

La concentration moyenne en ions Nd^{3+} de la série d'échantillon Sr = 5% est de 0,11 % atomique en ions Nd^{3+} . La concentration en Nd^{3+} oscille autour de sa valeur moyenne sauf pour le composite le plus riche en hydrogène pour lequel la concentration en Nd^{3+} chute à 0,03% atomique, comme pour les Sr précédents. L'évolution de la concentration en excès de Si est similaire à celle de la série Sr = 12%. Le maximum de Si (23,5% atomique) est obtenu pour $P_{H_2} = 0,15 \cdot 10^{-2}$ Torr puis la concentration passe par un minimum ([Si en excès] = 7% atomique et $P_{H_2} = 0,74 \cdot 10^{-2}$ Torr) et augmente à nouveau jusqu'à 17% atomique. On peut aussi remarquer la présence d'azote ([N] ~ 11 % atomique) dans deux échantillons ($P_{H_2} = 2,62$ et $4,5 \cdot 10^{-2}$ Torr). L'azote provient du gaz utilisé pendant le recuit.

II.4.2 Etude de la microstructure

II.4.2.a Diffraction de rayons X

La figure III.18 représente l'évolution des pics de diffraction des rayons X en fonction de P_{H_2} . Ces spectres ont été enregistrés en incidence rasante.

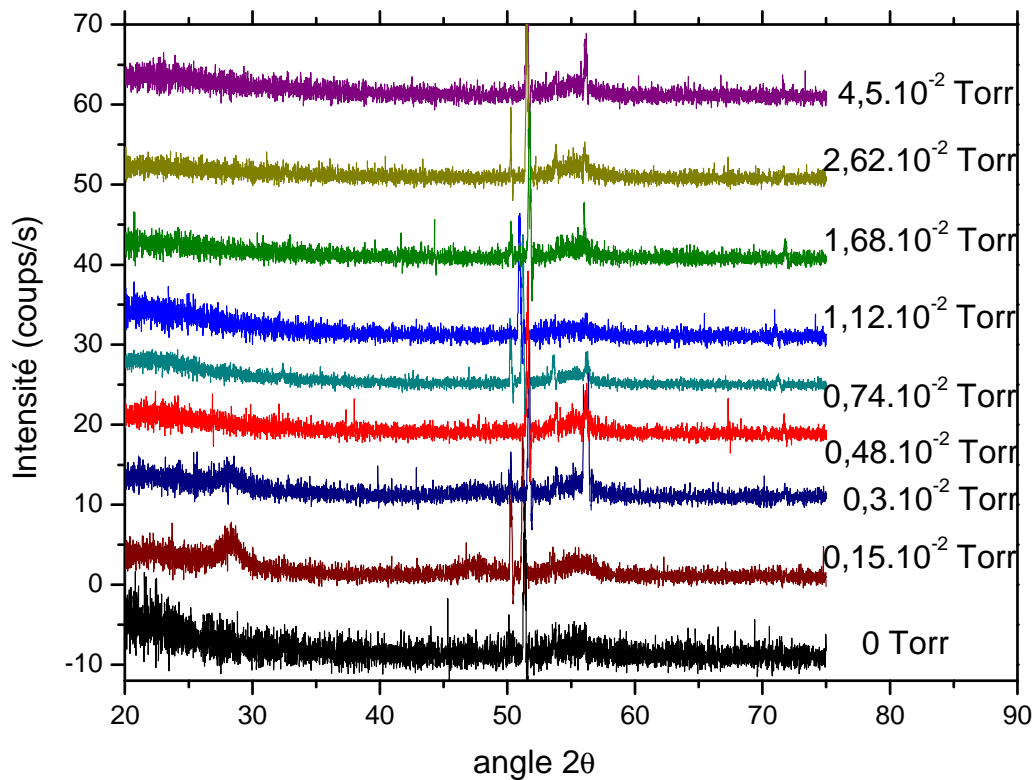


Figure III.18 : Evolution de spectres DRX en fonction de P_{H_2} et $Sr = 5\%$.

On peut remarquer la présence des trois bandes (à 28° , 47° et à 56°) caractéristiques de la présence de Si nanocristallin pour $P_{H_2} = 0,15 \cdot 10^{-2}$ Torr et $P_{H_2} = 0,3 \cdot 10^{-2}$ Torr. L'augmentation de la pression partielle d'hydrogène dans le plasma (jusqu'à $0,48 \cdot 10^{-2}$ Torr) a pour effet d'atténuer ces bandes de diffraction, sans altérer leur largeur à mi-hauteur. On a pu estimer la taille des cristallites à $L = 4,5$ nm à l'aide de la formule de Scherrer

$(L = \frac{\lambda}{\Delta(2\theta) * \cos(\theta)})$. Cette dimension de cristallite est faible et compte tenu de l'excès de Si

dans ces échantillons ($[Si] > 20\%$ atomique) on s'attendrait à des tailles supérieures à 5 nm

[Delerue *et al.* 1993; Moreno *et al.* 2005]. Au delà de $P_{H_2} = 0,48.10^{-2}$ Torr, les échantillons sont complètement amorphes.

II.4.2.b Microscopie en transmission

Trois échantillons caractéristiques de cette série ont été préparés en section transverse pour être observés.

- $P_{H_2} = 0,15.10^{-2}$ Torr

La Figure III.19 représente la structure de l'échantillon fabriqué avec une pression partielle d'hydrogène de $P_{H_2} = 0,15.10^{-2}$ Torr. L'insert représente la structure cristallisée du silicium massif issu du substrat pour un même grossissement. En comparant les distances inter-réticulaire de l'insert (Si) et de l'image, on s'aperçoit que les zones cristallisées de la couche déposée ne correspondent pas à du Si cristallisé. En effet, deux distances inter-réticulaires peuvent-être mesurées sur l'image : l'une de 2,59 Å et l'autre de 3,57 Å. Ces deux d_{hkl} sont incompatibles avec une structure de Si cristallisé dont la plus grande distance inter-réticulaire est de 3,14 Å. En fait, l'image pourrait correspondre à une phase cristallisée de type silicate de néodyme ($Nd_xSi_yO_z$) [Kepinski *et al.* 2006] qui est caractérisée par des pics de diffraction intenses dans la zone autour de $2\theta = 28^\circ$. Cependant, il nous est difficile de conclure sur la nature de ces phases cristallisées, c'est pourquoi une analyse par EDS a été entreprise.

Des analyses ponctuelles ont été réalisées par EDS sur quelques grains cristallisés et sur la matrice afin de mettre en avant des différences de composition responsable de la formation de cette phase. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.5. Les grains sont très riches en néodyme (5,4% atomique en moyenne) et en silicium (composition proche de SiO). Alors que la matrice a une composition moyenne proche de celle de la silice.

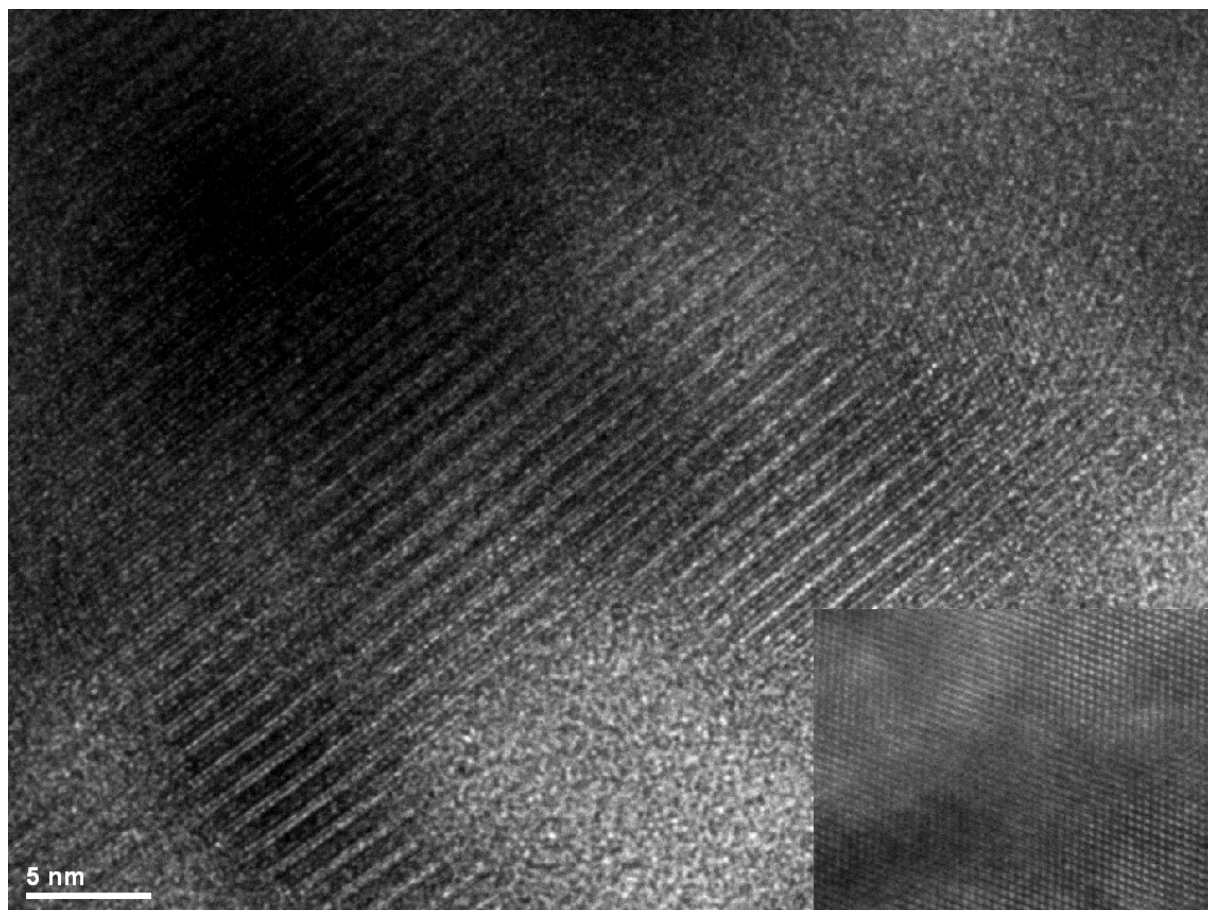


Figure III.19 : Images de microscopie en haute résolution de la couche SES :Nd³⁺. En insert, image du substrat de Si selon la direction [110].

	Si (% atomique)	O (% atomique)	Nd (% atomique)
Grain 1	46	47,2	6,8
Grain 2	48,4	46,7	4,9
Grain 3	51,8	45,2	3
Grain 4	44,7	48,6	6,7
Matrice	37,3	62,3	0,4

Tableau III.5 : tableau récapitulatifs des compositions de quelques grains et de la matrice du composite déterminées par analyse EDS.

Compte tenu de ces résultats, la phase cristallisée dans les échantillons $P_{H_2} = 0,15$ et $0,3 \cdot 10^{-2}$ Torr est une phase de silicate de néodyme.

- $P_{H_2} = 0,74 \cdot 10^{-2}$ Torr

Les images de la figure III.20 représente la structure totalement amorphe du composite après l'augmentation de la pression partielle d' H_2 dans le plasma.

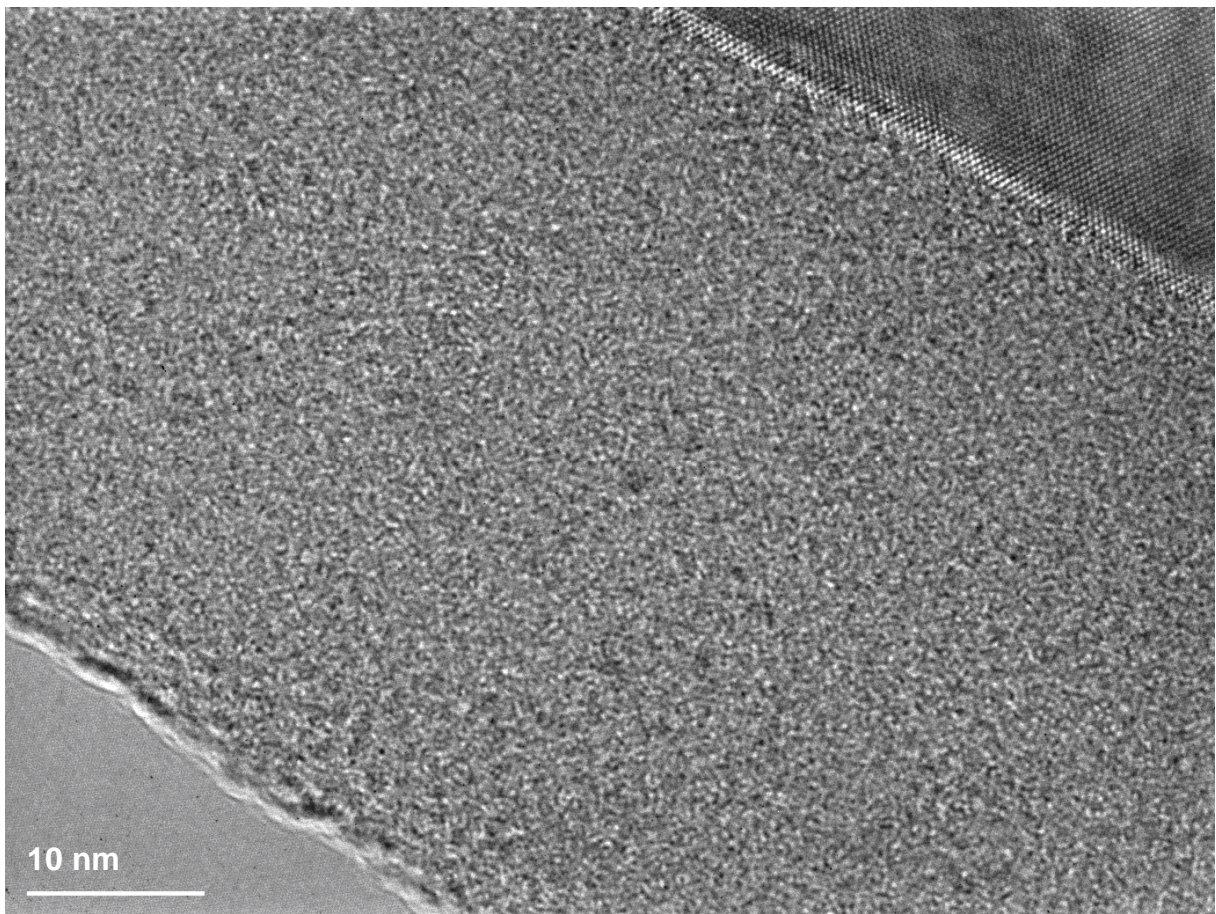


Figure III.20 : Images de microscopie en transmission de la couche composite SES:Nd³⁺.

- $P_{H_2} = 4,5 \cdot 10^{-2}$ Torr

Lorsque l'on continue à augmenter la pression partielle d' H_2 dans le plasma, le composite garde son caractère amorphe, comme on peut le voir sur la figure III.21.

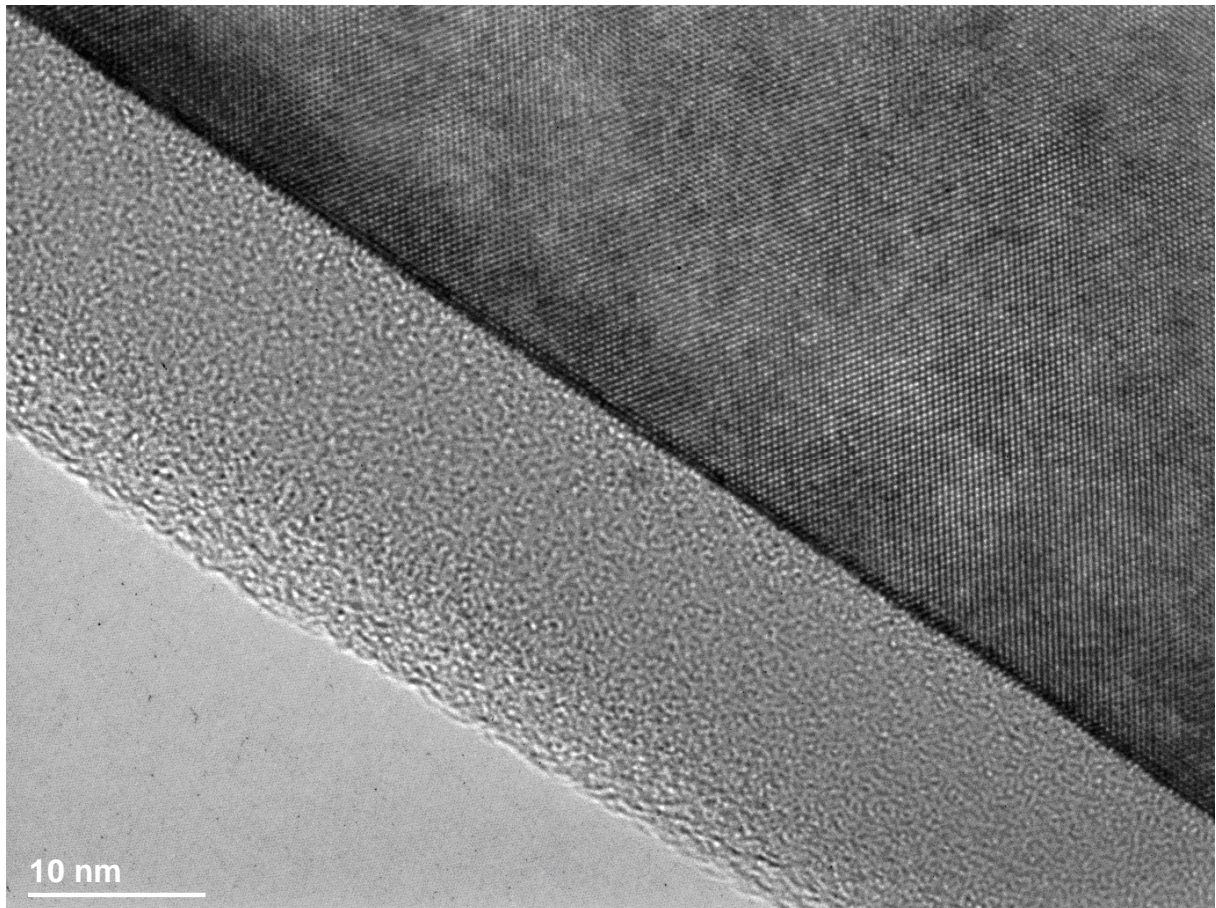


Figure III.21 : Images de microscopie en transmission de la couche composite SES:Nd³⁺.

II.4.2.c Indice de réfraction

La valeur de l'indice de réfraction dépend principalement de la composition de l'échantillon mais aussi de sa cristallisation. Si les espèces sont cristallisées (plus denses), l'indice de réfraction sera plus grand. La figure III.22 représente l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la pression partielle d'H₂. Cette figure suit la même évolution que celle de la Figure III.. Lorsque l'on trace l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en Si de chaque échantillon (voir dans l'insert), on observe comme décrit précédemment qu'une loi polynomiale rend compte de cette évolution, exception faite des échantillons les plus riches en Si qui s'éloignent de cette loi [Moreno *et al.* 2005].

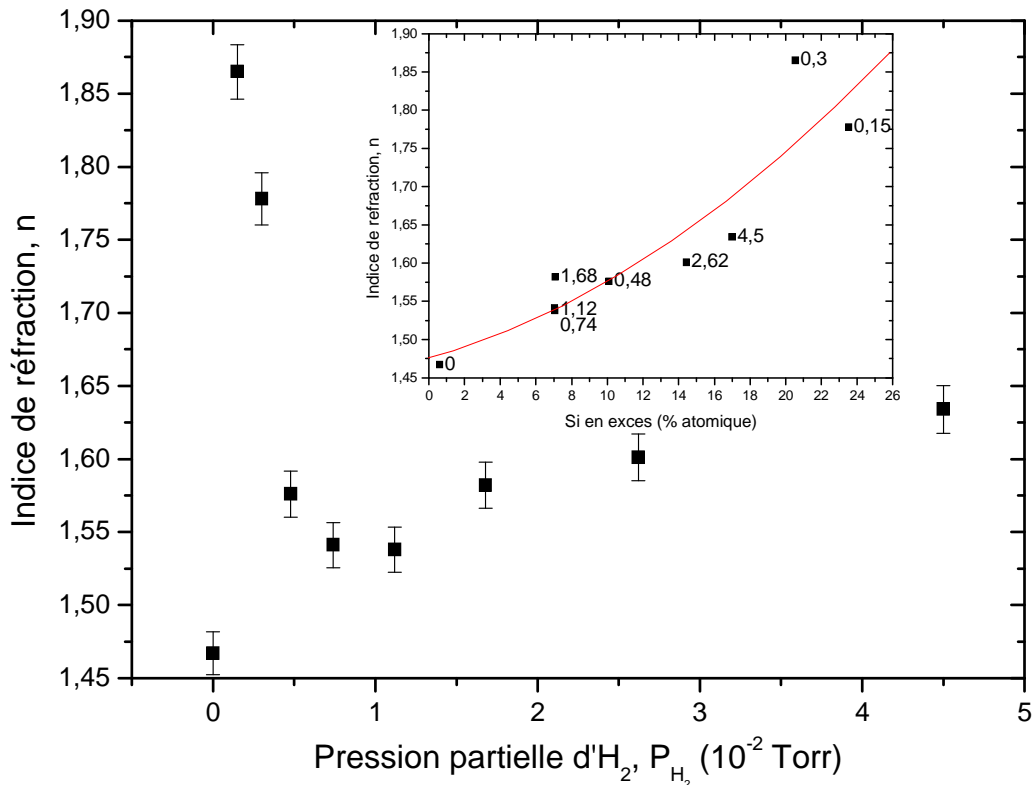


Figure III.22 : Evolution de l'indice de réfraction en fonction de P_{H_2} pour $Sr = 5\%$.

Compte tenu de l'étude de la microstructure, on peut conclure que l'origine probable de la forte valeur de n enregistrée pour les échantillons $P_{H_2} = 0,15$ et $P_{H_2} = 0,30 \cdot 10^{-2}$ Torr est liée à la cristallisation d'une phase stable de $Nd_xSi_yO_z$ [Kepinski *et al.* 2006]. L'indice atteint une valeur de 1,63 pour $P_{H_2} = 4,5 \cdot 10^{-2}$ Torr. La présence d'azote dans les échantillons déposés avec $P_{H_2} = 2,62$ et $P_{H_2} = 4,5 \cdot 10^{-2}$ Torr se traduit par une augmentation significative de l'indice de réfraction en comparaison des mêmes échantillons déposés pour $Sr = 12\%$.

II.4.3 Etude de la photoluminescence

L'évolution des intensités de PL de la série d'échantillons déposés avec $Sr = 5\%$ puis recuits à 1100°C est représentée sur la figure III.23. On observe que les échantillons présentant les plus fortes concentrations de Si en excès ont une forte luminescence des ng-Si et un faible signal des ions Nd^{3+} . Les échantillons déposés avec $P_{H_2} = 0,74$, $1,12$ et $1,68 \cdot 10^{-2}$ Torr d' H_2 ont exactement la même composition (cf. figure III.17) en Si et seule la concentration en Nd augmente avec P_{H_2} . Une décroissance rapide de l'intensité de PL est

observée. Cette diminution du signal de PL est liée aux phénomènes de relaxation croisée qui interviennent lorsque la concentration en Nd^{3+} augmente.

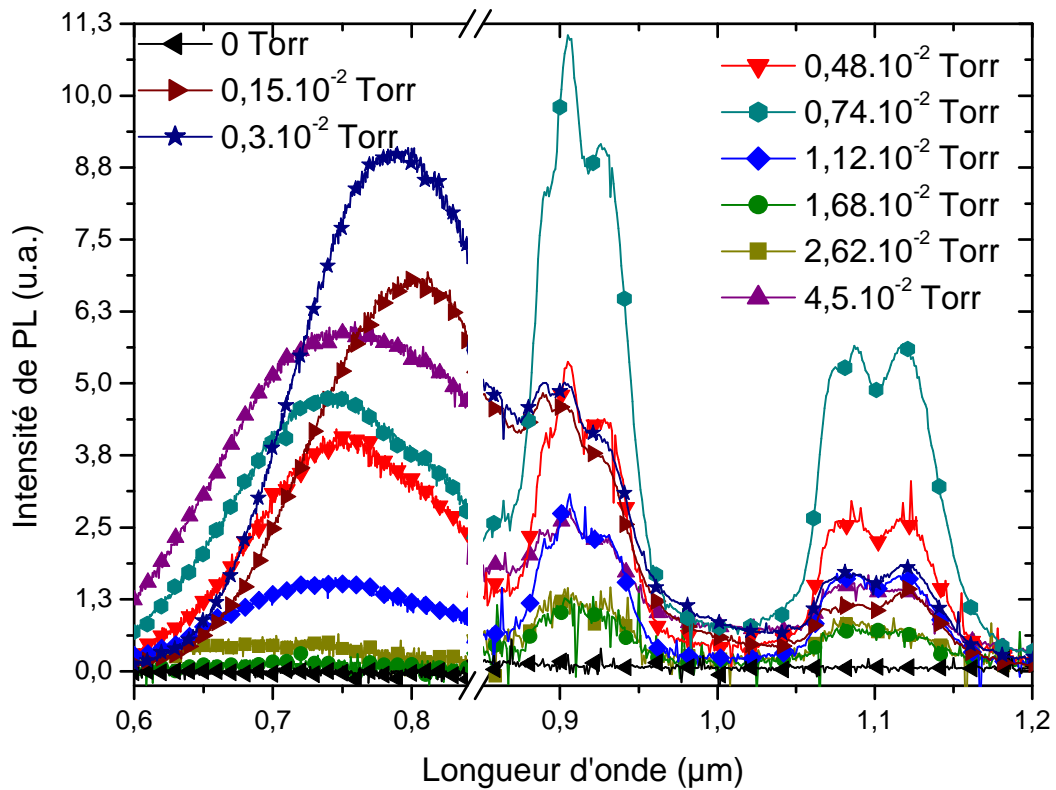


Figure III.23 : Evolution des spectres de PL en fonction de P_{H_2} pour la série Sr = 5% après un recuit à 1100°C.

L'évolution des intensités de PL de la série Sr = 5% est représentée sur la figure III.24. Ces échantillons ont subi un recuit à 900°C pendant 30 minutes sous flux d'azote. Sur cette figure, les intensités de PL des échantillons déposés avec des pressions partielles de 0,15 et 0,3.10⁻² Torr en H₂ sont faibles puis on observe une augmentation du signal de PL jusqu'au maximum à $P_{\text{H}_2} = 0,74.10^{-2}$ Torr. L'évolution des spectres de PL après un recuit à 900°C est similaire à celle enregistrée à 1100°C. Le principal effet d'un recuit à plus basse température (900°C au lieu de 1100°C) est de minimiser l'intensité de PL des ng-Si tout en conservant une forte luminescence des ions Nd^{3+} .

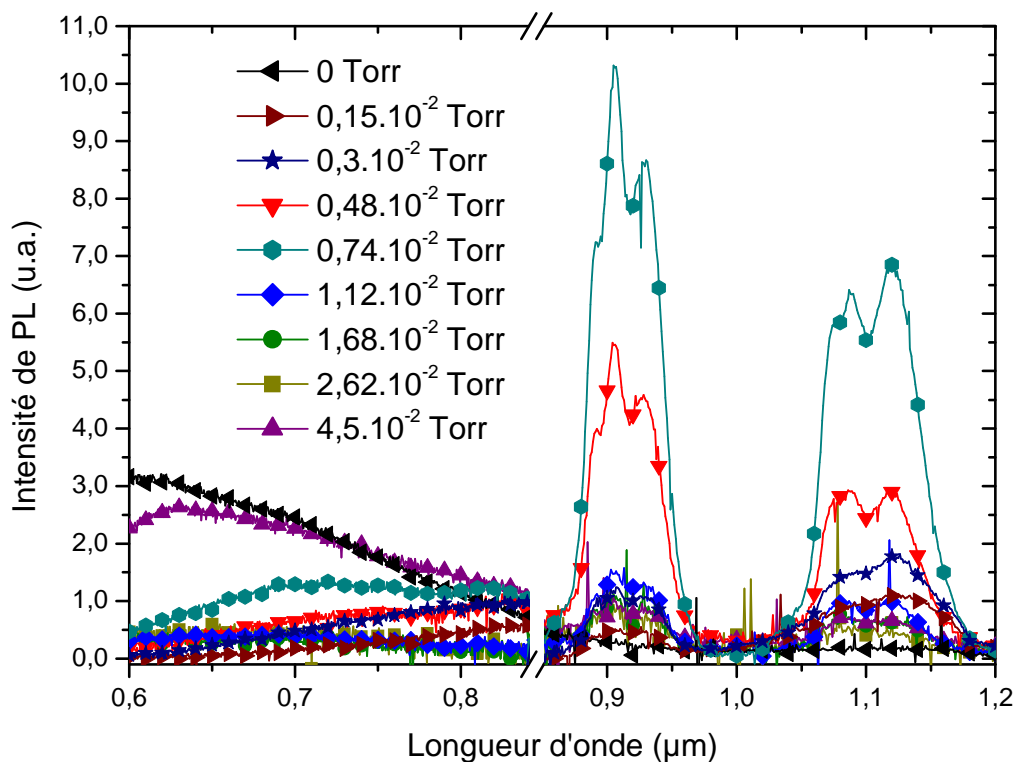


Figure III.24 : Spectres de PL des échantillons de la série Sr = 5% en fonction de la pression partielle d'H₂ dans le plasma après un recuit à 900°C pendant 30 minutes sous flux d'azote.

La comparaison des spectres des figure III.23 et figure III.24 révèlent que les intensités du pic à 0,92 µm des ions Nd³⁺ sont comparables et donc que le recuit a peu d'influence sur l'émission des ions Nd³⁺.

II.5 **Bilan**

Cette étude des propriétés microstructurales et optiques des composites SES dopés aux ions Nd³⁺ nous a permis de mettre en lumière la composition optimale pour obtenir le signal le plus intense de PL du matériau.

- L'analyse de la composition par RBS révèle de forts excès de Si ([Si en excès] > 20% atomique) pour les faibles pressions partielles de H₂ dans le plasma.

- L'analyse MET corrélée à la diffraction des RX montre des cristallinités différentes des composites en fonction de P_{H_2} et de Sr. Ces analyses sont corroborées par l'analyse de l'indice de réfraction par ellipsométrie.
- L'analyse de la microstructure par MET, EDS et RBS montre des hétérogénéités dans la composition des composites : présence de grains plus riches en Si et (/ou) en Nd^{3+} que la matrice.
- L'AFM montre que la rugosité de surface diminue quand on augmente la pression partielle de H_2 dans le plasma. Cette propriété est importante pour de futures applications pour lesquelles il faudra minimiser les pertes de luminescence.
- L'analyse de la PL des composites met en évidence l'effet d'extinction de celle-ci pour les fortes concentrations en Nd^{3+} .

La figure III.25 montre l'évolution de l'intensité de PL en fonction de la concentration en ions Nd^{3+} pour un recuit à $900^\circ C$ et un recuit à $1100^\circ C$. Les échantillons utilisés pour ces mesures de PL contiennent tous $7,5 \pm 0,5\%$ atomique de Si en excès. On observe sur cette figure une diminution de l'intensité de PL quand la concentration en Nd^{3+} augmente. Cette extinction du signal de PL est due aux phénomènes de relaxations croisées. Ceux-ci augmentent quand la distance Nd-Nd diminue. Le meilleur échantillon est celui dans lequel les ions Nd^{3+} seront le plus dispersés (concentration la plus faible). Le rôle du silicium est aussi très important car il doit être en quantité suffisante et proche des ions Nd^{3+} pour les exciter. Il s'avère que le composite le plus prometteur en terme de luminescence contient $7,04\%$ de Si en excès et $0,08\%$ atomique de Nd. Le recuit le plus adapté est à $900^\circ C$ pendant 30 minutes sous flux d'azote.

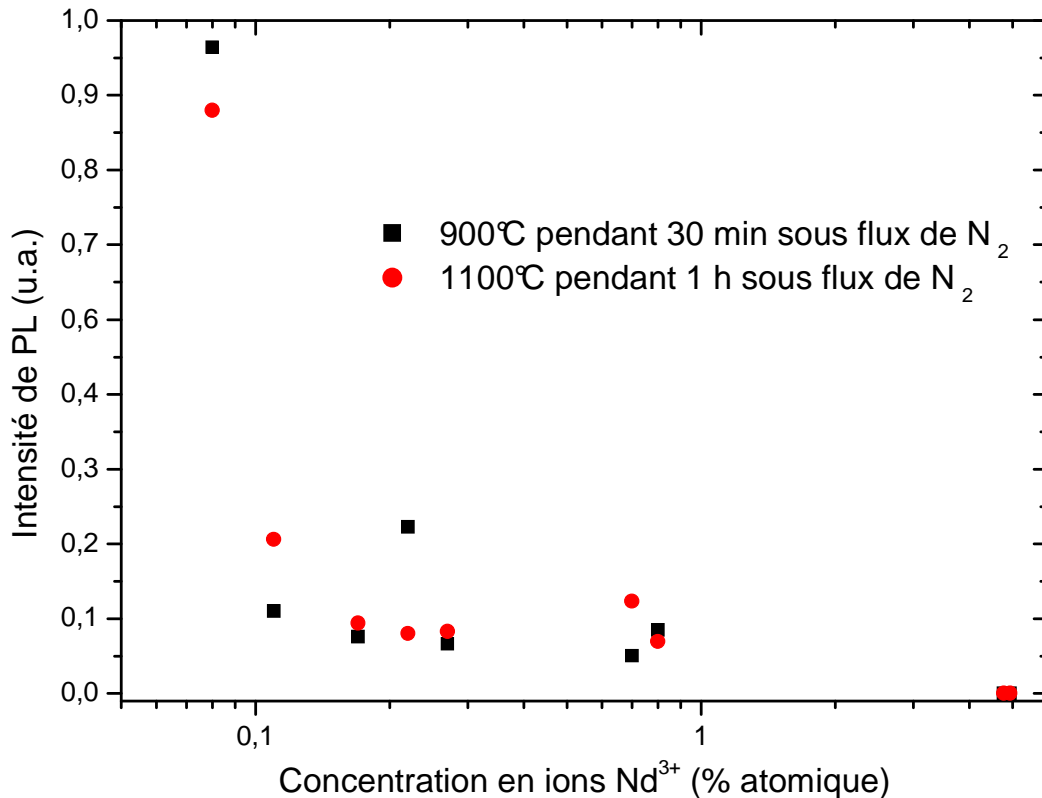


Figure III.25 : Evolution de l'intégrale du pic à 0,92 μm de la PL des échantillons contenant un excès de Si de 7,5% atomique en fonction de la concentration en Nd³⁺.

L'impact de la concentration sur le temps de vie des échantillons est étudié afin de déterminer la concentration d'extinction, Q (« quenching concentration »). Les propriétés de PL et l'évolution du temps en fonction de la température de notre meilleur échantillon vont aussi être étudiées dans la partie suivante.

III Propriétés optiques : Temps de vie, effet de la température.

Les acquisitions des chronogrammes $I_{\text{PL}}(t)$ ont été faites au CIRIL. Dans la suite, je présente les étapes qui nous ont conduits à proposer un modèle d'analyse des courbes $I_{\text{PL}}(t)$ pour déterminer les temps de vie ainsi que leurs évolutions en fonction de la concentration en Nd³⁺ et de la température.

III.1 Description du modèle

L'ensemble des chronogrammes présentés, ci-après, ont été enregistrés à la longueur d'onde d'émission de $0,92 \mu\text{m}$ sur des matériaux composites recuit à 900°C pendant 30 minutes sous flux d'azote.

Une courbe typique de déclin, $I_{\text{PL}}=f(t)$, a été représentée en échelle semi-logarithmique sur la figure III.26 et on peut observer le caractère non exponentiel de cette décroissance. En nous basant sur la littérature, nous avons essayé différents modèles pour déterminer le temps de vie à partir des chronogrammes.

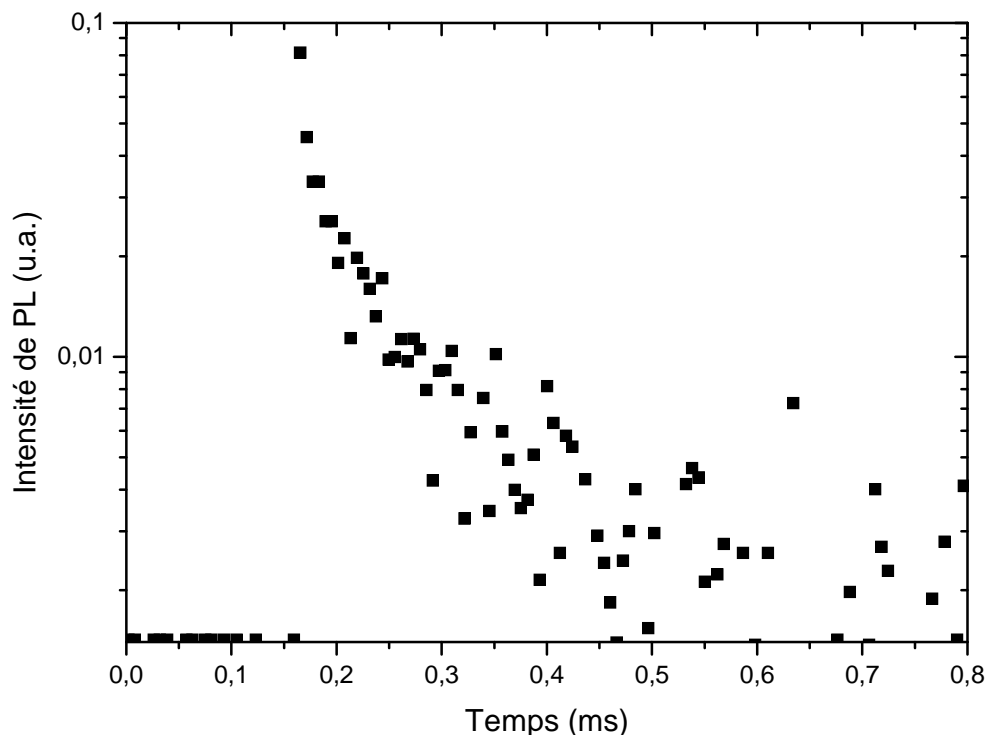


Figure III.26 : Représentation typique d'un chronogramme $I_{\text{PL}} = f(t)$.

Voici les modèles qui ont été testés :

- Une exponentielle étendue simple : $I(t) = I_0 * \exp(-(\frac{t}{\tau})^\beta)$. Ce modèle a été utilisé pour décrire le temps de vie du néodyme par le groupe de Meldrum au Canada [MacDonalds *et al.* 2006]. Ce modèle ne nous permet pas de rendre compte de l'évolution de $I_{\text{PL}}(t)$, ceci même en fixant le paramètre β à 0,7 (comme l'on fait les auteurs).

- Une exponentielle étendue utilisée dans les systèmes désordonnés :

$$I(t) = I_0 * \left(\frac{\tau_{Nd}}{t}\right)^{1-\beta} * \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_{Nd}}\right)^\beta\right) \text{ [Kanemitsu 1994].}$$

En appliquant cette loi à nos chronogrammes on peut déduire un temps de vie effectif, τ_{Nd} , très lent, de l'ordre de 410 μ s (pour $\beta = 0,7$). Ce temps de vie ne nous paraît pas réaliste : le temps de vie dans une matrice vitreuse (silicate, phosphate ou YAG) est compris entre 250 et 500 μ s [Campbell *et al.* 2000; Jacinto *et al.* 2005; Jacinto *et al.* 2006].

Compte tenu du chronogramme décrit sur la figure III.26 et de l'évolution de la composition, nous proposons un modèle à deux exponentielles décrivant la recombinaison de deux excitons : l'un serait formé dans les agglomérats de Nd_2O_3 et l'autre serait issu des ions Nd^{3+} libres. Ainsi on détermine deux temps de vie, un temps de vie court (τ_{FDC}) et un temps de vie long (τ_{SDC}). Ces dénominations τ_{FDC} et τ_{SDC} ont déjà été utilisées dans la littérature [Arai *et al.* 1983; Langlet *et al.* 2002; Namikawa *et al.* 1982; Namikawa *et al.* 1984] mais les valeurs de temps de vie associés que nous obtenons sont plus fortes. Le modèle se présente

$$\text{ainsi : } I(t) = I_{SDC} * \exp\left(-\frac{t}{\tau_{SDC}}\right) + I_{FDC} * \exp\left(-\frac{t}{\tau_{FDC}}\right).$$

III.2 **Evolution du temps de vie en fonction de la concentration en Nd^{3+}**

En appliquant le modèle à deux exponentielles présenté ci-dessus, nous avons pu déterminer l'évolution de chaque composante du temps de vie en fonction de la concentration en Nd^{3+} (Figure III.27).

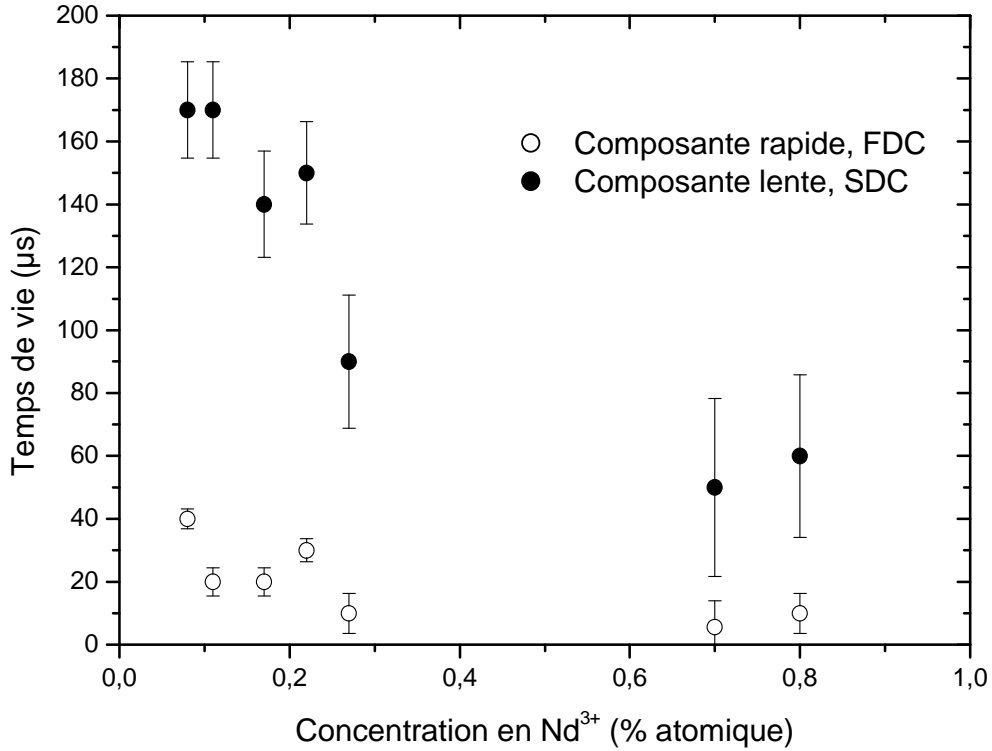


Figure III.27 : Evolution des deux composantes du temps de vie du pic à 0,92 μm de Nd³⁺ en fonction de la concentration en Nd³⁺.

Tous les échantillons utilisés dans cette étude sont composés de 7,5% atomique de Si en excès et ont été recuits pendant 30 min à 900°C sous atmosphère de N₂. Compte tenu du dispositif expérimental, la limite inférieure de mesure du temps de vie est de 500 ns et l'erreur concernant l'évaluation des valeurs de temps de vie est estimée à $\pm \frac{\tau_{mesuré}^{max}}{\sqrt{\tau_{mesuré}}}$ μs. Les deux

composantes ont une évolution similaire : la valeur du temps de vie diminue lorsque la concentration en Nd³⁺ augmente. La composante lente, τ_{SDC}, varie de 170 à 50 μs alors que la composante rapide, τ_{FDC}, évolue de 40 à 5 μs. Pour comprendre la différence de valeurs entre τ_{FDC} et τ_{SDC} ainsi que l'évolution de chaque composante du temps de vie en fonction de la concentration en Nd³⁺, il faut écrire la définition du temps de vie mesuré (τ_{FDC} ou τ_{SDC}):

$$\frac{1}{\tau_{mesuré}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nonrad}}$$

$$\frac{1}{\tau_{nonrad}} = W_{relaxcroisée} (Nd - Nd) + W_{backtransfer} (Si - Nd) + \dots$$

Chaque composante du temps de vie mesurée est constituée d'une partie radiative et d'une partie non radiative. Cette dernière est la somme de tous les processus non radiatifs qui

peuvent limiter l'émission du Nd^{3+} . Parmi ceux-ci, nous nous intéresserons à la relaxation croisée et au « back transfer » (apparenté à ce qui a été observé dans des échantillons dopés avec des ions Er^{3+}). La probabilité de relaxation croisée ($W_{\text{relaxcroisée}}$) augmente si la distance moyenne entre les ions Nd^{3+} diminue. De la même façon la probabilité de « back transfer » ($W_{\text{backtransfer}}$) augmente quand la distance moyenne Si–Nd diminue. L'augmentation de ces probabilités a pour effet d'accroître le terme $1/\tau_{\text{nonrad}}$. Il en résulte une valeur plus faible de $\tau_{\text{mesuré}}$.

- La composante τ_{FDC} est liée à l'émission d'exciton dans les agglomérats de Nd_2O_3 , dans lesquels la distance moyenne Nd-Nd est plus faible que celle entre les Nd^{3+} libres. Dans ces agglomérats, la probabilité $W_{\text{relaxcroisée}}$ est plus forte : la valeur de τ_{FDC} est plus faible que la valeur de τ_{SDC} . La composante τ_{SDC} représente le temps de vie des ions Nd^{3+} libres.

- L'évolution de chaque composante en fonction de la concentration en ions Nd^{3+} s'explique aussi par les équations ci-dessus. L'augmentation de la concentration en ions Nd^{3+} correspond à une diminution des distances moyennes Nd-Nd et Si-Nd, le poids des probabilités de relaxation croisée et de « back transfer » devient plus fort : la valeur de chaque composante diminue quand la concentration en ions Nd^{3+} augmente.

L'évolution de τ_{SDC} et de τ_{FDC} est une autre preuve de l'extinction de la luminescence avec la concentration en Nd^{3+} (cf. Figure III.7). *Jacinto et al.* [Jacinto et al. 2006] ont modélisé l'évolution du temps de vie des Nd^{3+} libres, τ_{SDC} , en fonction de la concentration en ions Nd^{3+} par la loi empirique suivante pour déterminer la concentration d'extinction, Q, du matériau (voir figure III.28).

$$\frac{1}{\tau_{\text{SDC}}} = \frac{1}{\tau_0} * \left[1 + \left(\frac{[\text{Nd}^{3+}]}{Q} \right)^p \right]$$

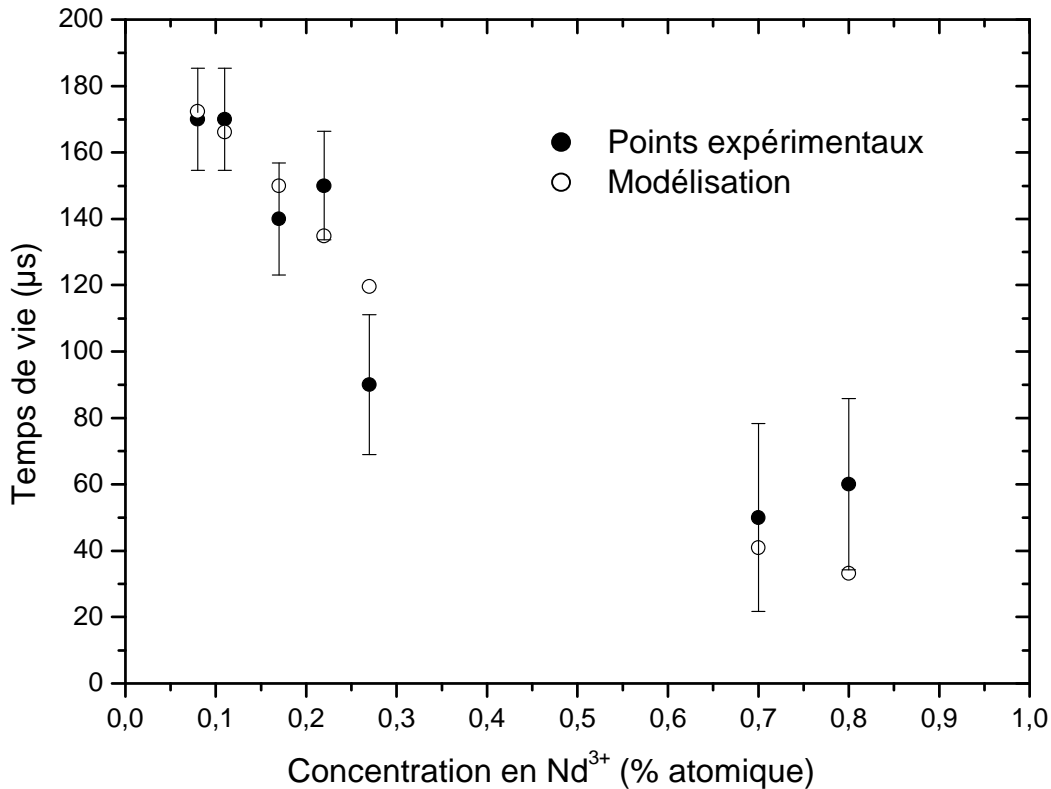


Figure III.28 : Modélisation de l'évolution du temps de vie SDC.

Dans cette loi, le paramètre τ_0 correspond à l'extrapolation de la courbe $\tau=f([\text{Nd}^{3+}]$ à concentration nulle ($\tau_0 \approx 180 \mu\text{s}$) et P est un paramètre ajustable qui est de l'ordre de 2 (ici 1,8) dans les silicates [Campbell *et al.* 2000; Jacinto *et al.* 2006]. Tous ces paramètres ont été étudiés pour rendre compte au mieux des données expérimentales. Le paramètre définissant la concentration d'extinction (concentration à partir de laquelle τ_{SDC} a été divisé par 2) vaut $Q = 0,47 \%$ atomique soit quelques 10^{20} ions/cm³ d'ions Nd³⁺. Cette valeur est proche de celle trouvée dans les verres de phosphate et elle peut être corrélée avec la PL de la figure III.25.

III.3 **Effet de la température**

Nous étudions l'impact de la température sur les propriétés optique (PL et temps de vie) de l'échantillon contenant 7,5% atomique de Si et 0,08 % atomique de Nd³⁺. L'excitation a été réalisée via la raie 488 nm d'un laser argon, non résonante pour les ions Nd³⁺.

III.3.1 L'intensité de photoluminescence

La figure III.29 présente l'évolution des spectres de PL du Nd^{3+} pour différentes températures.

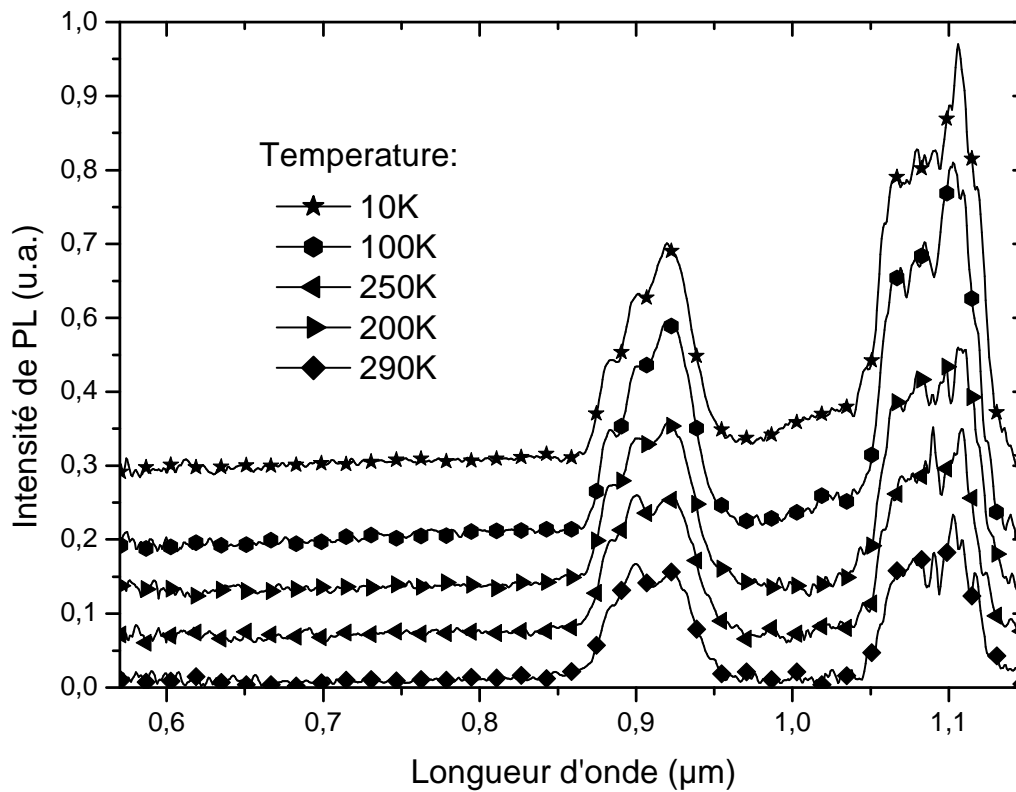


Figure III.29 : Evolution du spectre de PL en fonction de la température de mesure.

Sur ces spectres, on peut clairement observer que chaque bande d'émission du Nd^{3+} est constituée d'une structure fine comportant plusieurs bandes d'émission qui correspondent aux transitions entre les sous-niveaux $^4F_{3/2}$, $^4I_{11/2}$ et $^4I_{9/2}$ [Mann *et al.* 1970]. La majorité des bandes d'émission décrites dans le tableau III.6 apparaissent sur la figure III.29. Sur cette figure, on observe une diminution de l'intensité du signal du néodyme à 0,9 et à 1,08 µm avec l'augmentation de la température, ainsi que la disparition de la bande d'émission du Nd^{3+} autour de 1,03 µm. Il semble que la baisse d'intensité soit plus forte pour le pic à 1,08 µm mais il est difficile de conclure car la contribution du pic à 1,12 µm est inconnue.

Longueur d'onde (nm)	Probabilité d'émission
878	15
882	41
890	38
898	16
918	37
867	11
871	27
879	23
887	8
906	41
1060	88
1070	40
1082	5
1091	12
1094	1
1100	28
1044	52
1054	74
1065	1
1074	23
1078	8
1083	25

Tableau III.6 : Résumé des longueurs d'ondes et des probabilités d'émission correspondant aux transitions entre les sous-niveaux $^4F_{3/2}$, $^4I_{11/2}$ et $^4I_{9/2}$ dans un verre [Mann *et al.* 1970].

L'évolution de la bande à 0,9 μm du Nd^{3+} en fonction de $1000/T$ a été représentée sur la figure III.30. L'intensité de PL décroît d'un facteur 2 quand la température augmente de 10 K à la température ambiante. Cette atténuation du signal de PL est plus faible que celle observée dans les échantillons de Si monocristallin dopés aux ions Er^{3+} pour lesquels, il a été démontré un processus non radiatif dit de « back transfer » responsable de la décroissance de la PL d'un facteur 100 à 1000 [Kick *et al.* 1997; Priolo *et al.* 1998].

Dans notre cas, la diminution du signal de PL due à la température est très faible ce qui prouve que le poids relatif des processus de désexcitation non radiatif est très faible [Caird *et al.* 1991]. Par extension l'effet du « back transfer » est très faible comme cela a aussi été

démontré, par ailleurs, par les groupes de Meldrum et de Shin [Seo *et al.* 2003. MacDonalds *et al.* 2006].

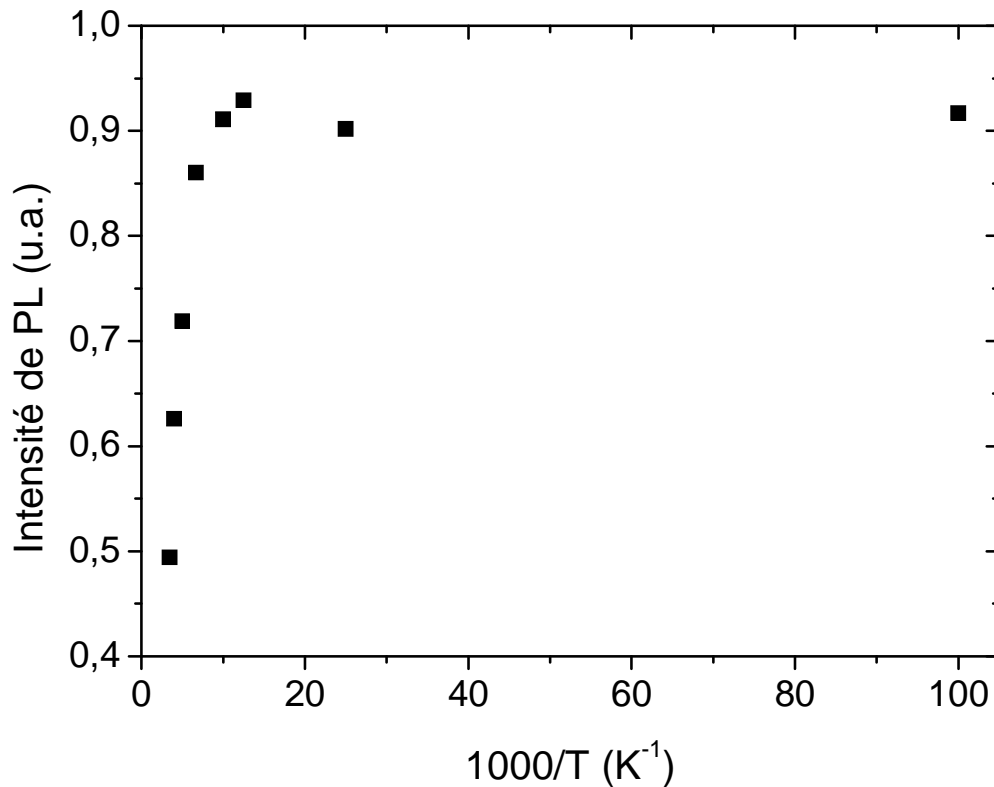


Figure III.30 : Evolution de la valeur de l'aire sous le pic entre 0,87 et 0,97 μm du Nd^{3+} en fonction de la température ($1000/T$).

Nous décrivons, ci-après, le comportement de chaque composante du temps de vie en fonction de la température.

III.3.2 Evolution du temps de vie avec la température

Comme précédemment les chronogrammes de l'échantillon contenant 0,08% de Nd^{3+} et 7,5% atomique de Si en excès ont été enregistrés et nous avons utilisé le modèle à deux exponentielles pour déterminer les deux composantes du temps de vie. Leurs évolutions en fonction de la température de mesure sont représentées sur la figure III.31. On observe une baisse de chaque composante du temps de vie quand la température augmente de 10 K à 290

K : la composante rapide du temps de vie varie de 60 à 40 μs et la composante lente décroît de

240 μs à 170 μs . L'erreur concernant l'estimation du temps de vie est de $\pm \frac{\tau_{\text{mesuré}}^{\text{max}}}{\sqrt{\tau_{\text{mesuré}}}}$ μs .

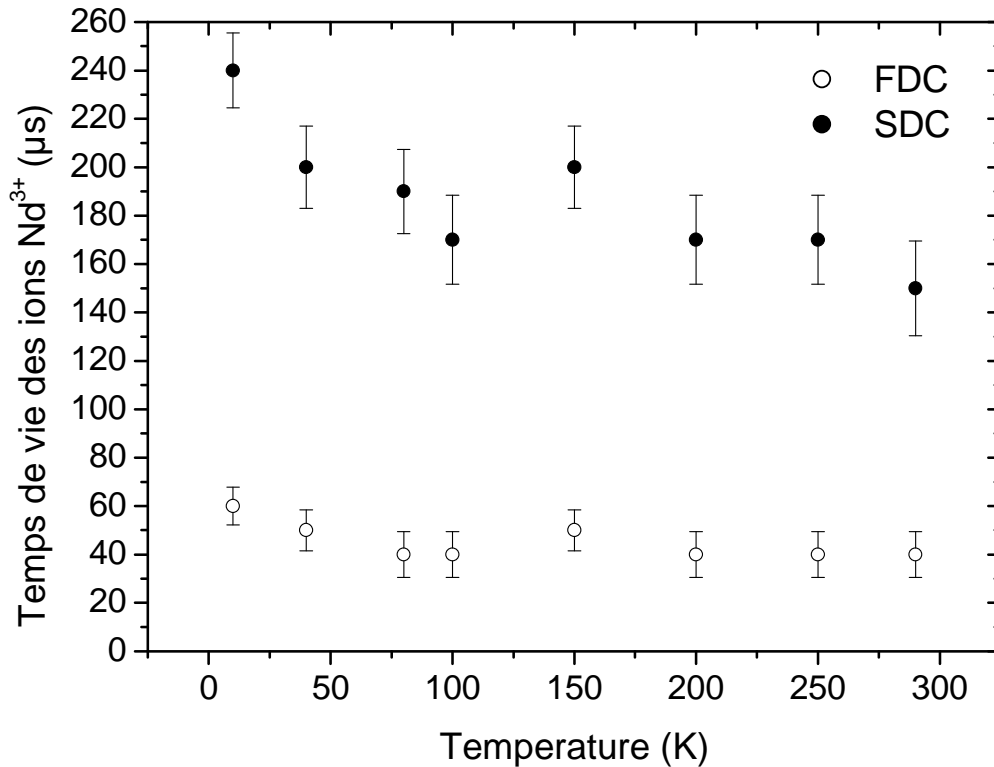


Figure III.31 : Evolution des composantes rapides et lentes du temps de vie en fonction de la température.

Ces valeurs sont plus fortes que celles reportées dans la littérature concernant des composites SES dopés aux Nd^{3+} , qui sont autour de 35 μs à température ambiante [Seo *et al.* 2003]. Cet écart peut s'expliquer par des concentrations différentes en ions Nd^{3+} ($\sim 0,14\%$ atomique) et en excès de Si (37% atomique), qui peuvent conduire à des caractéristiques optiques (I_{PL} et τ) moins bonnes que celles obtenues ici. Le temps de vie de PL diminue légèrement avec l'augmentation de température. Le rapport τ_{10}/τ_{290} est de l'ordre de 1,3 (proche de 1) ce qui signifie que l'extinction de la PL liée à des effets thermiques est faible. La probabilité des processus non radiatifs tel que le « back transfer » est faible.

IV Conclusion

Cette étude des propriétés structurales et optiques des composites de SES:Nd³⁺ nous a permis de mettre en évidence l'effet d'extinction de la PL en fonction de la concentration. Nous avons montré la pertinence de l'utilisation d'un modèle à deux exponentielles dans le traitement des temps de vie. Une exponentielle représente la recombinaison des excitons créés au voisinage des ions Nd³⁺ libres et correspond à une composante lente du temps de vie, τ_{SDC} . L'autre rend compte de la recombinaison des excitons créés au sein des agglomérats de Nd₂O₃ et représente la composante rapide du temps de vie mesuré, τ_{FDC} . A faible concentration en Nd³⁺, les composantes du temps de vie sont $\tau_{SDC} = 170 \mu s$ et $\tau_{FDC} = 40 \mu s$. A basse température, nous avons trouvé $\tau_{SDC} = 240 \mu s$ et $\tau_{FDC} = 60 \mu s$ pour l'échantillon de plus faible concentration en Nd³⁺. L'évolution de ces temps de vie en fonction de la température montre que l'effet du « back transfer » est faible. Nous avons ainsi déterminé le paramètre de concentration d'extinction, $Q = 0,47\%$ atomique de Nd³⁺ qui représente la concentration critique au-delà de laquelle les processus non radiatifs deviennent prépondérants. Les valeurs de temps de vie trouvées pendant ce travail sont supérieures à celles trouvées dans la littérature pour des matrices composites similaires : de 30 à 5 μs [MacDonalds *et al.* 2006] et de 38 à 50 μs [Seo *et al.* 2003].

Nous nous sommes rendu compte qu'outre la concentration optimale en ions Nd³⁺ 0,08% atomique, le paramètre important est le couplage entre les ng-Si et les ions Nd³⁺ dépendant de la distance moyenne Si-Nd [Fujimoto *et al.* 1997]. Dans cette optique, nous allons, entre autre, décrire dans le prochain chapitre une approche multicouche par laquelle on contrôle mieux la localisation des ions Nd³⁺ autour des ng-Si.

Bibliographie

- [Akasaka *et al.* 1995] T. Akasaka and I. Shimizu, Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 3441.
- [Arai *et al.* 1983] K. Arai, H. Namikawa, K. Kumata, Y. Ishii, H. Tanaka and I. Lida, Jap. J. Appl. Phys. **22** (1983) 397.
- [Caird *et al.* 1991] J. A. Caird, A. J. Ramponi and P. R. Staver JOSA B **8** (1991) 1391.
- [Campbell *et al.* 2000] J.H. Campbell and T.I. Suratwala, J. Non-Cryst. Sol. **263-264** (2000) 318.
- [Delerue *et al.* 1993] C. Delerue, G. Allan and M. Lannoo, Phys. Rev. B **48** (1993) 11024.
- [Fujimoto *et al.* 1997] Yasushi Fujimoto and Masahiro Nakatsuka, J. Non-Cryst. Sol. **215** (1997) 182.
- [Gourbilleau *et al.* 2007] F. Gourbilleau, C. Dufour, R. Madelon and R. Rizk, J. Lum. **126** (2007) 581.
- [Jacinto *et al.* 2005] C. Jacinto, S. Oliveira, T. Catunda, A. Andrade, J. Myers, M. Myers and S.L. Oliveira Optics Express **13** (2005) 2040.
- [Jacinto *et al.* 2006] C. Jacinto, S.L. Oliveira, L.A.O. Nunes, J.D. Myers, M.J. Myers and T. Catunda Phys. Rev. B **73** (2006) 125107.
- [Kanemitsu 1994] Y. Kanemitsu, Phys. Rev. B **49** (1994) 16845.
- [Kepinski *et al.* 2006] L. Kepinski, M. Wolcyrz and M. Drozd Material Chemical Physics **96** 353
- [Kick *et al.* 1997] P.G. Kick, M.J.A. de Dood, K. Kikoin and A. Polman, Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 1721
- [Langlet *et al.* 2002] M. Langlet, C. Coutier, W. Meffre, M. Audier, J. Fick, R. Rimet and B. Jacquier J. Lum. **96** (2002) 295.
- [MacDonalds *et al.* 2006] A.N. MacDonalds, A. Hryciw, F. Lenz and A. Meldrum, Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 173132.
- [Mann *et al.* 1970] M.M. Mann and L.G. DeShazer, J. Appl. Phys. **41** (1970) 2951.
- [MINCRYST]MINCRYST <http://database.iem.ac.ru/mincryst/search.php?>
- [Moreno *et al.* 2005] J.A. Moreno, B. Garrido, P. Pellegrino, C. Garcia, J. Arbiol, J.R. Morante, P. Marie, F. Gourbilleau and R. Rizk, J. Appl. Phys. **98** (2005) 013523.
- [Namikawa *et al.* 1982] H. Namikawa, K. Arai, K. Kumata, Y. Ishii and H. Tanaka, Jap. J. Appl. Phys. **21** (1982) 360.

- [Namikawa *et al.* 1984] H. Namikawa, Y. Ishii, K. Kumata, K. Arai, I. Iida and T. Tsuchiya Jap. J. Appl. Phys. **23** (1984) 409.
- [Ng *et al.* 2001] W.L. Ng, M.A. Lourenço, R.M. Gwilliam, S. Ledain, G. Shao and K.P. Homewood, Nature **410** (2001) 192.
- [Priolo *et al.* 1998] F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa and A. Carnera Phys. Rev. B **57** (1998) 4443.
- [Przybilinska *et al.* 1996] H. Przybilinska, W. Jantsch, Y. Suprun-Belevitch, M. Stepikhova, L. Palmethofer, G. Hendorfer, A. Kozanecki, R.J. Wilson and B.J. Sealy, Phys. Rev. B **54** (1996) 2532.
- [Seo *et al.* 2001] S-Y. Seo, H-S. Han and J. Shin J. Kor. Phys. Soc. **39** (2001) S78.
- [Seo *et al.* 2003] S-Y. Seo, M-J. Kim and J. Shin, Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 2778.
- [Ternon 2003] C. Ternon, Thèse Université de Caen TCAS (2003).
- [Tsybeskov *et al.* 1996] L. Tsybeskov, K.L. Moore, S.P. Duttagupta, K.D. Hirschman, D.G. Hall and P.M. Fauchet, Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 3411.

CHAPITRE IV :

PARAMETRES PHYSIQUES DU TRANSFERT D'ENERGIE ET DISPOSITIFS

Dans la première partie de ce chapitre nous allons déterminer deux paramètres essentiels régissant le transfert efficace d'énergie entre les nanograins de Si et les ions Nd^{3+} au travers d'une étude spécifique de multicouches dopées Nd. Dans une deuxième partie, nous présenterons les premiers résultats de dispositifs fabriqués au cours de ces travaux de recherches qui résultent de l'optimisation des matériaux présentés dans le chapitre précédent.

I Les Multicouches

I.1 *Objectif*

Le chapitre précédent a décrit la démarche suivie pour optimiser les propriétés de PL des couches de silice enrichies en silicium dopées aux Nd^{3+} . Nous avons mis en évidence l'importance de la composition de ces couches (excès de Si et concentration en ions Nd^{3+}).

Des études réalisées sur des échantillons similaires dopés aux ions Er^{3+} ont mis en avant les paramètres critiques qui gouvernent le transfert d'énergie : la taille critique des ng-Si ($d_{\text{Si}}^{\text{crit}}$) [Watanabe *et al.* 2001; Timoshenko *et al.* 2004 ; Gourbilleau *et al.* 2006] et la distance d'interaction moyenne entre les porteurs et les ions Er^{3+} (d_{int}) [Jhe *et al.* 2003; Kimura *et al.* 2003, Gourbilleau *et al.* 2007]. Par la suite nous nous proposons de réaliser une étude similaire pour déterminer les deux paramètres critiques pour des échantillons des SES dopées aux ions Nd^{3+} .

I.2 **Détermination de la taille des nanograins de Si (d_{Si}^{crit})**

L'effet de la taille des ng-Si sur l'émission du Nd a été étudiée en utilisant l'approche multicouches dans la configuration SES:Nd³⁺/SiO₂ (cf Fig.II.9). Des couches de SES:Nd³⁺ et de SiO₂ sont déposées alternativement en utilisant deux cathodes ; l'une est composée d'une cible de silice et l'autre est constituée d'une cible de silice sur laquelle trois morceaux de Nd₂O₃ ont été disposés (Figure IV.1). En effet il s'agit de n'incorporer qu'une faible quantité de Nd pour éviter les phénomènes non radiatifs qui viendraient influencer la mesure (Cf ChIII).



Figure IV.1 : Photographie de la cible de silice avec trois morceaux de Nd₂O₃.

La taille des ng-Si est assimilée à l'épaisseur d_{Si} de la couche de SES:Nd³⁺ qui varie de 0,6 nm à 5,7 nm selon les échantillons. Cette épaisseur a été calibrée à partir des cinétiques de dépôt puis vérifiée à partir d'observation en microscopie en transmission des échantillons déposés (Figure IV.2). Les zones riches en Si apparaissent plus sombres du fait d'un contraste en densité électronique moyenne plus élevée que dans les couches de SiO₂. Tous les échantillons ont été recuits à 900°C pendant 30 min sous flux d'azote.

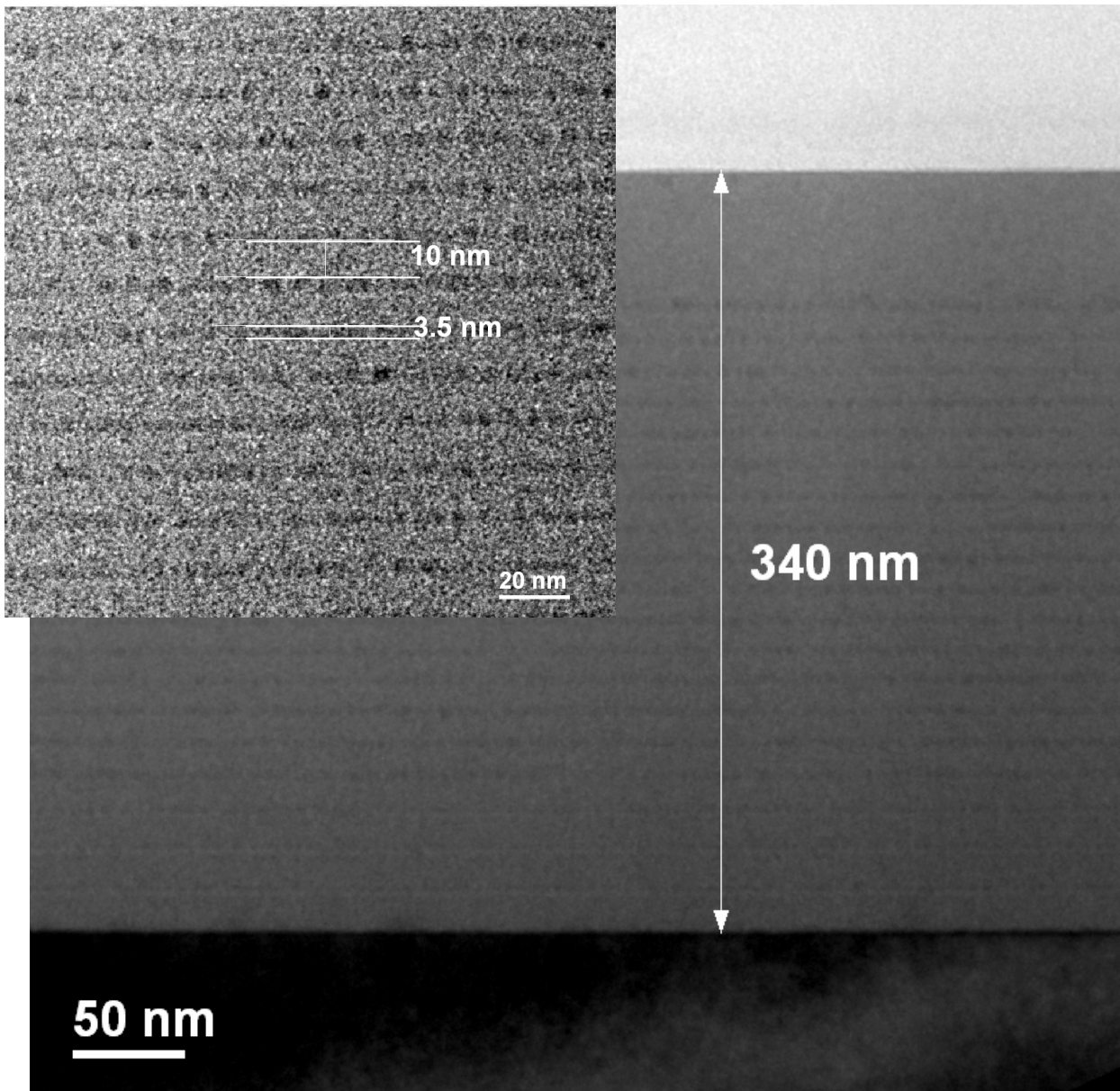


Figure IV.2 : Image de microscopie en transmission d'une multicouche de type SES:Nd³⁺/SiO₂. L'insert représente l'alternance de couches et la mesure de l'épaisseur de chacune d'elles.

La Figure IV.3 présente l'évolution de la valeur de l'intégrale du pic de PL du Nd³⁺ (intégrée entre 0,85 et 1 μm) en fonction de d_{Si} . L'erreur a été estimée à $\frac{1}{\sqrt{I_{PL}}}$ de l'intensité de PL qui correspond à une erreur statistique de comptage des photons. L'intensité de PL diminue lorsque l'épaisseur des sous-couches SES augmente. Au delà de $d_{Si} = 3$ nm, l'intensité de PL est presque nulle. Cette évolution de l'intensité de PL est une preuve d'un

effet de la taille des ng-Si présents dans les couches SES. Un tel comportement peut-être attribué à un faible confinement des porteurs dans les grains de Si de diamètre supérieurs à 3 nm ; leur taille est comparable voire supérieure au rayon de Bohr des excitons. De plus, les calculs de structure de bande du Si ont montré une diminution de la bande interdite avec l'augmentation de la taille des grains [Delerue *et al.* 1993] empêchant ainsi un transfert efficace d'énergie entre les ng-Si et les ions Nd^{3+} . Toutefois l'existence d'un signal de PL pour ces échantillons ($d_{\text{Si}} > 3 \text{ nm}$) est probablement due à la présence de ng-Si, dont la taille est inférieure à l'épaisseur de la couche de SES: Nd^{3+} [Gourbilleau *et al.* 2007].

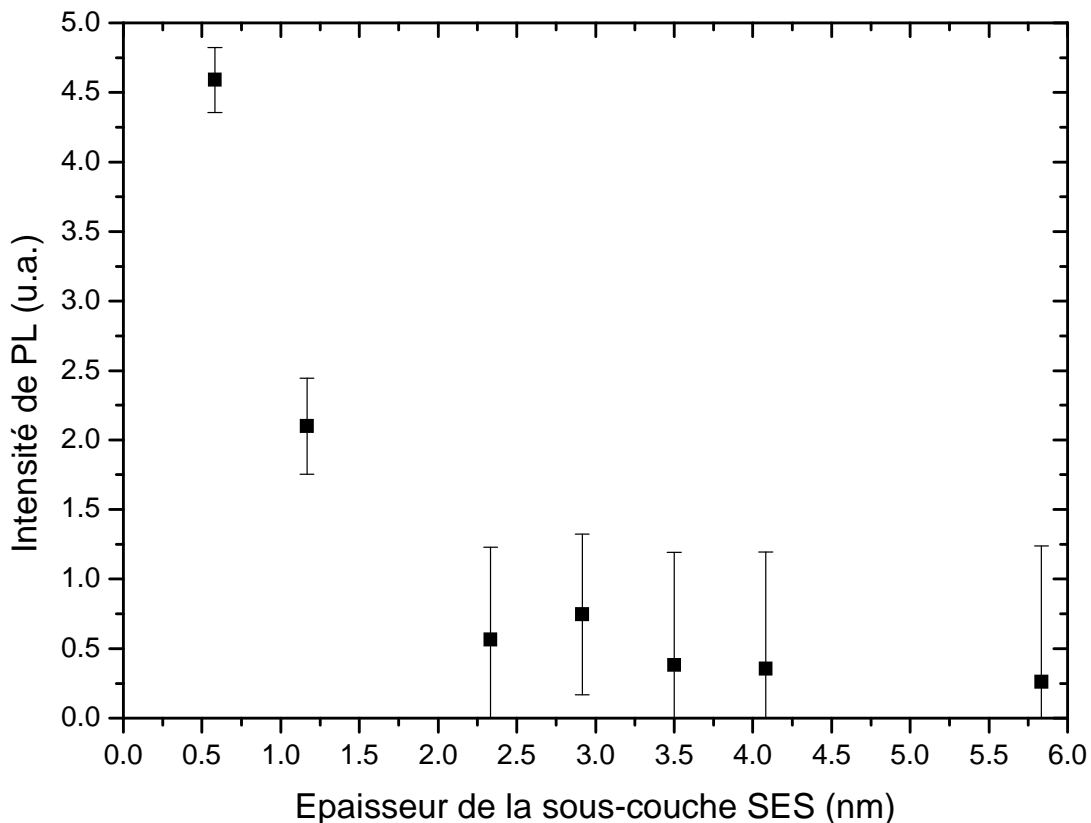


Figure IV.3 : Evolution de l'intensité de PL (intégrée entre 0,85 et 1 μm) en fonction de l'épaisseur de la couche SES.

Contrairement au cas de l'erbium [Gourbilleau *et al.* 2007] pour lequel l'intensité de PL présentait un maximum pour une taille des ng-Si autour de 3 nm, nous pouvons seulement affirmer, dans le cas du Nd^{3+} , que cette taille optimale est telle que $d_{\text{Si}}^{\text{crit}} < 0,6 \text{ nm}$. Cette différence de valeurs pour la taille optimale des ng-Si peut s'expliquer si nous comparons les spectres d'absorption des ions Nd^{3+} et des ions Er^{3+} dans des environnements similaires (Figure IV.4). Nous pouvons comparer ces spectres dans notre cas car les niveaux d'énergie

des ions terres rares sont très peu altérés par leur environnement (Cf. Ch.I). Les bandes d'absorption de chaque composé correspondent aux niveaux d'énergie des ions actifs, ici l'erbium ou le néodyme. Les bandes d'absorption les plus intenses du Nd^{3+} sont situées à 520, 600, 750, 810 et 880 nm ; alors que celles des ions Er^{3+} sont à 520, 650 et 1525 nm. Pour qu'il y ait un transfert d'énergie entre les ng-Si et les ions terres rares, il faut un recouvrement entre au moins une des bandes d'absorption des terres rares et la bande d'émission de PL des ng-Si. Nous avons vu dans le chapitre I que la position de l'émission de PL des ng-Si dépend de la taille moyenne des ng-Si [Delerue *et al.* 1993].

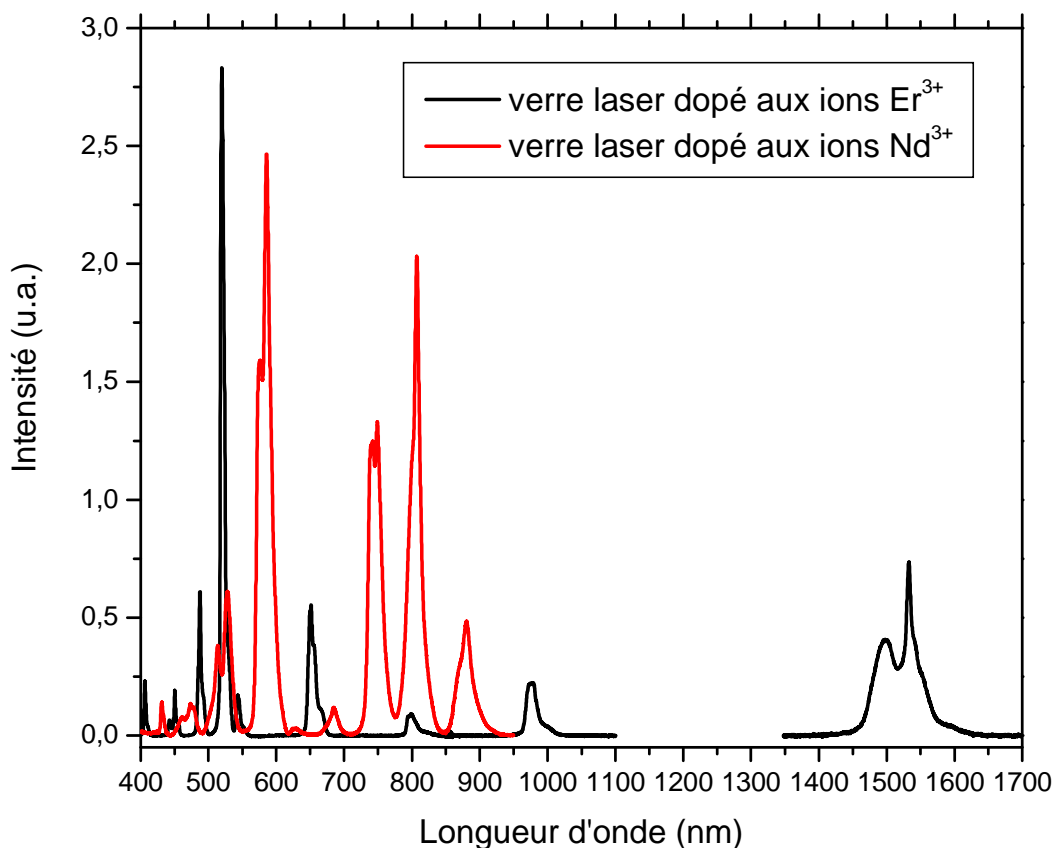


Figure IV.4 : Spectres d'absorption de deux verres laser dopés avec des ions Er^{3+} et avec des ions Nd^{3+} (les deux spectres ne sont pas comparable en intensité).

Or pour des diamètres de ng-Si inférieur à 3 nm, les pics de PL seront dans une plage de longueur d'onde allant de 600 à 760 nm [Wilcoxon *et al.* 1999; Ledoux *et al.* 2002; Biteen *et al.* 2004]. Ils pourront donc être absorbés par les ions Nd^{3+} qui présentent une très forte bande d'absorption à cette longueur d'onde, ce qui n'est pas le cas des ions Er^{3+} .

I.3 **Détermination de la distance d'interaction (d_{int})**

La distance critique d'interaction entre les ng-Si et les ions Nd^{3+} a été déterminée en analysant l'évolution des propriétés de PL des multicouches dans la configuration SES/SiO₂:Nd³⁺ (Cf Fig.II.9). L'épaisseur de la couche de SiO₂ dopée aux ions Nd^{3+} varie de 2,9 nm à 29 nm pour deux valeurs de SES : $d_{Si} = 1,1$ nm et $d_{Si} = 3,3$ nm correspondant aux épaisseurs des couches de SES. Les dépôts de multicouches sont réalisés en utilisant les deux mêmes cathodes que précédemment.

I.3.1 **La distance critique ng-Si-Nd³⁺, d_{int}**

La Figure IV.5 représente l'évolution typique de l'intensité de PL (intégrée entre 0,85 et 1 μ m) du Nd^{3+} en fonction de l'épaisseur de SiO₂:Nd³⁺. On observe un comportement similaire sur chacune des courbes : l'intensité de PL (I_{PL}) augmente avec l'épaisseur de la couche de SiO₂ dopée car le nombre d'ions excités croît, puis le maximum est atteint pour la distance critique d'interaction. Au delà de d_{int} , les ions Nd^{3+} ne peuvent plus être excités par les ng-Si et I_{PL} devrait atteindre un palier de saturation. Cependant on observe une diminution du signal de PL. Cette diminution a été attribuée à la compétition entre l'intensité émise par les ions Nd^{3+} et celle absorbée par les ng-Si. On peut, en outre, observer que l'intensité de PL des échantillons pour lesquels $d_{Si} = 1,1$ nm est plus élevée que celle des échantillons ayant une épaisseur de sous-couche SES égale à $d_{Si} = 3,3$ nm. Ce résultat est en accord avec l'effet de la taille des ng-Si qui a été déterminé précédemment.

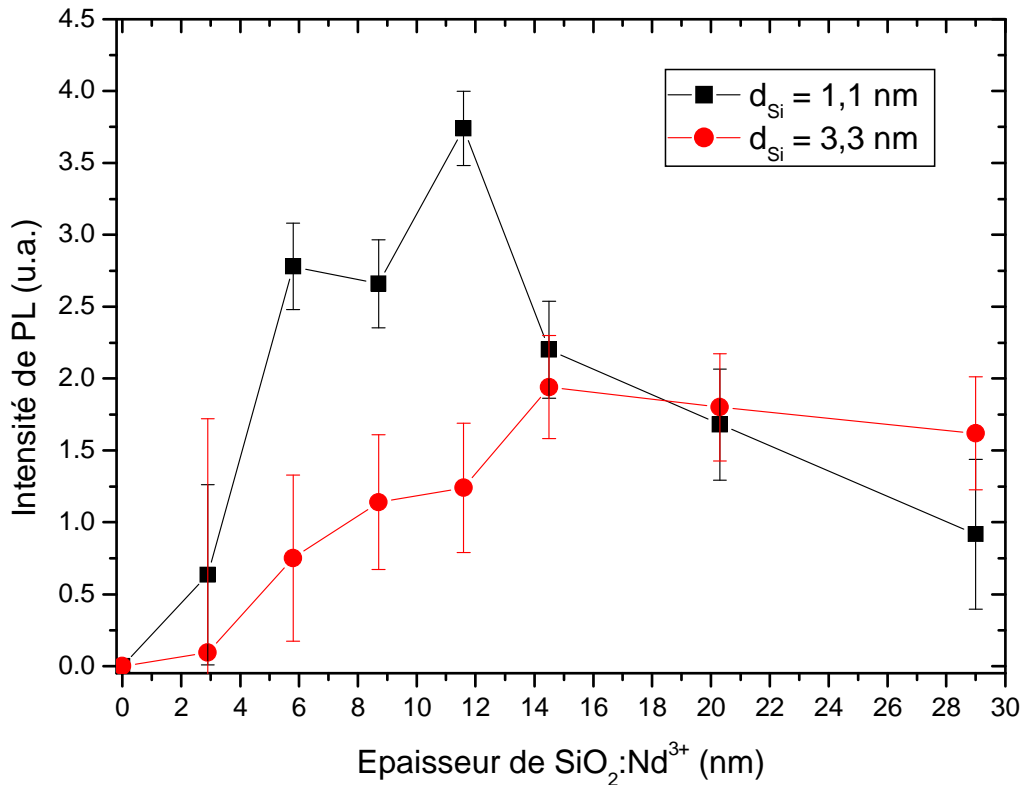


Figure IV.5 : Evolution de l'intensité de PL du Nd³⁺ (intégrée entre 0,85 et 1 μm) en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO₂ dopée aux ions Nd³⁺ pour deux épaisseurs de la sous-couche SES : d_{Si} = 1,1 nm et d_{Si} = 3,3 nm.

Les différentes formes de courbes pour atteindre le maximum de l'intensité de PL suggèrent que la distance critique entre les ions Nd³⁺ et les ng-Si dépend de la taille des ng-Si. Les observations effectuées en microscopie électronique ont montré que, conformément à ce qui a été rapporté dans la littérature [Zacharias *et al.* 1999], les grains ayant un diamètre de 1,1 nm étaient amorphes et ceux de 3,3 nm cristallisés.

Pour déterminer la distance d'interaction, les données expérimentales ont été modélisées en utilisant deux approches :

- Celle de Dexter [Dexter, 1953] qui décrit le transfert d'énergie dans le cadre d'une interaction d'échange. Ce coefficient de transfert d'énergie suit dans ce cas une loi du type $\exp(-x/x_0)$ où x représente la distance donneur (ng-Si)- accepteur (ions Terre rare) et x_0 la valeur critique de cette distance.
- Celle de Förster qui décrit ce transfert sous la forme d'une interaction dipôle-dipôle suivant une loi du type $(x/x_0)^{-6}$ [Förster, 1946, 1948].

Ces modèles ne donnent pas de résultats satisfaisants dans la mesure où ils aboutissent à une saturation de l'intensité de PL alors que, pour les fortes épaisseurs, nous sommes en présence d'une décroissance de l'intensité. Compte tenu de cette constatation, nous avons émis l'hypothèse qu'il y avait une compétition entre l'intensité de PL émise par les ions Nd^{3+} actifs et l'intensité de PL absorbée par le matériau dopé. Un modèle tentant de décrire cette approche a été développé afin de permettre la détermination de la distance d'interaction.

I.3.2 Modélisation

Le modèle développé est décrit dans la figure IV.6.

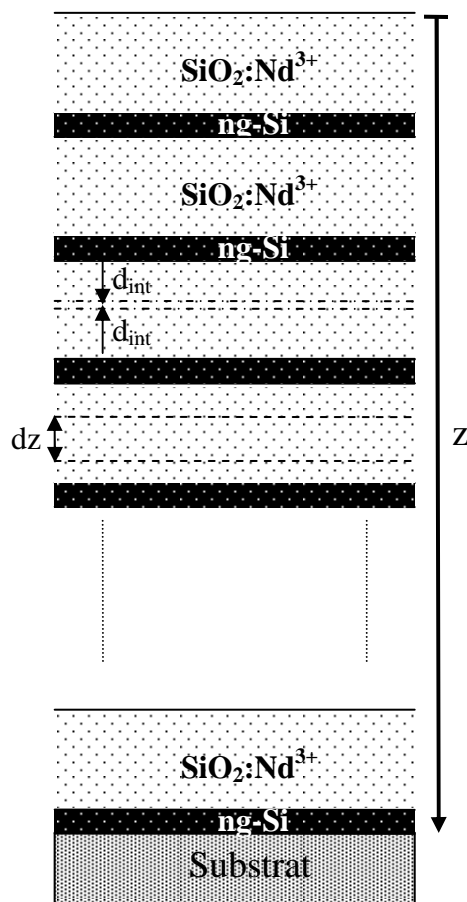


Figure IV.6 : Schéma de la structure des multicouches dans la configuration $\text{SiO}_2:\text{Nd}^{3+}/\text{ng-Si}$ et mise en place des notations utilisées dans le programme.

Une tranche de matériau d'épaisseur dz située à la profondeur z de la surface de l'échantillon contient un certain nombre d'émetteurs $[\text{Nd}^{3+}](z) \cdot dz$ autour de $0,92 \mu\text{m}$ (Cf Ch

III). Il nous faut définir la concentration $[Nd^{3+}](z)$ qui rend compte du nombre d'ions Nd^{3+} actifs et de l'intensité de PL émise par ceux-ci.

On peut distinguer trois cas en fonction de la coordonnée en z :

- Si z correspond à la position dans une sous-couche SES, alors $[Nd^{3+}](z) = 0$.
- Si z correspond à la position dans une couche de $SiO_2:Nd^{3+}$ et que la tranche de matériau (dz) est à une distance $d > d_{int}$ des sous-couches SES environnantes, alors $[Nd^{3+}](z) = 0$.
- Si z correspond à la position dans une couche de $SiO_2:Nd^{3+}$ et que la tranche de matériau (dz) est à une distance $d < d_{int}$ des sous-couches SES environnantes, nous faisons l'hypothèse que $[Nd^{3+}](z)$ est constante et égale à la concentration en ions Nd^{3+} incorporés.

Ainsi $[Nd^{3+}](z)$ est une fonction de type créneau.

L'intensité du signal de PL est calculée selon l'équation suivante:

$$I_{PL} = \int_{z=0}^{E_{totale}} \int_{\lambda=0,85}^1 F(\lambda) * [Nd^{3+}](z) * Trans(\lambda, z) * e^{-\alpha_{ng-Si} * E_{SES}^{totale}} * e^{-\alpha_{SiO_2:Nd^{3+}} * E_{SiO_2:Nd^{3+}}^{totale}} * d\lambda * dz$$

Les différents paramètres qui rentrent en jeu sont les suivants:

- $F(\lambda)$ représente la forme du pic de photoluminescence des ions Nd^{3+} dans la gamme de longueur d'onde 0,85-1 μm pour un échantillon composite de référence.
- $\alpha_i(\lambda)$ est le coefficient d'absorption de chaque couche SES et $SiO_2:Nd^{3+}$. Ces coefficients dépendent de la longueur d'onde et ils ont été déduits des mesures d'ellipsométrie.
- E_i^{totale} correspond à l'épaisseur des sous-couches i (SES ou $SiO_2:Nd^{3+}$) traversées à partir de la profondeur z .
- Le facteur correctif $Trans(\lambda, z)$ prend en compte les réflexions multiples que subit le signal émis par les ions $Nd^{3+}(z)$ selon un calcul classique d'optique dans les milieux stratifiés.

I.3.3 Résultats de la simulation

Les résultats de la simulation, pour une épaisseur $d_{Si} = 1,1$ nm, sont présentés sur la Figure IV.7 L'évolution de l'intensité de PL simulée suit qualitativement celle obtenue expérimentalement avec une augmentation de I_{PL} pour des épaisseurs $SiO_2:Nd^{3+}$ inférieures à 11,6 nm puis une légère décroissance pour atteindre une valeur constante.

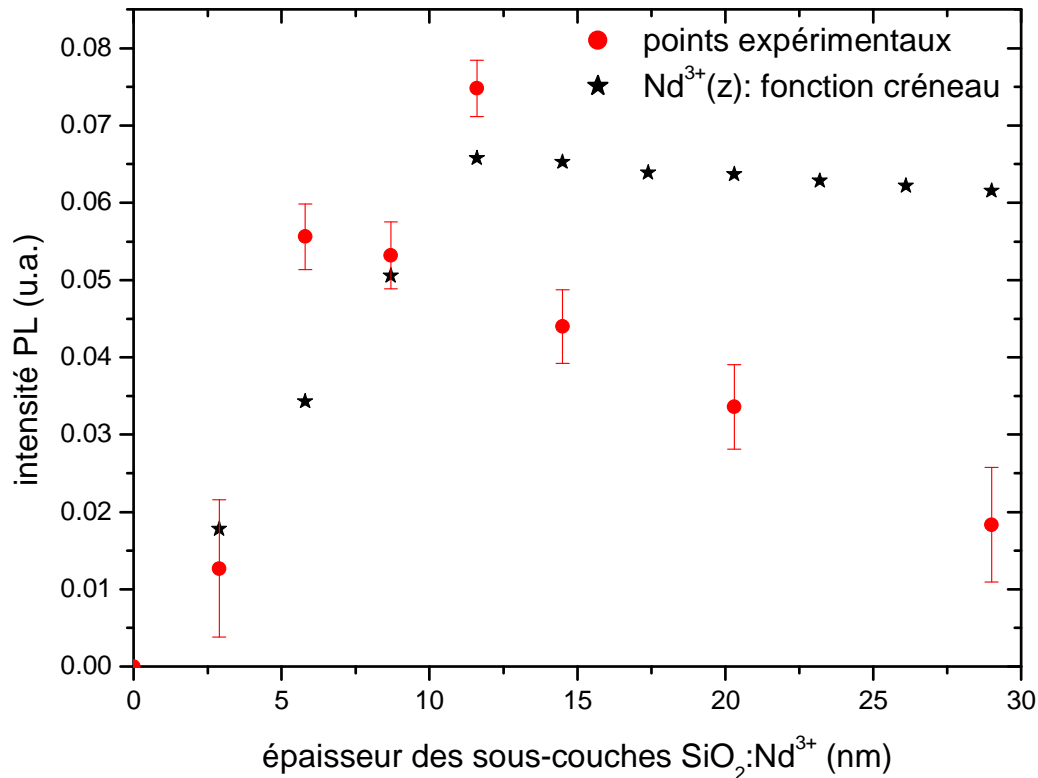


Figure IV.7 : Comparaison entre les résultats de la simulation et de l'expérience pour $d_{Si} = 1,1$ nm. $[Nd^{3+}](z)$ est une fonction créneau.

Cependant nous pouvons observer que la simulation numérique ne rend pas parfaitement compte de l'évolution de nos données expérimentales. L'origine peut-être attribuée à une mauvaise estimation de la concentration $[Nd^{3+}](z)$ ainsi que de la valeur du coefficient d'absorption. Concernant le premier point, nous faisons l'hypothèse que $[Nd^{3+}](z)$ suit une loi exponentielle du type $z \cdot \exp(-z/z_0)$ où z_0 est un paramètre ajustable. Ce type de loi permet de décrire au mieux les données expérimentales, notamment la courbure observée aux faibles épaisseurs de $SiO_2:Nd^{3+}$ (Figure IV-8). Quant au second point, nous avons fait varier le coefficient d'absorption α des couches de $SiO_2:Nd^{3+}$. Les simulations obtenues présentent un maximum d'intensité du signal de PL pour une épaisseur de $SiO_2:Nd^{3+}$ de 11,6 nm.

En considérant que les ions Nd^{3+} sont excités par les deux couches de SES adjacentes, la valeur de l'épaisseur de $\text{SiO}_2:\text{Nd}^{3+}$ correspondant au maximum est le double de la valeur de la distance d'interaction. On trouve donc une distance $d_{\text{int}} = 5,8 \text{ nm}$ pour une taille de ng-Si = 1,1 nm.

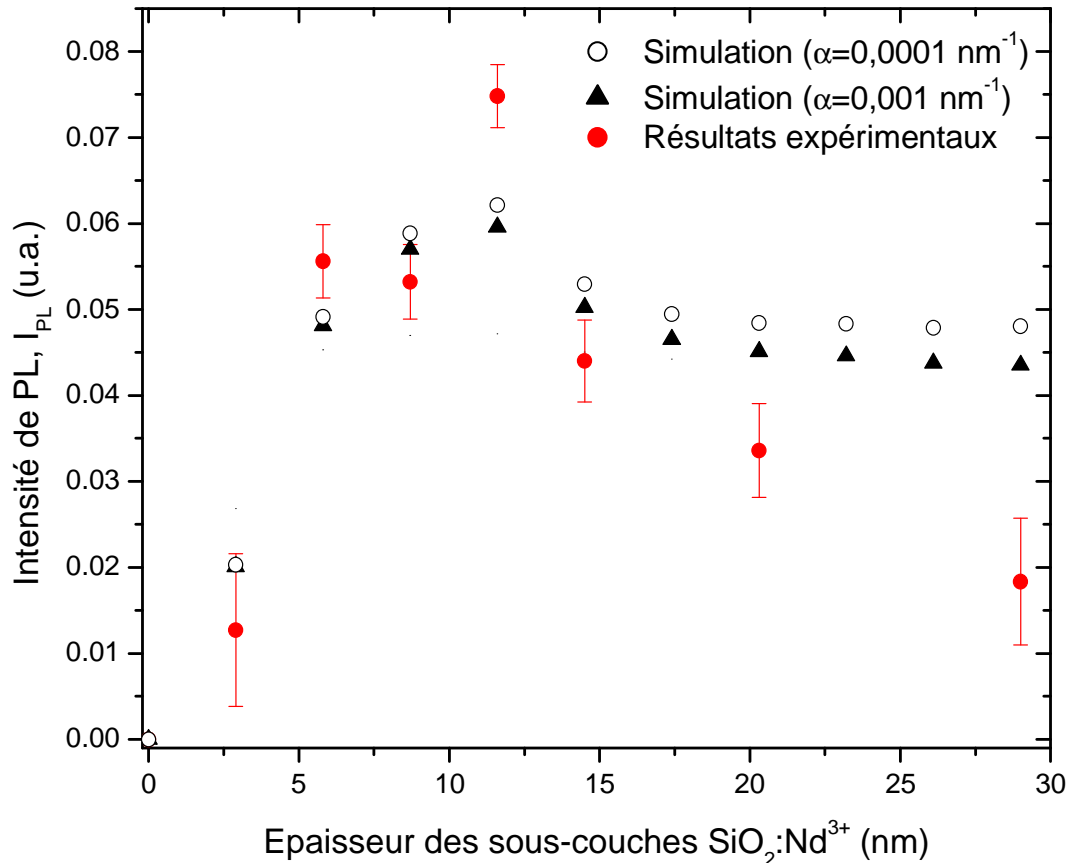


Figure IV.8 : Comparaison entre les résultats de la simulation et de l'expérience pour $d_{\text{Si}} = 1,1 \text{ nm}$ et pour deux valeurs du coefficient d'absorption α . $[\text{Nd}^{3+}](z)$ suit une loi exponentielle du type $z \cdot \exp(-z/z_0)$ avec $z_0 = 1,5 \text{ nm}$.

Pour ce qui concerne les échantillons caractérisés par une épaisseur de sous-couche SES de 3,3 nm, nous avons procédé de même en fixant α à la valeur 0,001 (Figure IV.9). Comme précédemment la modélisation ne suit pas parfaitement l'évolution des points expérimentaux mais on observe qu'au delà du maximum d'intensité de PL qui est lui bien reproduit, la courbe de modélisation et la courbe expérimentale tendent à se rejoindre. Nous trouvons un maximum de PL pour une distance d'interaction de 7,25 nm. Cette valeur est supérieure à celle trouvée précédemment pour des tailles de grains plus petites. Cette différence peut s'expliquer par la nature des ng-Si qui sont amorphes pour des tailles de 1,1

nm [Zacharias *et al.* 1999] et cristallisés pour des tailles plus grandes [Gourbilleau *et al.* 2007]. Dans le cas de grains amorphes, la probabilité pour que les excitons soient localisés à l'interface est plus grande que dans le cas de nano-cristaux. Ainsi la distance d'interaction représente la distance entre l'interface du nanograin et les ions Nd^{3+} . Dans les nanocristaux de Si, les excitons sont libres et d_{int} représente alors la distance entre le centre du ng-Si et les ions Nd^{3+} .

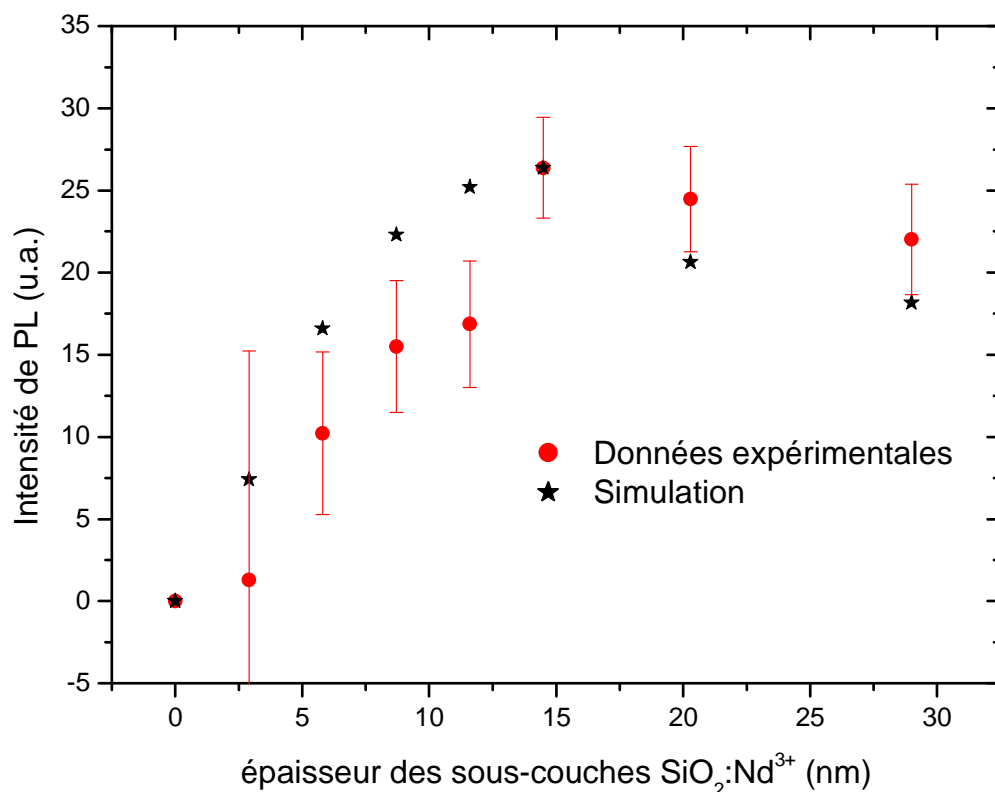


Figure IV.9 : Comparaison entre les résultats de la simulation et de l'expérience pour $d_{\text{Si}} = 3,3 \text{ nm}$, pour un coefficient d'absorption $\alpha = 0,001 \text{ nm}^{-1}$ et $z_0 = 3 \text{ nm}$.

I.4 Conclusion

Dans cette partie nous avons démontré l'effet de l'épaisseur de la couche SES, i.e. la taille des nanograins de Si, sur l'intensité d'émission de PL des ions Nd^{3+} . Nous avons déterminé que la taille optimale des nanograins de silicium est inférieure ou égale à 0,6 nm.

Nous avons aussi pu déterminer la distance moyenne d'interaction (d_{int}) entre les ng-Si et les ions Nd^{3+} pour deux tailles de ng-Si (1,1nm et 3,3 nm). Pour la plus petite taille des nanograins de Si, nous avons obtenu une distance d_{int} égale à 5,8 nm tandis que pour la plus

grande, nous avons trouvé une valeur de d_{int} égale à 7,25 nm. Cette différence a été attribuée à la nature amorphe ou cristalline des nanograins de Si sensibilisateurs.

II Dispositifs

En marge de ce travail de compréhension du matériau et d'optimisation des propriétés de photoluminescence, nous avons commencé à réaliser des dispositifs. Ce sont pour la plupart des résultats préliminaires qui ne font pas l'objet d'une analyse poussée et qui demanderaient encore beaucoup de temps pour être approfondis. Cependant la fabrication de ces dispositifs a tenu une part importante dans mon travail de thèse et est directement liée au dépôt du brevet n° WO/2007/057580 LASER SOLIDES DOPES Nd^{3+} POMPES ELECTRIQUEMENT dont les inventeurs sont F. Gourbilleau, D. Breard, R.Rizk et JL Doualan (CIRIL).

II.1 *Diode électroluminescente*

Il existe deux types de processus d'électroluminescence dans les dispositifs à base de Si :

- La recombinaison de paires électron-trou injectés,
- L'excitation de centres luminescents par l'impact de porteurs libres sous un fort champ électrique.

L'injection des porteurs et leur transport dans le matériau est aussi un point très important à aborder. L'origine des mécanismes d'injection et de transport des porteurs dans le SiO_x est schématisée dans la figure IV.10.

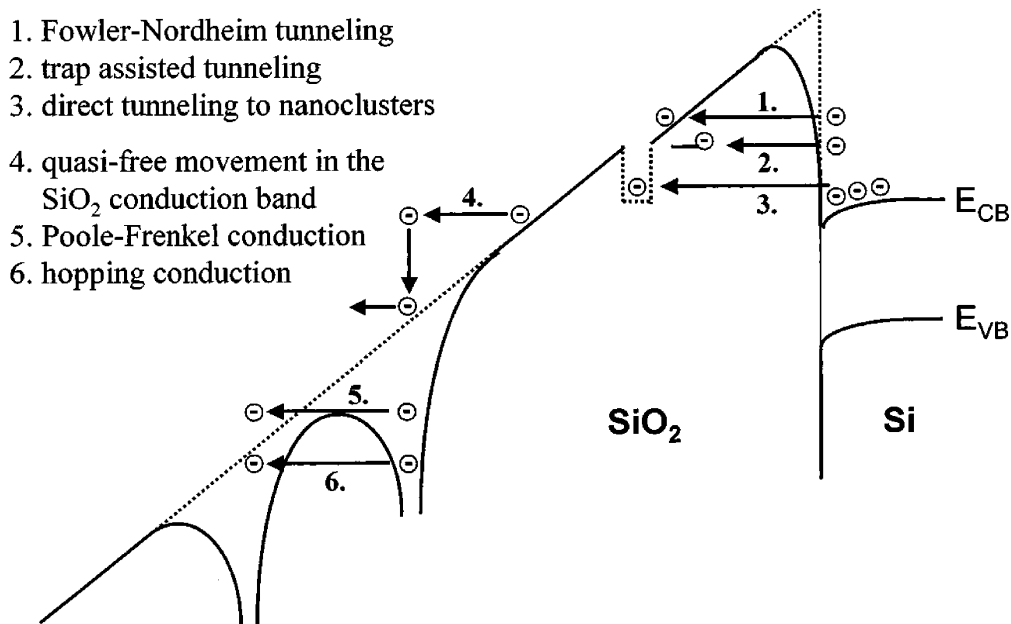


Figure IV.10 : Diagramme d'énergie montrant l'injection et le transport d'électrons dans une structure MOS idéale, la silice contient des défauts et des nanoparticules [Sopinsky, 2003].

Les différents mécanismes d'injection sont :

- (1) dans le cas d'un oxyde pur et d'un fort champ électrique, les électrons sont injectés à travers la couche d'oxyde par effet tunnel Fowler-Nordheim. Les défauts à l'intérieur de la couche d'oxyde servent de piège pour les électrons et introduisent des niveaux dans la bande interdite de la SiO₂.
- (2) Les défauts et les nanograins peuvent favoriser l'injection des porteurs et l'établissement d'un courant par un effet tunnel assisté par des pièges,
- (3) ou par effet tunnel direct entre la bande de conduction du substrat de Si et les nanograins.
- (4) un autre mécanisme de conduction résulte du mouvement des électrons quasi-libres de la bande de conduction de la silice.
- Les autres possibilités sont le transport de porteurs via les pièges par la conduction de Poole-Fränkél (5) et la conduction par sauts (6).

De fait le mécanisme global conduisant à l'électroluminescence peut être très complexe dans la mesure où plusieurs de ces mécanismes (1 à 6) peuvent coexister.

De récents travaux menés par l'équipe de F. Priolo ont abouti à l'obtention d'une diode électroluminescente à base d'ions Er^{3+} [Iacona *et al.* 2002]. Une couche de SiO_x a été déposée par PECVD (46 at% de Si en excès) sur un substrat de Si de type p puis recuite à 1100°C pendant 1 h sous atmosphère azotée pour obtenir la démixtion de la couche en SiO_2 et Si. L'erbium a ensuite été implanté dans la couche recuite ultérieurement pour guérir les défauts créés par l'implantation. Enfin une couche de Si poly-cristallin de type n a été déposée dessus. La structure est donc une jonction p - i - n dont la zone de déplétion est constituée par la couche active du matériau. L'application d'une densité de courant à travers l'échantillon permet d'enregistrer un spectre d'EL (Figure IV.11).

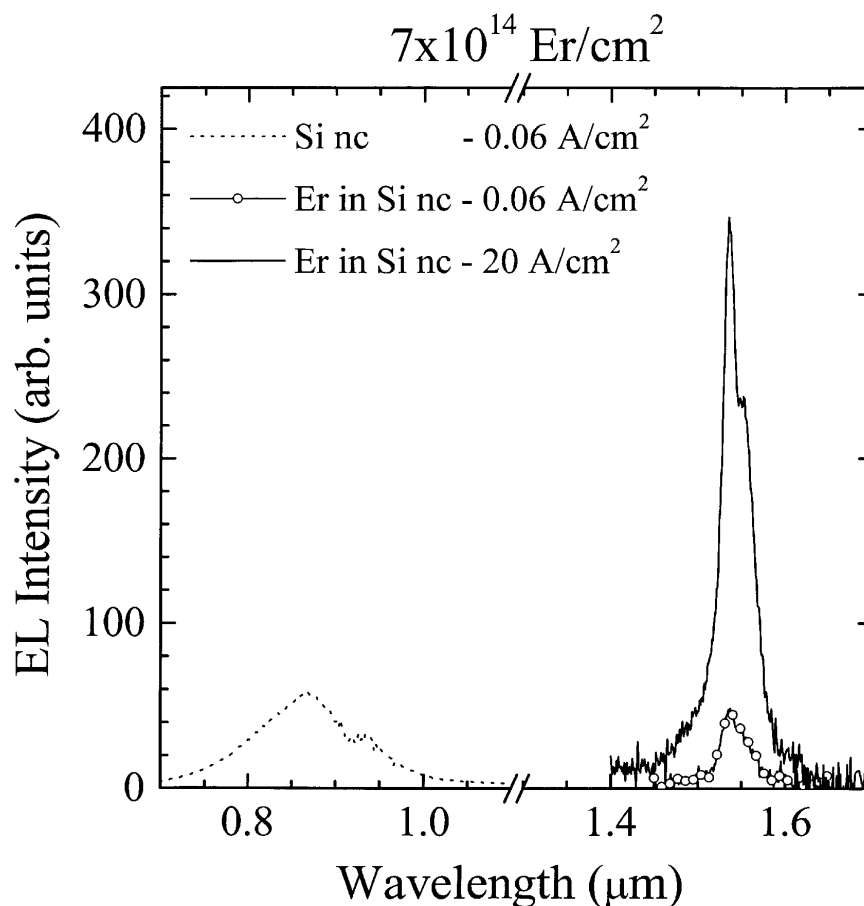


Figure IV.11 : Spectre EL à température ambiante pour des dispositifs à base de nanocristaux de Si purs et dopés aux ions Er^{3+} .

L'augmentation de cette densité de $0,06\text{A}/\text{cm}^2$ à $20\text{A}/\text{cm}^2$ fait croître l'intensité du signal $1,54\ \mu\text{m}$ d'un facteur 10 (Figure IV.11).

Nous avons choisi de travailler à partir de cette structure en jonction *p-i-n*. Après différents essais infructueux attribués entre autres au faible excès en Si dans nos couches composites SES:Nd³⁺, nous avons déposé une couche composite de 130 nm d'épaisseur à 650°C, cette température élevée de fabrication favorisant l'incorporation du silicium. Après un recuit à 900°C durant 30 minutes, une couche de Si dopée n de 80 nm d'épaisseur est déposée. Ensuite, on dépose des contacts métalliques en Au sur la couche Si dopée n et en GaAl sur le substrat de Si dopé p. L'électroluminescence a été obtenue sous densité de courant de l'ordre de l'A/cm² et enregistrée avec un photomultiplicateur (600 – 1200 nm) couplé à une détection synchrone (Figure IV.12). On observe le spectre d'EL des ng-Si centré à 870 nm et des ions Nd³⁺ à 920 nm et 1.08 μm.

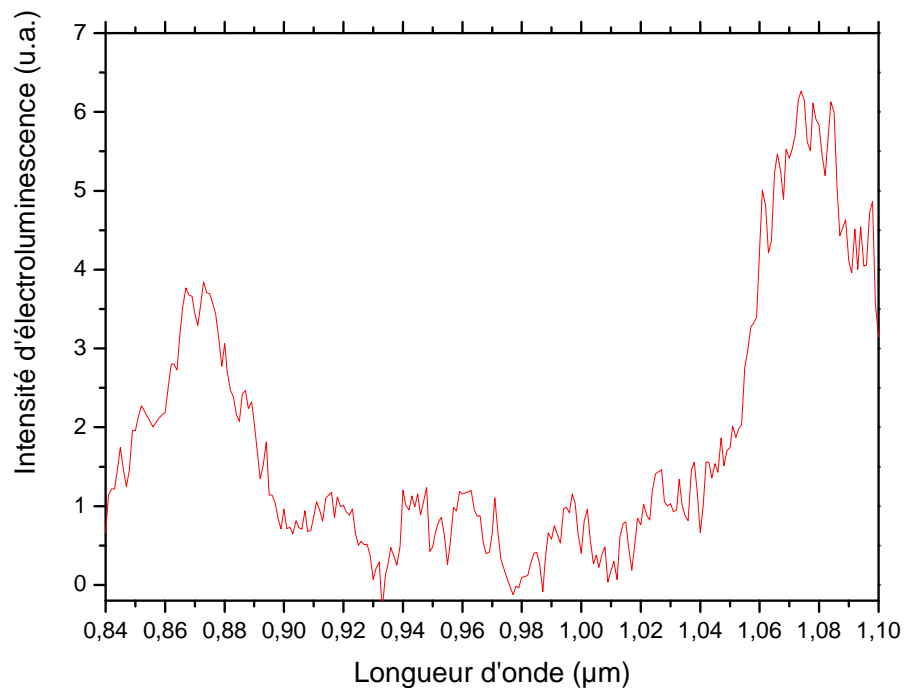


Figure IV.12 : Spectre d'EL d'une jonction p-i-n dont l'interface est du SES:Nd³⁺ déposé à haute température.

II.2 *Microcavité planaire*

Une microcavité est en fait un résonateur Fabry-Pérot. Elle est constituée de deux miroirs de Bragg, chacun étant composé d'un ensemble de multicouches quart d'onde ($\lambda/4$), séparées par une couche (dite couche active) demi onde (Figure IV.13). Chaque miroir est

considéré comme un réflecteur de Bragg composé d'un empilement périodique de couches d'indices optiques (n_1 et n_2) et d'épaisseurs (d_1 et d_2) différentes. Si la somme des épaisseurs optiques ($n \cdot d$) des couches qui constituent une période est égale à la moitié d'une longueur d'onde donnée λ , la structure empêchera les ondes électromagnétiques de longueur d'onde λ de se propager à l'intérieur du milieu.

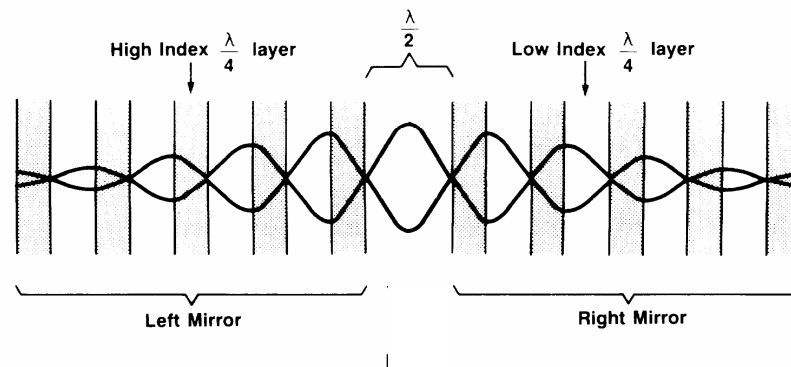


Figure IV.13 : Résonateur Fabry-Pérot fabriqué constitué d'une couche active prise en sandwich entre les miroirs de Bragg.

La figure IV.14 montre le schéma d'une microcavité en reprenant toutes les notations déjà citées. La simulation de la courbe de transmission a été réalisée en utilisant un programme de calcul basé sur la théorie de propagation des ondes électromagnétiques dans les milieux stratifiés [Ch. Favier de Coulomb, 1974]. Le calcul prend en compte les indices respectifs de chaque couche, les facteurs d'atténuation et les erreurs concernant l'épaisseur des couches. L'épaisseur des différentes couches se calcule de la façon suivante :

$$d_{1,2} = \frac{\lambda_B}{4n_{1,2}} \quad \text{et} \quad d_c = \frac{\lambda_B}{4n_c}$$

La paire de lobes de part et d'autre du mode est un indicateur très sensible de la qualité des miroirs. En effet, si ces derniers sont rigoureusement identiques, les lobes sont symétriques. Une dissymétrie nous renseigne sur la différence d'épaisseur optique des diverses couches qui composent les miroirs, par rapport à la valeur optimale calculée pour λ_B . Une différence

d'épaisseur par rapport à une telle valeur pour une couche (ou deux) modifie le gap optique, mais ne dégrade pas la réflectivité.

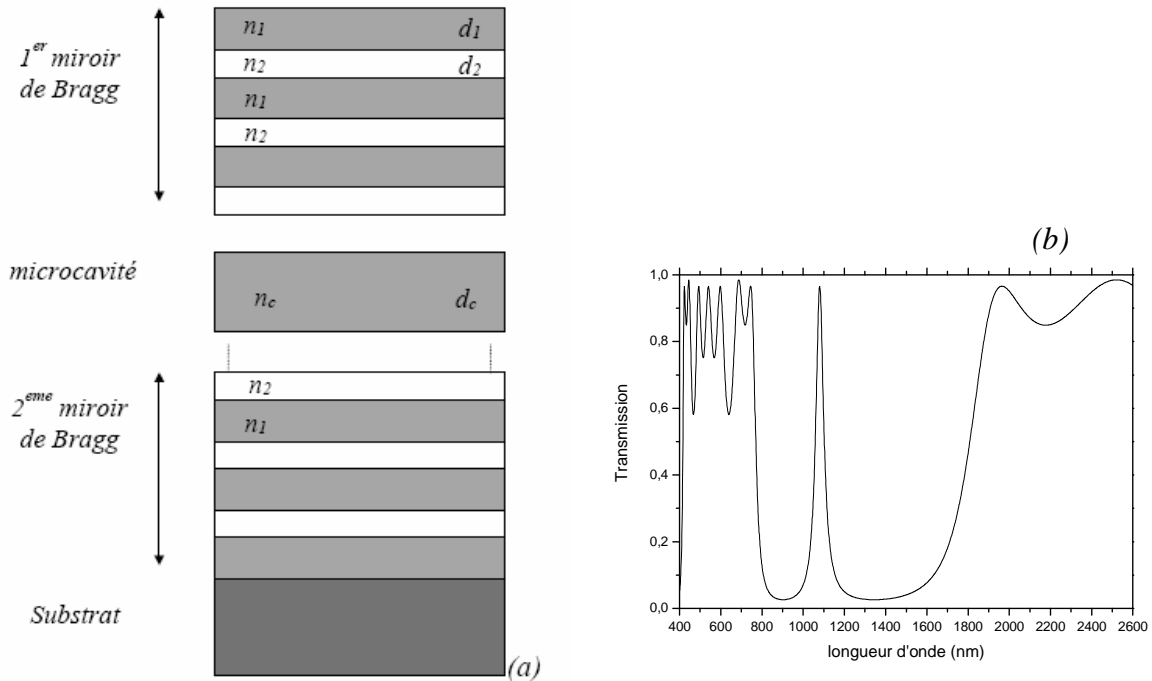


Figure IV.14 : Schéma d'une microcavité (a) et simulation de la courbe de transmission (b). Les paramètres sont : $n_1=1.45$, $n_2=3.2$, $n_c=1.58$, $\lambda_B=1080$ nm et chaque miroir est composé de 4 couches (M4).

Si l'épaisseur optique de la couche active n'est pas égale à la moitié de la longueur d'onde de référence, le mode de la cavité ne sera pas au centre du gap optique et sera décalé d'une valeur qui dépendra aussi des épaisseurs optiques des couches du miroir de Bragg. Pour visualiser le problème lié à l'épaisseur critique de la couche active, trois simulations ont été réalisées en prenant $n_1=1.45$, $n_2=3.2$, $n_c=1.58$, $\lambda_B=1080$ nm et des miroirs de types M4 (4 couches : SiO₂/Si/SiO₂/Si). On a fait varier l'épaisseur de la couche active dans une plage de 10% autour de la valeur centrale d_c ($n_c \cdot d_c = 540$ nm) (Figure IV.15).

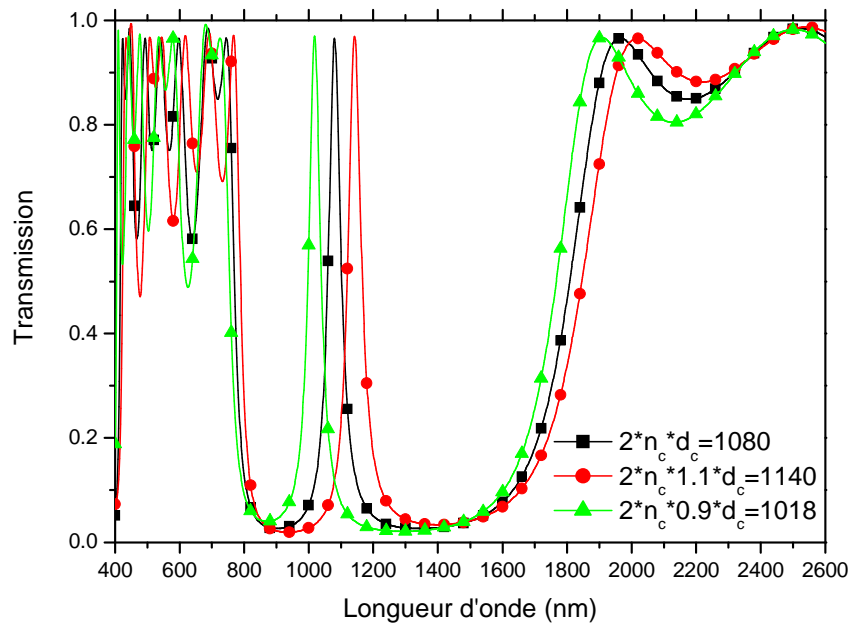


Figure IV.15 : Spectres de transmission de trois microcavités pour différentes épaisseurs de la couche active.

La largeur à mi-hauteur de la cavité $\Delta\lambda$ et son coefficient de qualité Q dépendent uniquement de la qualité optique des miroirs qui constituent la structure :

$$Q = \frac{\lambda_B}{\Delta\lambda} \quad \text{et} \quad \Delta\lambda = \frac{2\lambda_B \Delta n}{\pi n}$$

n étant l'indice moyen des miroirs ($(n_1+n_2)/2$) et $\Delta n = n_1 - n_2$.

La réflectivité R de la microcavité est donnée par la relation :

$$R = 1 - 4 \frac{n_{ext}}{n_c} \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{2N}$$

Avec n_{ext} , l'indice optique du milieu dans lequel la microcavité se trouve (généralement $n_{ext}=1$ pour l'air). Pour obtenir une bonne finesse du mode de la cavité, il faut avoir des miroirs de Bragg avec de grands coefficients de réflectivité, donc un grand nombre de périodes (N) ou un grand contraste d'indice optique Δn .

La figure IV.16 présente des microcavités avec $n_1=1.45$, $n_2=3.2$, $n_c=1.58$, $\lambda_B=1080$ nm pour différents types de miroirs, M2 et M4. La réflectivité liée aux miroirs est meilleure quand on augmente le nombre de périodes dans les miroirs et le facteur de qualité Q augmente car $\Delta\lambda$ diminue.

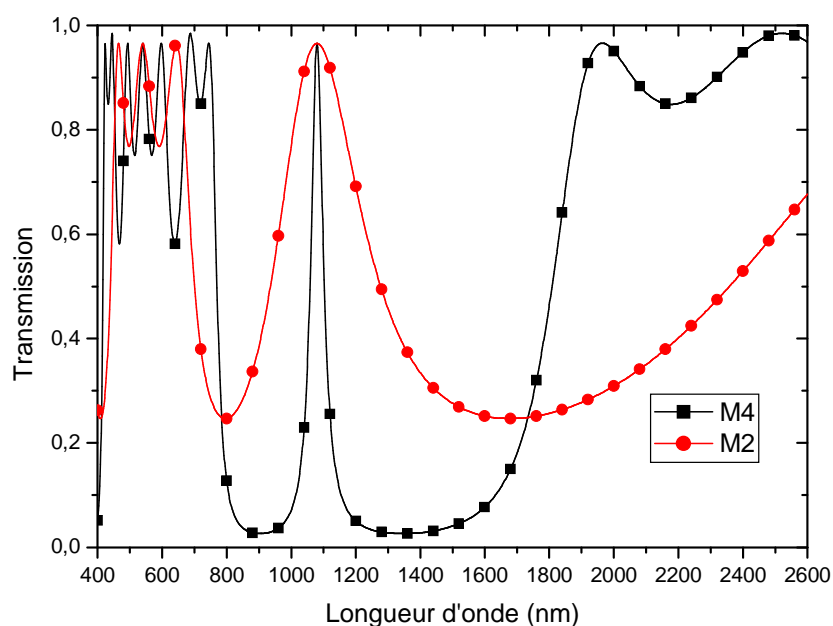


Figure IV.16 : Spectres simulés de microcavités constituées de miroirs M2 (2 couches) ou M4 (4 couches).

Des microcavités ont été déposées en utilisant deux cibles : l'une de Si dopée n et l'autre de silice surmontée de Nd_2O_3 . En réalisant des miroirs de types M10, c'est à dire cinq paires $\text{Si}/\text{SiO}_2:\text{Nd}^{3+}$ avec des indices respectifs de 3,2/1,46, nous avons obtenu un facteur de qualité, $Q = 120$ avec un mode centré à 1100 nm (courbe bleue figure IV.17). Un des problèmes rencontrés est lié à la fabrication des miroirs et donc à la présence de Nd^{3+} en leur sein. Ainsi, lorsque la microcavité est optiquement excitée à 488 nm, les ions Nd^{3+} émettent de la lumière qui vient se superposer à l'émission de PL de la cavité. Cette excitation, alors que nous utilisons une raie non résonante, trouve son origine dans un transfert d'énergie depuis les défauts à l'interface entre les couches de Si et de $\text{SiO}_2:\text{Nd}^{3+}$ des miroirs. Ceci conduit à la présence d'épaulements autour du mode de la cavité centré à environ $1,09 \mu\text{m}$ déterminé par transmission optique.

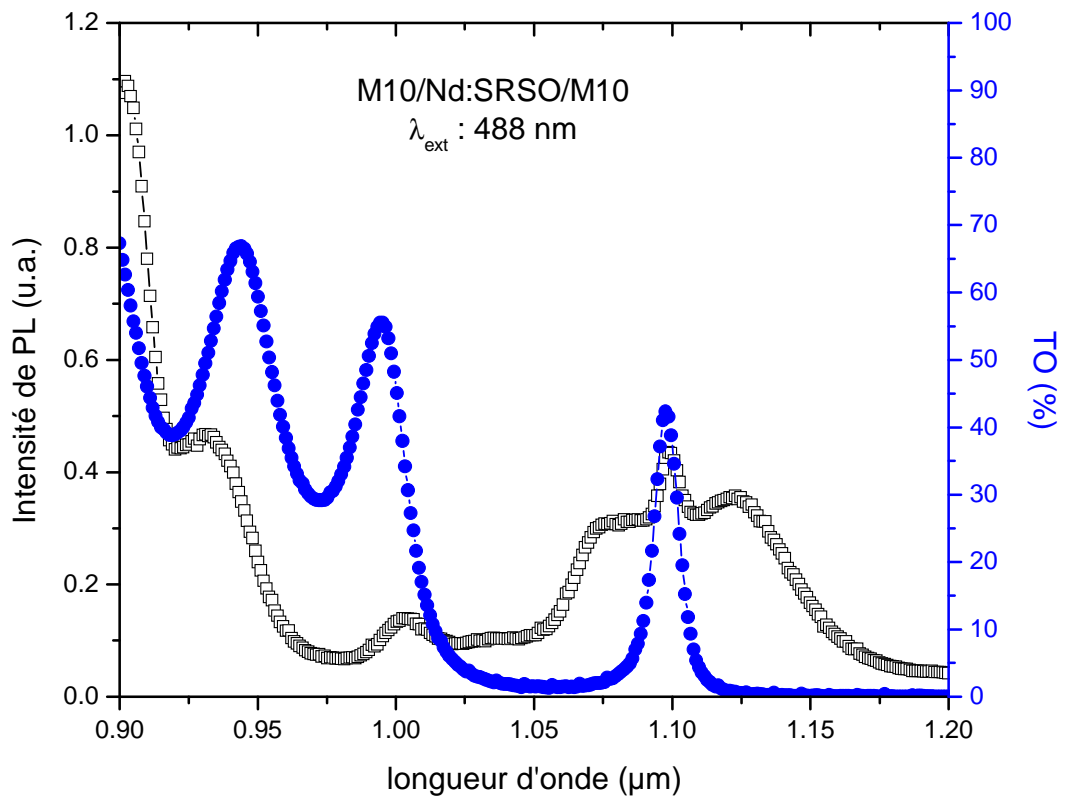


Figure IV.17 : Spectre de transmission optique et de PL d'une microcavité centrée à 1090 nm.

II.3 **Guide d'ondes planaires**

Le guidage planaire est réalisé par une couche active d'indice optique plus élevé entre deux milieux d'indices plus faibles. Le schéma d'un tel guide est donné à la Figure IV.18. En termes d'optique géométrique, une onde qui se propage dans le guide avec un angle d'entrée θ suffisamment faible subit des réflexions totales internes aux interfaces du guide. Du fait de l'invariance en translation du guide, les ondes réfléchies successivement doivent vérifier une condition d'interférence constructive. Ainsi, pour chaque longueur d'onde transmise au sein du guide, on peut observer des profils de champ électrique dans la section xz du guide (Figure. IV.18).

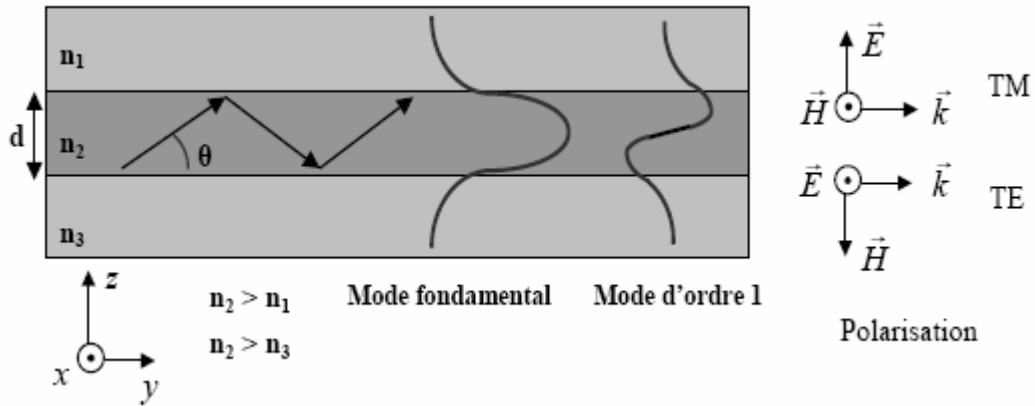


Figure IV.18 : Représentation d'un guide d'onde planaire. La distribution schématique du champ électrique des deux premiers modes est reportée, ainsi que les conventions utilisées pour la polarisation

Chaque mode possède sa propre distribution de champ électrique comme cela est représenté sur la Figure pour les modes d'ordre 0 et 1. Le mode d'ordre 0 est le mieux adapté car c'est celui qui offre le meilleur confinement de la lumière dans le guide ainsi qu'une faible dispersion au sein des couches environnantes. Il faut donc tenir compte de cette caractéristique du mode dans nos calculs de structure pour définir les dimensions du guide en fonction des indices optiques des couches déposées.

Nous avons fabriqué des guides d'ondes planaires et guides rubans en déposant sur des échantillons composites de SES:Nd³⁺ une couche de SiO₂ qui a été ensuite gravée par un processus de lithographie classique dans la salle blanche du GREYC (UMR CNRS 6072 Caen). Ces guides nous ont ensuite permis de vérifier le guidage de la lumière et la forme des modes à 633 nm (Figure IV.19).

Les études de pertes optiques de propagation ainsi que de gain éventuel sont en cours au CIRIL. Les premiers résultats semblent montrer un changement du mode de propagation à 1,08 μm qui pourrait être lié à un changement d'indice du Si présent dans la couche active à cette longueur d'onde.

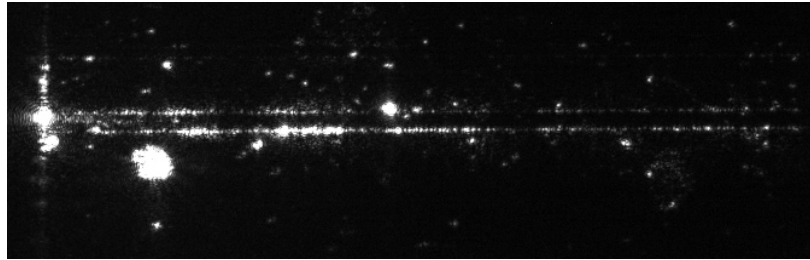
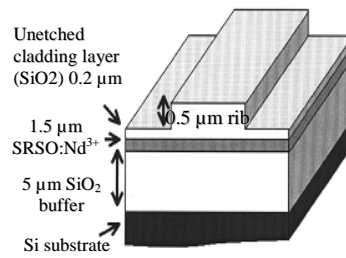


Figure IV.19 : (de gauche à droite) Schéma de principe du guide d'onde ruban, vue du dessus du guide ruban avec une sonde à 633 nm et image du mode de sortie.

II.4 **Conclusion**

Tous ces résultats décrits ci-dessus sont prometteurs et sont un premier pas vers le dispositif final. Il est nécessaire d'optimiser les couches que ce soit pour l'électroluminescence ou le guidage optique afin de pouvoir fabriquer le prototype d'un laser solide à base de technologies tout silicium émettant à 1,08 μm . Ce dispositif comprendra le guidage de l'émission laser à 1,08 μm créé via une excitation optique et/ou électrique et l'intensification du signal grâce à des miroirs.

Bibliographie

- [Biteen *et al.* 2004] J. S. Biteen, N. S. Lewis, H. A. Atwater and A. Polman, Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 5389.
- [Delerue *et al.* 1993] C. Delerue, G. Allan and M. Lannoo, Phys. Rev. B **48** (1993)11024.
- [Dexter 1953] D.L. Dexter J. Chem. Phys. **21** (1953) 836.
- [Ch. Favier de Coulomb, 1974] Ch. Favier de Coulomb, Nouvelle Revue Optique t.5 (1974)185.
- [Förster, 1946] T. Förster, Naturwissenschaft **33**(1946) 166.
- [Förster, 1948] T. Förster, Annales de Physique **2** (1948) 55.
- [Gourbilleau *et al.* 2007] F. Gourbilleau, C. Dufour, R. Madelon and R. Rizk, J. Lumin. **126** (2007) 581.
- [Gourbilleau *et al.* 2006] F. Gourbilleau, R. Rizk C. Dufour, and R. Madelon, Europ. Phys. J. B **51** (2006) 341.
- [Jhe *et al.* 2003] J.-H. Jhe, J. Shin, K. J. Kim and D. W. Moon, Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 4489.
- [Kimura *et al.* 2003] T. Kimura, H. Isshiki, S. Ide, T. Shimizu, T. Ishida and R. Saito, J. Appl. Phys. **93** (2003) 2595.
- [Ledoux *et al.* 2002] G. Ledoux, J. Gong, F. Huisken, O. Guillois and C. Reynaud, Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 4834.
- [Iacona *et al.* 2003] F. Iacona, D. Pacifici, A. Irrera, M. Miritello, G. Franzò, F. Priolo, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, P.G. Fallica, Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 3242.
- [Sopinsky *et al.* 2003] M. Sopinsky and V. Khomchenko, Current Opinion in Solid State and Materials Sciences **7** (2003) 97.
- [Timoshenko *et al.* 2004] V. Y. Timoshenko, M. G. Lisachenko, B. K. Kamenev, O. A. Shalygina, P. K. Kashkarov, J. Heitman, M. Schmidt and M. Zacarias, Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 2512.
- [Watanabe *et al.* 2001] K. Watanabe, M. Fujii and S. Hayashi, J. Appl. Phys. **90** (2001) 4761.
- [Wilcoxon *et al.* 1999] J. P. Wilcoxon, G. A. Samara and P. N. Provencio, Phys. Rev. B **60** (1999) 2704.
- [Zacharias *et al.* 1999] M. Zacharias, J. Blasing, P. Veit, L. Tsybeskov, K. Hirschman and P. M. Fauchet, Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 2614.

Conclusion générale et perspectives

Le but de notre travail était d'optimiser les propriétés optiques du matériau composite et de comprendre l'effet des concentrations en ions Nd^{3+} et en excès de Si. Des composites de silice enrichie en silicium et dopés aux ions Nd^{3+} ont été déposés par pulvérisation magnétron réactive en utilisant une cathode de SiO_2 surmontée de morceaux d'oxyde de néodyme.

Nous avons pu déterminer l'effet de la concentration en ions Nd^{3+} sur les propriétés de photoluminescence du matériau et nous avons aussi montré qu'un trop fort excès de ng-Si a un effet négatif sur la valeur du temps de vie des ions Nd^{3+} . La modélisation des chronogrammes $I_{\text{PL}}(t)$ met en évidence l'existence de deux temps de vie : l'un rapide (τ_{FDC}) et l'autre long (τ_{SDC}). La composante rapide τ_{FDC} a été attribuée à la contribution des clusters de Nd_2O_3 tandis que la composante longue τ_{SDC} est associée aux ions Nd^{3+} libres : l'intensité de PL mesurée est la somme de ces deux contributions. Les deux composantes ont une évolution similaire : la valeur du temps de vie diminue lorsque la concentration en Nd^{3+} augmente. La composante lente, τ_{SDC} , varie de 50 à 170 μs alors que la composante rapide, τ_{FDC} , évolue de 5 à 40 μs . La modélisation de l'évolution de la composante τ_{SDC} du temps de vie en fonction de la concentration en ions Nd^{3+} a permis la détermination de la concentration d'extinction, Q , (0,47% at.). Une étude des temps de vie en fonction de la température a été réalisée. Ce résultat est en accord avec ce qui a été démontré dans la littérature. On observe une baisse de chaque composante du temps de vie quand la température augmente de 10 K à 290 K : la composante rapide du temps de vie varie de 60 à 40 μs et la composante lente décroît de 240 μs à 170 μs . cette faible variation de la valeur des temps vie confirme que nos échantillons ne souffrent pas de phénomène de relaxation non radiative telle que le « back transfer ».

Pour comprendre l'influence de la composition du matériau (concentration en Nd^{3+} et en ng-Si) nous avons eu recours à l'approche multicouche afin de déterminer les paramètres clés qui gouvernent l'efficacité de photoluminescence : la distance d'interaction Nd^{3+} - ng-Si et la taille critique des ng-Si au-delà de laquelle il y a perte de confinement quantique. Dans cette approche, deux séries d'échantillons ont été déposées par pulvérisation magnétron réactive de deux cathodes successivement : l'une étant composée de SiO_2 et l'autre de SiO_2 recouverte de trois morceaux de Nd_2O_3 . Les multicouches de $\text{SES}:\text{Nd}^{3+}/\text{SiO}_2$ nous ont permis de déterminer un effet de la taille des ng-Si, qui est optimale pour des diamètres, $d_{\text{ng-Si}}^{\text{crit}} < 0,6 \text{ nm}$. Les structures multicouches de type $\text{SES}/\text{SiO}_2:\text{Nd}^{3+}$ ont été utilisées pour déterminer la distance moyenne d'interaction, d_{int} , entre les ions Nd^{3+} et les ng-Si. L'analyse de l'évolution de

l'intensité de photoluminescence I_{PL} en fonction de l'épaisseur des couches de $SiO_2:Nd^{3+}$ a été faite dans le cadre d'un modèle qui rend compte de la compétition entre l'intensité de PL émise au sein des couches $SiO_2 :Nd^{3+}$ et l'intensité de PL ré-absorbée par le matériau. Nous avons trouvé des valeurs expérimentales de d_{int} de l'ordre de 5,8 nm et de 7,25 nm pour des tailles de grains de Si respectives de 1,1 nm et 3,3 nm. Ces distances d'interactions semblent élevées pour pouvoir décrire un transfert d'énergie entre les ng-Si et les ions Nd^{3+} .

Ce travail de compréhension du matériau et d'optimisation des propriétés de photoluminescence a trouvé un prolongement dans la réalisation de dispositifs photoniques de type guide d'onde. Nous avons exposé les résultats préliminaires concernant d'une part l'électroluminescence émise par un échantillon de $SES:Nd^{3+}$ déposé à haute température incorporé dans une jonction de type p-i-n et d'autre part la réalisation de micro-cavités optiques constituées d'une couche active de $SiO_2 :Nd^{3+}$ en sandwich entre deux séries de miroirs de Bragg (cinq alternances de couches Si/ $SiO_2:Nd^{3+}$ et SES). Le bon facteur de qualité ($Q = 120$) obtenu avec un mode centré à 1090 nm nous encourage à développer et optimiser de tels dispositifs.

Tous ces résultats nous ont permis d'obtenir un brevet traitant de la fabrication d'un laser solide à base de technologies tout silicium émettant à 1,08 μm . Ce dispositif comprendra le guidage de l'émission laser à 1,08 μm créé via une excitation optique et/ou électrique et l'intensification du signal grâce à des miroirs. Chacun des dispositifs réalisés au cours de mon travail de thèse est un premier pas vers le dispositif final. Il s'agira donc dans l'avenir de continuer à développer ces dispositifs notamment :

- Améliorer l'électroluminescence des couches fabriquées. Cela nécessite un contrôle de la densité des Ng-Si ainsi que celui de la localisation des ions vis-à-vis du sensibilisateur.
- Etudier et optimiser un guide d'onde pour obtenir un gain net dans le dispositif fabriqué.
- Faire sauter, dans le cadre de ce brevet, un des verrous technologiques concernant l'excitation électrique couplée à la présence d'une couche bas indice conductrice pour permettre le guidage de la lumière.