



HAL
open science

Transfert d'énergie entre nanoclusters de Silicium et Erbium dans des matrices oxydes et nitrures de Si: applications à des diodes électroluminescentes

Sébastien Cueff

► **To cite this version:**

Sébastien Cueff. Transfert d'énergie entre nanoclusters de Silicium et Erbium dans des matrices oxydes et nitrures de Si: applications à des diodes électroluminescentes. Optique / photonique. Université de Caen, 2011. Français. NNT: . tel-00934714

HAL Id: tel-00934714

<https://theses.hal.science/tel-00934714>

Submitted on 22 Jan 2014

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.



Université de Caen Basse-Normandie

U.F.R. : Sciences
Ecole doctorale SIMEM

Thèse

Présentée par

Sébastien Cueff

Et soutenue

Le 25 Octobre 2011

En vue de l'obtention du

Doctorat de l'Université de Caen

Spécialité : Milieux denses, matériaux et composants
Arrêté du 07 août 2006

Transfert d'énergie entre nanoclusters de Silicium et Erbium dans des matrices oxydes et nitrures de Si: applications à des diodes électroluminescentes

Membres du jury:

| | | |
|------------------------|---|-----------------------|
| Mr. Tony KENYON | Reader in Photonics Materials, University College London, G.B. | Rapporteur |
| Mr. Hervé RINNERT | Professeur à l'Université Henri Poincaré, Vandœuvre-lès-Nancy | Rapporteur |
| Mr. Christophe DELERUE | Directeur de recherche au CNRS, IEMN, Villeneuve d'Ascq | Examineur |
| Mr. Blas GARRIDO | Professeur à l'Université de Barcelone, Département d'électronique, Espagne | Examineur |
| Mr. Christophe LABBÉ | Maître de Conférences à l'Université de Caen, CIMAP. | Co-directeur de thèse |
| Mr. Richard RIZK | Directeur de recherche au CNRS, CIMAP, Caen | Directeur de thèse |

*A ma femme Marie,
A ma famille,
A mes amis.*

Remerciements

La partie remerciements est conventionnellement placée en début de thèse mais est paradoxalement la dernière partie que l'on écrit. A ce stade du travail de thèse, le soulagement est tel que l'on a presque envie de remercier chaque personne que l'on croise dans la rue. Je vais cependant essayer de procéder par ordre et remercier chaque personne qui m'a aidé (que ce soit pour le travail en lui-même ou pour le soutien moral) durant ces trois années, en essayant de n'oublier personne (tâche difficile).

Les travaux ont été, en grande majorité, réalisés au sein du Centre de recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP). Mes premiers remerciements vont donc à son directeur Serge Bouffard pour m'y avoir accueilli. Les personnes à qui je dois le plus sont mes deux directeurs de thèse : Richard Rizk et Christophe Labbé. Tout au long de cette thèse ils m'ont aidé, guidé, conseillé, enseigné, recadré,... J'ai beaucoup apprécié qu'ils m'accordent leur pleine confiance et me laisse une relative indépendance dans mes recherches. Ils ne m'ont jamais fait ressentir une relation prof/élève mais plutôt une relation amicale d'égal à égal, ce qui m'a beaucoup aidé pour m'épanouir dans ce travail de thèse. Je remercie également les membres du jury de ma thèse : Tony Kenyon, Hervé Rinnert, Christophe Delerue et Blas Garrido pour leurs commentaires, corrections, conseils et remarques, toujours pertinents sur le manuscrit et la soutenance. Parmi eux je remercie particulièrement Tony Kenyon que j'ai eu le plaisir de croiser à plusieurs reprises lors de conférences/workshops et qui m'a à chaque fois donné de précieux conseils pour mes travaux et pour ma recherche de post-doc.

Je dois également beaucoup à toutes les personnes qui m'ont aidé techniquement dans mes travaux. En particulier Cédric Frilay qui a beaucoup donné de son temps pour m'aider dans les manipulations de dépôts de couches minces. Toujours disponible, agréable et professionnel : un technicien de classe exceptionnelle. Pour l'épauler dans la maintenance des appareillages de dépôt, Stéphane Renouf est toujours d'une aide précieuse et je le remercie pour ses interventions 'vite fait, bien fait' indispensables lors de pannes. Je remercie Fabrice Gourbilleau pour m'avoir expliqué les rudiments du processus de dépôt par pulvérisation, pour avoir financé mon déplacement à un workshop (IBEDM) et pour sa sympathie. Les deux déplacements en sa compagnie (Poitiers et Rennes) furent très agréables. Un grand merci à Julien Cardin pour avoir pris le temps de m'expliquer les manip de photoluminescence et de M-Lines et pour ses grandes connaissances dans le domaine de l'optique. Merci à Larysa Khomenkova pour ses conseils précieux. Merci à Franck Lemarié pour les différentes manip MEB et EDX. Merci à Xavier Portier pour les manip TEM et pour sa grande sympathie. Merci également à Jean-louis Doualan pour sa gentillesse et pour m'avoir laissé utiliser son matériel de photoluminescence pour les mesures de temps de vie et les mesures à froid. Enfin, un très grand merci à Olivier Jambois (Université de Barcelone) avec qui nous avons collaboré pour toutes les manip d'électroluminescence. Je le considère plus

comme un collègue que comme un collaborateur. Nous avons obtenu de beaux résultats grâce à lui et je l'en remercie beaucoup. Je lui souhaite beaucoup de réussite dans ce qu'il entreprendra (recherche ou musique, l'avenir le dira).

Je voudrai ensuite adresser un grand merci à beaucoup de personnes qui ne m'ont pas forcément aidé pour le travail en lui-même mais que j'ai côtoyées chaque jour au labo. En particulier mes collègues de bureau Céline Lecerf, Khalil Hijazi et Pratibha Nalini Sundar, toujours sympathiques, souriants, amicaux. Je vous souhaite beaucoup de bonheur pour la suite ! Un grand merci à Nicolle Chasles la secrétaire du labo, pour sa disponibilité et sa gentillesse. Merci à Philippe Marie pour sa gentillesse. Merci à Christian Dufour et Pierre-Mathieu Anglade pour leur humour et leur bonne humeur communicative lors des pauses-café. Merci à Geeta Rani Mutta pour sa sympathie et sa bonne humeur.

Un grand merci aux 'jeunes' du labo que j'ai le plus souvent vu en dehors du labo, que ce soit pour des parties de foot ou pour des soirées: Olivier Debieu, Bertand Lacroix, Thomas Godin, Diana Serrano, Florent « kiki » Starecki, Arantxa Vilalta-Clemente, Michael Boisserie, Burcu Sorgunlu Frankland, Elodie Lelaidier, Delphine Hasley. Vous allez me manquer.

Je dois également remercier les personnes qui n'ont rien à voir avec le labo mais qui m'ont aidé et soutenu en dehors du travail. En particulier Marie, ma femme, qui m'a énormément soutenu, notamment lors de la rédaction qui n'était pas la période la plus facile de la thèse. C'est d'ailleurs elle qui a réalisé la mise en page du manuscrit. Un grand merci pour tout ! Merci également à mes parents Jean-lou et Odile ainsi qu'à mes sœurs Solen et Marie pour leur soutien et leurs encouragements.

Pour n'oublier personne, un dernier merci à tous mes amis et à ma famille au sens large du terme (belle-famille incluse). Et bien entendu, merci à vous lecteurs de vous lancer dans la lecture de cette thèse !



« On ne va jamais aussi loin que lorsqu'on
ne sait pas où l'on va »

Christophe Colomb

« I have questions to all your answers »

Woody Allen

« A person with a new idea is a crank
until the idea succeeds. »

Mark Twain



Table des matières

Introduction générale

CHAPITRE I - Etude bibliographique

| | |
|---|----|
| I.1. Introduction..... | 5 |
| I.2. Propriétés d'émission du silicium | 6 |
| I.2.1 Du massif au nano | 6 |
| I.2.2 Différents types de nanostructures de silicium | 8 |
| I.2.3 Influence de la taille et de l'environnement des nc-Si | 9 |
| I.2.4 Transferts entre nc-Si | 13 |
| I.2.5 Gain optique et limitations | 14 |
| I.3. Terres rares et ion erbium | 15 |
| I.3.1 Généralités sur les terres rares..... | 15 |
| I.3.2 Interactions entre ions et processus de pertes | 18 |
| I.3.3 Ion Erbium et matrice hôte compatible silicium | 19 |
| I.4. Le système $\text{SiO}_x\text{:Er}$ | 22 |
| I.4.1 Transfert d'énergie entre nc-Si et ions Er^{3+} | 23 |
| I.4.2 Mécanismes d'excitation et transfert d'énergie..... | 24 |
| I.4.3 Excitation dépendant de la distance entre nc-Si et Er^{3+} | 27 |
| I.4.4 Niveaux d'énergies bénéficiant du transfert..... | 29 |
| I.4.5 Nature des sensibilisateurs | 30 |
| I.5. Dispositifs électroluminescents..... | 32 |
| I.6. Conclusion | 35 |
| Références..... | 37 |
| Annexes | 41 |

CHAPITRE II - Procédé de fabrication et effets de la température de dépôt

| | |
|---|----|
| II.1. La pulvérisation magnétron radiofréquence | 45 |
| II.1.1 Principe de la pulvérisation | 46 |
| II.1.2 Effet magnétron et radiofréquence..... | 47 |
| II.1.3 Paramètres de dépôt | 50 |
| II.2. Influence de la température de dépôt..... | 50 |
| II.2.1 Analyses structurales. | 51 |
| II.2.2 Propriétés de photoluminescence | 58 |
| II.3. Conclusion | 65 |
| Références..... | 66 |

CHAPITRE III - Influence du recuit sur les centres luminescents

| | |
|--|----|
| III.1. Diffusion des atomes et agglomération..... | 69 |
| III.1.1 Calcul de la distance moyenne entre dopants (Si \leftrightarrow Si et Er \leftrightarrow Er) | 70 |
| III.1.2 Diffusion des atomes de Silicium et d'ions Er ³⁺ | 74 |
| III.1.3 Agglomération des atomes de silicium | 76 |
| III.2. Photoluminescence..... | 81 |
| III.2.1 Photoluminescence du SiO _x | 81 |
| III.2.2 Photoluminescence du SiO _x :Er | 82 |
| III.3. Analyse des centres luminescents par Cathodoluminescence | 87 |
| III.3.1 Influence de la composition sur les spectres CL..... | 88 |
| III.3.2 Influence de la température de recuit. | 90 |
| III.3.3 Discussion sur les résultats de cathodoluminescence. | 95 |
| III.4. Conclusion | 98 |
| Références..... | 99 |

CHAPITRE IV - Dépendance en épaisseur des propriétés optiques des couches minces

| | |
|---|-----|
| IV.1. Effet de l'épaisseur sur la distribution des atomes de silicium en excès..... | 101 |
| IV.1.1 Composition des couches | 102 |
| IV.1.2 Estimation de l'agglomération du Si en excès | 105 |
| IV.1.3 Microscopie électronique en transmission | 108 |
| IV.2. Effet de l'épaisseur sur la photoluminescence | 110 |
| IV.2.1 Phénomènes optiques dépendant de l'épaisseur | 110 |
| IV.2.2 Photoluminescence du SiO _x | 112 |
| IV.2.3 PL du SiO _x :Er | 122 |
| IV.3. Manque de nc-Si dans les films les plus minces..... | 127 |
| IV.3.1 Dépôts sur une couche tampon SiO ₂ | 127 |
| IV.3.2 Augmentation de l'excès de Si | 128 |
| IV.4. Conclusions..... | 129 |
| Références..... | 130 |

CHAPITRE V - Optimisation de l'excès de Silicium et sensibilisation multi-niveaux de l'erbium

| | |
|--|-----|
| V.1. Optimisation de l'excès de Si pour la PL..... | 133 |
| V.1.1 Effets de l'augmentation de l'excès de Si..... | 134 |
| V.1.2 Optimum d'excès de Si pour une PL optimale des ions Er^{3+} | 137 |
| V.2. Dynamique de PL des films minces | 140 |
| V.2.1 Allure générale de la dynamique de PL à 1,5 μm | 141 |
| V.2.2 Description mathématique des courbes de dynamique..... | 141 |
| V.2.3 Composante longue du temps de déclin | 144 |
| V.2.4 Influence de l'excès de Si sur le temps de montée rapide. | 145 |
| V.2.5 Temps de montée lent et temps de déclin rapide | 146 |
| V.3. Modèle proposé et simulation | 148 |
| V.3.1 Système d'équations de populations | 148 |
| V.3.2 Démonstration de l'excitation multi-niveaux..... | 150 |
| V.3.3 Influence de l'augmentation du nombre de nc-Si | 150 |
| V.3.4 Transfert inverse?..... | 151 |
| V.3.5 Augmentation du transfert 'lent' vers les niveaux supérieurs | 153 |
| V.3.6 Discussion critique sur le modèle proposé..... | 153 |
| V.4. Conclusion | 155 |
| Références..... | 156 |

CHAPITRE VI - Diodes électroluminescentes $\text{SiO}_x\text{:Er}$ émettant à 1,5 μm

| | |
|--|-----|
| VI.1. L'enjeu de l'électroluminescence à 1,5 μm | 159 |
| VI.2. Mécanisme de conduction et d'excitation des centres luminescents | 160 |
| VI.2.1 Mécanismes de transport | 160 |
| VI.2.2 Electroluminescence des Er^{3+} au sein de matrices SiO_x | 164 |
| VI.3. Procédé technologique et considérations techniques | 166 |
| VI.3.1 Dispositifs fabriqués | 166 |
| VI.3.2 Etude de l'inhomogénéité du dépôt et son implication | 168 |
| VI.4 Mécanismes de conduction et électroluminescence..... | 170 |
| VI.4.1 Transport de courant | 171 |
| VI.4.2 Electroluminescence | 172 |
| VI.5 Influence de l'épaisseur | 173 |
| VI.5.1 Effets de l'épaisseur sur les propriétés électriques | 173 |
| VI.5.2 Impact de l'épaisseur sur le signal d'électroluminescence | 177 |
| VI.6. Influence de l'excès de silicium | 178 |
| VI.6.1 Pour une faible épaisseur donnée | 178 |
| VI.6.2 Influence de l'épaisseur pour un fort excès de silicium | 179 |
| VI.7. Rendement quantique externe | 181 |
| Références..... | 183 |

CHAPITRE VII - Erbium dans des matrices de nitrures et d'oxynitrures de silicium

| | |
|--|-----|
| VII.1. Introduction | 185 |
| VII.2. Différentes approches de fabrication | 186 |
| VII.2.1 Pulvérisation non réactive (3 cathodes)..... | 186 |
| VII.2.2 Pulvérisation réactive sous Ar+N ₂ | 189 |
| VII.2.3 Comparaison entre les matrices | 191 |
| VII.3. Mécanismes d'excitation et centres luminescents | 192 |
| VII.3.1 Propriétés de PL à basse température | 194 |
| VII.3.2 Cathodoluminescence | 196 |
| VII.4. Diodes électroluminescentes contenant de l'azote..... | 198 |
| VII.4.1 Propriétés de conduction..... | 198 |
| VII.4.2 Electroluminescence | 199 |
| VII.5. Conclusion | 202 |
| Références..... | 203 |

Conclusion générale

Introduction générale

Les dernières décennies du 20^{ème} siècle ont été les témoins de l'apparition de l'Age de l'Information, théâtre d'un échange constant de données à travers le monde. Un tel phénomène a profondément transformé la société, à la manière de la révolution industrielle du 19^{ème} siècle. Cette « explosion digitale » est le fruit de deux inventions majeures que sont le microprocesseur, d'une part, et Internet, d'autre part. L'invention du microprocesseur dans les années 70 a permis la création du « Personal Computer » dont la taille et le prix le rende accessible aux particuliers. Il est devenu un outil incontournable dans toutes les activités tant professionnelles que personnelles. L'autre invention (également lors des années 70), est le développement d'Internet qui a permis la mise en réseau de tous ces ordinateurs, et rendu possible l'échange et l'accès à toutes sortes d'information.

A partir de ce moment, l'industrie de la microélectronique est devenue florissante et n'a cessé de suivre le triple objectif de : diminution de la taille, augmentation de la vitesse de fonctionnement et réduction des coûts. En effet, la dimension caractéristique des transistors suit depuis les années 70 la loi de Moore qui prédit que le nombre de transistors sur une puce de silicium double tous les deux ans [1]. Cette hypothèse est même devenue par la suite une feuille de route pour les fabricants de microprocesseurs. Grâce au développement des nanotechnologies, ces derniers sont dès à présent parvenus à intégrer un milliard de transistors sur une seule puce. Ainsi, les microprocesseurs sont de nos jours extrêmement puissants, complexes et à haute densité d'intégration. Ceux-ci trouvent leurs applications dans la vie de tous les jours de chaque citoyen (ordinateur, téléphones portables, "box" internet,...) mais aussi dans la plupart des secteurs professionnels (commerce, médecine, industries, défense, spatial,...).

Parallèlement à cela, la production et le partage de données a augmenté considérablement et n'est pas prêt de ralentir. Selon "International Data Corporation" la production d'informations digitales se multipliera par 44 d'ici 2020 [2]. La plupart des secteurs professionnels nécessitent désormais la génération et le partage d'imposantes quantités de données pour leur bon fonctionnement.

Nous parvenons cependant aujourd'hui à une limite inévitable et imminente à cette intégration toujours croissante des microprocesseurs. Les transistors (et les puces) communiquent entre eux (elles) par le biais de signaux électriques qui transitent via des lignes métalliques appelées interconnexions. Or, les transistors sont maintenant tellement efficaces que leur temps de calcul caractéristique devient plus rapide que le temps de propagation du signal électrique au sein des interconnexions métalliques. Si ce problème n'est pas solutionné, continuer à miniaturiser les transistors n'aurait aucun sens car la vitesse globale de calcul du microprocesseur serait de toute manière limitée

par les vitesses de transition de l'information entre les interconnexions. S'ajoute à cela des problèmes de consommation et de dissipation d'énergie (échauffement par effet Joule). Ces limitations fondamentales sont intrinsèquement dues au matériau constituant ces interconnexions (le plus souvent à base de cuivre) et ne peut donc être solutionné que par l'utilisation d'un matériau alternatif. L'« International Technology Roadmap for Semiconductors » prône d'ailleurs la rapide introduction de nouveaux matériaux dans son dernier rapport [3]. Ce matériau alternatif se doit d'être facilement intégrable sur les technologies silicium de la microélectronique, afin qu'il puisse être adapté sur les procédés CMOS dominant la fabrication dans ce secteur.

Une solution attrayante consisterait à faire transiter l'information au sein des puces de manière optique, avec le double avantage d'accroître énormément la vitesse de propagation d'un flux important de données ($\sim \text{Tb/s}^{-1}$) et de supprimer l'effet Joule et les capacités parasites. Les communications optiques interviendrait au niveau des points d'insertion mettant en jeu d'énormes flux de données dans des dimensions très réduites [4]. Comme par exemple pour les bus de données des microprocesseurs [5]. C'est dans ce contexte que le domaine de la "photonique silicium" s'est développé dans les années 80-90 [6] et que le terme "microphotonique" a été proposé par Kimerling [7]. Dès à présent, de nombreux composants photoniques et optoélectroniques à base de silicium de dimensions submicrométriques ont été développés, permettant guidage, modulation et émission de lumière sur substrat Si (guides d'ondes, détecteurs, modulateurs, diodes électroluminescentes,...)

Une source lumineuse efficace à base de silicium (un laser étant évidemment l'idéal) est la pièce manquante qui permettrait l'intégration monolithique de composants associant les fonctions microélectroniques et microphotoniques sur un même substrat Si. Diverses solutions ont été utilisées jusqu'à présent, notamment l'approche du laser hybride qui consiste à intégrer un composant III-V sur une puce silicium. Cette solution est celle pour l'instant retenue par Intel (laser hybride InP sur Si) mais sert uniquement à démontrer la faisabilité de communications optiques 'tout-silicium', - i.e. tous les composants autres que le laser (modulateur, multiplexeur, photodétecteur,...) sont à base de silicium [8]. Le "greffage" de tels lasers hybrides sur substrat Si est cependant technologiquement complexe et bien trop coûteux pour leur intégration au sein de microprocesseurs.

Deux solutions apparaissent économiquement et technologiquement implémentables : i) la nanostructuration du silicium pour augmenter son efficacité d'émission, ii) l'insertion d'ions erbium au sein de matrices compatible silicium (SiO_2 ou Si). Ces deux solutions présentent néanmoins des limitations intrinsèques. Dans le premier cas, le silicium même sous forme de boîtes quantiques reste un émetteur de lumière assez faible et bien que des gains optiques aient été reportés [9], les pertes de propagation sont supérieures au gain. La deuxième solution utilisant l'ion Er comme émetteur est confrontée, soit à une forte désexcitation thermique de ces ions dans le silicium massif qui le rend inopérant à température ambiante, soit à une faible section efficace d'absorption des ions Er^{3+} dans SiO_2 requérant des longueurs importantes de matériau pour l'obtention d'un gain. Cependant, en combinant les solutions i) et ii) il est possible d'augmenter considérablement la section d'absorption effective des ions Er^{3+} (facteur $\sim 10^4$) grâce à un transfert d'énergie entre nanoclusters de Si (nc-Si) et les ions Er^{3+} . Ce qui permet d'envisager des gains optiques à $1,5 \mu\text{m}$ sur des dimensions de l'ordre du micromètre voire moins. C'est la solution retenue dans le cadre de ce travail de thèse qui porte principalement sur le transfert nc-Si – Er^{3+} dans une matrice SiO_2 (mais également dans des matrices nitrures et oxynitrures de silicium).

Les études font état d'une faible proportion d'ions Er^{3+} bénéficiant effectivement de ce transfert d'énergie (de 1 à 20%). Cette proportion d'Er couplé devrait être portée à plus de 50% pour obtenir un gain optique et réaliser un laser.

Dans cette étude, nous cherchons donc à optimiser le transfert d'énergie entre les nc-Si et les ions Er^{3+} , tout en tirant avantage du rôle du Si en excès dans l'amélioration du transport de charges, pour développer des sources à 1,5 μm de faible épaisseur ($\sim 50\text{nm}$) excités électriquement.

Les différents travaux menés au cours de cette thèse sont organisés en sept chapitres.

Dans un premier chapitre, nous analysons et étudions les différents travaux existant dans la littérature. Nous revenons notamment plus en détail sur les effets limitant l'obtention d'un gain net dans les nanostructures de Si et les matériaux $\text{SiO}_2:\text{Er}$ (de taille micrométrique) et Si:Er. Nous explorons ensuite les différentes données fondamentales du transfert entre nanostructures Si et ions Er^{3+} . Nous finissons par donner un état de l'art des diodes électroluminescentes à base de Si.

Le chapitre 2 comporte deux parties, la première dédiée à la description de la technique de dépôt utilisée, la pulvérisation magnétron confocale. La deuxième partie est quant à elle consacrée à l'étude de l'influence de la température du substrat sur les propriétés de la couche déposée. L'accent est porté sur les résultats de photoluminescence et sur le transfert nc-Si \leftrightarrow ions Er^{3+} .

Nous proposons ensuite dans le chapitre 3 une analyse détaillée des effets du traitement thermique post-dépôt. Des calculs de distance moyenne de séparation entre dopants et de longueur de diffusion en fonction des traitements thermique sont confrontés à des mesures d'agglomération d'atomes de Si, de microscopie et de photoluminescence. Dans une deuxième partie nous analysons au moyen de la technique de cathodoluminescence les différents centres émetteurs et notamment les défauts ponctuels optiquement actifs, ainsi que leur rôle comme sensibilisateurs potentiels des ions Er^{3+} .

Le chapitre 4 examine ensuite l'influence de l'épaisseur de la couche mince sur les propriétés d'émission des nc-Si et des ions Er^{3+} . Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'influence de la contrainte du substrat sur les cent premiers nanomètres de la couche déposée et aux effets optiques et structuraux qui en résultent.

Nous cherchons ensuite dans le chapitre 5 à optimiser le transfert et l'émission des ions Er^{3+} dans les films d'épaisseur inférieure à 100 nm. Pour cela, nous faisons varier la quantité d'excès de Si pour déterminer l'excès permettant une sensibilisation optimale des Er^{3+} . Nous analysons ensuite la PL dynamique à 1,5 μm afin d'obtenir plus d'informations sur les processus d'excitation et de désexcitation des ions Er^{3+} et nous proposons un modèle pour expliquer les résultats obtenus.

Le chapitre 6 présente les résultats d'électroluminescence obtenus sur des DELs à base de $\text{SiO}_x:\text{Er}$. Notamment les différentes études menées dans les chapitres précédents nous permettent d'expliquer l'influence de l'épaisseur et de l'excès de Si sur les propriétés électroluminescentes.

Enfin, le chapitre 7 traite de l'utilisation de matrices nitrure et oxynitrure de silicium comme hôtes pour les ions Er^{3+} . Nous y examinons notamment différentes approches de fabrication et comparons les résultats à ceux obtenus pour la matrice SiO_x , et notamment en ce qui concerne les mécanismes d'excitation et d'émission. Nous finissons par une analyse des résultats d'EL obtenus sur ces matrices de nitrures et d'oxynitrures de silicium dopées avec des ions Er^{3+} .

Références

- [1] Gordon E. Moore, *Electronics*, vol. 38, 19 avril 1965
- [2] IDC, "2010 digital universe study", April 2010
- [3] ITRS, Interconnect 2010
- [4] M. Salib, L. Liao, R. Jones, M. Morse, A. Liu, D. Samara-Rubio, D. Alduino, and M. Paniccia, "Silicon photonics," *Intel Technol. J.*, 8, 1442, (2004)
- [5] M. Lipson, *IEEE J. Lightwave Technol.* 23,4222-4238 (2005)
- [6] R. A. Soref, J. Schmidtchen, and K. Petermann, *IEEE J. Quantum Electron.* 27, 1971–1974 (1991)
- [7] L. C. Kimerling *Appl. Surf. Sci.* 159/160 8 (2000)
- [8] S. Koehl, A. Liu and M. Paniccia, *Optics & Photonics News* Vol. 22, No.3 (2011)
- [9] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo, and F. Priolo, *Nature* 408, 440 (2000)

Chapitre I

Etude bibliographique

Ce chapitre propose une description et une analyse détaillées de la littérature concernant la photonique à base de silicium. Ce rappel de l'état de l'art, bien entendu, ne se veut pas exhaustif, étant donné l'imposante masse d'articles publiés dans ce domaine. Notre objectif est de fournir dans ce premier chapitre les bases nécessaires à la compréhension du travail effectué dans le cadre de cette thèse, ainsi qu'un aperçu des principaux progrès accomplis dans ce sujet. Une attention particulière est portée sur la description des différents phénomènes physiques mis en jeu dans des systèmes tels que SiO_x , Si:Er , $\text{SiO}_2:\text{Er}$ et $\text{SiO}_x:\text{Er}$. Dans une première partie, les propriétés du silicium de taille nanométrique sont décrites et analysées. Ensuite, quelques généralités sont données sur les terres rares, avant de détailler le cas de l'ion erbium en tant que centre émetteur. Ces deux premières parties permettent d'appréhender plus aisément la troisième qui se concentre sur le SiO_x dopé erbium où sont expliqués les différents phénomènes physiques régissant ce système complexe.

I.1. INTRODUCTION

Nous avons vu dans l'introduction générale que l'industrie microélectronique parvient de nos jours à une limite fondamentale qui est due aux interconnexions métalliques reliant les transistors entres eux. Il est nécessaire de trouver une solution alternative a cet 'interconnect bottleneck' afin de pouvoir continuer à améliorer l'efficacité et la miniaturisation des transistors, et surmonter également le problème de dissipation d'énergie. Faire transiter l'information au sein d'une puce de manière optique supprimerait l'échauffement par effet joule et les capacités parasites dues à la métallisation multi-niveaux des microprocesseurs [1]. De plus, les signaux transitieraient à la vitesse de la lumière, ce qui augmente la fréquence d'horloge du domaine des MHz à celui des GHz, un avantage indéniable.

Pour envisager l'intégration de dispositifs photoniques au sein de microprocesseur, il est fondamental de choisir un (ou des) matériau(x) adapté(s), compatible(s) CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor), excitable(s) électriquement et émetteur(s) efficace(s) de lumière.

Les matériaux de type III-V ou II-VI ont déjà fait leurs preuves concernant leurs propriétés d'émission, conduisant à la fabrication de composants photoniques (diodes, lasers, ...) performants et excités électriquement [2-4]. Cependant, de tels composants sont difficilement intégrables dans une technologie silicium et sont alors connectés de façon hybride impliquant des coûts élevés, des pertes et une complexification dans l'architecture des microprocesseurs. Il est donc naturel de rechercher une solution du côté des matériaux à base de silicium, élément principal des puces microélectroniques.

Le silicium est un matériau tout simplement incontournable pour l'industrie microélectronique. Entre autres avantages (en plus de son faible coût), il est possible de contrôler sa conductivité électrique par des dopages précis et son oxyde (SiO_2) est l'un des plus stables et meilleurs isolants électriques. Cette liste non exhaustive d'avantages en fait un élément parfait pour la fabrication de transistors et autres composants microélectroniques. Cependant, son plus grand inconvénient est qu'il est un piètre émetteur de lumière, ce qui en fait un mauvais candidat pour toute application photonique. Le challenge consiste donc à rendre un matériau à base de silicium, aussi efficace que les III-V et II-VI pour des fonctionnalités photoniques.

Le présent chapitre se propose de cerner le problème et rappelle les différents travaux effectués jusque-là pour obtenir un composant photonique actif (laser, diode, ..) à base de silicium pouvant être intégré au sein de puces microélectronique. Les avancées réalisées dans ce domaine et les problèmes qui nécessitent la poursuite des efforts sont également précisés.

I.2. PROPRIETES D'EMISSION DU SILICIUM

I.2.1. Du massif au nano

Le silicium 'massif' est un semiconducteur dit à gap indirect : le minimum de sa bande de conduction et le maximum de sa bande de valence ne coïncident pas pour un même vecteur d'onde, contrairement au cas du gap direct des III-V et II-VI pour lequel ces deux extrema coïncident. Par conséquent, l'émission de lumière du silicium est de plusieurs ordres de grandeur moins efficace que dans le cas d'un gap direct.

La différence est illustrée sur la figure I.1 (tirée de [5]). Dans le cas du phosphore d'indium (InP) caractérisé par un gap direct, les électrons et les trous ont le même vecteur d'onde au centre de la zone de Brillouin. La règle de conservation du vecteur d'onde est donc respectée lorsqu'électrons et trous se recombinent via une interaction à deux corps. Leur recombinaison est dite radiative car elle est accompagnée par l'émission d'un photon de longueur d'onde égale au gap de l'InP.

Dans le cas du silicium, la règle de conservation des k ne peut être respectée que par l'intervention d'un phonon qui va permettre à un électron libre de la vallée X de vecteur d'onde k de se recombiner avec un trou du sommet de la bande de valence, de vecteur d'onde k' , provoquant l'émission d'un photon et aussi l'émission ou l'absorption d'un phonon de vecteur d'onde $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}'$.

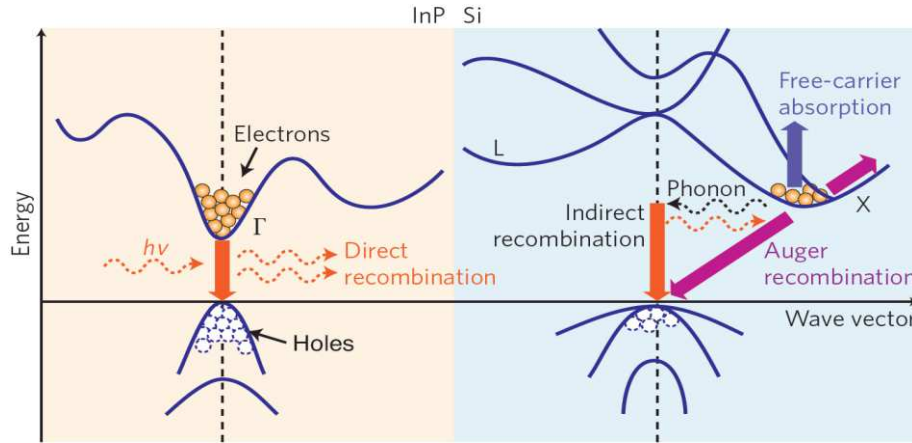


Figure I.1: Deux exemples de structures de bandes: Le phosphore d'indium (InP) à gauche est dit 'direct' tandis que le Silicium massif à droite est dit à gap 'indirect'. Tiré de [5]

Il s'agit donc d'une interaction à 3 corps, électron, trou et phonon, au cours de laquelle la recombinaison électron-trou est indirecte et coexiste avec l'absorption de porteurs libres et la recombinaison Auger (figure I.1). Ces différents phénomènes font que les électrons excités vers la bande de conduction du silicium ont une durée de vie non radiative (τ_{nonrad}) beaucoup plus courte que le temps de vie radiatif (τ_{rad}). Connaissant τ_{rad} et τ_{nonrad} , le rendement quantique interne du silicium massif peut se calculer par :

$$\eta_i = \frac{\tau_{nonrad}}{\tau_{nonrad} + \tau_{rad}} \quad \text{eq.I.1}$$

Les valeurs typiques pour le Si massif sont $\eta_i \sim 10^{-6}$ (ce chiffre peut être vu comme la probabilité d'émission du Si massif). De telles valeurs reflètent la faible efficacité avec laquelle le silicium émet et sont bien trop faibles pour permettre l'obtention d'un effet laser dans le silicium massif.

Mais à partir de 1990, date à laquelle Canham a mis en évidence l'émission dans le rouge du silicium poreux soumis à un rayonnement UV [6], le silicium nanostructuré a pu être envisagé comme émetteur de lumière. Canham suggéra que les propriétés luminescentes résultaient des effets quantiques liés à la taille nanométrique des cristallites inhérents au silicium poreux. Ces effets de confinement quantique furent par la suite confirmés par l'observation d'un 'blue-shift' (décalage de la luminescence vers les faibles longueurs d'onde), lorsque la taille du Si est réduite jusqu'au nanomètre, confirmant la compatibilité avec la théorie du confinement quantique. Il est généralement admis que le confinement quantique s'opère lorsque la taille de la nanostructure de silicium est inférieure ou égale à la longueur d'onde du rayon de Bohr de l'exciton, i.e. ~ 8 nm pour le silicium.

Cette première étape cruciale a permis de mieux comprendre comment améliorer les propriétés d'émission de matériaux à base de silicium. Pour augmenter l'émission de lumière du Si il faut, soit réduire/supprimer les canaux non-radiatifs, soit augmenter le taux de recombinaison radiatif. Ce qui se traduirait dans les deux cas par une augmentation du rendement quantique η_i tel qu'exprimé par l'équation I.1. Or, le

confinement quantique au sein de nanostructures de Si a le double avantage de remplir ces deux critères : du fait de la réduction de la taille du Si, les porteurs sont de plus en plus spatialement confinés, l'incertitude sur l'espace des vecteurs d'onde tend ainsi à augmenter, selon $\Delta x \Delta k \sim \hbar$. Il s'ensuit alors un étalement des fonctions d'onde dans l'espace des k , conduisant à ce que les vecteurs d'onde des minimums de la bande de valence et de la bande de conduction se rapprochent l'un de l'autre à mesure que la taille de la nanostructure diminue. La force d'oscillateur de l'exciton est ainsi augmentée et, par voie de conséquence, la probabilité de recombinaison radiative devient plus élevée. Cette recombinaison reste toutefois indirecte, même pour les plus petites nanostructures et l'intervention d'un ou de plusieurs phonons est nécessaire à la recombinaison.

En ce qui concerne les recombinaisons non-radiatives, les très petites tailles des nanostructures limitent les défauts non radiatifs à l'intérieur du nc-Si. En effet, les défauts et impuretés jouant le rôle de pièges pour les excitons dans le Si massif, sont thermodynamiquement instables à l'intérieur d'un nc-Si et ont tendance à être 'expulsés' à l'extérieur de celui-ci [7]. Ce phénomène réduit très fortement les canaux non-radiatifs à l'intérieur des nc-Si et augmente par là le rendement d'émission.

A partir de ces différentes avancées, de nombreux groupes de recherche ont vérifié cet effet quantique au sein de nanostructures de Si et ont élaboré par différentes techniques des nanostructures prometteuses pour la photonique [8-10]. Dans la partie qui suit, nous recensons les principaux types de nanostructures utilisées.

1.2.2. Différents types de nanostructures de silicium

Le silicium poreux, bien qu'ayant été la première forme de nanostructuration du Silicium, présente de nombreux inconvénients, tels que son oxydation à l'air libre et ses faibles résistances mécanique et thermique. Afin de s'affranchir de ces problèmes pour l'étude et l'utilisation des effets quantiques au sein du silicium, trois principaux types de nanostructures du silicium ont alors été développés. Ces trois types de nanostructures sont encore de nos jours largement utilisées et étudiées pour les travaux de recherches et pour l'industrie. Celles-ci sont présentées dans la figure I.2. et classées en fonction de leurs tailles caractéristiques dans les trois dimensions de l'espace :

- Les puits quantiques (quantum wells) sont dits des matériaux dont l'une des 3 dimensions est réduite à quelques nanomètres. Les porteurs sont alors confinés dans une dimension de l'espace, ce qui augmente le rendement quantique du Si. Les structures typiques sont des multicouches Si/SiO₂. La plupart des techniques de dépôt permet l'obtention de ce genre de matériau, en alternant les dépôts de Si et de SiO₂.
- Les fils quantiques ou nano-fils (nano-wires) permettent le confinement des porteurs dans deux dimensions de l'espace. La synthèse des nanofils est plus délicate et nécessite généralement l'assistance de billes d'or pour permettre la croissance des nanofils à l'interface Au/Si (substrat).
- Les boîtes quantiques (quantum dots) ont la particularité d'avoir des dimensions de l'ordre de la longueur d'onde de de Broglie dans les trois directions de l'espace. Les porteurs y sont confinés dans les trois directions de l'espace, c'est pour cette raison qu'ils sont (par abus de langage) appelés matériaux à 0D.

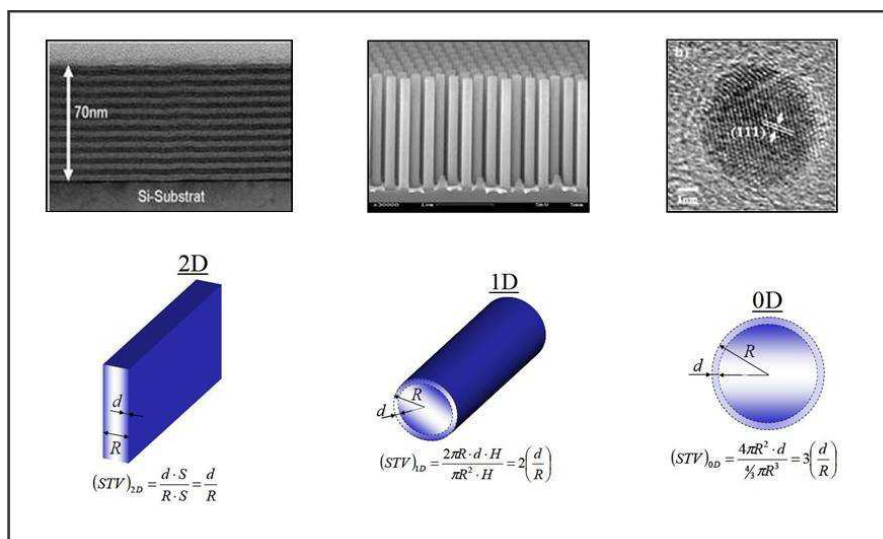


Figure I.2 : Trois différents types de nanostructures de silicium. A gauche : Puits quantiques de Si (tiré de [11]) ; Au milieu Nanofils de Si (tiré de [12]) ; A droite : boîte quantique de Si (tiré de [13]) Schéma tirés de [14]

On constate également que ces trois nanostructurations présentent une différence dans leur ratio Surface/Volume, tel qu'exprimé figure I.2. L'interface devient donc importante pour les matériaux à 0D (boîtes quantiques).

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous utilisons uniquement des nanostructures types boîtes quantiques, sous forme de nanoclusters de silicium (nc-Si). Il existe plusieurs manières de produire des nc-Si, mais la plus répandue consiste à fabriquer des matrices contenant un excès de silicium par rapport à la stœchiométrie du matériau (e.g. SiO_x , avec $x < 2$). Un traitement thermique approprié permet ensuite à l'excès de Si de s'agglomérer sous forme de nc-Si. Les détails et procédés de fabrication de ce type de matériau seront donnés dans le chapitre II. Par la suite, nous traitons uniquement du cas du silicium sous forme de nc-Si (sauf si mention du contraire).

1.2.3. Influence de la taille et de l'environnement des nc-Si

Nous avons vu que la diminution en taille du silicium augmente la probabilité de recombinaison radiative des porteurs confinés. Mais cette nanostructuration du Si vient également modifier le gap qui devient d'autant plus large que la taille nanométrique diminue. Il en résulte une émission de photons d'énergie de plus en plus élevée. Ce phénomène est illustré figure I.3. Le spectre d'émission du silicium nanocristallin peut donc aller de l'infrarouge au vert par diminution de la taille. De ce fait, les nc-Si possèdent des propriétés intéressantes car les caractéristiques spectrales sont liées à leurs dimensions.

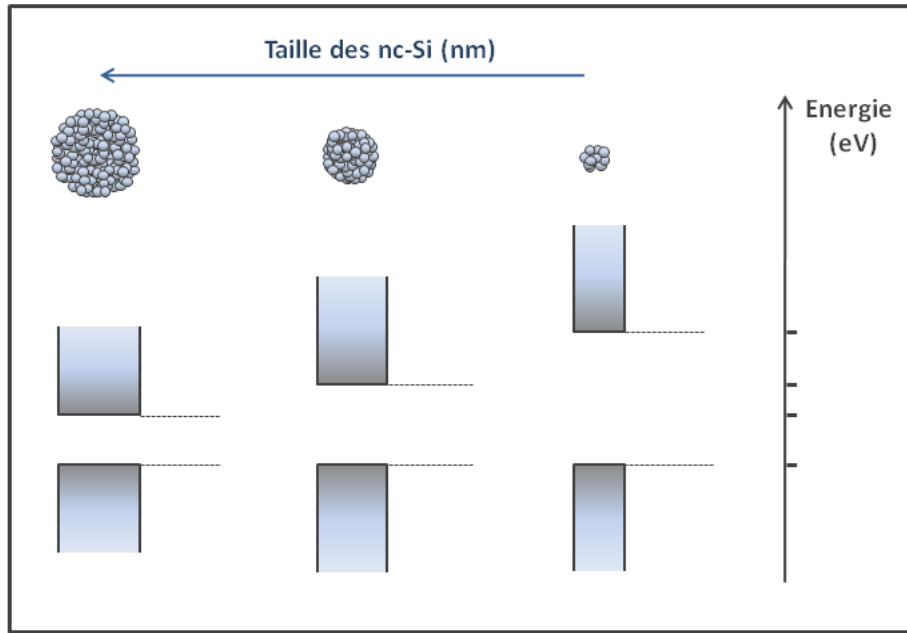


Figure I.3 : Illustration de l'effet de la taille des nanoclusters de Silicium sur l'énergie du gap. Plus la taille du nc-Si est petite, plus l'énergie du gap est élevée.

Pour illustrer ce phénomène, nous présentons sur la figure I.4 des spectres de photoluminescence caractéristique d'échantillons contenant des nc-Si. Quelle que soit la composition de l'échantillon, la forme du spectre de PL présenté est proche d'une gaussienne. Une partie de la distribution en énergie résulte du caractère indirect de la transition et des différents canaux radiatifs possibles assistés par phonons. Cependant, cette distribution d'énergie est, en majeure partie, dû à l'effet de taille des nc-Si : comme à chaque taille de nc-Si correspond un gap différent, l'allure gaussienne du spectre de PL reflète la distribution en taille des nc-Si contenus dans l'échantillon. Cela nous permet ici d'introduire le fait que quel que soit l'échantillon, il ne contient pas qu'une classe de nc-Si mais un ensemble de nc-Si de différentes tailles.

D'autre part, on peut voir sur la figure I.4 que lorsque l'on augmente la quantité de silicium en excès dans la couche de SiO_x ($1 < x < 2$), i.e. lorsque le nombre x diminue, le spectre de PL se décale vers les grandes longueurs d'onde (faibles énergies). Cela est dû à au fait que, pour un même traitement thermique, plus l'excès de Si incorporé est important, plus la taille des nc-Si est grande et donc plus le spectre de PL est décalé vers les faibles énergies. En indexant les longueurs d'onde maximales des spectres de PL, on obtient une bonne approximation de la valeur moyenne du gap optique de l'ensemble des nc-Si. Ce dernier peut se calculer théoriquement [15], ou par un modèle semi-empirique, tel que celui proposé par Delerue *et al.* [16]:

$$E_{\text{gap}} = E_0 + \frac{3,73}{d^{1.39}} \quad \text{Eq. I.2}$$

avec E_{gap} l'énergie relative au gap du nc-Si de diamètre d et E_0 l'énergie du silicium massif (1,12 eV).

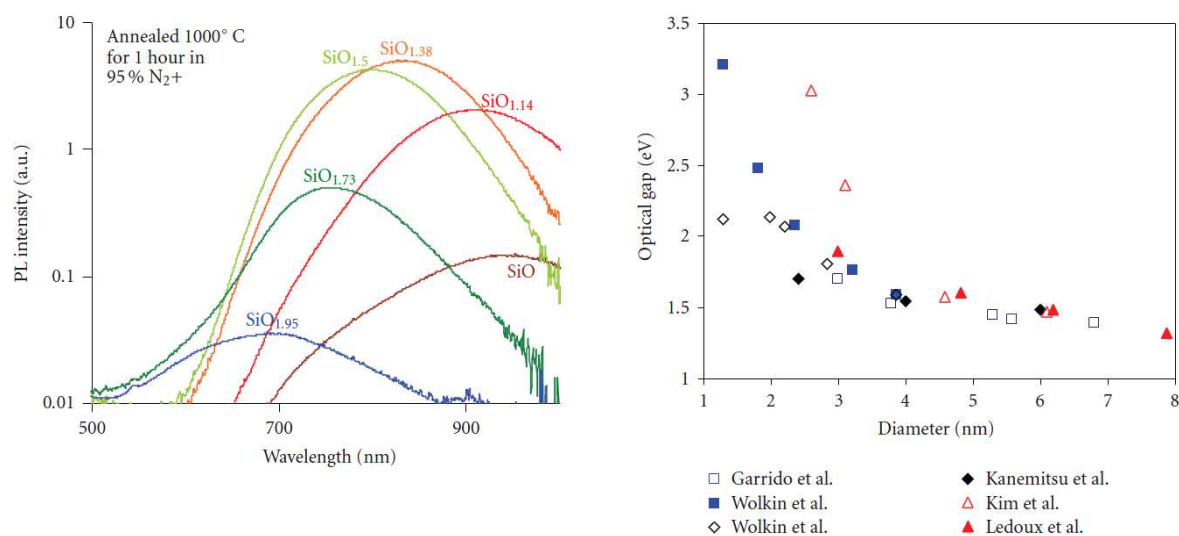


Figure I.4 : Spectre de photoluminescence d'échantillons de SiO_x avec différentes valeurs d'excès de Si (à gauche). Valeurs du gap optique en fonction du diamètre des nc-Si. Tiré de [17]

La figure I.4 de droite trace l'évolution des valeurs du gap (estimée à partir des pics de PL) en fonction de la taille moyenne des nc-Si, contenus dans différentes matrices hôtes. Cette évolution est qualitativement la même pour les études indiquées, en dépit des différences de techniques de fabrication utilisées et d'environnement atomique. En effet, que les nanostructures de Si soient du silicium poreux passivé par un traitement à l'hydrogène (carrés), ou des films de SiO_x déposés sur des substrats de quartz (triangles pleins) ou même qu'ils soient intégrés dans une matrice de Si_3N_4 (triangles vides), l'allure de E_g en fonction de la taille est qualitativement la même, reflétant de l'effet du confinement quantique. Le seul bémol concerne toutefois les échantillons de silicium poreux oxydés en surface (losange) sur lesquels nous reviendrons plus tard.

Regardons maintenant l'évolution de l'intensité de PL en fonction de la taille. Selon la théorie du *confinement quantique*, plus les porteurs sont confinés (i.e. plus les nc-Si sont petits), plus la probabilité de transition sera élevée. Dans le cas d'une matrice de SiO_x , on peut voir sur la figure I.4 (gauche) que l'intensité de PL ne présente pas une évolution monotone lorsque l'on fait varier la teneur en excès de silicium. L'interprétation d'une telle évolution n'est pas forcément intuitive. Pour analyser plus précisément l'évolution de l'intensité de PL en fonction de la taille des nc-Si, Sa'ar *et al.* ont normalisé l'intensité de PL intégrée par le pourcentage de silicium contenu dans l'échantillon, obtenant ainsi le rendement de PL [14]. On peut voir sur la figure I.5 (gauche) que lorsque la taille des nc-Si diminue, le rendement de PL augmente jusqu'à un diamètre de nc-Si de l'ordre de 5 nm puis diminue pour des diamètres de nc-Si plus faible.

Une des explications les plus plausibles à ce phénomène est celle donnée par Wolkin *et al.* qui ont proposé un modèle dans lequel les doubles liaisons Si=O à la surface des nc-Si de petite taille (< 3 nm) jouent un rôle important en introduisant des niveaux dans le gap qui limiterait ce dernier et diminuerait par là même le rendement de PL[18]. Ces liaisons pourraient être localisées dans la région d'interface nc-Si/ SiO_2

épaisse d'environ 8 Å, telle que mise en évidence par Daldosso *et al.* [19]. Ces auteurs ont estimé que celle-ci est une région de transition qui change progressivement de structure et de composition, passant progressivement du Si pur et cristallin à la matrice SiO₂ amorphe, en passant par une région sous-stoechiométrique SiO_x. Par conséquent, une telle interface est susceptible de contenir les doubles liaisons Si=O qui peuvent jouer un rôle dans les effets de confinement pour les nc-Si de faible taille. Cette interprétation permet d'expliquer la baisse du rendement de PL observé, ainsi que les écarts entre théorie et mesure pour le gap des nc-Si dont la taille est inférieure à 3-5 nm (figure I.5).

La valeur de taille limite à partir de laquelle les effets de recombinaison radiative à l'interface nc-Si/SiO₂ deviennent prépondérants semblent dépendre des échantillons (3 nm pour Wolkin *et al.* 5 nm pour Sa'ar *et al.* [14]) et/ou de l'approche : intensité vs taille pour Sa'ar *et al.* contre énergie vs taille pour Wolkin *et al.* Pour Sa'ar [14], la région interfaciale des nc-Si joue également un rôle majeur dans le fait qu'elle limite les canaux de relaxation non-radiatifs des Si-nc. Par ce biais, le rendement quantique des nc-Si est augmenté.

Ce phénomène permet de répartir les rôles joués respectivement par le confinement quantique - qui intervient surtout dans les processus de recombinaison radiative - tandis que la région interfaciale permet d'augmenter considérablement les temps de vie non radiatifs [14]. Ces deux phénomènes permettent à eux deux d'expliquer la bonne efficacité de luminescence des nc-Si.

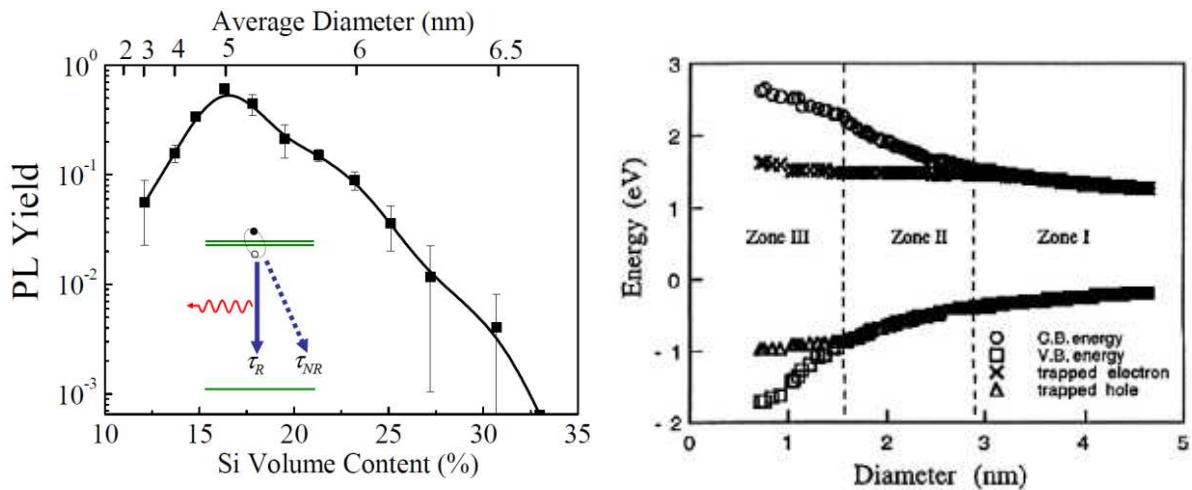


Figure I.5 : *A gauche : rendement de photoluminescence en fonction du pourcentage d'excès de silicium et du diamètre moyen des nc-Si. (Sa'Ar et al. [14]). A droite: calcul des énergies des bandes de conduction et de valence ainsi que des électrons et trous piégés à l'interface des nc-Si (Wolkin et al. [18])*

1.2.4. Transferts entre nc-Si

Nous avons vu que les nc-Si dispersés dans la matrice hôte (par exemple SiO_x) et présentent une distribution en taille inévitable, quelle que soit la méthode de fabrication. De plus, ces nc-Si peuvent interagir entre eux via un transfert d'énergie dès lors qu'ils sont suffisamment proches l'un de l'autre [20-24]. Cette migration d'énergie est d'autant plus favorisée que la distance entre nc-Si est faible et dépend donc fortement de l'excès de Si total inséré dans l'échantillon. D'un point de vue conservation d'énergie, les nc-Si les plus petits (et donc à plus grand gap) vont transférer préférentiellement leur énergie à des nc-Si plus gros (à plus petit gap). Ce phénomène va donc favoriser la luminescence des plus 'gros' nc-Si au détriment des plus petits qui leur cèdent leur énergie.

Il n'est pas aisé de déterminer et quantifier les transferts d'énergies entre nc-Si. La méthode la plus courante est d'analyser la PL résolue en temps des nc-Si. Différents groupes ont montrés que le temps de déclin des nc-Si de petite taille (partie haute énergie du spectre de PL) qui transfèrent leur énergie à d'autres nc-Si est bien décrit par une exponentielle étirée (stretch exponential) [20].

Une exponentielle étirée s'exprime par l'équation :

$$I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^\beta \quad \text{Eq. I.3}$$

Où I_0 est l'intensité de PL à $t = 0$, τ est le temps de vie moyen et β ($\beta < 1$) est un facteur de dispersion qui caractérise l'ampleur du transfert entre nc-Si. De manière générale, plus β est faible, plus le phénomène de transfert est important. Le phénomène de transfert est illustré schématiquement sur la figure I.6

Cependant, le comportement d'exponentiel étiré n'est pas nécessairement dû pour certains groupes [25,26] à un transfert d'énergie vers d'autres nc-Si, puisqu'il peut bien se produire en l'absence d'interaction entre nc-Si [25, 26].

Par contre, toutes les études s'accordent à dire que le caractère étiré de l'exponentielle est plus accentué lorsque que l'on analyse les faibles énergies d'un spectre. En d'autres termes, plus la taille du nc-Si est faible, plus la composante rapide du temps de déclin est courte. Les travaux récents de Jayatilleka *et al.* ont d'ailleurs proposé une méthode pour détecter les transferts d'énergie dans un ensemble de nc-Si [27].

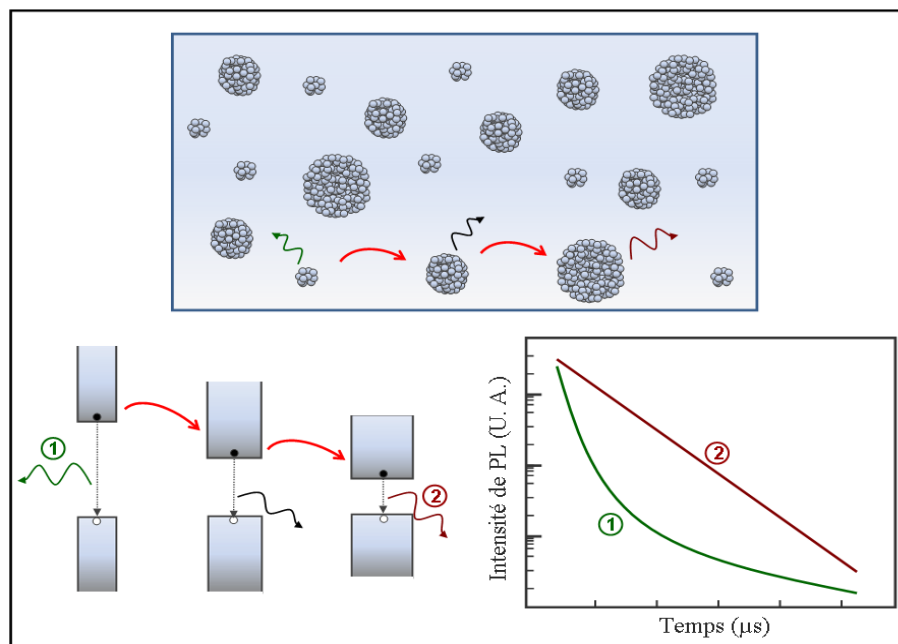


Figure I.6 : Illustration de l'effet de transfert d'énergie des 'petits' nc-Si vers les 'gros' nc-Si. Deux dynamiques de déclin typiques sont montrées : (2) le déclin à une longueur d'onde correspondant à des 'gros' nc-Si est décrit par une simple exponentielle (ordonnée en échelle log) et (1) le déclin de plus petits nc-Si est décrit par une exponentielle étirée car une partie de son énergie est transférée à des nc-Si de plus petits gaps.

I.2.5. Gain optique et limitations

Nous avons vu qu'il était possible d'obtenir une émission satisfaisante du silicium en réduisant ses dimensions caractéristiques à des tailles de l'ordre du nanomètre (longueur d'onde de De Broglie). Pavesei *et al.* ont fait état d'un gain optique obtenu à partir de nc-Si insérés dans SiO₂ (gain max reporté : 100 cm⁻¹) [28]. Pour rendre possible l'inversion de populations et obtenir un gain optique, il était nécessaire de disposer d'un système à trois niveaux minimum. Ces auteurs ont ainsi proposé que les états d'interfaces nc-Si/SiO₂ (ceux décrits précédemment) fournissent le 3^{ème} niveau supplémentaire aux 2 niveaux des nc-Si. Le modèle proposé par ces auteurs est illustré sur la figure I.7.

Un tel résultat était supposé ouvrir la route à la fabrication d'un laser à base de silicium. Pourtant, aucun groupe de recherche n'a pour l'instant reporté un tel dispositif. Il faut noter que le gain optique reporté [28] a fait l'objet de débats, notamment sur la fiabilité de la technique employée (Variable Strip Length). La même équipe a par la suite reporté un gain optique au sein du silicium poreux, fonction de l'état de polarisation de la pompe et de la lumière émise [29]. Dans cet article, les auteurs concluent à l'existence de pertes au sein du matériau, empêchant ainsi l'observation d'un gain net. C'est probablement la raison pour laquelle aucun laser à base de nc-Si n'a été démontré jusqu'ici.

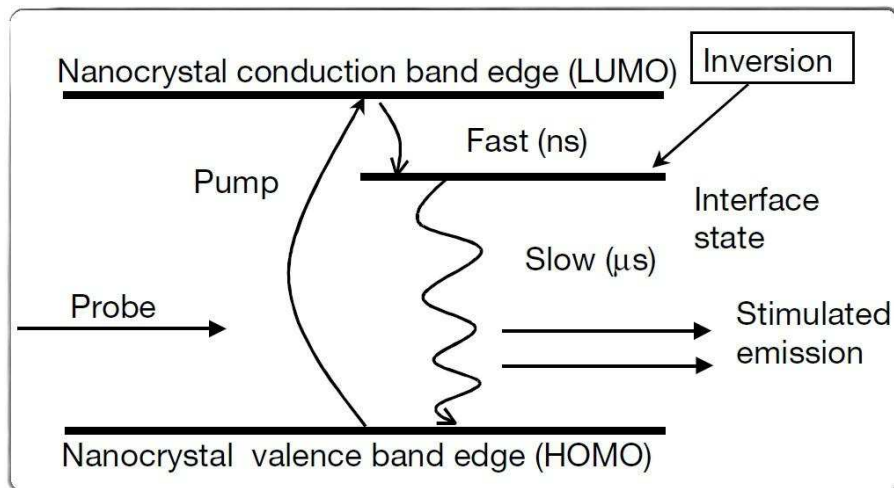


Figure I.7 : Illustration du système à trois niveaux décrit par Pavesi et al. et permettant l'obtention d'un gain optique [28].

Les pertes au sein de matériaux tels que le nc-Si/SiO₂ ou le silicium poreux sont nombreuses, dues à l'excès de silicium induisant des défauts qui limitent fortement la propagation du signal optique (absorption des porteurs confinés, défauts non radiatifs, effets Auger). [30-33] Par conséquent, bien que quelques groupes aient montré l'existence d'un gain optique au sein des nc-Si, les pertes inhérentes à ce matériau sont supérieures au gain obtenu. De ce fait aucun laser à base de nc-Si n'a pu être développé.

L'autre approche suivie bien avant le lancement des études sur le Si nanostructuré est l'utilisation de centres émetteurs tels que les terres rares pour la fabrication de dispositifs photoniques à base de Si.

I.3. TERRES RARES ET ION ERBIUM

I.3.1. Généralités sur les terres rares

Les terres rares constituent une classe d'éléments très particulière dans le tableau de Mendeleïev. Tout d'abord de par leur nom paradoxal : elles ont peu de choses en commun avec la 'terre' car, sous leur forme pure elles sont métalliques et sont, d'autre part, plus abondantes que le laisse penser leur qualificatif de 'rare' [34]. Elles sont également très particulières d'un point de vue physico-chimique. Leur spécificité vient du fait que leurs couches électroniques externes ($5s$, $5p$ et $5d$) sont complètes tandis que leur couche interne $4f$ est, elle, incomplète.

Les symboles utilisés pour désigner les niveaux d'énergie des ions terre rare sont conventionnellement exprimés par $^{2S+1}L_J$ et sont déterminés en fonction du moment angulaire de l'ion et des nombres quantiques de spin. Par exemple, pour le niveau $^4I_{15/2}$ de l'erbium, la lettre I désigne le moment angulaire orbital total de l'ion obtenu en combinant le moment angulaire orbital des électrons individuels de l'ion selon les séries Clebsch-Gordan [35]. L'exposant à gauche (ici 4) est le nombre total possible

d'orientations de spin de l'ion, donné par $2S+1$, S étant le spin total de l'ensemble des électrons de l'ion. L'indice de droite (15/2) donne, quant à lui, le moment angulaire total de l'ion ($J = L + S$) et il est déterminé en utilisant le couplage Russel-Saunders [36].

Lorsqu'elles sont insérées dans une matrice, amorphe ou cristalline, les terres rares sont en très grande majorité dans leur forme trivalente (Er^{3+}). Leurs couches externes remplies constituent un blindage pour la couche électronique $4f$. Cette couche $4f$ étant partiellement remplie, c'est elle qui va gouverner les propriétés optiques de la terre rare (absorption, émission, ...).

En ce qui concerne la dégénérescence des niveaux d'un ion terre rare de configuration $4f^n$ (où n varie de 0 à 14, du Lanthane au Lutécium), elle s'obtient par la combinaison $C_{14}^n = \frac{14!}{n!(14-n)!}$. Elle peut être partiellement ou totalement levée par les perturbations suivantes (cf. fig. I.8):

- L'interaction coulombienne qui représente la répulsion entre électrons amène la configuration $4f$ à divers termes ^{2S+1}L chacun dégénérés $(2S+1).(2L+1)$ fois.
- Le couplage spin-orbite : le moment orbital de l'électron crée un champ magnétique interne qui peut interagir avec le moment magnétique associé au spin de ce même électron. Cette interaction décompose chaque terme en niveaux $^{2S+1}L_J$ dégénérés $2J+1$ fois.
- Le champ cristallin qui est une interaction électrostatique entre l'ion et ses voisins (champ électrique), subdivise chaque niveau en sous-niveaux Stark.

A noter que c'est la répulsion coulombienne qui définit les termes L et S , tandis que le couplage spin-orbite définit J . Le champ cristallin quant à lui, agit sur J (subdivision des niveaux).

Comme mentionné ci-dessus, l'écrantage des électrons de la couche $4f$ par les couches externes pleines $5s^2$ et $5p^6$ réduit très fortement l'influence du champ cristallin. Cette propriété fait que les niveaux d'énergies d'une terre rare au sein d'un matériau hôte dépendra très peu de la nature et de la qualité de ce dernier. Cependant le champ électrique dérivant du potentiel cristallin élargit les niveaux d'énergie, par multiplication des sous-niveaux. Ceci est connu sous le nom d'effet Stark. Par exemple, l'ion Er^{3+} dans la silice possède $(2J+1)/2$ niveaux Stark à la transition J , ce qui donne par conséquent 56 transitions théoriques possibles entre les niveaux $^4I_{13/2}$ et $^4I_{15/2}$. Ces 56 transitions seront détectables uniquement dans un matériau cristallin et à basse température.

Les transitions d'énergie qui ont lieu à l'intérieur de la configuration $4f$ se produisent entre états de même parité. D'après la règle de Laporte elles sont normalement interdites au premier ordre pour un ion complètement isolé et pour une émission dipolaire électrique [37]. Mais en réalité elles sont en partie autorisées grâce aux interactions avec le champ cristallin permettant le recouvrement de fonctions d'ondes de parités opposées.

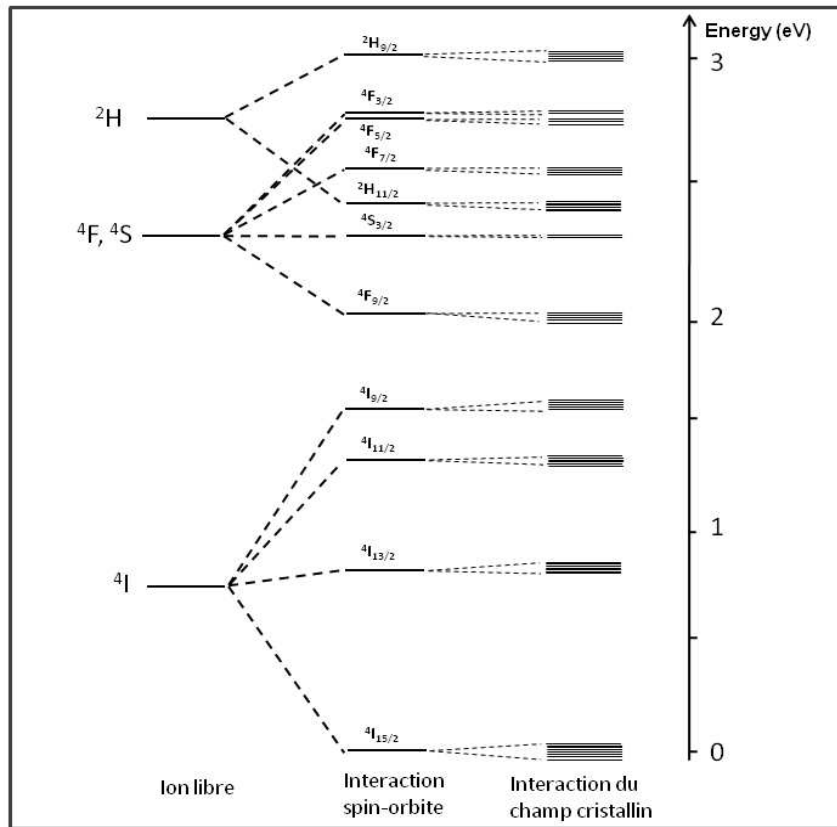


Figure I.8 : Représentation schématique des niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+} et des perturbations introduites par l'interaction spin-orbite et l'interaction du champ cristallin.

En ce qui concerne les probabilités de transitions, elles sont souvent déterminées par le calcul, en utilisant la théorie de Judd-Ofelt [38, 39]. Les probabilités de transition entre deux niveaux donnés sont liées au temps de vie radiatif de cette transition. Ils sont difficiles à mesurer expérimentalement car le temps de déclin mesuré pour une transition particulière est en fait la somme des contributions radiatives et non radiatives de cette transition:

$$\tau_{tot}^{-1} = \tau_{rad}^{-1} + \tau_{nonrad}^{-1} \quad \text{eq. I.4}$$

Ces transitions radiatives des ions terres rares dépendent elles aussi très peu de la matrice hôte et possèdent des forces d'oscillateur de valeur proche de 10^{-6} .

En revanche, les transitions non radiatives ne sont généralement pas négligeables, car fortement influencées par les vibrations et/ou défauts de la matrice contrairement au cas des transitions radiatives. L'effet principal sera la modulation du temps de vie total d'émission à un niveau d'énergie donnée, car celui-ci dépend du temps de vie radiatif et du temps de vie non radiatif. La valeur totale du temps de vie d'une transition donnée (τ_{tot}) est un facteur très important car, selon les applications, on pourra requérir, soit un temps de vie court (modulation), soit un temps de vie long (amplification optique, gain). On comprend donc aisément que la nature et la qualité de la matrice hôte devront être choisies avec soin en fonction de l'application visée.

En ce qui concerne l'excitation d'un ion terre rare, elle peut se faire de différentes manières: par pompage optique via un photon de longueur d'onde appropriée, (résonante avec un des niveaux d'énergies de la terre rare), ou excitation électrique par injection de porteurs à partir d'électrodes soumises à une tension donnée (électroluminescence) ou faisceau d'électrons (cathodoluminescence). Il est également possible d'exciter les ions terres rares de manière indirecte, par transfert d'énergie.

1.3.2. Interactions entre ions et processus de pertes

Lorsque deux ions terre rare sont suffisamment proches l'un de l'autre dans une matrice donnée, la probabilité d'un transfert d'énergie entre eux devient non négligeable. Ces interactions ion-ion ont été étudiées par Förster [40] et Dexter [41]. Dans ces modèles, un ion donneur (D) dans un état excité transfère son énergie à un ion accepteur (A). Il est possible de classer les interactions entre terres rares en trois catégories principales : les transferts résonants radiatifs, les transferts résonants non radiatifs et les transferts non résonants non radiatifs.

D'une manière générale, on définit l'efficacité de transfert par la relation suivante :

$$\eta_D = [W_{DA} \tau_D] / [1 + W_{DA} \tau_D] \quad \text{eq. I.5}$$

où W_{DA} est le taux de transfert qui dépend du mécanisme de transfert considéré et de la distance entre ions, et τ_D le temps de vie radiatif de l'ion donneur. Notons ici qu'un des effets de l'interaction entre terres rares est de diminuer le temps de vie expérimental de l'ion donneur $\tau_{\text{exp}} = \tau_D \cdot [1 - \eta_D]$. Ce phénomène peut s'avérer pratique pour détecter la présence d'un éventuel transfert et d'en mesurer son efficacité.

En général, ces interactions deviennent prépondérantes lorsque la distance moyenne entre deux ions est ≤ 2 nm. Si l'on suppose des ions répartis uniformément dans une matrice, cette distance moyenne de 2 nm est atteinte pour une concentration de 10^{27} at/cm³. Bien entendu, dans la réalité les valeurs sont différentes, principalement à cause de la faible solubilité des terres rares dans certaines matrices comme le silicium ou la silice.

Voici une liste non exhaustive des différentes interactions ion-ion et processus de pertes (illustrées fig. I.9):

- Migration d'énergie :

C'est le processus de transfert d'énergie résonant selon lequel un ion donneur (D) dans l'état excité $^4I_{13/2}$ transmet son énergie sans émission de photon à un ion accepteur (A) voisin. Ce dernier se retrouve alors dans l'état excité. Ce n'est pas un processus de perte d'énergie proprement dit car l'énergie est conservée, mais par contre cette migration d'énergie augmente considérablement la probabilité que l'électron libre rencontre un défaut ou un centre piège, conduisant ainsi à une perte d'énergie.

- Cooperative upconversion :

Ce phénomène se produit lorsque deux ions se trouvant tous les deux dans un même état excité. Lorsque l'un des ions se désexcite vers le niveau bas, l'autre ion peut être promu à un niveau élevé d'excitation. Il peut s'avérer être un processus de perte complète si l'ion accepteur se désexcite non radiativement.

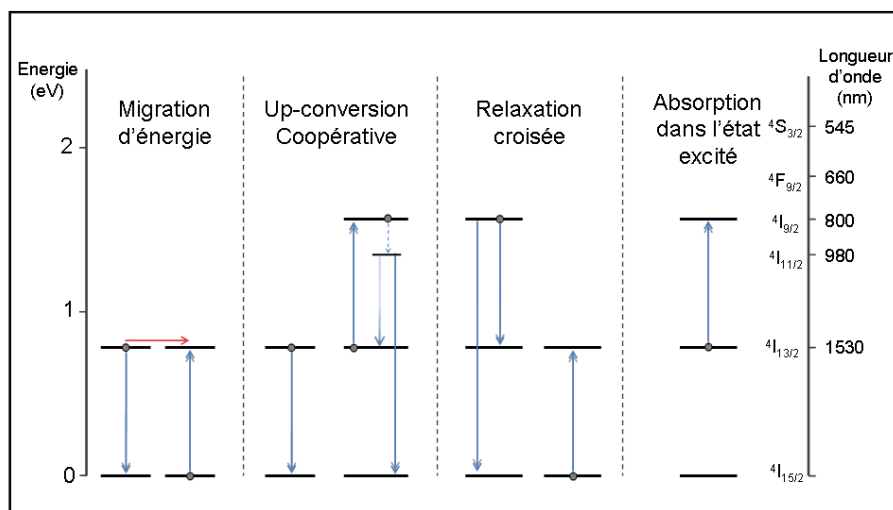


Figure I.9 : Schéma des différents types de transferts et/ou processus de pertes pour l'erbium.

- Relaxation croisée :

Cet effet se produit lorsqu'un ion accepteur (A) possède trois niveaux dont les écarts sont presque identiques deux à deux. Dans ce cas, un ion (A) dans un état excité supérieur en se désexcitant vers le niveau intermédiaire, va transférer son énergie à un ion voisin (D), l'excitant au premier niveau métastable. Cet effet provoque l'auto-extinction par concentration et est généralement considéré comme un processus de perte.

- Absorption dans l'état excité :

L'absorption dans l'état excité n'est pas un phénomène de transfert d'énergie mais il constitue toutefois un effet indésirable pour la luminescence. Il se produit lorsqu'un ion se trouvant dans un état excité est ré-excité vers un niveau supérieur par un photon de longueur d'onde appropriée. Il se désexcite ensuite par le biais d'une relaxation multiphonons ou d'un déclin radiatif. Ce processus peut être vu comme un processus de perte car deux photons sont absorbés pour seulement un photon émis, comme pour l'up-conversion.

I.3.3. Ion erbium et matrice hôte compatible silicium

Parmi ces terres rares, l'erbium a l'avantage de présenter une transition d'énergie à 1,5 μm . Cette longueur d'onde est particulièrement intéressante car elle représente le maximum de transparence dans la silice, utilisée pour les fibres optiques. Utiliser l'erbium comme émetteur de photons est donc spécialement adapté pour des domaines comme les télécommunications ou la photonique à base de silicium.

Comme souligné précédemment, du fait du blindage électronique de la couche $4f$, les positions des niveaux d'énergie de l'erbium sont peu modifiées par le champ cristallin de la matrice hôte. Cela étant, il existe d'autres différences liées principalement aux propriétés chimiques de l'erbium. Les propriétés de la matrice elle-même sont également

très importantes en fonction de l'application visée. Nous analysons dans la suite les deux matrices à base de silicium utilisées comme hôtes pour l'erbium.

- Er dans le silicium :

Lorsqu'il est incorporé dans le silicium, l'ion Er^{3+} présente une section efficace d'absorption élevée ($\sigma \sim 10^{-15} \text{ cm}^2$) [44]. Il y a malgré tout d'importants inconvénients à utiliser le silicium comme matrice hôte pour l'erbium. Premièrement, d'un point de vue chimique : les terres rares sont très peu solubles dans le silicium ($3 \times 10^{17} \text{ at.cm}^{-3}$ [42], principalement en raison de l'important désaccord entre le rayon ionique des terres rares sous forme 3^+ et le silicium. De ce fait, les terres rares ont particulièrement tendance à s'agglomérer dans le silicium. D'un autre côté, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, les différents phénomènes de transfert d'énergie dépendent fortement de la distance entre ions erbium, ce qui peut occasionner des pertes d'énergie. Il est donc essentiel de contrôler au mieux la concentration de l'erbium dans la matrice hôte afin d'optimiser sa luminescence, d'autant qu'une forte concentration et/ou un fort traitement thermique conduit à un phénomène d'agglomération des ions erbium qui favorise énormément les transferts d'énergie entre eux ainsi que d'autres effets néfastes à l'émission. En effet, en partant du principe que dès que deux ions d'un même cluster se retrouvent au niveau $^4\text{I}_{13/2}$, un phénomène d'up-conversion se produit, au sein d'un cluster il ne peut y avoir qu'un seul ion dans l'état métastable $^4\text{I}_{13/2}$ à la fois. C'est pourquoi, dans l'hypothèse où tous les ions d'un cluster sont optiquement actifs, un seul Er^{3+} peut émettre à $1,5 \mu\text{m}$ à un temps t donné.

Il existe de plus deux autres phénomènes indésirables qui limitent la luminescence de l' Er^{3+} incorporé dans le silicium. Le premier est un phénomène Auger qui devient important pour des températures supérieures à 30 K. L'autre étant le transfert inverse de l'énergie (energy backtransfer) de l'erbium vers le silicium, en raison de l'équivalence entre l'énergie de la transition à $1,5 \mu\text{m}$ et le niveau donneur induit par l'impureté Er dans le gap du Si (à 0.15 eV du bas de la bande interdite [42-46]). En effet, Polman *et al.* ont montré qu'un ion Er^{3+} excité dans le Si a 70% de chance de se désexciter par transfert inverse [43]. Ces deux phénomènes préjudiciables rendent très difficiles la photoluminescence et l'électroluminescence des ions Er^{3+} dans le Si cristallin à température ambiante. Michel *et al.* ont été les premiers à obtenir un signal de photoluminescence à température ambiante [47]. Pour ce faire, ils ont co-dopé la matrice de silicium avec de l'oxygène. La présence d'oxygène est donc un facteur clé dans la luminescence des ions Er^{3+} dans le Si massif. Des études ont confirmé par la suite que l'environnement le plus favorable pour l'ion Er^{3+} est une configuration dans laquelle il est entouré de 6 atomes d'oxygène [48, 49]. Connaissant alors ce principe, plusieurs groupes de recherche ont obtenus des signaux d'électroluminescence à température ambiante [50, 51].

Le schéma ci-dessous résume bien l'intérêt du co-dopage à l'oxygène pour que l'ion Er^{3+} soit optiquement actif. Il a également été montré que le co-dopage à l'oxygène est le plus bénéfique pour la luminescence de l'erbium lorsque celui-ci est inséré dans des matrices GaAs ou GaN [52, 53].

La présence d'oxygène est donc cruciale pour la luminescence de l'erbium, quelle que soit la matrice hôte.

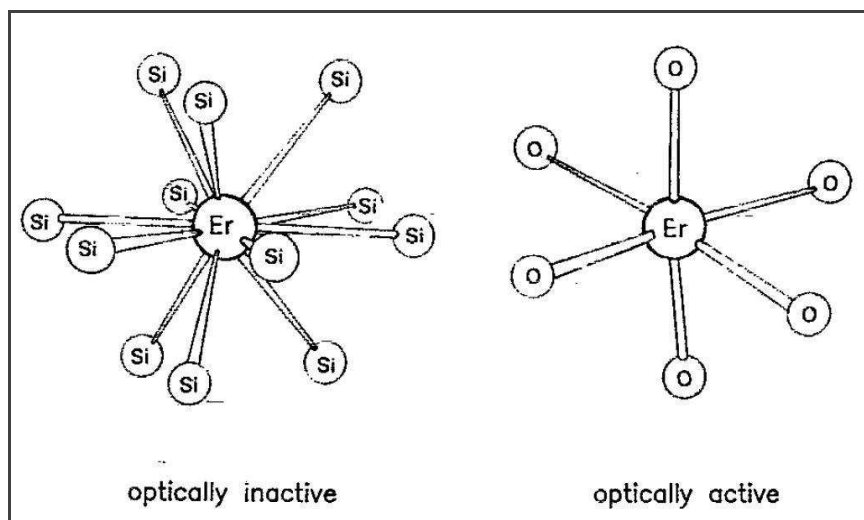


Figure I.10: Deux configurations de l' Er^{3+} , soit entouré d'atomes de Si soit d'atomes d'oxygène. L' Er^{3+} est optiquement actif uniquement lorsqu'il est entouré d'oxygène. [48]

- Er dans la silice (SiO_2) :

La solubilité de l'Erbium dans la silice étant relativement faible (10^{18} at/cm³), le choix de la concentration d'erbiem dans la silice est un paramètre essentiel. Il s'agit d'avoir une concentration la plus élevée possible, afin d'obtenir une population importante pour une intensité de signal conséquente, tout en minimisant l'agglomération.

S'il n'y a pas d'agglomération, des études EXAFS ont montré que dans le SiO_2 , l'Erbium a tendance à s'entourer de six atomes d'oxygène, tel qu'illustré figure I.11 [55]. Ses seconds plus proches voisins étant des atomes de Si statistiquement situés à une distance $\sim 3,1$ Å. Cette configuration est également la plus favorable pour que l'ion Er soit optiquement actif.

Néanmoins, nous avons vu précédemment que les transitions $4f$ de l'erbiem sont à parité interdites [37]. Or, si l'erbiem se trouve dans la configuration d'un octaèdre parfait avec un erbiem au centre entouré de six atomes d'oxygène, le champ cristallin y régnant ne pourra pas permettre la transition $4f$. Il faut donc que l'environnement local de l'ion Er^{3+} soit légèrement modifié pour que la transition intra- $4f$ soit permise. Il a été calculé théoriquement que la meilleure configuration pour que les transitions soient permises est la symétrie C_{4v} dans laquelle une des liaisons Er-O de l'octaèdre est plus courte d'une distance de $\sim 0,1$ Å [56].

L'absorption optique de l'erbiem dans la silice est relativement faible ($\sigma \sim 10^{-20}$ cm² à 980 nm) [57] et nécessite donc l'utilisation d'un laser puissant et coûteux. La combinaison d'une faible solubilité et d'une faible section efficace d'absorption fait que les fibres optiques dopées erbiem nécessitent des longueurs de plusieurs mètres pour obtenir un gain nécessaire à l'amplification d'un signal optique à $1,5$ μm . Une telle longueur de fibre ne pose pas de problèmes pour les communications entre continents, pays, villes, etc. Par contre cela pose de sérieux problèmes pour amplifier un signal sur une courte distance. Il est donc impossible d'utiliser le matériau Er : SiO_2 en tant que matériau amplificateur et/ou à gain pour des dimensions de l'ordre du micromètre.

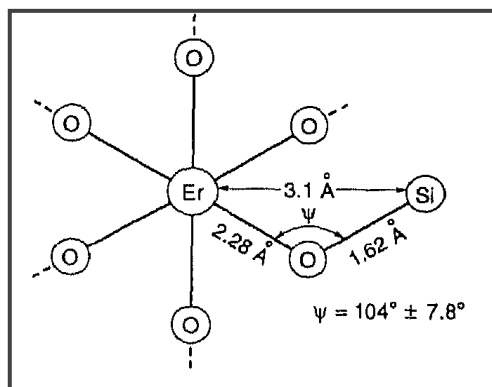


Figure I.11 : Représentation schématique de l' Er^{3+} dans sa configuration chimique la plus statistiquement probable. Tiré de [55]

Nous avons vu que les deux systèmes que l'on vient de décrire (SiO_x d'une part et Er incorporé dans SiO_2 ou Si d'autre part) ont été l'objet de nombreuses études de la part de la communauté scientifique pour trouver un système luminescent compatible avec les technologies silicium. Malheureusement, aucun de ces deux matériaux n'est suffisamment efficace pour être un bon candidat pour développer un dispositif optoélectronique intégré au sein (par exemple) d'un microprocesseur.

En effet, le 1^{er} système (silicium nanostructuré) présente une efficacité de luminescence relativement faible et une longueur d'onde dans la gamme du visible peu adaptée à la propagation au sein de matériaux compatibles silicium (forte absorption dans le SiO_2 et le Si). De plus, les pertes afférentes aux défauts induits empêchent l'obtention d'un gain net.

Quant au 2^{ème} système, il a l'énorme avantage d'émettre à $1,5 \mu m$, ce qui est idéal pour la propagation de la lumière dans la silice. Mais quelle que soit la matrice hôte (Si et SiO_2), l'Er présente une solubilité limitée des ions Er et un inconvénient majeur dans chaque cas (fort transfert inverse dans le cas d'une matrice Si et faible section efficace d'absorption dans une matrice SiO_2).

L'utilisation de l'erbium comme émetteur reste néanmoins la meilleure possibilité d'obtention de photons à $1,5 \mu m$. Il reste donc à découvrir la matrice idéale permettant d'une part une bonne excitation de l'ion Er^{3+} et minimisant d'autre part les pertes optiques de l'émission à $1,5 \mu m$. Une matrice hôte pouvant potentiellement être le candidat idéal est analysée dans la suite de ce chapitre.

I.4. LE SYSTEME $SiO_x:Er$

Une façon de cumuler l'avantage d'une section efficace d'absorption forte et d'un large gap évitant le transfert inverse de l'énergie, est de combiner les deux approches précédentes, c'est-à-dire d'introduire de l'erbium dans une matrice SiO_x ($x < 2$).

Kenyon *et al.* ont rapporté en 1994, l'observation d'une augmentation de l'excitation *effective* de l'ion Er^{3+} lorsque celui-ci coexiste avec un nc-Si dans une matrice de SiO_2 [58]. Ce phénomène d'excitation indirecte des ions Er^{3+} a été attribué par le groupe de Fujii [59] à un transfert d'énergie des nc-Si excités vers les ions Er^{3+} , permettant ainsi de combiner dans la pratique, les avantages des systèmes $SiO_2:Er$ et $Si:Er$, tout en limitant les inconvénients.

I.4.1. Transfert d'énergie entre *nc-Si* et ions Er^{3+}

Les travaux de Kenyon et al. ont montré que les films de SiO_x dopé erbium présentaient une forte intensité de luminescence à 1.5 μm , provenant des ions Er^{3+} et que ces ions erbium pouvaient être excités dans une large bande d'absorption correspondant à l'absorption des *nc-Si* [58]. Pour Fujii et son groupe [59], il s'agit d'un transfert résonant de l'énergie entre le *nc-Si* et le niveau $^4I_{9/2}$ de l'ion Er^{3+} , lequel se désexcite rapidement vers $^4I_{13/2}$ puis transite au fondamental $^4I_{15/2}$ avec émission à 1,5 μm .

De multiples travaux postérieurs [60-65] ont démontré cette excitation indirecte des Er^{3+} par les *nc-Si*, et l'ont décrite de la manière suivante : un *nc-Si* absorbe un photon dans la large gamme d'absorption typique des *nc-Si*, produisant ensuite un exciton confiné au sein du *nc-Si*. S'ensuit un transfert d'énergie rapide vers un niveau excité de l'ion Er^{3+} voisin, suivi d'une thermalisation vers $^4I_{13/2}$ avant la transition vers $^4I_{15/2}$ et l'émission de photon à 1.5 μm , comme est illustré figure I.12.

L'intérêt d'un tel système est évident : par le biais de ce transfert d'énergie, il est possible d'augmenter considérablement la section efficace *effective* des ions Er^{3+} (facteur 10^3-10^4) jusqu'à la valeur de la section efficace d'absorption des *nc-Si* [66,67] et de réduire la taille du dispositif photonique, le rendant potentiellement intégrable.

De plus, l'utilisation d'une simple source lumineuse de type flash ou LED peu onéreuse comme source d'excitation, à la place d'un laser puissant coûteux, devient possible et parfaitement envisageable. [68,69]

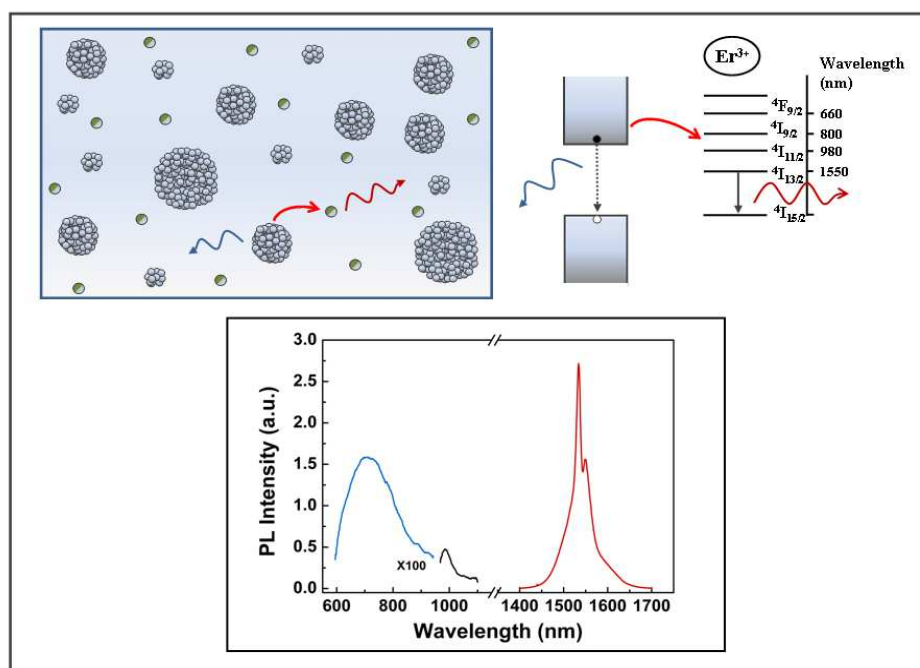


Figure I.12 : Illustration de l'effet de transfert d'énergie des *nc-Si* vers les Er^{3+} . Le spectre de photoluminescence montre la luminescence des *nc-Si* (en bleu) dans le visible, l'émission de l'erbium provenant du niveau $^4I_{11/2}$ (en noir) à 980 nm et du niveau $^4I_{13/2}$ (en rouge) à 1,5 μm .

I.4.2. Mécanismes d'excitation et transfert d'énergie

Les processus d'excitation, de désexcitation et d'émission se produisant dans les systèmes $\text{SiO}_x:\text{Er}$ ont été décrits par plusieurs groupes dans de nombreux articles [60,70-71]. Dans un souci de clarté, nous présentons de manière 'chronologique' les modèles développés, afin de bien suivre le cheminement des différents apports. A noter que certains calculs sont développés en annexes,

Franzo *et al.* ont été les premiers à développer un modèle d'équation de population permettant de décrire le système $\text{SiO}_x:\text{Er}$ [60]. Le modèle qu'ils ont développé se veut applicable également à d'autres terres rares incorporées dans une matrice SiO_x . Leur modèle suppose tout d'abord que les nc-Si n'émettent pas directement par recombinaison radiative mais que leur mécanisme d'émission se fait en deux temps : (i) un exciton est formé dans les nc-Si, puis (ii) en se désexcitant, il transfère son énergie à un centre luminescent (CL) localisé à l'interface nc-Si/ SiO_2 . Ils justifient cette hypothèse par le fait que les temps de vie mesurés des nc-Si de leurs échantillons dépendent peu de la présence du co-dopant Er^{3+} . L'ajout d'ions Er^{3+} constitue alors juste une alternative à l'émission par les CL. Lorsqu'un exciton est formé, il aura donc deux 'choix' possibles : transférer vers les centres luminescents ou transférer vers Er^{3+} .

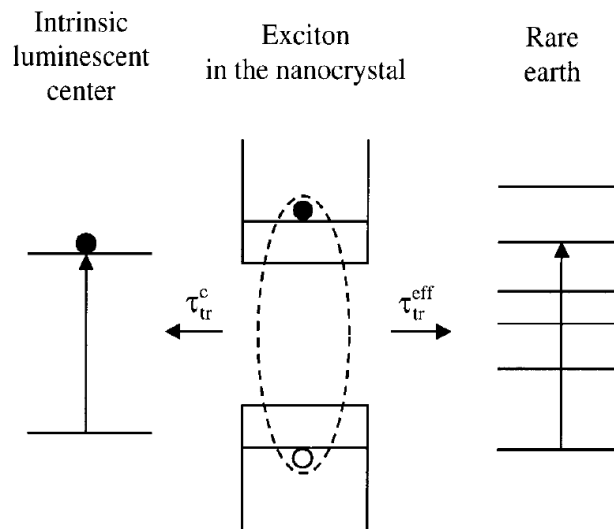


Figure I.13 : Modèle de transfert de l'exciton au sein d'un nc-Si vers un centre luminescent ou une terre rare [60].

Leur modèle qui décrit l'évolution des populations en fonction du flux Φ et du temps t se divise donc en trois équations :

$$\frac{dN_{exc}}{dt} = \alpha\phi N - \frac{N_{exc}}{\tau} \quad \text{Population d'excitons formés au sein des nc-Si}$$

$$\frac{dN_c^*}{dt} = \frac{N_{exc}}{\tau_{tr}^c} - \frac{N_c^*}{\tau_d} \quad \text{Population de centres luminescents excités}$$

$$\frac{dN_{RE}^*}{dt} = R^* - \frac{N_{RE}^*}{\tau_d^{RE}} \quad \text{Population d'Er}^{3+}\text{ excités au premier niveau}$$

avec N_{exc} le nombre d'excitons formés au sein des nc-Si dont la quantité totale est N , σ_{ncsi} est la section efficace d'absorption des nc-Si et τ est le temps de recombinaison des excitons. N_c^* est le nombre de centres luminescents excités, τ_{tr}^c et τ_d^c sont, respectivement, le temps de transfert des excitons vers les centres luminescents et le temps de désexcitation de ceux-ci. En ce qui concerne la troisième équation, N_{RE}^* est la concentration d'Er³⁺ excités, le terme R^* représente l'augmentation d'Er³⁺ excités τ_d^{RE} étant le temps de vie des Er³⁺

Ils montrent que l'évolution de la population d'ions Er³⁺ excités peut ensuite s'écrire :

$$N_{RE}^*(t) = \frac{\sigma_{eff} \tau_d^{RE} \phi}{\sigma_{eff} \tau_d^{RE} \phi + 1} \eta N_{RE} \times \left[1 - \exp\left(-\left(\sigma_{eff} \phi + \frac{1}{\tau_d^{RE}}\right)t\right) \right] \quad \text{Eq. I.6}$$

A noter qu'ils définissent un terme de section efficace effective d'absorption

$$\sigma_{eff} = \frac{\Lambda N \tau}{\tau_{tr}^{RE}} \sigma \quad \text{Eq. I.7}$$

Un modèle similaire a été repris et amélioré par Kenyon *et al.* [70]. Franzo partait du principe que les nc-Si n'émettaient pas directement par recombinaison radiative mais qu'ils transféraient leur énergie à des centres luminescents CL localisés à la surface des nc-Si. Ici, l'approche de Kenyon est de calculer les équations de population pour les deux cas de figures, i.e. recombinaison radiative directement par les nc-Si ou transfert de l'énergie confinée vers les CL voisins. Ils comparent ensuite les modèles afin de définir celui le plus physiquement probable.

Dans leur cas, le modèle de recombinaison radiative des excitons confinés au sein des nc-Si convient mieux, que ce soit pour des fabrications d'échantillons par dépôt PECVD ou par implantation. Ainsi, ils supposent par la suite que le transfert d'énergie vers l'erbium se fait à partir de l'exciton confiné dans le nc-Si. Ils décrivent donc ensuite l'émission de l'erbium.

- Modèle décrivant l'émission à 1.5 μm

Les auteurs [70] partent de l'équation suivante :

$$\frac{dN_{RE}^*}{dt} = (1 - C_{dir})R^* + C_{dir}\sigma_{Er}\phi - \frac{N_{RE}^*}{\tau_d^{RE}} \quad \text{Eq. I.8}$$

Où C_{dir} est la proportion d'ions Er³⁺ excités et R^* est l'augmentation de la population d'Er³⁺ excitée. Ne sachant comment mesurer le volume d'interaction (Λ), le temps de transfert (τ_{Tr}), l'efficacité quantique (η) et le nombre moyen d'excitons par nc-Si (k), les auteurs regroupent tous ces termes en un seul, à l'instar de Franzo et al. [60], qu'ils appellent la section efficace *effective d'absorption*

Ils proposent alors un modèle permettant de décrire l'émission des Er^{3+} à $1,5 \mu\text{m}$ en fonction du flux (voir annexes pour les équations). La concordance avec l'expérience est bonne.

Pacifici *et al.* vont plus loin [71] dans le raisonnement en considérant les nc-Si comme un système à 3 niveaux et les ions erbium comme un système à 5 niveaux. Ce modèle (cf. fig. I.14) est probablement le plus complet car il prend en compte tous les phénomènes d'excitation/transferts possibles, i.e. le transfert retour des Er^{3+} vers les nc-Si, les différentes absorptions dans l'état excité, les phénomènes d'up-conversion et les différents taux de transitions entre niveaux d'énergie des Er^{3+} . Leur modèle définit également un coefficient de couplage entre le nc-Si excité et l' Er^{3+} . L'hypothèse de départ est que le transfert nc-Si \Rightarrow Er^{3+} se fait uniquement au niveau $^4I_{9/2}$. La cohérence d'une telle supposition sera analysée plus en détail dans une partie suivante. Le modèle est alors composé d'un système de sept équations de population.

Etant donné la complexité du modèle, les auteurs ne donnent pas de solution analytique au système d'équation et laissent le soin à des algorithmes pour simuler les résultats.

Ils montrent que le phénomène d'up-conversion est non négligeable pour des concentrations en erbium $>10^{20} \text{ at/cm}^3$ et que le temps de transfert de l'exciton vers les Er^{3+} est $\sim 1 \mu\text{s}$. Mais l'information la plus importante apportée par cette simulation est qu'elle montre qu'il est possible d'obtenir, en théorie, un gain net positif à $1,5 \mu\text{m}$ si l'absorption de porteurs confinés dans les nc-Si est $\leq 10^{-19} \text{ cm}^2$.

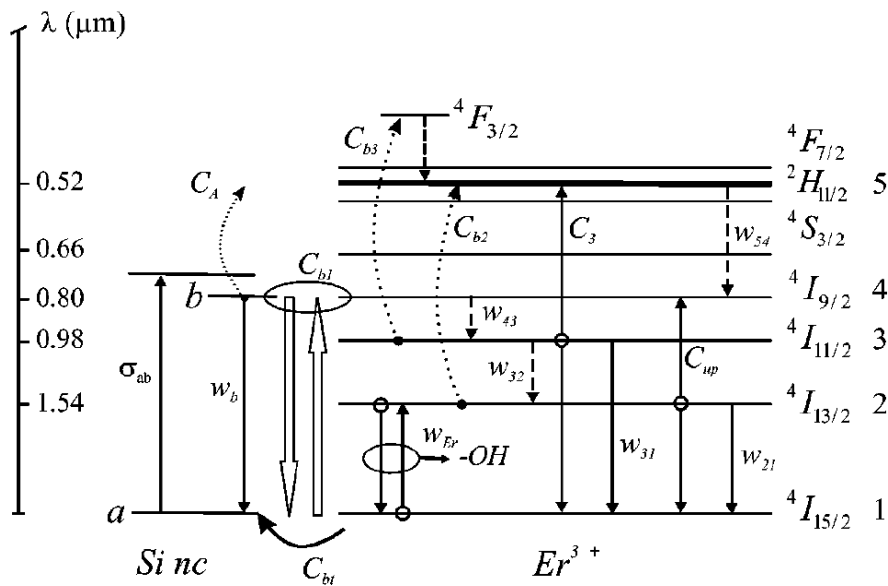


Figure I.14 : Schéma du système d'énergies comprenant le nc-Si en interaction avec un ion Er^{3+} . Modèle proposé par Pacifici *et al.* [71]

Récemment, Kenyon *et al.* ont apporté une modification très intéressante aux différents modèles d'équations de population décrits ci-dessus [72], en abandonnant le terme de section efficace *effective* d'excitation σ_{eff} qui a peu de sens physique car il dépend du flux incident de photon. Ce paramètre est donc ambigu, d'autant plus qu'il a, à tort, tendance à être utilisé comme un facteur de mérite. L'originalité du modèle

développé par Kenyon *et al.* [72] est qu'il définit un terme de coefficient de couplage γ qui est indépendant du flux.

L'intérêt majeur est donc d'utiliser un terme représentant la 'force de couplage' entre nc-Si et Er^{3+} . Ce terme est constant en fonction du flux et peut donc être vu comme un facteur de mérite plus raisonnable que σ_{eff} . De plus, celui-ci est 'universel' car il possède une unité en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, qui est utilisée également pour caractériser les interactions ion-ion et est donc directement comparable à celles-ci. Dans le cas de leurs échantillons, les auteurs estiment une valeur de $\gamma \approx 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les Er^{3+} les plus proches des nc-Si et $\gamma \approx 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les plus lointains. En considérant alors qu'il existe une distribution de facteurs γ due à la répartition spatiale des nc-Si et des Er^{3+} , les auteurs montrent qu'il est possible d'obtenir une bonne adéquation entre leur modèle et leurs résultats expérimentaux. Ce résultat est montré figure I.15.

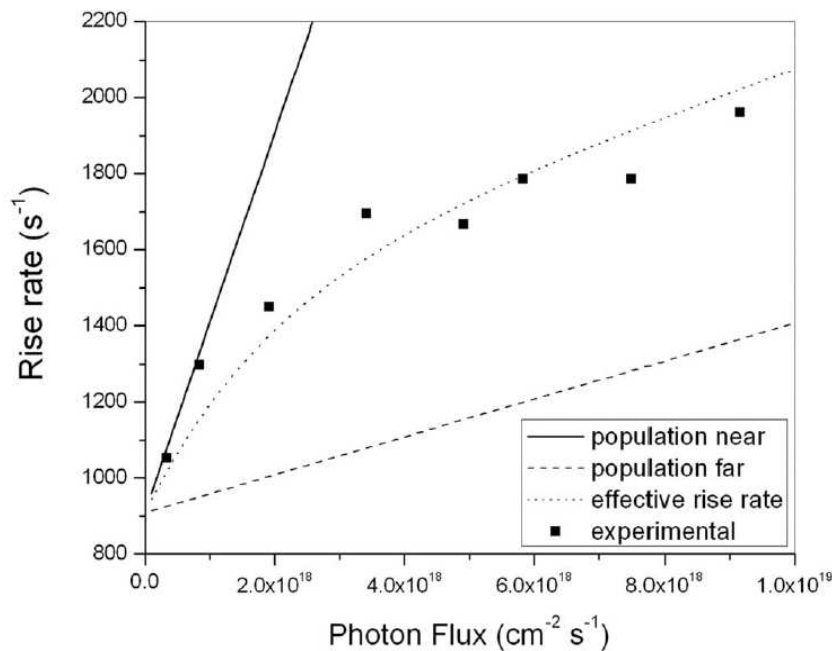


Figure I.15 : Evolution du taux de montée de la luminescence de l' Er^{3+} à $1,5 \mu\text{m}$, expérimentalement (carrés) et théoriquement (lignes). Les lignes pleines et en tirets représentent respectivement deux valeurs typiques de γ correspondant aux populations 'proches' et 'lointaines' de sensibilisateurs. La courbe en pointillés représente une combinaison de ces deux populations. L'adéquation entre cette dernière et les valeurs expérimentales est bonne (Ref. 72).

I.4.3. Excitation dépendant de la distance entre nc-Si et Er^{3+}

L'interaction entre nc-Si et Er^{3+} est donc fortement influencée par la distance de séparation entre ceux-ci. Il a en effet été démontré par deux équipes indépendantes que l'interaction entre nc-Si et Er^{3+} avait une distance caractéristique d'interaction de $0,5\text{nm}$ environ [73,74].

Cette interaction dépendante de la distance de séparation a été incluse dans le modèle développé par Garrido *et al.* [75] dans un modèle proche de celui de Pacifici *et al.* [71]. Les auteurs utilisent pour cela un coefficient de couplage (K_1) entre Er^{3+} et nc-Si qui est fonction de leur distance de séparation :

$$K_1(R) = K_0 e^{-(R-R_{nc})/R_0} \quad \text{Eq. I.8}$$

Le calcul conduit à la fraction maximale α d'Erbium excitable dans l'échantillon qui s'exprime par :

$$\alpha = 4\pi N_{Si} \int_{R_{nc}}^{R_{\max}} \frac{R^2 dR}{1 + \frac{1}{K_0 N_{Si} \tau_{PL}} e^{(R-R_{nc})/R_0}} \quad \text{Eq. I.9}$$

Les auteurs montrent alors que la limitation principale qui explique le très faible nombre d' Er^{3+} excités dans leur échantillon (1,76 % max) n'est due, ni à l'upconversion, ni à l'absorption dans l'état excité, ni à la désexcitation Auger mais à la distance moyenne de séparation entre nc-Si et Er^{3+} .

Le résultat, présenté figure I.16, est très instructif car l'évolution de la fraction maximale d'erbium excitable avec la densité N_{Si} de nc-Si montre une fraction excitable d'Er de 1.23% pour $N_{Si} \sim 3.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ contenue dans leur échantillon, ce qui est très proche des valeurs trouvées expérimentalement (1.76%). Le calcul montre également qu'il est possible d'atteindre 83% d'ions Er^{3+} excités en augmentant la densité de silicium.

Il faut donc obtenir une densité volumique de nc-Si très élevée (maximiser le nombre de nc-Si) de manière à obtenir statistiquement des distances très courte entre nc-Si et Er pour favoriser le transfert.

D'autre part, Franzo *et al.* ont montré que les nc-Si ont deux rôles antagonistes : ils augmentent l'émission de ions Er^{3+} grâce au transfert d'énergie mais d'un autre côté ils diminuent le temps de vie de ces ions [76]. Les auteurs attribuent cette diminution du temps de vie à l'introduction de nouveaux canaux non-radiatifs pour l' Er^{3+} . Celle-ci peut aussi être le fait d'un effet Purcell lié à la proximité et à la taille et proximité des nc-Si, comme expliqué récemment par Horak *et al.* [77].

Le challenge réside donc dans une augmentation de la *densité* des nc-Si pour augmenter leur couplage avec les ions Er^{3+} , tout en minimisant leur *taille* pour limiter les pertes par absorption des porteurs [32] et leur impact sur la durée de vie [76,77]. Ce qui pose des problèmes de fabrication car le nombre de nc-Si est généralement varié en augmentant l'excès de Si au sein du SiO_2 (cf. figure I.4), ce qui a généralement pour conséquence d'augmenter la taille de ceux-ci. Les conclusions de ce modèle posent donc un challenge de nano-ingénierie difficile mais dont l'intérêt paraît crucial pour tenter d'atteindre l'inversion de population d' Er^{3+} , nécessaire à l'obtention éventuelle d'un gain à 1.5 μm .

La question qui subsiste est de savoir vers quel niveau excité de l'ion Er s'opère le transfert d'énergie ou l'excitation indirecte. Est-ce bien vers le seul niveau métastable $^4\text{I}_{9/2}$ suggéré par certaines études [71,75] ?

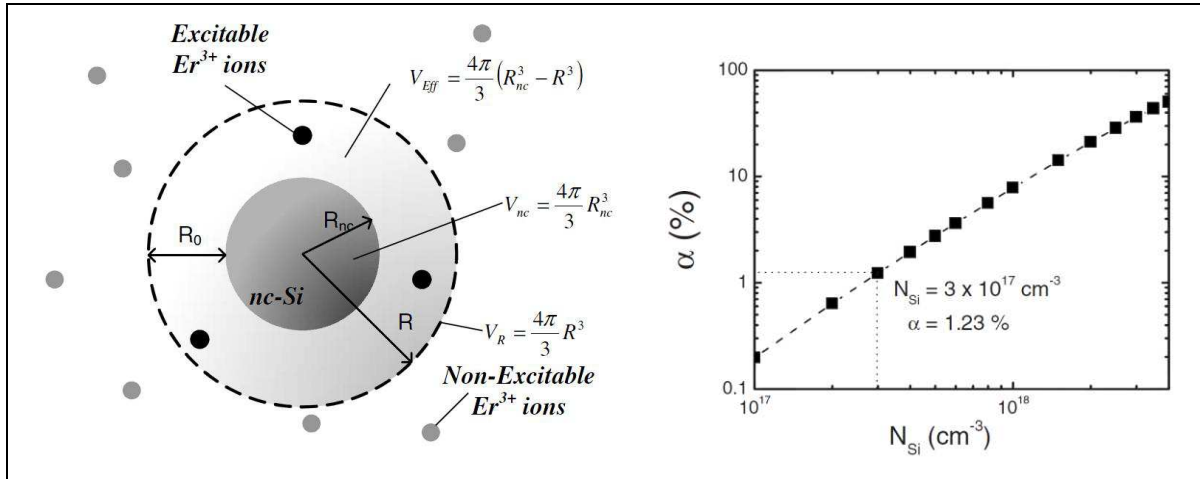


Figure I.16 : Schéma illustrant la dépendance à la distance du transfert d'énergie des nc-Si vers l' Er^{3+} . Le graphe de droite montre le pourcentage théorique d' Er^{3+} excitables en fonction de la densité de sensibilisateurs. Tiré de [75].

I.4.4. Niveaux d'énergies bénéficiant du transfert

Deux études du groupe de Fujii [78,79] ont montré que le temps de montée de l'excitation des ions Er^{3+} , détecté à $1.5 \mu m$, est fonction de la taille des nc-Si et de l'excès de Si. De plus, ce temps de montée comporte deux composantes: une composante très rapide (toujours plus rapide que la résolution en temps de leur système de détection, i.e. <100 ns) suivie d'une composante lente (dizaines de μs) dépendante de la taille des nc-Si. Ils expliquent l'existence de ces deux composantes par la coexistence de deux transferts d'énergie différents [78]: le premier étant tellement rapide qu'il ne peut se produire qu'au premier niveau d'énergie de l'Erbium $^4I_{13/2}$. Ce transfert est similaire à celui qui prévaut dans les systèmes Er : Si-massif. Le processus physique est décrit par la recombinaison de type Auger d'excitons dans des centres pièges associés à l' Er^{3+} . Quant au transfert d'énergie 'lent', il serait dû à une interaction coulombienne de type Förster entre excitons confinés au sein de nc-Si et Er^{3+} . Ce dernier transfert 'lent' intervient de manière résonante sur un niveau d'énergie de l' Er^{3+} . L'existence d'un transfert résonant a été élégamment démontrée par l'observation de 'creux' dans les spectres de PL des nc-Si à très basse température, correspondant aux niveaux d'énergie des Er^{3+} [79]. Il faut noter que ce dernier processus doit sa 'lenteur' principalement au temps de relaxation des porteurs de niveaux supérieurs de l'erbium vers le premier niveau excité, qui est de l'ordre de $2.5 \mu s$.

D'autres groupes de recherche ont par la suite exploré ce phénomène, comme Izeddin *et al.* qui ont observé une émission de l' Er^{3+} à $1,5 \mu m$ dans les dizaines de nanosecondes suivant le pulse d'excitation [80]. Cette émission (cf. fig. I.17) décroît très rapidement vers un minimum temporaire jusqu'à $1 \mu s$ environ. Ensuite, les auteurs observent une remontée de l'intensité de PL à $1,5 \mu m$ avec un temps de montée de l'ordre de la μs . Finalement l'intensité de PL décroît 'lentement' avec un temps caractéristique de quelques ms. Cette constatation permet d'éclaircir un peu plus le phénomène de coexistence de deux transferts différents de l'énergie, tels qu'observés auparavant par Fujii *et al.* [78]. Les auteurs attribuent le transfert extrêmement rapide au niveau $^4I_{13/2}$ à l'excitation de cet ion par une recombinaison intrabande au sein des nc-Si [80].

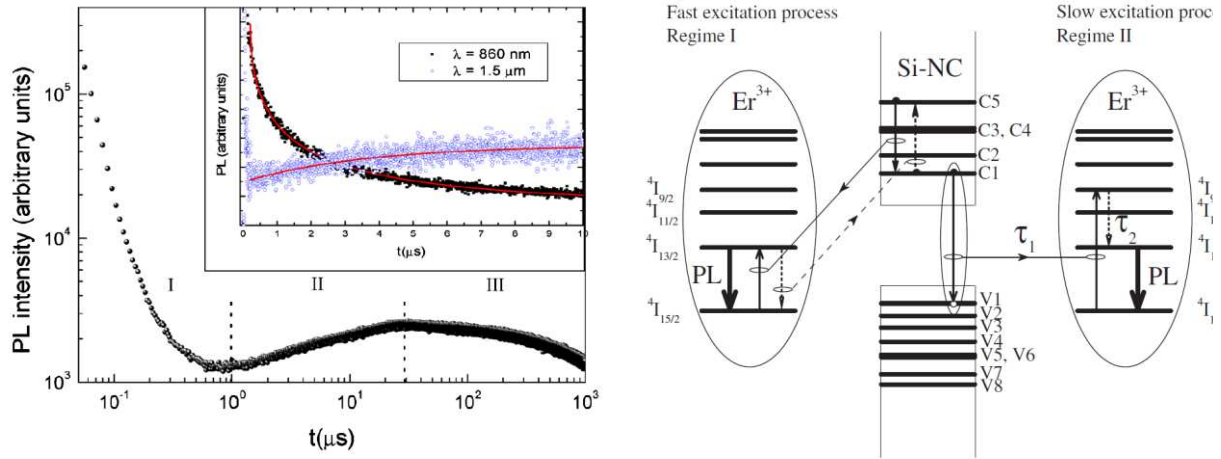


Figure I.17 : Dynamique de l'intensité de photoluminescence de l' Er^{3+} à $1,5 \mu\text{m}$ et des nc-Si à 860 nm . A droite, schéma illustrant le modèle d'excitation proposé par les auteurs. Tiré de [80]

Ce processus est également dépendant de la distance [80] ce qui est cohérent avec les études précédemment analysées [72,75]. La désexcitation rapide qui s'ensuit serait due, selon Izeddin *et al.* [80], à un transfert inverse des ions Er^{3+} vers les nc-Si . D'autres groupes ont également examiné la dynamique de l'excitation indirecte des ions Er^{3+} , tels que Savchyn *et al.* [81] qui arrivent à des conclusions plus ou moins similaires. Ils ne fournissent, par contre, aucune explication concernant la physique du transfert d'énergie entre nc-Si et Er^{3+} .

Récemment, Al Choueiry *et al.* ont fait part de résultats similaires à ceux d'Izeddin *et al.* mais ont proposé une explication différente en ce qui concerne l'émission nanoseconde à $1,5 \mu\text{m}$ [82]. Celle-ci serait due, selon ces auteurs, à des niveaux profonds induits par l'excès de Silicium, et non par les ions Er^{3+} et seraient quasi-résonants avec le niveau $^4I_{13/2}$. Navarro-Urrios *et al.* proposent quant à eux une excitation par recombinaison intrabande mais vers les niveaux supérieurs ($^4I_{11/2}$ ou $^4I_{9/2}$) [83].

A l'exception de cette dernière étude [83], tous les résultats traitant de la dynamique de PL ont pour point commun, d'avoir montré la coexistence de deux transferts, l'un 'rapide' se faisant directement sur le niveau $^4I_{13/2}$ et l'autre 'lent' se faisant à différents niveaux d'énergies plus élevés.

I.4.5. Nature des sensibilisateurs

a) Nanocluster de Si: amorphes ou cristallisés ?

Un point intéressant que nous n'avons pas encore abordé est lié à la nature des sensibilisateurs. Les différents travaux étudiés précédemment montrent clairement que la présence d'un excès de silicium est nécessaire pour que l'erbium bénéficie du transfert d'énergie. Malgré tout, différents points restent à éclaircir. Les premières études sur le sujet font état de sensibilisateurs sous forme de nc-Si bien définis et cristallisés [61,62,64,84,85].

Cependant, les études ultérieures ont montré que les nc-Si amorphes sont aussi des sensibilisateurs très efficaces des ions Er^{3+} [86-88]. Ce qui démontre que la cristallisation n'est pas un pré requis pour le transfert d'énergie nc-Si \Rightarrow Er $^{3+}$.

Chang *et al.* [89] ont étudié l'influence de la structure des nc-Si sur la luminescence de l'Er $^{3+}$ et ont montré que la formation de nc-Si est nécessaire pour jouer le rôle de sensibilisateurs de l'Er $^{3+}$ mais que l'état structural du nc-Si n'est pas un facteur important. Que le nc-Si soit un amas d'atomes ou un nanocristal bien défini ne change pas l'efficacité de transfert. La structure des sensibilisateurs Si ne change donc pas fondamentalement le mécanisme de transfert d'énergie vers les Er $^{3+}$.

On peut d'ailleurs s'interroger sur la taille minimale que peut avoir un nc-Si pour jouer le rôle de sensibilisateur. Fujii *et al.* ont montré que plus les nc-Si sont petits, plus la luminescence des Er $^{3+}$ est forte [90]. Pour les petites tailles, la détection devient problématique car il est difficile d'observer des nc-Si inférieurs à 2 nm par des moyens conventionnels (TEM, RX,...). Certains groupes ont même proposés que les défauts peuvent agir comme sensibilisateurs pour l'Er $^{3+}$.

b) Défauts sensibilisateurs

Kuritsyn *et al.* ont été les premiers à suggérer et montrer que les Er $^{3+}$ pouvaient être excités par des défauts associés à l'excès de Si [91], sans préciser la nature de ces défauts. Savchyn *et al.* ont également abouti à des conclusions similaires en assimilant les défauts/sensibilisateurs à des 'luminescence-center' émettant à 650 nm [92]. Ces luminescence-centers seraient, selon les auteurs, associés à des centres déficients en oxygène (oxygen deficiencies).

Lenz *et al.* ont remarqué que les échantillons de $\text{SiO}_x:\text{Er}$ contenant des nc-Si amorphes n'ont pas la même dépendance en température que ceux contenant des nc-Si cristallisés [93]. En effet, on peut voir sur la figure I.18, que pour les échantillons contenant uniquement des nc-Si amorphes, l'intensité de PL de l'Er $^{3+}$ est plus forte à température ambiante qu'à basse température. Par contre pour ceux contenant des nc-Si cristallisés, la PL est la plus intense pour les basses températures. Cette dernière tendance se retrouve également sur la dépendance en température de la PL des nc-Si, qu'ils soient cristallisés ou amorphes.

Les auteurs expliquent ce comportement par le fait que dans le cas des échantillons contenant des nc-Si amorphes, une partie de l'excitation des Er $^{3+}$ se fait par le biais de défauts comme par exemple les oxygènes non-pontant (Non-Bridging Oxygen Hole Center; NBOHC) ou les Centres déficients en oxygène (Oxygen-Deficient Center; ODC), voire même via des états pièges non radiatifs. Ces transferts seraient d'autant plus efficaces que l'on tend vers la température ambiante, tandis que dans le cas des nc-Si cristallisés, il existe un processus non-radiatif thermiquement activé qui provoque un transfert vers l'erbium via les nc-Si. Les auteurs montrent également que la section efficace d'absorption effective des Er $^{3+}$ est d'un ordre de grandeur plus grand pour les échantillons amorphes ($\sim 10^{-15}$ cm 2) que pour les échantillons contenant des nc-Si cristallisés ($\sim 10^{-16}$ cm 2).

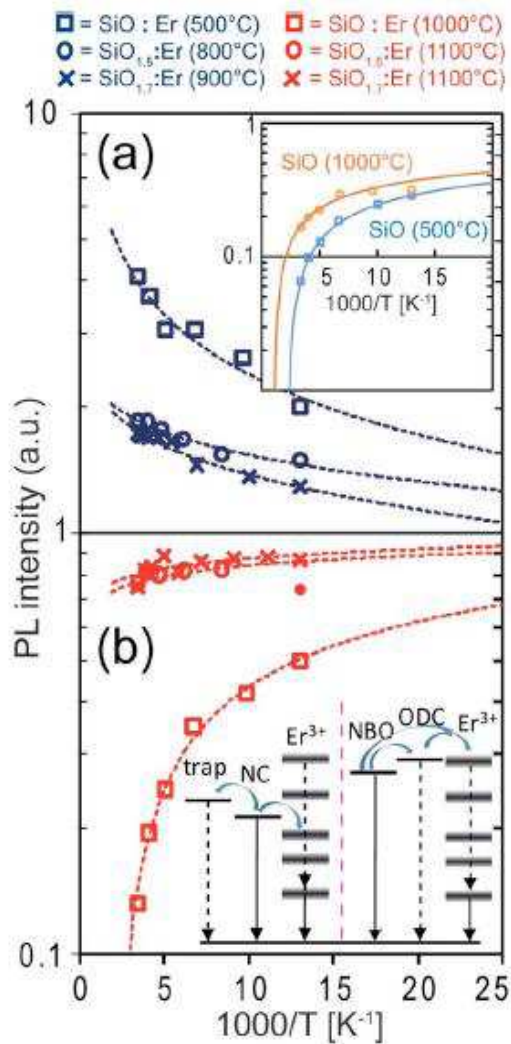


Figure I.18 : Dépendance en température de la luminescence de l'Er³⁺ et des nc-Si (encart) pour des échantillons contenant des nc-Si amorphes (a) ou des échantillons contenant des nc-Si cristallisés (b). La différence de comportement en fonction de la température est expliquée par le schéma en bas à droite du graphique. Dans le cas (a) le transfert d'énergie se fait principalement via les défauts, tandis que dans le cas (b) l'excitation des Er³⁺ se fait via les nc-Si bien cristallisés. (tiré de la ref 91).

I.5. DISPOSITIFS ELECTROLUMINESCENTS

La technologie associée à la photonique silicium est dès à présent un domaine bien développé. Ils existent déjà de nombreux composants tout-silicium (guides d'ondes, photodétecteurs,...). Il manque par contre un émetteur de lumière efficace, voire un laser. L'objectif de la plupart des groupes de recherches travaillant sur l'émission de matériaux à base de silicium est la réalisation d'une source lumineuse efficace, et notamment un laser. La fabrication d'un tel laser compatible CMOS serait une avancée majeure qui permettrait la combinaison sur une même plaquette des fonctions photoniques et microélectroniques. Plusieurs travaux ont porté ces dernières années sur des diodes à base d'ions Er, ou de nc-Si comme émetteurs dans des matrices compatibles Si, ainsi que sur l'effet du couplage nc-Si Er dans SiO_x:Er.

Les premières DELs à base de Si:Er se sont avérées inefficaces à température ambiante, à cause de deux types de transfert inverse de l'énergie vers le Si par un processus Auger via des impuretés et via un niveau donneur induit par l'Er [94-96], bien que la section efficace d'excitation soit relativement élevée ($\sim 10^{-15} \text{ cm}^2$) [97].

Quant à l'EL de l'Erbium dans SiO₂, elle s'est avérée également peu efficace en raison de deux paramètres insuffisants : faible solubilité de l'erbiem dans la silice et faible section efficace d'absorption ($\leq 10^{-20}$ cm²) des ions Er³⁺ [57]. Sans oublier les mauvaises propriétés de conduction de l'oxyde.

Pour ce qui concerne le nc-Si comme source, les premières études sur leurs propriétés d'électroluminescence ont été réalisées via des structures MOS [98]. Les auteurs ont attribué l'EL à une recombinaison d'excitons dans les nc-Si et font état d'une conduction dépendante de la concentration en nc-Si qui serait un mélange de tunnel direct et de Fowler-Nordheim (les différents mécanismes de conduction sont décrits plus en détail au chapitre VI). L'interprétation de Franzo *et al.* a été affinée récemment par les travaux de Carreras *et al.* [99] sur une structure MOS similaire privilégiant une excitation par impact de porteurs injectés des électrodes. Ils trouvent cependant une section efficace d'excitation très proche de celle trouvée par le groupe de Catania, $\sim 1 \times 10^{-14}$ cm² [98].

Concernant les propriétés d'électroluminescences de SiO₂ dopée Er et nc-Si (ie SiO_x:Er), très peu d'études ont été reportées jusqu'ici. A titre d'exemple nous citons les travaux du groupe de Catania [100,101], de Nazarov *et al.* [102], de Sun *et al.* [103] et de Jambois *et al.* [104]. Iacona *et al.* privilégient une excitation par impact sans pour autant exclure le transfert d'énergie des nc-Si excités par des électrons chauds [100]. Le même groupe [101] a montré plus récemment que la PL de l'Er³⁺ à 1,53 μ m diminue lorsque l'échantillon est soumis à une tension de plus en plus importante. Ils attribuent leur observation à un processus Auger de transfert inverse de l'Er³⁺ vers des défauts. Le mécanisme de conduction majoritaire étant du type Poole-Frenkel (voir chap. VI), l'ion Er³⁺ transférerait l'énergie qu'il a absorbée à un porteur « piégé » par des niveaux induits par l'excès de Si. Ce phénomène démontrerait alors le transfert Er³⁺ \leftrightarrow nc-Si/défauts. Ce transfert est ici vu comme un inconvénient car c'est un transfert inverse mais il est sûrement exacerbé du fait de la double excitation optique/électrique. Les auteurs préconisent une injection différenciée et déséquilibrée des électrons et des trous [101].

D'autre part, Nazarov *et al.* [102] ont analysé les deux propriétés PL et EL de leurs échantillons. Ils montrent que lorsque l'excès de Si est augmenté, la PL de l'erbiem à 1.5 μ m augmente progressivement jusqu'à un maximum avant de décroître, tandis que l'EL est fortement et systématiquement diminuée. Par contre, Sun *et al.* montrent que l'excès de Si permettant l'optimisation de la PL est plus faible que celui conduisant à l'optimisation de l'EL, bien que les évolutions des intensités de PL et d'EL présentent la même allure en fonction de l'excès de Si [103]. Ces résultats sont donc bien différents de ceux de Nazarov *et al.* et cette différence de résultats est probablement due aux différentes méthodes d'élaboration des échantillons (implantation pour Nazarov *et al.*, pulvérisation magnétron pour Sun *et al.*). Pour les premiers, le piégeage d'un nombre important de charges par des défauts présents dans les échantillons a été montré, de même que leur accroissement avec la quantité de Si introduit. Il paraît donc raisonnable d'attribuer la présence de pièges préjudiciables à l'EL au processus d'implantation. Les résultats des seconds [103] montrent, par contre, que l'excès de Si optimal pour l'EL des ions Er³⁺ est atteint lorsque l'échantillon contient une grande quantité de nc-Si amorphes de petits diamètres (< 2 nm). L'EL chute après coalescence des nc-Si et formation de larges nc-Si.

Quant à Jambois *et al.*, ils ont obtenu une EL intense et efficace dans les systèmes SiO_x:Er attribué au rôle important joué par les nc-Si, et pour améliorer la conduction, et pour relayer l'excitation des ions Er³⁺. Ils ont rapporté la plus forte

efficacité de puissance jamais reportée jusqu'ici ($\sim 10^{-2}\%$) et la plus grande proportion d'ions Er^{3+} excités sous pompage électrique [105].

A noter enfin que des matrices nitrures de Si dopées Er et enrichies en Si ont été examinées récemment pour leur propriétés EL [106]. La conduction favorisée par ce type de matrice est reflétée par la tension seuil relativement basse ($< V$)

Afin de comparer les résultats de différents groupes, nous reportons les valeurs d'efficacité de puissance, définie par le ratio entre la puissance optique émise et la puissance électrique d'alimentation. Le tableau I.1 donne différents résultats importants :

| Matériau | Efficacité de puissance | Rendement quantique externe | Gamme d'émission | Ref. |
|----------------------------|-------------------------|-----------------------------|--------------------|-------|
| Silicium massif | 1 % à 200 K | - | 1,15 μm | [107] |
| Dislocations dans Si | - | $10^{-3}\%$ | 1,15 μm | [108] |
| Silicium poreux | 0,37 % | 1 % | visible | [109] |
| nc-Si in SiO_2 | - | 0,03 % | visible | [110] |
| Si/Ge | - | $10^{-5}\%$ à 80 K | Mid-IR | [111] |
| (C+nc-Si) : SiO_2 | $10^{-3}\%$ | - | visible | [112] |
| SiO_x :Er | $> 10^{-2}\%$ | 0,4 % | 1,5 μm | [105] |

Tableau I.1 : Résultats de la littérature sur différents dispositifs électroluminescents dont le matériau actif est à base de silicium.

On peut voir que ces différents matériaux, tous compatibles avec la technologie silicium peuvent servir de matériau actif pour la réalisation de DELs. De manière surprenante, c'est le silicium poreux qui montre la plus forte efficacité de puissance à température ambiante. Cependant, il serait extrêmement complexe d'intégrer un tel matériau sur des composants microélectroniques et d'autre part, il est peu résistant et la longueur d'onde d'émission dans le visible n'est pas adaptée à la transmission au sein du SiO_2 . La solution nous apparaissant la plus avantageuse est donc le système SiO_x :Er [105] qui a l'énorme avantage d'émettre à 1,5 μm , longueur d'onde qui coïncide avec le minimum d'absorption de la silice. La valeur d'efficacité de puissance peut paraître relativement faible mais une telle efficacité de puissance est cependant comparable aux DELs commerciales infrarouges à base de GaAs [113]. La seule limitation à l'obtention d'un laser est la faible proportion d'ions Er^{3+} excitable. Une fraction de 22% d'ions Er^{3+} excités électriquement (cf. figure I.19) est le maximum pour l'instant reporté [105]. Il faut que cette fraction soit au moins égale à 50% pour permettre l'inversion de population.

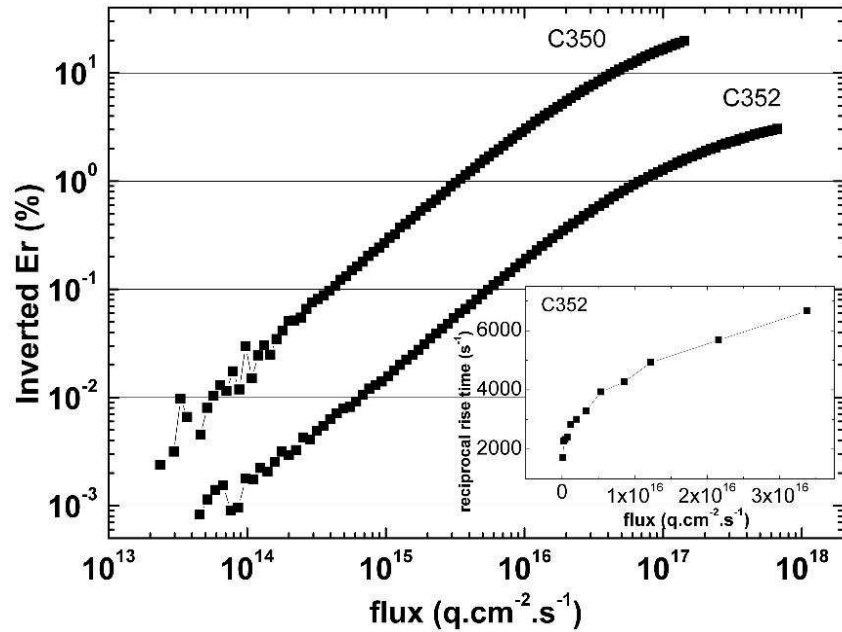


Figure I.19 : Evolution du pourcentage d'ions Er^{3+} excités sous pompage électrique en fonction du flux de charges pour des DELs $SiO_x \cdot Er$. La fraction maximale excitée est de 22%.

Ce pourcentage d'ions Er^{3+} doit donc être augmenté pour que d'une part l'inversion de population nécessaire à l'obtention d'un gain soit atteinte, et pour que d'autre part l'efficacité de puissance soit augmentée.

I.6. CONCLUSION

Nous avons pu voir dans ce chapitre les avancées technologiques mais aussi les problèmes relatifs à la microphotonique à base de silicium. Le silicium massif étant intrinsèquement un émetteur de lumière inefficace, sa nanostructuration a tout d'abord permis d'augmenter le rendement quantique interne de celui-ci. La réduction des dimensions du silicium à l'échelle du nanomètre a ainsi résulté en l'émission de lumière efficace à température ambiante, que ce soit par excitation optique ou électrique. De plus, des gains optiques au sein des nc-Si ont été reportés, ouvrant en théorie la voie à la réalisation de laser à base de silicium. Cependant les pertes inhérentes à l'introduction d'un excès de silicium dans le SiO_2 sont trop élevées pour permettre l'obtention d'un gain net.

Une autre solution consiste à doper des matrices compatibles silicium par des ions Er^{3+} . Cependant, que la matrice hôte soit du Si ou du SiO_2 , des inconvénients majeurs empêchent l'intégration de ce type de matériau dans des dispositifs micrométriques.

Une troisième solution consistant à tirer parti des avantages cumulés de la nanostructuration du silicium et du dopage aux ions Er^{3+} est une alternative prometteuse. L'analyse des différentes études existant dans la littérature montre que le transfert d'énergie des nc-Si vers les ions Er^{3+} accroît la section efficace effective d'absorption de l'erbium d'un facteur allant jusqu'à 10^4 . Grâce à ce transfert d'énergie, il est théoriquement possible d'obtenir un émetteur de lumière efficace au sein de

dispositifs nanométriques. Cependant, les différentes études font état d'un très faible pourcentage des ions Er^{3+} bénéficiant effectivement de ce transfert d'énergie. Cette très faible proportion est notamment due à un transfert qui dépend de la distance et qui est surtout efficace pour des distances $\text{nc-Si} \leftrightarrow \text{Er}^{3+} < 1 \text{ nm}$. D'autre part, nous avons vu que les ions Er^{3+} sont excités à différents niveaux d'énergie et que les sensibilisateurs à base de nc-Si peuvent être cristallisés ou amorphes, voire même sous forme de défauts. Ces différents points montrent que la solution pour optimiser la fraction d'erbium couplée passerait par la maximisation de la densité de nc-Si (i.e. leur nombre) tout en minimisant leur taille. Ces conclusions sont aussi valables pour l'optimisation des DELs qui présentent des résultats prometteurs.

RÉFÉRENCES

- [1] M. Paniccia and S. Koehl, *IEEE Spectrum* **42**, 38 (2005)
- [2] S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode* (Springer-Verlag, Heidelberg, ed. 1, 1997).
- [3] A P Bogatov, T I Gushchik, A E Drakin, A P Nekrasov and V V Popovichev, *Quantum Electron.* **38**, 935 (2008).
- [4] V.V. Fedorov, A. Gallian, I. Moskalev, S.B. Mirov, *J. of Lumin.*, **125** 184 (2007).
- [5] D. Liang and J. E. Bowers, *Nature Photonics*, 4 (2010)
- [6] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- [7] P. M. Fauchet, *Mater. Today* **8**, 26 (2005).
- [8] Z.H. Lu, D.J. Lockwood. And J.M. Baribeau, *Nature* **378**, 258 (1995).
- [9] S. Cloutier, P. A. Kosyrev, and J. Xu, *Nature Mater.* **4**, 887 (2005).
- [10] R. J. Walters, R. I. Bourianof, and H. Atwater, *Nature Mater.* **4**, 143 (2005).
- [11] Site de “*Institute of semiconductor electronics Aachen University*”
- [12] Site web de “*Massachussets Institute of Technology Materials for Micro and nanosystems.*”
- [13] Lin, S.-W. and Chen, D.-H., *Small* **5**, 72 (2009)
- [14] A. Sa’ar, *J. Nanophoton.* **3**, 032501 (2009)
- [15] L. Brus, *J. Phys. Chem.* **90**, 12 (1986)
- [16] C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, *Physical Review B* **48**, 11024 (1993)
- [17] V. A. Belyakov, V. A. Burdov, R. Lockwood and A. Meldrum *Adv. Opt. Technol.* 279502. (2008)
- [18] M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan and C. Delerue, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 197 (1999)
- [19] 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**, 085327 (2003)
- [20] L. Pavesi and M. Ceschini, *Phys. Rev. B* **48**, 17625–17628 (1993);
- [21] J. Linnros, N. Lalic, A. Galeckas, and V. Grivickas, *J. Appl. Phys.* **86**, 6128 (1999) ;
- [22] Thèse de D. Pacifici, Université de Catania (2003)
- [23] G. Allan and C. Delerue, *Phys. Rev. B* **75**, 195311 (2007)
- [24] S. Gardelis, A. Nassiopoulou, N. Vouroutzis and N. Frangis, *J. Appl. Phys.* **105**, 113509 (2009)
- [25] O. Guillois, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, G. Ledoux, and F. Huisken, *J. Appl. Phys.* **95**, 3677 (2004)
- [26] C. Delerue, G. Allan, C. Reynaud, O. Guillois, G. Ledoux, and F. Huisken, *Phys. Rev. B* **73**, 235318 (2006)
- [27] H. Jayatilleka, D. Diamare, M. Wojdak, A. J. Kenyon, C. R. Mokry, P. J. Simpson, A. P. Knights, I. Crowe, and M. P. Halsall; *J. Appl. Phys.* **110**, 033522 (2011)
- [28] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo, and F. Priolo, *Nature* **408**, 440 (2000)
- [29] M. Cazzanelli, D. Kovalev, L. Dal Negro, Z. Gaburo, and L. Pavesi, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 207402 (2004)
- [30] N. Daldosso, D. Navarro-Urrios, M. Melchiorri, C. Garcia, P. Pellegrino, B. Garrido, C. Sada, G. Battaglin, F. Gourbilleau, R. Rizk, and L. Pavesi, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **12**, 1607 (2006)]

- [31] D. Navarro-Urrios, A. Patanti, N. Daldosso, F. Gourbilleau, R. Rizk, G. Pucker, and L. Pavesi, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 051101 (2008)
- [32] N. Daldosso, D. Navarro-Urrios, M. Melchiorri, L. Pavesi, F. Gourbilleau, M. Carrada, R. Rizk, C. García, P. Pellegrino, B. Garrido, L. Cognolato, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 261103 (2005)
- [33] R. D. Kekatpure and M. L. Brongersma, *Nano Lett.* **8**, 3787 (2008).
- [34] *Rare Earth Elements: The Global Supply Chain* - Congressional Research Service 7-5700, www.crs.gov R41347 : <http://www.fas.org/sgp/crs/natsec/R41347.pdf>
- [35] A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, (Princeton University Press, Princeton, 1957)
- [36] H. N. Russell, and F.A. Saunders, *Astrophys. J.* **61**, 40 (1925)
- [37] O. Laporte, Die Struktur des Eisenspektrums, *Zeit. Phys.* **23**, 135 (1924)
- [38] B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127**, 750 (1962)
- [39] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962)
- [40] T. Förster, *Ann. Phys.* **437**, 55 (1948)
- [41] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **21** (5), 836 (1953).
- [42] F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa, and A. Carnera, *Phys. Rev. B* **57**, 4443 (1998)
- [43] A. Polman *J. Appl. Phys.* **82** (1997)
- [44] F. Priolo, G. Franzò, S. Coffa, A. Polman, S. Libertino, R. Barklie, and D. Carey, *J. Appl. Phys.* **78**, 3874 (1995)
- [45] J. Kenyon, *Semicond. Sci. Technol.* **20** (2005) R65
- [46] I. Izeddin, M. A. J. Klik, N. Q. Vinh, M. S. Bresler, and T. Gregorkiewicz, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 077401 (2007)
- [47] J. Michel, J. L. Benton, R. F. Ferrante, D. C. Jacobsen, D. G. Eaglesham, E. A. Fitzgerald, Y.-H. Xie, J. M. Poate, and L. C. Kimerling, *J. Appl. Phys.* **70**, 2672 (1991)
- [48] D. L. Adler, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, M. A. Marcus, J. L. Benton, J. M. Poate, and P. H. Citrin, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2181 (1992)
- [49] C. Maurizio, F. Iacona, F. D'Acapito, G. Franzò, and F. Priolo, *Phys. Rev. B* **74**, 205428 (2006)
- [50] J. Palm, F. Gan, B. Zheng, J. Michel, and L. C. Kimerling, *Phys. Rev. B*, **54**, 17603 (1996)
- [51] G. Franzò, S. Coffa, F. Priolo, and C. Spinella, *J. Appl. Phys.* **81**, 2784 (1997)
- [52] K. Takahei, R.A. Hogg, A. Taguchi, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **422** 267 (1996).
- [53] C.H. Qiu, M.W. Leksono, J.I. Pankove, J.T. Torvik, R.J. Fuerstein, F. Namavar, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 562 (1995).
- [54] J. T. Torvik, C. H. Qiu, R. J. Feuerstein, J. I. Pankove, and F. Namavar, *J. Appl. Phys.* **81**, 6343 (1997)
- [55] M. A. Marcus and A. Polman, *J. Non-Cryst. Solids* **136**, 260 (1991)
- [56] M. Ishii, Y. Komukai, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 934 (2001)
- [57] W. J. Miniscalco, *J. Lightwave Technol.* **9**, 234 (1991)
- [58] A. J. Kenyon, P. F. Trwoga, M. Federighi, and C. W. Pitt, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, L319 (1994)
- [59] M. Fujii, M. Yoshida, Y. Kanzawa, S. Hayashi and K. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1198 (1997)
- [60] G. Franzo, V. Vinciguerra, and F. Priolo, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **69**, 3 (1999)

- [61] P. G. Kik, M. L. Brongersma, and A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2325 (2000)
- [62] G. Franzo, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Iacona and F. Priolo, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2167 (2000)
- [63] S.-Y. Seo and J. H. Shin, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2709 (2001)
- [64] F. Gourbilleau, C. Dufour, M. Levalois, J. Vicens, R. Rizk, C. Sada, F. Enrichi, and G. Battaglin, *J. Appl. Phys.* **94**, 3869 (2003).
- [65] G. Wora Adeola, O. Jambois, P. Miska, H. Rinnert, and M. Vergnat, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 101920 (2006)
- [66] D. Kovalev, J. Dietner, H. Heckler, G. Polinski, N. Kuñzner, and F. Koch, *Phys. Rev. B* **61**, 4485 (2000)
- [67] C. Garcia, B. Garrido, P. Pellegrino, R. Ferre, J. A. Moreno, and J. R. Morante, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1595 (2003)
- [68] A. J. Kenyon, C. E. Chryssou, C. W. Pitt, T. S. Iwayama, and D. E. Hole, *Applied Organometallic Chemistry*, **15**, 352–358(2001),
- [69] J. H. Shin, J. Lee, H-S. Han, J-H. Jhe, J. S. Chang, S-Y. Seo, H. Lee, N. Park, *IEEE J. Sel. Top. Quantum. Electron.* **12**, 783–796 (2006)
- [70] A. J. Kenyon, C. E. Chryssou, C. W. Pitt, T. Shimizu-Lwayama, D. E. Hole, N. Sharme, and C. J. Humphreys, *J. Appl. Phys.* **91**, 367 (2002)
- [71] D. Pacifici, G. Franzò, F. Priolo, F. Iacona, and L. Dal Negro, *Phys. Rev. B* **67**, 245301 (2003)
- [72] A. J. Kenyon, M. Wojdak, I. Ahmad, W. H. Loh, and C. J. Oton, *Phys. Rev. B* **77**, 035318 (2008)
- [73] J. H. Jhe, J. H. Shin, K. J. Kim, and D. W. Moon, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4489 (2003)
- [74] F. Gourbilleau, R. Madelon, C. Dufour, and R. Rizk, *Opt. Mater.* **27**, 868 (2005)
- [75] B. Garrido, C. Garcia, S. Seo, P. Pellegrino, D. Navarro-Urrios, N. Daldosso, L. Pavesi, F. Gourbilleau, and R. Rizk, *Phys. Rev. B* **76**, 245308 (2007)
- [76] G. Franzò, E. Pecora, F. Priolo and F. Iacona, *Appl Phys Lett.* **90**, 183102 (2007).
- [77] P. Horak, W.H. Loh, A.J. Kenyon, *Opt. Exp.* **17**, 1906 (2009)
- [78] M. Fujii, K. Imakita, K. Watanabe, and S. Hayashi, *J. Appl. Phys.* **95**, 272 (2004)
- [79] K. Imakita, M. Fujii, and S. Hayashi, *Phys. Rev. B* **71**, 193301 (2005)
- [80] I. Izeddin, A. S. Moskalenko, I. N. Yassievich, M. Fujii, and T. Gregorkiewicz, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 207401 (2006)
- [81] O. Savchyn, R. M. Todi, K. R. Coffey, and P. G. Kik, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 241115 (2009)
- [82] A. Al Choueiry, A. M. Jurdyc, B. Jacquier, F. Gourbilleau, and R. Rizk, *J. Appl. Phys.* **106**, 053107 (2009)
- [83] D. Navarro-Urrios, A. Pitanti, N. Daldosso, F. Gourbilleau, R. Rizk, B. Garrido, and L. Pavesi, *Phys. Rev. B* **79**, 193312 (2009)
- [84] C. E. Chryssou, A. J. Kenyon, T. S. Iwayama, C. W. Pitt and D. E. Hole, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2011(1999) ;
- [85] M. Wojdak, M. Klik, M. Forcales, O. B. Gusev, T. Gregorkiewicz, D. Pacifici, G. Franzó, F. Priolo and F. Iacona, *Phys. Rev. B* **69**, 233315 (2004) ;
- [86] G. Franzò, S. Boninelli, D. Pacifici, F. Priolo, F. Iacona and C. Bongiorno, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3871 (2003) ;
- [87] F. Gourbilleau, M. Levalois, C. Dufour, J. Vicens and R. Rizk, *J. Appl. Phys.* **95**, 3717 (2004)
- [88] G. Wora Adeola, H. Rinnert, P. Miska, and M. Vergnat, *J. Appl. Phys.* **102**, 053515 (2007)

- [89] J. S. Chang, J.-H. Jhe, M.-S. Yang, J. H. Shin, K. J. Kim, and D. W. Moon, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 181909 (2006)
- [90] M. Fujii, M. Yoshida, S. Hayashi, and K. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **84**, 4525 (1998)
- [91] D. Kuritsyn, A. Kozanecki, H. Przybylinska and W. Jantsch, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4160 (2003)
- [92] O. Savchyn, F. R. Ruhge, P. G. Kik, R. M. Todi, K. R. Coffey, H. Nukala, and H. Heinrich, *Phys. Rev. B* **76**, 195419 (2007)
- [93] F. Lenz, A. Hryciw, R. DeCorby, and A. Meldrum, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 091909 (2009)
- [94] J. Palm, F. Gan, B. Zheng, J. Mitchel, L.C. Kimerling: *Phys. Rev. B* **54**, 17603 (1996)
- [95] G. Franzo, S. Coffa, F. Priolo, and C. Spinella, *J. Appl. Phys.* **81**, 2784 (1997)
- [96] P. G. Kik, M. J. A. de Dood, K. Kikoin, and A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1721 (1997)
- [97] F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa, A. Polman, S. Libertino, R. Barklie, and D. Carey, *J. Appl. Phys.* **78**, 3874 (1995)
- [98] G. Franzo, A. Irrera, E. C. Moreira, M. Miritello, F. Iacona, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, P. G. Fallica, and F. Priolo, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **A74**, 1 (2002)
- [99] J. Carreras, O. Jambois, S. Lombardo and B. Garrido, *Nanotechnology* **20**, 155201 (2009)
- [100] F. Iacona, D. Pacifici, A. Irrera, M. Miritello, G. Franzò, F. Priolo, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, and P. G. Fallica, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3242 (2002);
- [101] F. Priolo, C. D. Presti, G. Franzò, A. Irrera, I. Crupi, F. Iacona, G. Di Stefano, A. Piana, D. Sanfilippo, and P. G. Fallica, *Phys. Rev. B* **73**, 113302 (2006)
- [102] A. Nazarov, J. M. Sun, W. Skorupa, R. A. Yankov, I. N. Osiyuk, I. P. Tjagulskii, V. S. Lysenko, and T. Gebel, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 151914 (2005)
- [103] K. Sun, W. Xu, B. Zhang, L. You, G. Ran, and G.G. Qin, *Nanotechnology* **19**, 105708 (2008),
- [104] O. Jambois, Y. Berencen, K. Hijazi, M. Wojdak, A. J. Kenyon, F. Gourbilleau, R. Rizk, and B. Garrido, *J. Appl. Phys.* **106**(6), 06352 (2009),
- [105] O. Jambois, F. Gourbilleau, A. J. Kenyon, J. Montserrat, R. Rizk, and B. Garrido, *Opt. Express* **18**, 2230 (2010)
- [106] S. Yerci, R. Li, and L. Dal Negro, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 081109 (2010)
- [107] M. A. Green, J. Zhao, A.Wang, P. J. Reece, and M. Gal, Efficient silicon light-emitting diodes, *Nature* **412**, 805 (2001).
- [108] W. L. Ng, M. A. Lourenço, R. M. Gwilliam, S. Ledain, G. Shao and K. P. Homewood *Nature* **410** 192 (2001)
- [109] B. Gelloz and N. Koshida, *J. Appl. Phys.* **88**, 4319 (2000).
- [110] M. Peralvarez, C. Garcia, M. Lopez, B. Garrido, J. Barreto, C. Dominguez, and J. A. Rodriguez, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 051112 (2006).
- [111] I. Bormann, K. Brunner, S. Hackenbuchner, G. Zandler, G. Abstreiter, S. Schmult and W. Wegscheider, *Appl. Phys. Lett.* **80** 2260 (2002)
- [112] O. Jambois, J. Carreras, and A. Perez-Rodriguez, B. Garrido, C. Bonafos, S. Schamm, and G. B. Assayag, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 211105 (2007).
- [113] Valeurs données dans la ref. 108

ANNEXES

Développement du modèle de Franzo et al. [ref 60]

Leur modèle qui décrit l'évolution des populations en fonction du flux Φ et du temps t se divise donc en trois équations :

$$\frac{dN_{exc}}{dt} = \sigma\phi N - \frac{N_{exc}}{\tau} \quad \text{Population d'excitons formés au sein des nc-Si}$$

$$\frac{dN_c^*}{dt} = \frac{N_{exc}}{\tau_{tr}^c} - \frac{N_c^*}{\tau_d^c} \quad \text{Population de centres luminescents excités}$$

$$\frac{dN_{RE}^*}{dt} = R^* - \frac{N_{RE}^*}{\tau_d^{RE}} \quad \text{Population d'Er}^{3+}\text{ excités au premier niveau}$$

avec N_{exc} le nombre d'excitons formés au sein des nc-Si dont la quantité totale est N , $\sigma_{abs-ncsi}$ est la section efficace d'absorption des nc-Si et τ est le temps de recombinaison des excitons. N_c^* est le nombre de centres luminescents excités, τ_{tr}^c et τ_d^c sont, respectivement, le temps de transfert des excitons vers les centres luminescents et le temps de désexcitation de ceux-ci. En ce qui concerne la troisième équation, N_{RE}^* est la concentration d'Er³⁺ excités, le terme R^* représente l'augmentation d'Er³⁺ excités τ_d^{RE} étant le temps de vie des Er³⁺

En définissant un temps d'interaction effectif :

$$\tau_{tr}^{eff} = \frac{\tau_{tr}^{RE}}{N_{RE} \Lambda}$$

qui représente la probabilité d'excitation d'un Er³⁺ donné, Λ étant le volume d'interaction au sein duquel un ion Er³⁺ peut bénéficier du transfert d'énergie de la part d'un nc-Si et en décomposant le temps de recombinaison d'un exciton par

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{tr}^{eff}} + \frac{1}{\tau_{tr}^c}$$

Ils obtiennent alors une population de centre luminescent à l'état stationnaire :

$$N_c^* = N_{exc} \frac{\tau_d^c}{\tau_{tr}^c} = \sigma\phi N \frac{\tau_{tr}^{eff} \tau_d^c}{\tau_{tr}^{eff} + \tau_{tr}^c}$$

On peut ensuite estimer l'intensité de luminescence de ces centres luminescents :

$$I_c \propto \frac{N_c^*}{\tau_{rad}^c} \approx \sigma\phi N \frac{\tau_{tr}^{eff} \tau_d^c}{\tau_{rad}^c \tau_{tr}^c} = \sigma\phi N \frac{\tau_d^c}{\tau_{rad}^c \tau_{tr}^c} \frac{\tau_{tr}^{RE}}{N_{RE} \Lambda}$$

En concordance avec l'expérience, l'intensité de luminescence des centres luminescents diminue quand la concentration d'Erbium augmente.

Ils montrent que l'évolution de la population d'ions Er^{3+} excités peut ensuite s'écrire :

$$N_{RE}^*(t) = \frac{\sigma_{eff} \tau_d^{RE} \phi}{\sigma_{eff} \tau_d^{RE} \phi + 1} \eta N_{RE} \times \left[1 - \exp \left(- \left(\sigma_{eff} \phi + \frac{1}{\tau_d^{RE}} \right) t \right) \right]$$

A noter qu'ils définissent un terme de section efficace effective d'absorption

$$\sigma_{eff} = \frac{\Lambda N \tau}{\tau_{tr}^{RE}} \sigma$$

Modèle de Kenyon :

- Modèle décrivant l'émission à 1.5 μm

Les auteurs [70] partent de l'équation suivante :

$$\frac{dN_{RE}^*}{dt} = (1 - C_{dir}) R^* + C_{dir} \sigma_{Er} \phi - \frac{N_{RE}^*}{\tau_d^{RE}}$$

Où C_{dir} est la proportion d'excitation des Er^{3+} qui se fait directement et R^* est l'augmentation de la population d' Er^{3+} excitée

$$R^* = \frac{N_{exc} (\eta N_{RE} - N_{RE}^*) \Lambda}{\tau_{tr}^{RE}} \quad \eta \text{ est un terme d'efficacité quantique}$$

qui tient compte du fait que l'efficacité de transfert de l'exciton vers Er^{3+} n'est pas de 100% et que seulement une fraction des Er^{3+} excités va se désexciter vers le niveau métastable $^4\text{I}_{13/2}$.

$$\text{En utilisant } N_{exc} = \frac{\sigma \tau \phi k}{\sigma \tau \phi + 1} N$$

On obtient une solution générale suivante :

$$N_{RE}^* = \frac{(1 - C_{dir}) \frac{N_{RE} \eta N \Lambda}{\tau_{tr}^{RE}} \frac{\sigma \tau \phi k}{\sigma \tau \phi + 1} + C_{dir} \sigma_{Er} \phi N_{RE}}{(1 - C_{dir}) \frac{N \Lambda}{\tau_{tr}^{RE}} \frac{\sigma \tau \phi k}{\sigma \tau \phi + 1} + C_{dir} \sigma_{Er} \phi + \frac{1}{\tau_d^{RE}}} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{(1 - C_{dir}) N \Lambda}{\tau_{tr}^{RE}} \frac{\sigma \tau \phi k}{\sigma \tau \phi + 1} + C_{dir} \sigma_{Er} \phi + \frac{1}{\tau_d^{RE}} \right) t \right] \right\}$$

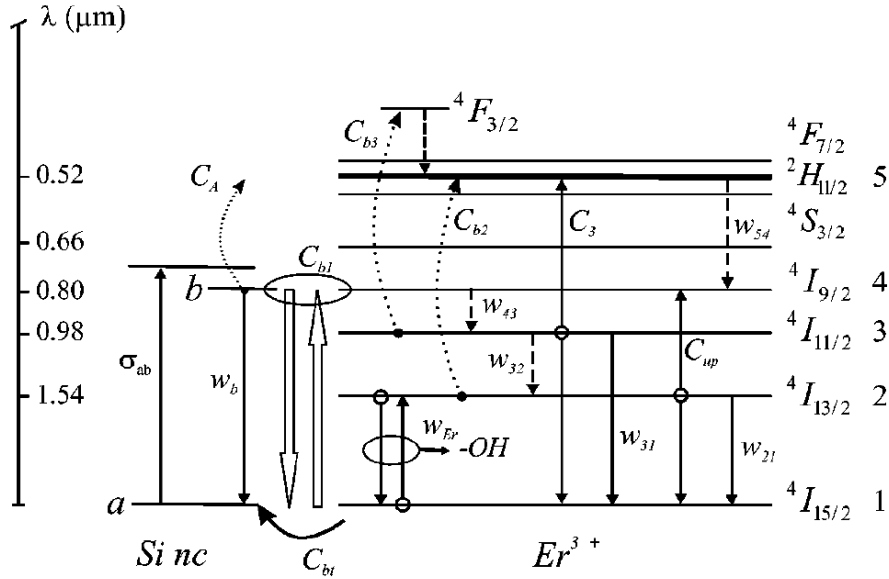
Ne sachant comment mesurer le volume d'interaction (Λ), le temps de transfert (τ_{tr}), l'efficacité quantique (η) et le nombre moyen d'excitons par nc-Si (k), Les auteurs regroupent tous ces termes en un seul, à l'instar de Franzo et al. [60], qu'ils appellent la section efficace *effective d'absorption*

$$\sigma_{eff} = \sigma \cdot \tau \cdot R_{transfer} \quad \text{avec} \quad R_{transfer} = \frac{k N \Lambda}{\tau_{tr}^{RE}}$$

Ce qui donne alors

$$N_{RE}^* = \frac{(1 - C_{dir})N_{RE}\eta\phi\left(\frac{\sigma_{eff}}{\sigma\tau\phi + 1}\right) + C_{dir}\sigma_{Er}\phi N_{RE}}{(1 - C_{dir})\phi\left(\frac{\sigma_{eff}}{\sigma\tau\phi + 1}\right) + C_{dir}\sigma_{Er}\phi + \frac{1}{\tau_d^{RE}}}\left\{1 - \exp\left[-\left((1 - C_{dir})\phi\left(\frac{\sigma_{eff}}{\sigma\tau\phi + 1}\right) + C_{dir}\sigma_{Er}\phi + \frac{1}{\tau_d^{RE}}\right)t\right]\right\}$$

Modèle de Pacifici [71] :



$$\frac{dn_b}{dt} = \sigma_{ab}\phi n_a - w_b n_b - \sum_{i=1}^3 C_{bi} n_b N_i$$

$$\frac{dn_a}{dt} = -\sigma_{ab}\phi n_a + w_b n_b + \sum_{i=1}^3 C_{bi} n_b N_i$$

$$\frac{dN_5}{dt} = \phi n_1 + \sum_{i=2}^3 C_{bi} n_b N_i + C_3 N_3^2 - (w_{51} + w_{54}) N_5$$

$$\frac{dN_4}{dt} = C_{b1} n_b N_1 + C_{up} N_2^2 + w_{54} N_5 - w_{43} N_4$$

$$\frac{dN_3}{dt} = w_{43} N_4 - (w_{32} + w_{31}) N_3 - C_{b3} n_b N_3 - 2C_3 N_3^2$$

$$\frac{dN_2}{dt} = w_{32} N_3 - (w_{21} + w_{Er}) N_2 - 2C_{up} N_2^2 - C_{b2} n_b N_2 - C_A n_b N_2$$

$$\frac{dN_1}{dt} = (w_{21} + w_{Er}) N_2 + C_{up} N_2^2 + C_A n_b N_2 + w_{31} N_3 + C_3 N_3^2 + w_{51} N_5 - \phi n_1 - C_{b1} n_b N_1$$

Chapitre II

Procédé de fabrication et effets de la température de dépôt

Ce chapitre traite, dans une première partie, de l'étape importante du procédé de fabrication des échantillons étudiés lors de cette thèse. Après un bref rappel des différentes techniques de dépôt couramment utilisées, nous décrirons plus en détail la méthode de pulvérisation magnétron radiofréquence utilisée dans ce travail pour le dépôt des couches minces. Dans une deuxième partie, il est question de l'influence de la température du substrat pendant le dépôt. Nous nous intéressons en détail aux effets produits par une augmentation de la température de dépôt de l'ambiante à 700 °C. Ce paramètre a une influence capitale sur de nombreuses caractéristiques de la couche déposée, telles que la composition de l'échantillon, son épaisseur, la distribution des ions Er^{3+} et du Si en excès. Nous montrons qu'en variant la température de dépôt, les caractéristiques de la couche déposée peuvent être changées, permettant ainsi l'optimisation de la qualité de la matrice et du couplage entre les nanoclusters de Si (nc-Si) et les ions Er^{3+} , conduisant à de meilleures propriétés de photoluminescence. De plus, nous démontrons qu'un recuit après un dépôt à température ambiante ne permet pas d'obtenir d'aussi bonnes propriétés de photoluminescence que lorsque l'on utilise une température de dépôt élevée.

II.1. LA PULVERISATION MAGNETRON RADIOFREQUENCE

Il existe de nombreuses techniques permettant la fabrication de couches minces de matériaux destinés à des applications optiques/phononiques compatibles avec la technologie du silicium. Les méthodes les plus couramment utilisées peuvent être classées en trois principales catégories :

- Le dépôt par évaporation : Cette méthode consiste à évaporer un ou plusieurs éléments pour les obtenir sous forme gazeuse dans une enceinte préalablement pompée jusqu'à un vide secondaire. Les éléments gazeux viennent alors se déposer sur un substrat maintenu à l'ambiante ou à une température donnée [1]. Plusieurs variantes sont utilisées :
 - ↳ la technique de dépôt physique par phase vapeur (Physical Vapor Deposition - PVD) est la plus simple car elle consiste à porter le matériau solide jusqu'à son point d'ébullition par effet joule ou par bombardement électronique. Les vapeurs ainsi produites finissent par se condenser sur le substrat.
 - ↳ Le dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition – CVD) quant à lui, se fait par injection de composés précurseurs naturellement stables sous forme gazeuse qui peuvent réagir ou non entres eux avant de se déposer à la surface du substrat pour faire croître la couche désirée. Une variante consiste à induire cette décomposition par un champ RF. Dans ce dernier cas on parle de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition – PECVD) qui permet d'augmenter le rendement de dépôt par rapport à l'approche CVD.
 - ↳ L'épitéxie par jets moléculaires (Molecular Beam Epitaxy – MBE) est une technique de croissance sous ultra-vide qui vise à faire croître une couche cristalline sur un substrat cristallin. Le principe est proche du PVD mais diffère par la très haute qualité des films déposés.
- L'implantation : des ions sont accélérés sous champ électrique élevé vers un matériau hôte dans lequel ils peuvent pénétrer jusqu'à une profondeur dépendant du champ accélérateur [2]. Cette méthode est très utilisée dans l'industrie microélectronique. Elle provoque néanmoins des dégâts conséquents au sein de la matrice et un traitement thermique est toujours nécessaire pour guérir les défauts induits par l'implantation.
- La pulvérisation : Le principe de dépôt par pulvérisation est relativement simple : il consiste à accélérer les ions d'un plasma par le champ (RF ou continu) régnant entre une anode (substrat) et une ou plusieurs cathodes (matériaux cibles à déposer). Ces ions bombardent la ou les cibles sources, afin d'en "arracher" des atomes ou groupes d'atomes. Les entités arrachées parcourent la distance les séparant de l'anode pour se déposer sur le substrat [3].

Cette dernière méthode est celle que nous utiliserons tout au long de cette thèse. Nous décrivons ci-après le principe du dispositif utilisé ainsi que ses avantages.

II.1.1. Principe de la pulvérisation

L'appareillage utilisé pour la fabrication de tous les échantillons analysés pendant cette thèse est un dispositif de pulvérisation magnétron radiofréquence (AJA Int.). Le mécanisme de dépôt est décrit plus précisément et illustré figure II.1 [4]. Le

substrat (sur lequel sera déposé la couche) et les cibles (qui contiennent les matériaux à déposer) sont placés verticalement en vis-à-vis dans une enceinte pompée préalablement jusqu'à un vide secondaire (généralement $10^{-8} - 10^{-9}$ mTorr). Puis un ou plusieurs gaz neutres (comme l'argon, par exemple, mélangé ou non à un gaz réactif tel que H_2 , O_2 ou N) sont introduits dans l'enceinte. Sous l'effet d'un champ électrique RF ou continu, les électrons libres présents dans l'enceinte vont entrer en collision avec les atomes de gaz, lesquels vont alors être ionisés. Les ions ainsi créés vont être accélérés vers les cathodes (cibles – polarisées négativement) et bombarder ainsi leur surface. L'impact des particules va alors expulser des atomes et des électrons de chacune des cibles bombardées. Les atomes éjectés vont se déplacer librement au sein de l'enceinte sous vide, tandis que les électrons expulsés vont permettre de 'nourrir' le plasma en électrons libres.

Il est fréquent qu'un électron libre rencontre un ion Ar^+ , le ramenant ainsi sous forme d'atome neutre. L'excès d'énergie créé par cette transformation provoque l'émission d'un photon par l'atome d'argon. C'est la raison pour laquelle les plasmas sont luminescents. Les atomes éjectés de la cathode se propagent en ligne droite dans l'enceinte sous vide et, s'ils n'entrent pas en collision avec d'autres particules du plasma, ils finiront par se déposer sur le substrat.

Au cours de cette propagation dans l'enceinte, les atomes expulsés de la cible peuvent subir des collisions avec les autres atomes présents dans le plasma. Ces chocs provoquent une diminution de leur énergie et modifient leur trajectoire. Il convient donc d'optimiser la distance moyenne parcourue entre deux chocs, appelée le libre parcours moyen. Si l'on suppose que les énergies des espèces pulvérisées sont très supérieures à celles des gaz plasmagènes (ce qui est vrai la plupart du temps), le libre parcours moyen est décrit par l'équation suivante [5] :

$$\lambda = \frac{kT}{p\pi \frac{(d_1 + d_2)^2}{4} \sqrt{1 + \frac{E_2}{E_1}}} \quad \text{eq. II.1}$$

Avec d_i le diamètre de l'atome d'énergie E_i qui traverse le gaz dont les atomes ont un diamètre d_2 et une énergie E_2 et p étant la pression de travail. Pour que le dépôt soit optimal, il faut que la distance cible - substrat soit voisine du libre parcours moyen. Or, le seul degré de liberté pour faire varier ce dernier est la pression de l'enceinte. Par conséquent pression et distance cible-substrat doivent être choisies conjointement pour optimiser le dépôt.

II.1.2. Effet magnétron et radiofréquence

En plus du principe de la pulvérisation, nous utilisons deux 'options' très utiles : l'effet magnétron et l'utilisation de la radiofréquence.

- L'effet magnétron :

Le dispositif de pulvérisation de type diode est une technique utilisée et reconnue mais elle a deux principales limitations : la vitesse de dépôt est relativement faible et le bombardement électronique des cibles peut créer une surchauffe et autres problèmes structurels (endommagement de la cible). La pulvérisation magnétron est utilisée pour s'affranchir de ces problèmes [5]. Des aimants sont placés sous chaque cible afin de créer

un champ magnétique tendant à confiner la trajectoire des électrons libres au-dessus des cathodes (cf. schéma fig. II.1). Ces électrons libres ne pourront plus bombarder les cathodes mais circuleront aux alentours de celles-ci, augmentant ainsi considérablement la probabilité qu'un de ces électrons ionise un atome de gaz neutre. Ce phénomène augmente très fortement le bombardement des cathodes et donc la vitesse et l'efficacité de dépôt.

- L'utilisation de la radiofréquence :

Les premiers dispositifs de pulvérisation sous atmosphère de plasma utilisaient un champ continu pour amorcer et entretenir le plasma. Comme décrit plus haut, le principe consiste à créer une décharge dans le gaz contenu dans l'enceinte entre les deux plaques conductrices en appliquant un champ électrique suffisamment important pour que le gaz s'ionise. Ce principe de décharge par courant continu est efficace mais ne peut être utilisé que pour des cibles conductrices.

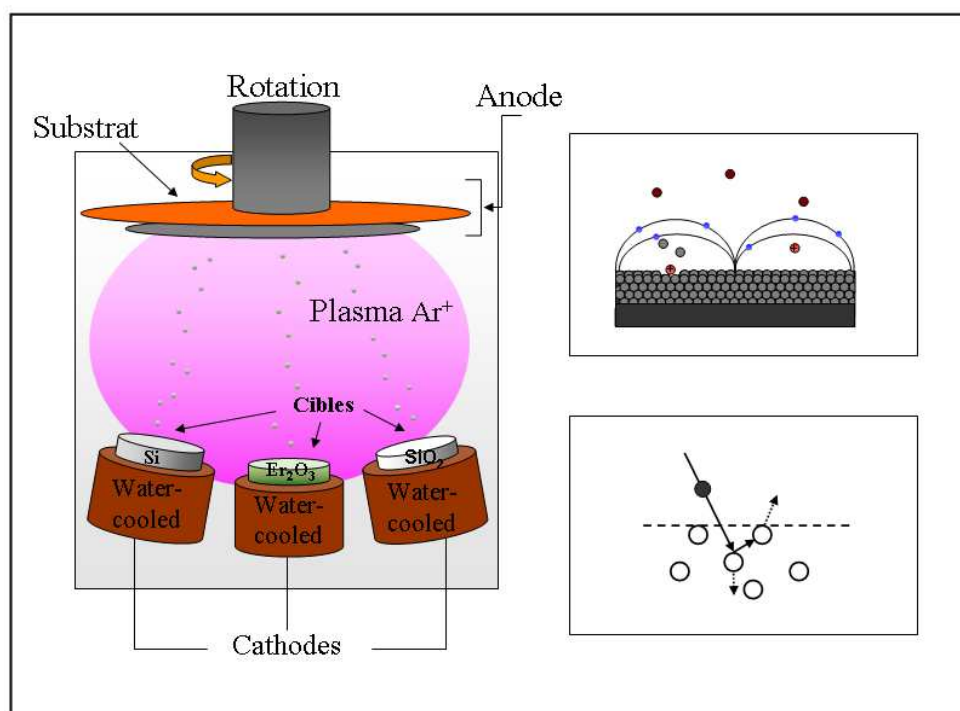


Figure II.1 : *Illustration du principe de la pulvérisation cathodique magnétron. A gauche schéma de principe du bâti de dépôt utilisé tout au long de la thèse. En haut à droite illustration de l'effet magnétron : les trajectoires des électrons (en bleu) sont confinés par les lignes de champ magnétique, ce qui augmente la probabilité qu'ils rentrent en collision avec un atome d'argon (en marron) et qu'ils l'ionisent. En bas à droite, principe de la pulvérisation : une particule (en gris) vient bombarder la surface d'une cible et provoque l'éjection d'un ou plusieurs atomes de cette dernière.*

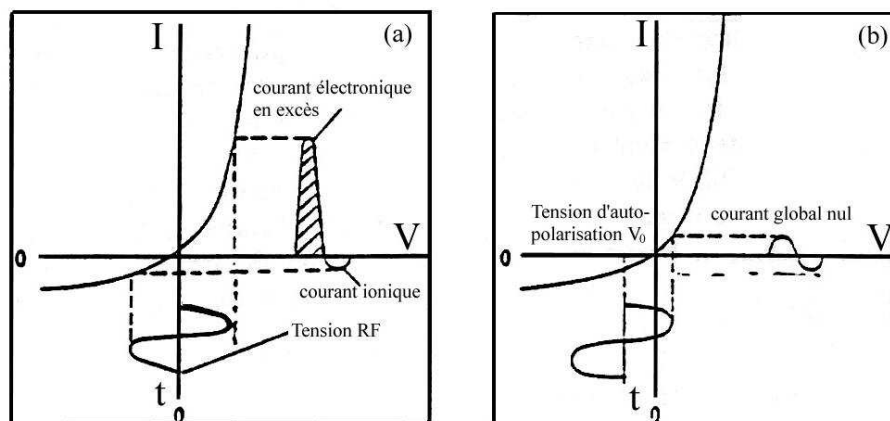


Figure II.2 : Illustration du principe de la pulvérisation cathodique magnétron.

Il est en effet impossible de déposer des matériaux isolants en diode continue car, par définition, le courant ne traverse pas le matériau isolant. C'est dans le but de s'affranchir de ce problème que la pulvérisation radiofréquence a été développée [5]. Le fonctionnement de la pulvérisation radiofréquence a fait l'objet d'une description détaillée par Swann [6]. En pratique, une tension radiofréquence est appliquée sur la cible (généralement 13,56 MHz) et la polarisation des cathodes/anodes alterne entre + et - de manière très rapide. La mobilité des électrons étant bien plus grande que celle des ions, un potentiel négatif apparaît rapidement sur la cible. Cette différence de mobilité se traduit par la forme particulière de la caractéristique courant-tension du plasma montrée sur la figure II.2, similaire à celle d'une diode dans laquelle circulent des porteurs de mobilités très différentes. On constate sur la figure II.2 a) que, durant la première demi-période négative de la tension radiofréquence $V(t)$ imposée, le courant ionique accumulé est nettement inférieur au courant électronique accumulé au cours de la seconde demi-période positive de la tension $V(t)$. Il s'ensuit que la charge globale accumulée sur une période est non nulle. Le couplage d'une électrode RF avec un condensateur permet de bloquer ces charges entraînant l'apparition d'une tension continue entre les électrodes. Cette tension se superpose à la tension radiofréquence $V(t)$ et résulte en un déplacement du point de fonctionnement sur la caractéristique courant-tension, tendant à augmenter ou à diminuer l'un ou l'autre des deux courants. Ce processus se poursuit de cycle en cycle jusqu'à ramener l'équilibre entre les deux courants (charge totale nulle) et résulte en un déplacement du point de fonctionnement jusqu'à une valeur V_0 (cf. figure II.2) qui est celle de l'autopolarisation.

Durant ce régime d'équilibre, les électrons émis par la cathode vont entretenir le plasma par ionisation des atomes neutres d'argon. L'alternance de polarisation +/- permet d'éviter que les cathodes ne se chargent négativement : lors d'une période RF la cible est ainsi bombardée tout d'abord par des ions Ar^+ puis le reste de la période par des électrons qui neutralisent les charges créées par les ions positifs.

A noter que, pour déposer des composés isolants, il existe une méthode alternative qui consiste à introduire un gaz réactif dans le plasma (H_2 , O_2 , N_2 , ...). Ce gaz, à la différence du gaz plasmagène chimiquement neutre, peut réagir chimiquement avec le matériau à pulvériser et/ou les éléments pulvérisés, créant des radicaux qui se déposent sur le substrat. On parle alors de pulvérisation magnétron réactive s'apparentant aux méthodes CVD puisque les radicaux créés sont similaires à ceux

résultant de la décomposition des gaz précurseurs dans le CVD. Dans notre cas, il sera possible de déposer, par exemple, des composés isolants tels que le SiO_2 via la pulvérisation d'une cible Si sous atmosphère d'oxygène ou le Si_3N_4 par le biais de la pulvérisation réactive sous atmosphère d'azote.

II.1.3. Paramètres de dépôt

Plusieurs appareils de pulvérisation magnétron radiofréquence sont disponibles au laboratoire, mais celui utilisé tout au long de cette thèse est le modèle ATC Orion 5 UHV, fourni par AJA International. Il possède plusieurs spécificités avantageuses telles que le contrôle indépendant de chacune des puissances RF appliquées sur les différentes cibles en disposition confocale. Cela permet une pulvérisation indépendante des matériaux, autorisant ainsi l'expérimentateur à mieux contrôler la composition du matériau à déposer. Actuellement le bâti comporte trois emplacements pour cathodes mais peut en contenir cinq.

Nous avons vu dans la partie précédente que la pression de l'enceinte et la distance cible-substrat doivent être choisis conjointement de manière à optimiser le rendement de pulvérisation. Ce travail a été effectué précédemment par le personnel du laboratoire, notamment lors de la thèse de Khalil Hijazi (2009) [7]. Les valeurs qui donnent les meilleurs résultats sont une distance de 38 cm entre le substrat et les cibles et une pression d'argon $P = 2$ mTorr. Ces paramètres ont été systématiquement utilisés tout au long de ce travail de thèse.

Un autre paramètre très important est la température du substrat pendant le dépôt. Le substrat peut être porté et maintenu à la température désirée, entre l'ambiante et 700°C , par deux lampes situées au-dessus du porte-substrat et dont l'action de chauffage est asservie par un système conventionnel PID. L'influence de la température du substrat pendant le dépôt est décrite et commentée dans la partie qui suit.

II.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE DEPOT

Nous avons vu au chapitre I que de nombreuses études réalisées par différents groupes de recherche proposent une optimisation du système $\text{SiO}_x\text{:Er}$ via (i) l'obtention d'une densité maximale de sensibilisateurs nc-Si de très petite taille et (ii) une distance de séparation entre nc-Si et ions Er^{3+} ne dépassant pas le nanomètre [8-10]. Ce challenge de nano-ingénierie passe forcément par l'étape de fabrication et notamment par l'étude des traitements thermiques associés à celle-ci. Cette partie propose une étude détaillée de l'influence de la température de dépôt sur les propriétés structurales et optiques du système $\text{SiO}_x\text{:Er}$. Une série d'échantillons a été déposée sur des substrats de silicium de type p (250 μm d'épaisseur), le gaz plasmagène utilisé est l'argon de pureté 6N et les puissances fixées sur les trois cathodes sont : $P_{\text{SiO}_2} \approx 8.88$ W/cm², $P_{\text{Si}} \approx 1.63$ W/cm², $P_{\text{Er}_2\text{O}_3} \approx 0.44$ W/cm². Le temps de dépôt adopté est de 2 h pour tous les échantillons. Le seul paramètre variable d'un échantillon à l'autre dans cette étude est la température du substrat. Les valeurs de consigne vont de la température ambiante à 700°C .

II.2.1. Analyses structurales.

a) Rugosité de surface et désordre atomique

La température de dépôt (T_d) est susceptible d'avoir une influence sur plusieurs paramètres structuraux du matériau déposé. Entres autres, l'analyse conjointe de la surface des échantillons fabriqués et de l'épaisseur totale déposée peut nous renseigner sur la qualité du dépôt. L'analyse de surface est menée par l'utilisation de la technique du Microscope à Force Atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy) en mode tapping, tandis que la mesure d'épaisseur se fait par ellipsométrie spectroscopique (ES). L'évolution de la rugosité de surface, telle que mesurée par AFM, en fonction de la température de dépôt (T_d) est montrée en figure II.3. On peut voir que la rugosité de surface diminue continuellement, de 1,6 nm à 0,3 nm, lorsque T_d augmente de la température ambiante à 700 °C. Il en va de même pour l'épaisseur de dépôt qui diminue en fonction de T_d , de 380 nm à 240 nm.

La rugosité de surface résulte, la plupart du temps, de deux phénomènes conjugués : la cinétique de dépôt, d'une part, et la mobilité de surface des atomes déposés, d'autre part. En effet, une grande mobilité de surface permet aux atomes déposés de 's'auto-arranger' pendant le dépôt, donnant lieu à une rugosité limitée. Par contre, la rugosité résultante est plutôt importante si la cinétique de dépôt est grande et la mobilité de surface est faible. Dans notre cas, seule T_d varie pendant le dépôt. L'influence de ce paramètre sur la cinétique de dépôt est négligeable. En revanche, la mobilité de surface pendant le dépôt, qui est un phénomène thermiquement activé, est fortement liée à T_d . Il est donc naturel de supposer que la baisse de rugosité constatée est due principalement à l'augmentation de la mobilité de surface des atomes déposés. La fabrication des échantillons est réalisée ici par une technique de dépôt qui se fait 'couche par couche', voire même 'atome par atome' : une faible rugosité de surface suppose donc un meilleur arrangement des atomes dans le volume pour les échantillons déposés à haute température.

Afin d'analyser cette dernière supposition, nous utilisons la technique du FTIR qui permet, entres autres, de renseigner sur le désordre atomique régnant au sein des échantillons déposés [11]. Le principe de cette technique, ainsi que sa description et le mode opératoire sont rappelés en Annexe 2.

Les spectres FTIR présentés dans la figure II.3. b) sont collectés sous l'incidence de Brewster (65°) et normalisés au pic LO_3 afin d'examiner la variation de l'intensité du doublet LO_4 - TO_4 , qui permet d'estimer l'évolution du désordre atomique régnant dans le volume des échantillons. On peut voir que l'intensité du doublet LO_4 - TO_4 est peu affectée par la température de dépôt jusqu'à 300 °C. Mais, pour des températures de dépôt plus importantes, on observe une diminution significative de l'intensité de ce doublet. Cette baisse d'intensité atteste de la diminution progressive du désordre atomique lorsque T_d est augmentée. En conclusion, plus la température de dépôt est élevée, meilleur est l'arrangement atomique de la couche déposée. Ceci confirme l'augmentation de la mobilité de surface des atomes déposés lorsque la valeur de T_d est accrue.

Cette optimisation de l'arrangement atomique augmente naturellement la compacité de l'échantillon déposé et diminue ainsi son épaisseur. Néanmoins, la diminution constatée de l'épaisseur dans la gamme de T_d utilisée est trop importante (~35 %) pour être due uniquement à la 'contraction' de la couche mince.

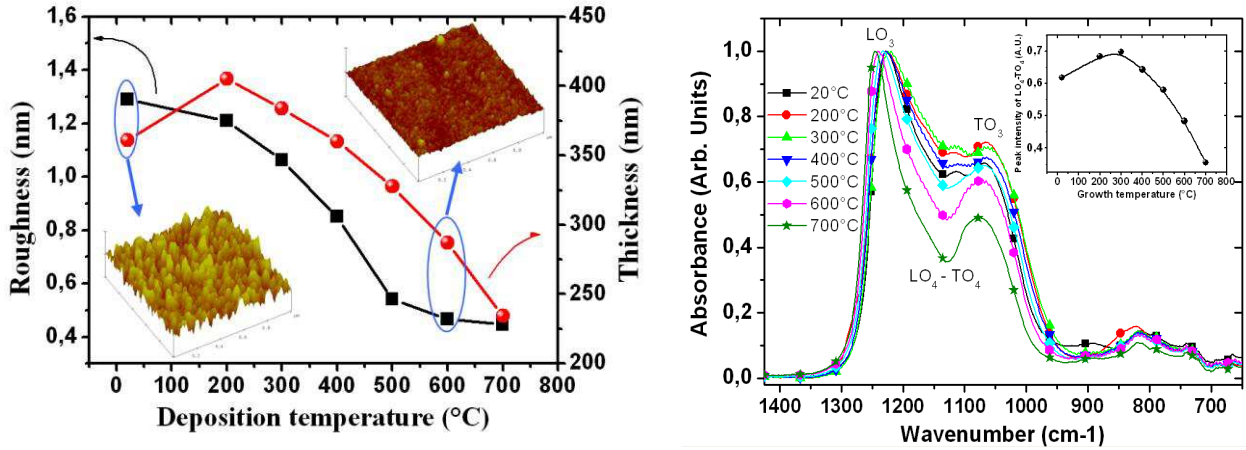


Figure II.3. : En haut : Evolution de la rugosité exprimée par les valeurs de 'Root-mean square' (RMS) mesurées par AFM et de l'épaisseur de dépôt en fonction de la température de dépôt. Deux micrographes AFM (aire : $1 \mu\text{m}^2$) sont montrées pour des dépôts à température ambiante et à 600°C . En bas : Spectres d'absorption infrarouge, collectés à l'angle de Brewster (65°) et normalisés au pic TO_3 . Dans l'encart : évolution de l'intensité des pics $\text{LO}_4\text{-TO}_4$ en fonction de la température de dépôt.

Il est donc fort probable que cette diminution de l'épaisseur soit due, au moins en partie, à des différences dans les mécanismes d'adsorption/désorption des éléments pulvérisés pendant le dépôt à différentes valeurs des T_d , éventuellement accompagnés de création d'espèces volatiles. De tels phénomènes peuvent engendrer des disparités de composition entre échantillons. Il est donc nécessaire d'analyser la composition des différents échantillons déposés.

b) Compositions

Les concentrations en erbium et le pourcentage de silicium en excès sont des valeurs cruciales pour toute étude concernant le système $\text{SiO}_x\text{:Er}$. En ce qui concerne le pourcentage de silicium en excès ($\% \text{Si}_{\text{excès}}$) dans une matrice de SiO_2 , il faut avant tout le définir. En effet, selon les groupes de recherche, cet excès est exprimé suivant deux définitions différentes: soit en pourcentage atomique de silicium total contenu dans la matrice SiO_2 (1^{ère} définition), soit en pourcentage atomique d'excès par rapport au silicium naturellement présent dans le SiO_2 stœchiométrique c'est-à-dire 33% (2^{ème} définition). A titre d'exemple, un $\% \text{Si}_{\text{total}} = 42 \text{ at.}\%$ obtenu suivant la première définition correspond à un excès de Si $\% \text{Si}_{\text{excès}} = 42 - 33 = 9 \text{ at.}\%$, suivant la deuxième définition. Nous utilisons ici la 2^{ème} définition de l'excès de Silicium $\% \text{Si}_{\text{excès}}$ comme un pourcentage d'écart à la stœchiométrie du SiO_2 . La relation suivante décrit la séparation de phase entre le silicium pur et le SiO_2 :



Le pourcentage de Si en excès est donc donné par :

$$\% \text{Si}_{\text{excès}} = 100 \times [1 - (y/2)] \quad (\text{eq. II.3})$$

Rappelons que %Si_{excès} est ici un pourcentage d'écart par rapport à la stœchiométrie du SiO₂ et non un pourcentage atomique. Pour estimer sa valeur, il faut connaître la valeur du paramètre 'y' que l'on peut mesurer à partir du nombre d'onde du pic TO₃ ($\nu_{TO_3}^{SRSO:Er}$) obtenu par FTIR (cf. figure II.3. b). En effet, le pic TO₃ est caractéristique des vibrations Si-O-Si dont le nombre d'onde présente une dépendance linéaire en fonction de l'excès de silicium introduit dans la matrice [12]. Il est donc possible d'estimer l'excès de Si par la relation suivante :

$$\nu_{TO_3}^{SRSO:Er} = A \cdot y + \nu_{TO_3}^{Si} \quad (\text{eq. II.4})$$

Dans le cas particulier du SiO₂ ou y=2 on a :

$$A = \frac{\nu_{TO_3}^{refSiO_2} - \nu_{TO_3}^{Si}}{2} \quad (\text{eq. II.5})$$

Le paramètre y peut donc être déduit de:

$$y = 2 \cdot \frac{\nu_{TO_3}^{SRSO:Er} - \nu_{TO_3}^{Si}}{\nu_{TO_3}^{refSiO_2} - \nu_{TO_3}^{Si}} \quad (\text{eq. II.6})$$

En combinant les équations (II.3) et (II.6) pour éliminer y on obtient la relation suivante :

$$\%Si_{excès} = \frac{\nu_{TO_3}^{ref SiO_2} - \nu_{TO_3}^{SRSO:Er}}{\nu_{TO_3}^{ref SiO_2} - \nu_{TO_3}^{Si}} \times 100 \quad (\text{eq. II.7})$$

avec $\nu_{TO_3}^{ref SiO_2}$ et $\nu_{TO_3}^{SRSO:Er}$ représentant, respectivement, les nombres d'onde associés aux pics TO₃ du SiO₂ et du SRSO:Er, tandis que $\nu_{TO_3}^{Si}$ celui du pic TO₃ du Si pur.

Le paramètre %Si_{excès} peut donc être estimé en indexant les valeurs successives prises par $\nu_{TO_3}^{SRSO:Er}$ pour chaque échantillon. On peut cependant voir que, selon l'équation (II.7), la valeur de %Si_{excès} dépend également de $\nu_{TO_3}^{ref SiO_2}$. Ce paramètre est généralement supposé constant dans la plupart des articles publiés à ce sujet [13-17], mais il est susceptible d'évoluer en fonction du désordre atomique régnant dans l'échantillon. Or, nous avons vu que le désordre atomique des échantillons de SiO_x:Er est progressivement réduit en fonction de T_d . En toute logique, le SiO₂ (stœchiométrique) présentera aussi ce désordre atomique sur toute la gamme de T_d . Pour que l'estimation de %Si_{excès} soit suffisamment rigoureuse, il convient donc de fabriquer un échantillon référence de SiO₂ pour chaque température de dépôt T_d , afin de tenir compte de ce désordre. Un tel échantillon référence est déposé pour chaque T_d dans les mêmes conditions du SRSO:Er correspondant mais par la pulvérisation des deux seules cibles SiO₂ et Er₂O₃. Quant au paramètre $\nu_{TO_3}^{Si}$ associé au Si pur (ou plus exactement aux vibrations Si-O-Si dans une matrice Si contenant de l'O à l'état de dopage), il peut être raisonnablement considéré comme constant en fonction de T_d ($\nu_{TO_3}^{Si} = 960 \text{ cm}^{-1}$). La figure II.4 présente l'évolution des

pics $\nu_{TO_3}^{ref SiO_2}$ et $\nu_{TO_3}^{SRSO:Er}$ en fonction de T_d . On peut voir que les deux paramètres susmentionnés évoluent de manière similaire en fonction de T_d , passant par un minimum (200°C pour SiO₂:Er et 300°C pour SiO_x:Er), puis augmentant pour des températures de dépôt plus élevées. Quant à la référence SiO₂:Er qui ne contient pas de Si en excès, la variation de son pic TO₃ reflète donc uniquement une évolution du désordre atomique existant au sein de l'échantillon. Pour obtenir une bonne évaluation de l'excès de Si dans le système SiO_x:Er il est donc nécessaire de faire un étalonnage FTIR via la comparaison du spectre de l'échantillon à celui de sa référence, c'est à dire pour chaque T_d , afin de soustraire le 'bruit' dû au désordre dans la matrice.

La relation II.7 nous permet donc d'obtenir l'évolution du %Si_{excès} en fonction de T_d . Les résultats sont montrés sur la figure II.5. On peut voir que %Si_{excès} présente une variation parabolique dont le maximum est situé à $T_d = 300-400^\circ\text{C}$. Les valeurs déterminées pour %Si_{excès} vont de 2-4% pour les minima (RT et 700°C) à ~12% pour le maximum (300-400°C).

Afin de confirmer la fiabilité de ces résultats, une analyse par une méthode indépendante est nécessaire. Nous utilisons ici l'ellipsométrie spectroscopique pour mesurer les indices de réfraction des différents échantillons. On peut voir sur la figure II.5 que l'évolution de l'indice de réfraction est similaire à celle de l'excès de silicium, tel qu'estimé par FTIR. A noter que les échantillons dit de référence (SiO₂:Er) présentent un indice de réfraction quasiment indépendant de la température de dépôt et égal à 1,46. Pour les échantillons SiO_x:Er, considérés comme étant un mélange de SiO₂ et de Si, les valeurs d'indice de réfraction sont régies par la quantité de silicium en excès présent dans l'échantillon. Sachant que le silicium possède un indice de réfraction plus élevé que celui du SiO₂, l'augmentation de l'indice est une indication claire d'un accroissement de l'excès de Si. Les évolutions similaires de n et de l'excès de Si prouvent donc que la méthode d'estimation utilisée via la technique FTIR donne des résultats apparemment fiables. Ceci nous permet de souligner l'impact de la température de dépôt sur la quantité de Silicium en excès effectivement introduite dans l'échantillon. D'autre part, une analyse SIMS de la concentration en erbium [Er] montre que celle-ci est également dépendante de T_d . Les résultats sont montrés figure II.5 : [Er] diminue lorsque T_d augmente de l'ambiante à 700°C, passant de 3.7×10^{20} at.cm⁻³ à 6.1×10^{19} at.cm⁻³. La température de dépôt a donc une influence importante sur la composition du matériau déposé.

Les origines de cette dépendance sont probablement dues à des différences d'adsorption/désorption en fonction de la température ou à la création d'espèces volatiles influencées par la température du substrat [18-21]. A cet égard, on peut estimer que la baisse du Si en excès pour $T_d > 300^\circ\text{C}$ peut être due, par exemple, à la formation de SiO volatiles, comme démontrée par ailleurs [18,19,21]. De tels processus et autres mécanismes d'adhérence des éléments pulvérisés, dépendant de la température et donc de T_d , peuvent également impacter [Er] et être à l'origine de sa baisse d'un facteur 5.

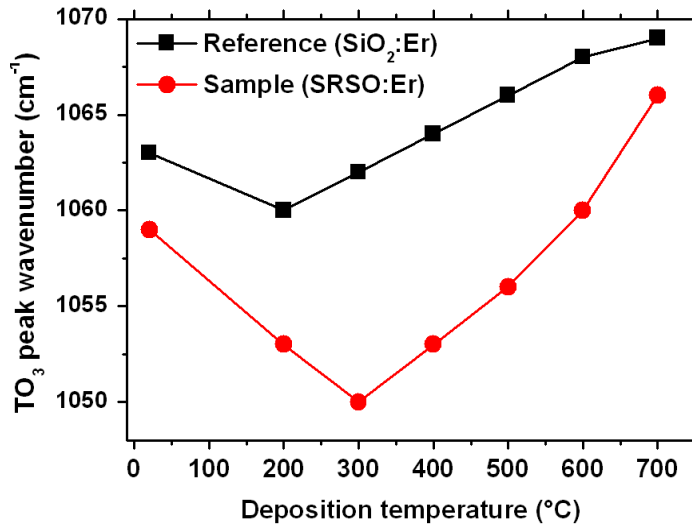


Figure II.4. : Evolution du nombre d'onde associé au pic TO_3 en fonction de la température de dépôt pour la référence $SiO_2:Er$ (carrés) et pour les échantillons $SiO_x:Er$ (ronds)

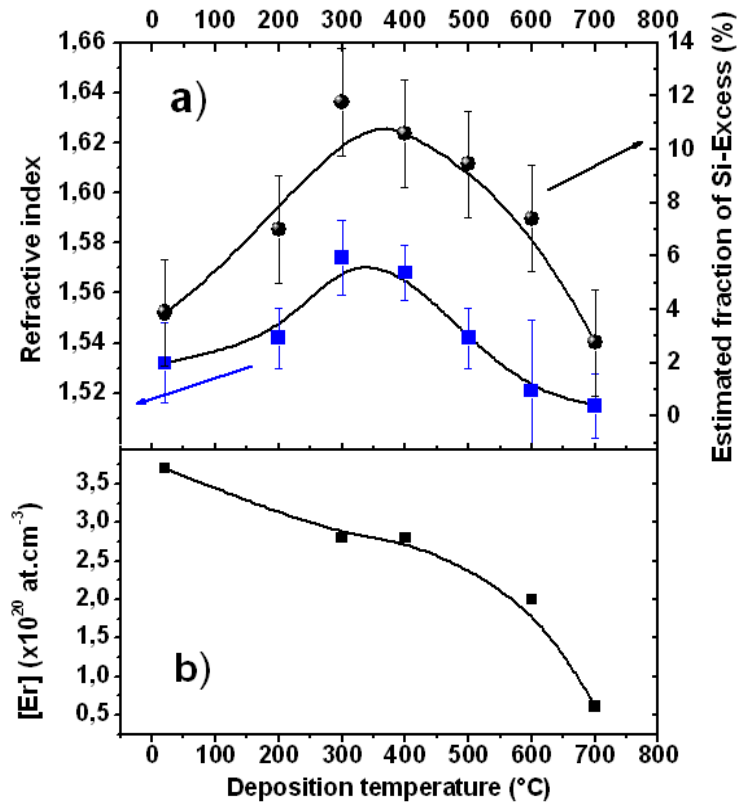


Figure II.5. : En haut : variation de l'excès de silicium estimé par FTIR (ronds) et variation de l'indice de réfraction mesuré à 633 nm (carrés) en fonction de la température de dépôt. En bas : Evolution de la concentration en erbium mesuré par SIMS en fonction de la température de dépôt.

c) Mesure de l'agglomération

Qualitativement, la variation de %Si_{excès} peut être raisonnablement considérée comme réelle, comme attesté par l'évolution de l'indice de réfraction. Mais une incertitude subsiste quant aux les résultats concernant l'estimation du pourcentage de silicium en excès. En effet, le pic TO₃ détecté par FTIR n'est sensible qu'à la vibration d'élongation asymétrique du groupe Si-O-Si [12]. Donc, dès lors que s'établit une liaison Si-Si entres atomes de Si en excès, ceux-ci ne seront pas détectés par la méthode FTIR. Or nous avons vu que la température de dépôt a une forte influence sur l'arrangement atomique et sur la diffusion en surface pendant le dépôt. Les liaisons Si-Si étant naturellement stables, il est fortement probable que l'augmentation de la température de dépôt favorise la formation de celles-ci. Il est donc important de connaître la part du Si en excès qui s'agglomère en nc-Si pendant le dépôt.

Pour résoudre ce problème, il est nécessaire d'utiliser une méthode de mesure permettant d'obtenir la valeur absolue de l'excès de Si. Nous avons choisi d'utiliser la spectroscopie EDX (Energy dispersive X-ray) disponible au laboratoire. Cette technique utilise la détection de l'émission X des matériaux examinés, en réponse à leur excitation par un faisceau d'électrons. Chaque raie émise et détectée est caractéristique d'un élément, permettant ainsi la détermination de la composition des échantillons. Le faisceau d'électrons envoyés sur l'échantillon se propageant jusqu'à 1,25 µm au cœur du matériau, il est nécessaire que l'échantillon analysé soit épais d'au moins 1,5 µm, afin de ne pas 'déborder' sur le substrat. Pour ce faire, une nouvelle série d'échantillons, plus épais, a été fabriquée (même paramètres utilisés mais temps de dépôt de 10 h). Une fois l'excès de silicium mesuré par EDX, et en comparant celui-ci à la mesure FTIR qui ne détecte pas les liaisons Si-Si, il est possible d'estimer la proportion d'atomes de Si agglomérés. En partant du principe que la séparation de phase entre SiO₂ et Si est incomplète et que seulement une fraction du silicium en excès est sous forme de clusters, le reste étant des atomes de Si isolés, l'équation (II.2) devient :

$$SiO_x \rightarrow \frac{x}{y} SiO_y + \frac{y-x}{y} Si \quad (\text{eq. II.8})$$

Ici SiO_y est la matrice résultante, laquelle peut être décrite comme une matrice de SiO₂ renfermant les atomes de Si isolés. L'excès de Si détecté par FTIR concerne uniquement ces atomes de Si isolés. Partant de cette relation, le pourcentage atomique d'excès de Si se trouvant sous forme d'agglomérats est évalué à partir de la relation suivante :

$$\%Si_{\text{aggloméré}} = 100 \times \frac{\frac{y-x}{y}}{1+x} \quad (\text{eq.II.9})$$

Notons ici que cette valeur est normalisée par (1+x) pour obtenir la valeur du pourcentage atomique de l'excès de Si aggloméré, afin de pouvoir comparer de façon claire l'excès de Si aggloméré et l'excès total de Si. Le pourcentage atomique de l'excès de Si total s'obtient par :

$$\%Si_{\text{excès total}} = 100 \times [1-(x/2)]/[1+x], \quad (\text{eq. II.10})$$

la valeur du paramètre x représentant le rapport $x = [O]/[Si]$ est obtenu par les mesures EDX,

Comme mentionné plus haut, l'excès total de Si se décompose en Si aggloméré et Si isolé. On retrouve bien cette distinction par l'équation suivante :

$$\%Si_{\text{excès total}} = \%Si_{\text{aggloméré}} + \%Si_{\text{isolé}} \quad (\text{eq. II.11})$$

A l'aide des mesures EDX (x) et des mesures FTIR (y) nous obtenons les évolutions séparées de $\%Si_{\text{excès total}}$ et de $\%Si_{\text{aggloméré}}$, telle que montrées par la figure II.6. L'évolution de l'excès total de Si augmente jusqu'à $T_d = 500^\circ\text{C}$ avant de diminuer pour des valeurs plus élevées de T_d . La première remarque que l'on peut faire est que le maximum de Si total est décalé par rapport à la première série d'échantillons (maximum de $\%Si$ à $T_d = 300\text{-}400^\circ\text{C}$). Ce décalage est dû à l'agglomération du Si en excès qui masque une partie de l'excès de Si détectable par FTIR.

A noter que les valeurs de Si aggloméré et de l'excès total de Si sont toutes deux données en pourcentage atomique et peuvent donc être directement comparées. On constate d'ailleurs qu'à mesure que T_d augmente, la fraction agglomérée est de plus en plus importante et rejoint même la valeur de l'excès total à 700°C . Ces tracés suggèrent trois conclusions principales : (i) l'augmentation de la température de dépôt accroît progressivement l'agglomération du silicium en excès, (ii) la différence entre excès total et fraction agglomérée (différence correspondant au % de Si isolé) se réduit à mesure que T_d est augmentée, (iii) à 700°C , les deux quantités se rejoignent en une même valeur, indiquant une séparation de phase complète entre SiO_2 et Si en excès. La température de dépôt a donc une forte influence sur l'agglomération du silicium en excès. D'autre part, on vérifie bien ici que les résultats obtenus par la méthode FTIR sont loin de donner une vraie estimation du montant total de l'excès de Si, car la figure II.5 a) et la figure II.6 ne présentent pas la même évolution en fonction de T_d .

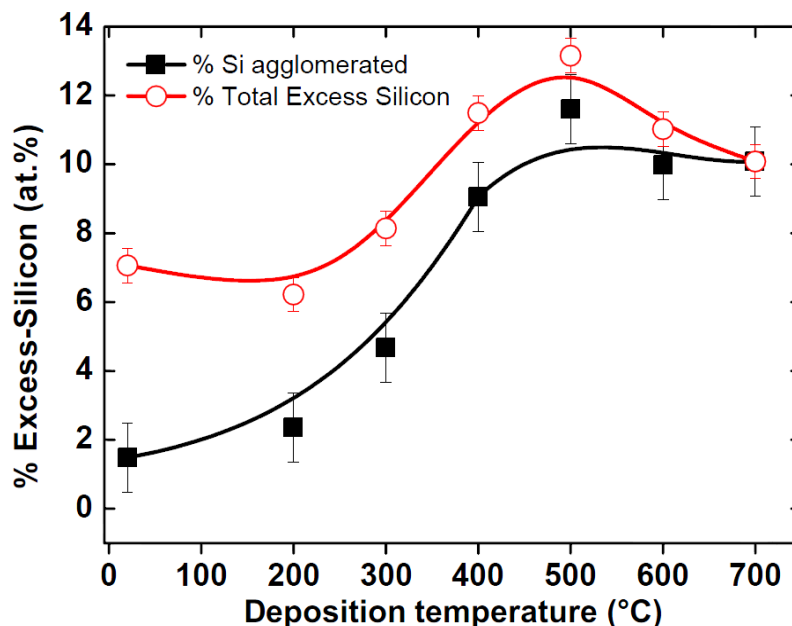


Figure II.6. : Comparaison des évolutions de l'excès de silicium total mesuré par EDX (ronds creux) et de la fraction agglomérée de Si (carrés pleins) en fonction de la température de dépôt. Les courbes sont des guides pour les yeux.

En effet, la quantité maximum de Si en excès mesuré par FTIR se trouve décalé à cause de l'agglomération. La technique du FTIR reste cependant très utile puisqu'elle permet, grâce à la comparaison avec les mesures XPS, de mettre en évidence l'agglomération du Si et la formation de sensibilisateurs potentiels en cours de dépôt.

Pour résumer, la température de dépôt a donc une grande influence sur les caractéristiques structurales et la composition de l'échantillon déposé. Voyons maintenant quelles sont les répercussions sur les propriétés optiques.

II.2.2. Propriétés de photoluminescence

a) Description de l'expérience de photoluminescence

Nous nous intéressons aux propriétés optiques des échantillons déposés, et plus particulièrement à leurs propriétés de photoluminescence (PL). En fonction de la longueur d'onde d'excitation et du spectre de PL obtenu, on peut obtenir des renseignements importants sur les centres émetteurs présents dans l'échantillon ainsi que les mécanismes d'excitation. Nous décrivons ici brièvement le principe de cette technique. Comme illustré sur la figure II.7, un faisceau lumineux d'un laser Ar⁺, dont la longueur d'onde peut être sélectionnée de façon discrète à 514 nm, 488 nm, 476 nm, 458 nm, est focalisé sur une aire donnée de l'échantillon. Cette étude est basée en grande partie sur la comparaison des spectres et intensités de PL enregistrés de divers échantillons. Pour cela, nous avons dû adopter un protocole expérimental permettant une telle comparaison. Nous utilisons donc un support d'échantillons sur lequel sont fixés dans un même plan une série de 5 échantillons pouvant être déplacés mécaniquement dans ce plan. Ainsi la tache de focalisation du faisceau d'excitation sur chacun des échantillons reste la même et le plan focal de la lentille de collimation vers le monochromateur aussi, par conséquent l'angle solide de collection reste constant quel que soit l'échantillon. D'autre part, le porte-échantillon est fixé au même endroit par des butées mécaniques pour l'analyse d'autres séries d'échantillons. Les séries d'analyses de PL sont donc elles aussi comparable entre elles.

Dans cette étude, nous utilisons la longueur d'onde de 476 nm qui est non résonante avec les ions Er, afin de nous assurer que leur excitation se produit de façon indirecte, via des sensibilisateurs. L'émission de PL est récupérée par le système de détection, via des lentilles de collimation tel que représenté sur la figure II.7. Un miroir amovible permet de diriger le signal collecté vers des détecteurs appropriés, en fonction de la gamme de longueurs d'onde que l'on souhaite analyser. Le faisceau laser est modulé mécaniquement par un hacheur imposant une fréquence donnée au signal, et permettant la détection synchrone et l'amélioration du rapport signal/bruit.

Le monochromateur, couplé à un détecteur Germanium refroidi permet l'analyse de la partie infrarouge du signal émis par l'échantillon, tandis que le photomultiplicateur permet l'analyse de la gamme Visible/proche IR.

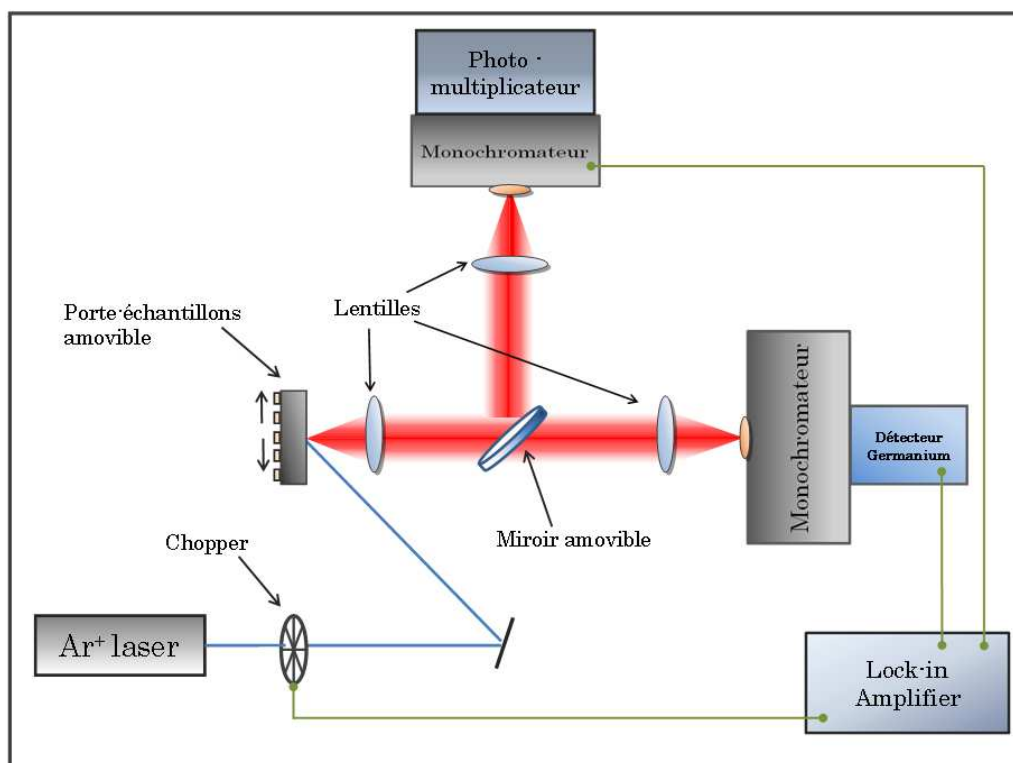


Figure II.7. : Illustration du dispositif de photoluminescence utilisé. Un faisceau laser de longueur d'onde discrète est focalisé sur une aire donnée de la surface de l'échantillon à analyser. Le signal émis par l'échantillon est dirigé ensuite vers un détecteur approprié

b) Analyses de la photoluminescence et des temps de vie

La figure II.8 montre les spectres de PL de la série d'échantillons déposée à T_d variable de l'ambiante à $700^\circ C$ pour les deux gammes de longueur d'onde d'intérêt : de 600 à 900 nm pour l'émission des nc-Si et autour de $1,5 \mu m$ pour l'émission des ions Er^{3+} . Cette dernière correspond à la transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ de l'ion erbium. On peut voir que l'émission des nc-Si augmente brusquement lorsque T_d passe de l'ambiante à $200^\circ C$, puis diminue continuellement jusqu'à $700^\circ C$. A l'inverse, l'émission de l'erbium à $1,53 \mu m$ augmente graduellement en fonction de T_d , puis décroît fortement à $T_d = 700^\circ C$. La présence d'une émission significative des ions Er^{3+} pour des échantillons non recuits et excités par une longueur d'onde non résonante atteste d'une excitation indirecte des Er^{3+} dès $T_d = 200^\circ C$.

Les photons incidents envoyés sur l'échantillon sont en grande majorité absorbés par les nc-Si, générant des excitons qui se trouvent ainsi confinés au sein des nc-Si. Trois mécanismes peuvent régir le comportement de l'exciton confiné : (i) la recombinaison radiative par l'émission d'un photon dont la longueur d'onde est environ celle du gap du nc-Si, (ii) la recombinaison non-radiative à travers des canaux divers (défauts, vibrations de la matrice, ...) ou enfin (iii) le transfert d'énergie vers un ion Er^{3+} voisin. La bande d'émission dans le visible étant due à la recombinaison radiative de la population des nc-Si présents dans l'échantillon, cette population de nc-Si ne transfère donc pas son énergie vers les ions Er^{3+} . L'augmentation systématique de l'intensité de PL à $1,5 \mu m$ au détriment de celle des nc-Si témoigne ici d'une augmentation de l'efficacité de la sensibilisation des Er^{3+} par les nc-Si, via un transfert d'énergie, attestant ainsi de la formation de sensibilisateurs sous forme de nc-Si pendant le dépôt.

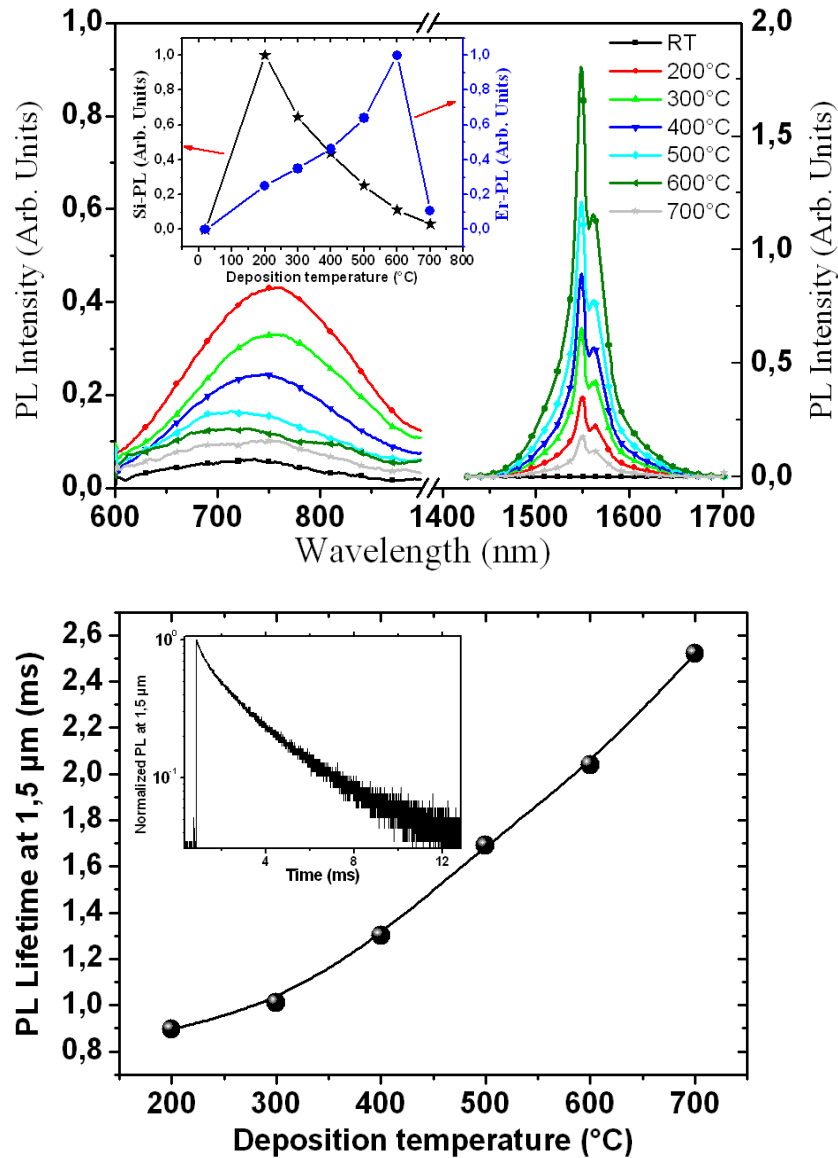


Figure II.8 : *En haut : Spectres de photoluminescence des échantillons de $\text{SiO}_x:\text{Er}$ pour différentes températures de dépôt. Encart : évolution des intensités de PL des nc-Si (étoiles noires) et des ions Er^{3+} (ronds bleus) avec la température de dépôt. En bas : Evolution du temps de déclin de l'erbium à $1,5 \mu\text{m}$ en fonction de T_d . Encart : tracé type du temps de déclin.*

On peut raisonnablement supposer que les sensibilisateurs nc-Si commencent à se former à partir de $T_d = 200^\circ\text{C}$, étant donné qu'en dessous de cette température seuil, l'émission dans le visible est très faible et celle de l'erbium est inexistante. Il est important de constater que l'émission à $1,5 \mu\text{m}$ est améliorée d'un facteur 5 environ lorsque T_d est augmentée de 200°C à 600°C , nonobstant la diminution de la concentration en erbium. Cela témoigne d'une sensibilisation accrue de la quantité d'erbium existant en fonction de T_d , qui est à mettre sur le compte de l'augmentation de la population des nc-Si. Cette suggestion est tout à fait en accord avec l'accroissement de la proportion de Si aggloméré (fig. II.6).

L'intensité de PL à 1,5 μm n'est pas seulement liée au nombre de sensibilisateurs couplés aux ions Er^{3+} . Un facteur également très important à connaître est le temps de vie des ions Er^{3+} à 1,5 μm , de plus il nous renseigne sur la qualité de la matrice hôte. La 'qualité' d'une matrice étant un terme un peu vague, on la définit ici par sa faculté à favoriser les recombinaisons radiatives de l' Er^{3+} plutôt que celles non-radiatives. Plus le temps de vie à 1,5 μm sera proche du temps de recombinaison radiatif des Er^{3+} (~10-12 ms), meilleure sera la qualité de la matrice. La figure II.8. b) montre l'évolution du temps de déclin des Er^{3+} à 1,5 μm en fonction de T_d ainsi qu'un tracé type du déclin (dans l'encart). L'allure de la courbe est simple : le temps de déclin augmente continuellement en fonction de T_d , passant de ~900 μs pour $T_d = 200^\circ\text{C}$ à ~2,5 ms μs pour $T_d = 700^\circ\text{C}$. L'accroissement de la température de dépôt permet donc d'améliorer progressivement la qualité de la matrice hôte. Ce résultat est prévisible étant donné la diminution de la rugosité de surface et du désordre atomique constaté en figure II.3. Une T_d élevée va donc permettre aux ions Er^{3+} de diffuser pendant le dépôt vers des sites propices à leur activité optique (cf. chapitre I). Notons que les valeurs de temps de vie reportées ici sont supérieures de presque un ordre de grandeur aux valeurs correspondantes pour des couches minces recuites, telle que reportées par d'autres groupes [22-24]. La température de dépôt a donc une influence importante, et sur le nombre d'erbium sensibilisés, et sur l'environnement atomique de ceux-ci.

c) *Excitation directe et indirecte*

Il nous reste malgré tout un point à éclaircir concernant l'échantillon déposé à $T_d = 700^\circ\text{C}$. En effet, la PL à 1,5 μm chute brusquement lorsque T_d passe de 600°C à 700°C . Afin de mieux comprendre ce phénomène, nous utilisons la longueur d'onde $\lambda = 980 \text{ nm}$ d'un laser saphir-titane. L'énergie associée à cette longueur d'onde est résonante avec le niveau $^4\text{I}_{11/2}$ mais elle est en deçà du gap des nc-Si et donc non absorbée par ces derniers. Par conséquent, tout photon émis aux alentours de 1,5 μm proviendrait donc des ions Er^{3+} excités directement par le laser et non par transfert via les nc-Si. Les intensités de PL obtenues seraient donc proportionnelles au nombre d' Er^{3+} optiquement actifs.

La figure II.9 compare l'évolution de l'émission à 1,5 μm lorsque les échantillons sont excités directement à 980 nm ou via les nc-Si excités à 476 nm. On voit clairement que, quelle que soit l'excitation (directe ou indirecte), l'évolution de la PL est la même en fonction de T_d .

Notons que les intensités de PL obtenues par excitation à 980 nm sont multipliées par un facteur 10^4 pour pouvoir aisément les comparer à celles obtenues par excitation indirecte. Ce facteur est dû à la différence de sections efficaces d'absorption à 476 nm et à 980 nm et également aux géométries différentes adoptées pour les deux expériences réalisées sur des dispositifs différents. Ce facteur n'est toutefois pas aberrant car dans le système $\text{SiO}_x:\text{Er}$ on a généralement $\sigma_{\text{eff},476\text{nm}} \approx 10^4 \times \sigma_{\text{eff},980\text{nm}}$.

Le résultat montré figure II.9 suggère que l'augmentation de T_d provoque un accroissement du nombre d'ions Er^{3+} optiquement actifs jusqu'à 600°C . Il est important de voir que la PL chute pour $T_d = 700^\circ\text{C}$, que ce soit pour l'excitation directe ou via les nc-Si. Cette brusque diminution est donc provoquée principalement par un comportement lié aux centres émetteurs (ions Er^{3+}) et non aux sensibilisateurs. L'explication la plus plausible réside dans l'amorce d'une agglomération de ces ions Er^{3+} qui commence à se produire lorsque T_d excède 600°C . La diffusion de surface des ions erbium pendant le dépôt devient grande et provoque ainsi leur agglomération, et par voie de conséquence, la réduction du nombre des ions Er^{3+} optiquement actifs [25]. Il en résulte, bien entendu, la forte chute observée de l'intensité de PL à 1,5 μm .

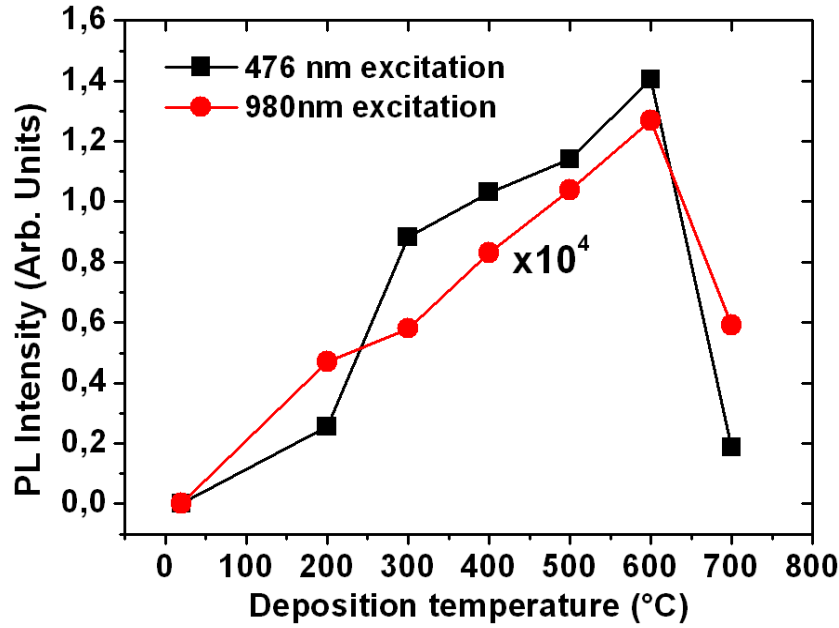


Figure II.9 : Evolutions comparées de l'intensité de PL à 1,5 μm pour deux longueurs d'onde d'excitation différentes : $\lambda_{indirecte} = 476$ nm (carrés noirs) est non-résonante avec l'erbium et résulte en une excitation indirecte de ceux-ci via les nc-Si tandis que : $\lambda_{directe} = 980$ nm (ronds rouges) permet l'excitation résonante de l'erbium au niveau $^4I_{11/2}$.

La température de dépôt gouverne donc trois différents phénomènes physiques cruciaux : (i) la variation de l'excès de silicium et de la concentration en erbium, (ii) la formation et la croissance des sensibilisateurs nc-Si ainsi que la diffusion des Er^{3+} , et (iii) l'amélioration de la qualité de la matrice hôte, comme en témoigne la réduction du désordre atomique et l'augmentation du temps de vie des Er^{3+} .

Ces trois phénomènes simultanés nous amènent à un résultat bénéfique mais néanmoins paradoxal : l'intensité de PL augmente malgré la baisse de la concentration en Er^{3+} . Travailler à température de dépôt élevée permet donc de tirer un meilleur profit des centres luminescents en présence, probablement grâce à une meilleure distribution et des sensibilisateurs et des centres émetteurs Er^{3+} . De plus, les centres émetteurs (Er^{3+}) sont localisés dans un environnement plus propice à la recombinaison radiative de leurs porteurs.

d) Augmentation du couplage ?

Il reste malgré tout une incertitude concernant l'explication physique qui gouverne l'augmentation de l'intensité de PL des ions Er excités via les nc-Si. En effet, l'origine de cette augmentation n'est pas claire : s'agit-il d'un accroissement du nombre d'ions Er^{3+} optiquement actifs ou d'une amélioration du transfert nc-Si \Rightarrow Er^{3+} ? Afin de répondre à cette question, examinons la relation corrélant l'intensité PL, I_{PL} , au nombre d'erbium émetteurs, N_{Er} :

$$I_{PL} \propto \frac{\sigma_{abs} \cdot N_{Er} \cdot \tau}{\tau_{rad}} \quad (\text{eq. II.12})$$

avec σ_{abs} la section efficace d'absorption effective de l'ion Er, τ le temps de déclin de l'erbium à 1,5 μm et τ_{rad} le temps de vie radiatif de l'erbium dans la matrice SiO_x . Sachant que la matrice utilisée est la silice légèrement sous-stœchiométrique (SiO_x), on peut considérer τ_{rad} comme constant pour tous les échantillons. Cette supposition est raisonnable si l'on en croit les résultats de Snoeks et al [26] ainsi que ceux de Daldosso et al. [27] qui montrent que τ_{rad} est corrélé à l'indice de réfraction, lequel varie peu ($\sim 3\%$) pour les échantillons étudiés (cf. fig. II.5). L'influence des nc-Si sur τ_{rad} est ici considérée comme limitée, puisque la taille des sensibilisateurs formés et leur distance vis-à-vis des ions Er^{3+} ne devraient pas notablement varier pour modifier sensiblement les valeurs de τ_{rad} [28]

D'autre part, pour une longueur d'onde d'excitation donnée, on peut supposer σ_{abs} comme constant. Nous discuterons de cette hypothèse par la suite. Ces considérations permettent de déduire de la relation (2.10) à l'expression suivante :

$$N_{\text{Er}} \propto \frac{I_{\text{PL}} / I_0}{\tau} \quad (\text{eq. II.13})$$

où I_0 est l'intensité de PL à 1,5 μm que nous choisissons ici comme étant celle de l'échantillon déposé à 200 °C.

Cette relation nous permet d'obtenir l'augmentation relative du nombre d'erbium excités. L'intérêt est ici de comparer l'augmentation relative du nombre d'émetteurs Er, en fonction de la température de dépôt, pour les deux longueurs d'onde d'excitation utilisées (476 nm et 980 nm). La figure II.10 compare cette évolution pour les deux raies d'excitation. On peut voir que le nombre d'ions Er^{3+} excités via les nc-Si augmente d'un facteur 3 lorsque T_d passe de 200 °C à 300 °C, puis décroît lentement jusqu'à 2,5 à 600 °C, avant de chuter pratiquement à 0 pour $T_d = 700$ °C. A l'inverse, le nombre d'ions Er^{3+} émetteurs (i.e. excités à 980 nm) ne varie quasiment pas avec T_d entre 200 °C et 600 °C mais chute aussi à presque 0 pour $T_d = 700$ °C.

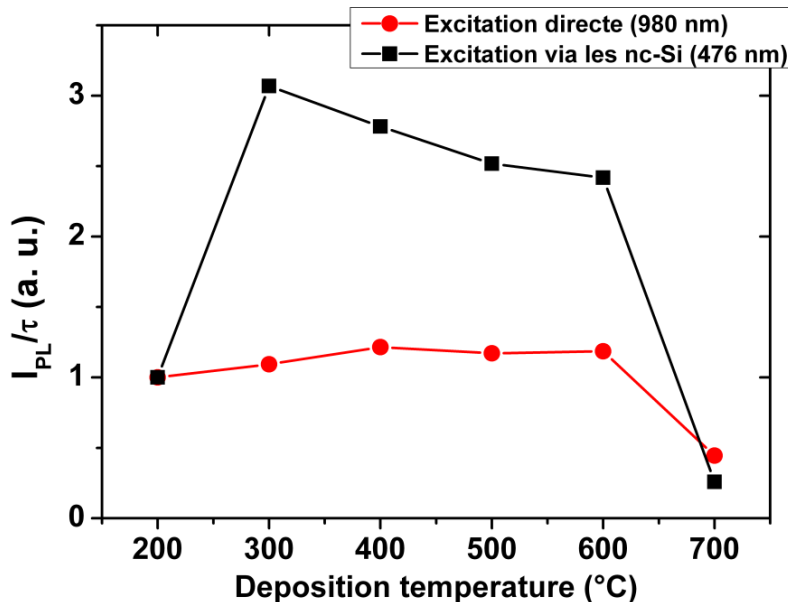


Figure II.10 : Evolutions comparées des ratios I_{PL}/τ à 1,5 μm avec la température de dépôt, pour deux longueurs d'onde d'excitation différentes : $\lambda_{\text{indirecte}} = 476$ nm (carrés noirs) $\lambda_{\text{directe}} = 980$ nm (ronds rouges).

L'hypothèse que la section efficace d'absorption est constante pour $\lambda_{\text{indirecte}} = 476$ nm est raisonnable pour T_d entre 200 °C et 300 °C. En effet, dans cette gamme de T_d la quantité de Si en excès ainsi que la part du Si aggloméré augmentent peu (fig. II.6) et la PL des nc-Si entre ces deux températures est centrée sur la même longueur d'onde (750 nm), ce qui signifie que la taille moyenne des nc-Si n'a pas changée (~ 2 nm). Comme la valeur de σ_{abs} est principalement gouvernée par la taille de nc-Si, [29, 30], on peut donc estimer que celle-ci n'a pas varié sur cette gamme restreinte de température. L'augmentation brutale de I_{PL}/τ se produisant dans cette gamme de T_d traduit donc bien une augmentation du couplage. Il est plus difficile de se prononcer pour la gamme de $T_d > 300^\circ\text{C}$ car l'évolution du nombre et de la taille des nc-Si peut faire évoluer conjointement l'absorption par les nc-Si et le couplage des Er^{3+} .

Pour une excitation à 980 nm, l'augmentation de la PL à $1,5 \mu\text{m}$ en fonction de T_d (fig. II.9) n'est donc pas due à une augmentation du nombre d'ions Er^{3+} optiquement actifs mais plutôt à l'optimisation de leur temps de vie, augmentant ainsi le nombre de photons collectés en PL intégrée. Par ailleurs, l'augmentation du couplage d'un facteur 3 est intéressante mais cela traduit uniquement l'amélioration par rapport à l'échantillon déposé à $T_d = 200^\circ\text{C}$. Le facteur d'augmentation du couplage en fonction de T_d est en réalité beaucoup plus élevé car pour un dépôt à température ambiante, l'émission des Er^{3+} est nulle. D'autre part, la légère baisse du couplage entre 300 °C et 600 °C peut être mise sur le compte de la diminution de la quantité d'erbium, qui a pour effet d'augmenter la distance nc-Si \leftrightarrow Er^{3+} et la quantité de signal. Finalement, la chute d'émission à 700 °C dans les deux cas d'excitation prouve bien que nous avons affaire à une agglomération des ions Er^{3+} .

e) Recuit post-dépôt

Nous avons vu que les échantillons déposés à température ambiante n'émettent pas en raison de l'absence de sensibilisateurs. Néanmoins, il est possible de forcer la formation de nc-Si par le biais d'un recuit post-dépôt. Il convient donc de comparer l'effet de ce recuit post-dépôt sur un échantillon déposé à l'ambiante à un dépôt à température élevée qui est en quelque sorte un 'recuit pendant le dépôt' (recuit "in situ"). Ainsi, nous avons comparé l'émission optique de chaque échantillon déposé à une température T_d donnée *non recuit* avec un échantillon équivalent déposé à température ambiante puis recuit à la température $T = T_d$ pendant 2 h (i.e. équivalent à la durée de dépôt). De cette manière, les deux séries d'échantillons ont été soumis au même 'apport' ou 'budget' thermique, que ce soit pendant ou après le dépôt. Une telle comparaison nécessite que tous les échantillons aient une même concentration en erbium, or ce n'est pas le cas ici. Afin de s'affranchir de ce problème, nous utilisons l'efficacité de PL de l'erbium que l'on définit comme le rapport $I_{\text{PL}}^{\text{Er}} / N_{\text{Er}}$. Les temps de déclin ne sont pas pris en compte car ils présentent des valeurs similaires pour les deux séries d'échantillons. La figure II.11 compare donc l'efficacité de PL des ions Er^{3+} de la série d'échantillons déposés pendant 2h à T_d variant de l'ambiante à 700°C à la série d'échantillons déposés à l'ambiante puis recuits à $T = T_d$ pendant 2h. Pour les échantillons déposés à T_d plus élevée que l'ambiante, on constate une augmentation de l'efficacité de PL d'un facteur ~ 7 lorsque T_d passe de 200°C à 700°C.

De plus, cette efficacité de PL, comparée à ses analogues déposés à l'ambiante puis recuits, est systématiquement supérieure, et ce, d'un facteur allant jusqu'à 4 pour une température de traitement thermique de 600°C. Ce dernier résultat démontre bien l'intérêt de réaliser des dépôts à température élevée.

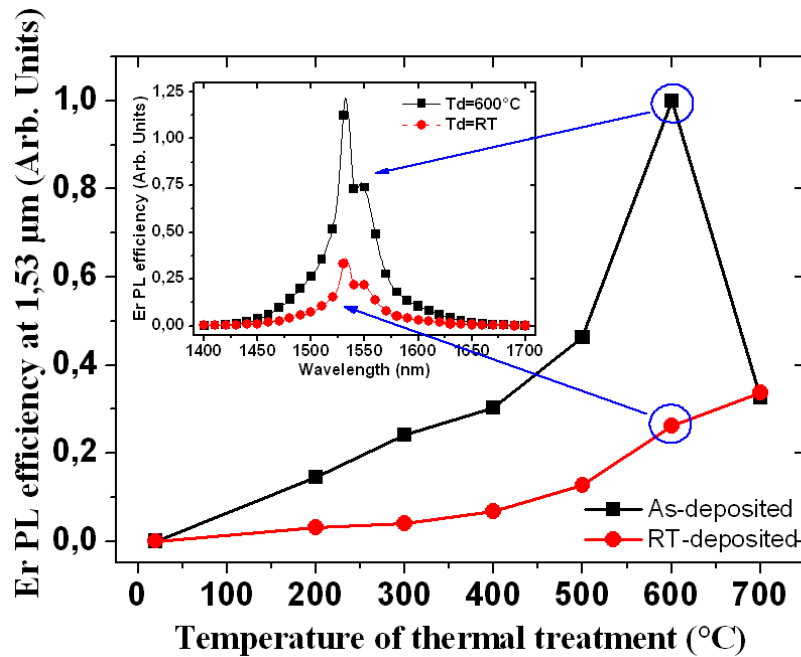


Figure II.11 : *En haut :* Evolution de la rugosité exprimée par les valeurs de 'Root-mean square' (RMS) mesurées par AFM et de l'épaisseur de dépôt en fonction de la température de dépôt. Deux micrographes AFM (aire : $1 \mu\text{m}^2$) sont montrées pour des dépôts à température.

Ceci favorise la diffusion de surface pendant le dépôt des éléments adsorbés, lesquels diffusent avec une énergie d'activation relativement faible. En comparaison, la diffusion des atomes dans le volume pendant un traitement thermique post-dépôt donne de moins bons résultats du fait d'une énergie d'activation beaucoup plus grande pour la diffusion dans le volume [31].

Cette méthode ne constitue donc pas uniquement un gain de temps, quoique important, mais également une manière d'améliorer les propriétés optiques des couches minces de $\text{SiO}_x:\text{Er}$. D'autant plus que ces dernières propriétés peuvent être encore améliorées par un recuit post-dépôt.

II.3. CONCLUSION

Nous avons donc analysé en détail l'influence de la température du substrat pendant le dépôt de films minces de $\text{SiO}_x:\text{Er}$. Ce paramètre a une grande influence d'une part sur la composition du film, sur la diffusion des atomes pendant le dépôt et sur les propriétés optiques des films tels que déposés (qualité de la matrice). Nous avons notamment démontré, que l'augmentation de T_d permet une meilleure distribution des sensibilisateurs (nc-Si) et des émetteurs bénéficiant de la sensibilisation (Er^{3+}). Nous avons ainsi optimisé le couplage entre ces nc-Si et les ions Er^{3+} , pour $T_d = 600^\circ\text{C}$. Nous avons également montré qu'un recuit réalisé après un dépôt à température ambiante ne permet pas d'atteindre les propriétés des films déposés initialement à haute température mais bénéficiant d'un même budget thermique. Le dépôt à température élevée est donc fortement bénéfique pour optimiser les propriétés des films $\text{SiO}_x:\text{Er}$ et le couplage entre nc-Si et Er^{3+} .

REFERENCES

- [1] C.F. Powell, J. H. Oxley, and J. M. Blocher. *J. Electrochem. Soc.*, Volume 113, Issue 10, pp. 266C-269C (1966)
- [2] P. H. Rose and G. Ryding, *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 111101 (2006)
- [3] H. H. Andersen, ; H. L. Bay, ; H. E. Roosendaal, M. M. Taylor-Robinson, R. Behrisch, *Topics Appl. Phys.* 47 Springer, (1981)
- [4] <http://www.ajaint.com/whatis.htm>
- [5] G. Renou, *techniques de l'ingénieur NM 610* (2006)
- [6] S. Swann, *Phys. Technol.* **19**, 67 (1988)
- [7] Thèse de K. Hijazi, Université de Caen, (2009)
- [8] J.H. Jhe, J. H. Shin, K. J. Kim, and D. W. Moon, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4489 (2003)
- [9] F. Gourbilleau, C. Dufour, R. Madelon, and R. Rizk, *J. Lumin.* **126**, 581 (2007).
- [10] B. Garrido, C. Garcia, P. Pellegrino, D. Navarro-Urrios, N. Daldosso, L. Pavesi, F. Gourbilleau, and R. Rizk, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 163103 (2006).
- [11] T. Kirk, *Phys. Rev. B* **38**, 1255 (1988).
- [12] P.G. Pai, S.S. Chao, Y. Takagi, and G. Lukovsky, *J. Vac. Sci. Tech.* **A4**, 689 (1986).
- [13] U. Kahler and H. Hofmeister, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, No. 5, 2 (1999)
- [14] L. X. Yi, J. Heitmann, R. Scholz, and M. Zacharias, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4248 (2002)
- [15] B. Garrido, M. Lo'pez, C. Garcia, A. Pe'rez-Rodr'iguez, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, and A. Claverie, *J. Appl. Phys.* **91**, 798 (2002).
- [16] H. Miyazaki, T. Goto / *Journal of Non-Crystalline Solids* **352** (2006) 329–333
- [17] K. Hijazi, R. Rizk, J. Cardin, L. Khomenkova, and F. Gourbilleau, *J. Appl. Phys.* **106**, 024311 (2009)
- [18] Y. Takakuwa, M. Nihei, and N. Miyamoto, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **32**, L480 (1993).
- [19] Wickboldt, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 358* (1995)
- [20] S. Charvet, R. Madelon, F. Gourbilleau, and R. Rizk, *J. Appl. Phys.* **85**, 4032 (1999).
- [21] D. Gautam, E. Koyanagi and T. Uchino, *J. Appl. Phys.*, **105**, 073517 (2009).
- [22] O. Savchyn, F. R. Ruhge, P. G. Kik, R. M. Todi, K. R. Coffey, H. Nukala, and H. Heinrich, *Phys. Rev. B* **76**, 195419 (2007).
- [23] M. Fujii, K. Imakita, K. Watanabe, S. Hayashi, *J. Appl. Phys.* **95** (2004)
- [24] P. Noé, H. Okuno, J.-B. Jager, E. Delamadeleine, O. Demichel, J.-L. Rouvière, V. Calvo, C. Maurizio, and F. D'Acapito, *Nanotechnology* **20**, 355704 (2009).
- [25] A. Polman, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, Ft. C. Kistler, and J. M. Poate, *J. Appl. Phys.* **70** (1991).
- [26] E. Snoeks, A. Lagendijk, and A. Polman, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2459 (1995).
- [27] N. Daldosso, D. Navarro-Urrios, M. Melchiorri, L. Pavesi, C. Sada, F. Gourbilleau, and R. Rizk, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 161901 (2006).
- [28] P. Horak, W.H. Loh, A.J. Kenyon, *Opt. Exp.* **17**, 1906 (2009)

[29] D. Kovalev, J. Dietner, H. Heckler, G. Polinski, N. Kuñzner, and F. Koch, *Phys. Rev. B* **61**, 4485 (2000)

[30] C. Garcia, B. Garrido, P. Pellegrino, R. Ferre, J. A. Moreno, and J. R. Morante, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1595 (2003)

[31] J. Philibert, *Solid State Devices*, 1985, edited by P. Balk and O. G. Folberth (Elsevier, Amsterdam, 1986).

Chapitre III

Influence du recuit sur les centres luminescents

Ce chapitre décrit et analyse en détail l'effet produit par un recuit post-dépôt sur les différents centres potentiellement luminescents au sein de couches minces de $\text{SiO}_x:\text{Er}$. Dans un premier temps, l'attention est portée sur des calculs simples d'estimation de la distance moyenne entre dopants et de la longueur de diffusion des atomes de silicium en excès et des ions erbium en fonction du traitement thermique. Ces résultats sont confrontés par la suite à l'analyse conjointe des spectres de photoluminescence et des images de microscopie électronique en transmission, obtenus pour différentes températures de recuit. Nous démontrons ensuite que l'optimisation du couplage $nc\text{-Si} \leftrightarrow \text{Er}^{3+}$ nécessite une agglomération maximale des atomes de Si en excès et, dans le même temps, une agglomération minimale des ions Er^{3+} . Dans une deuxième partie nous utilisons la technique de cathodoluminescence pour analyser les effets du recuit sur tous les centres luminescents. Grâce à cette technique, nous démontrons la présence systématique de défauts luminescents tels que les Silicon Oxygen Deficiency Centers (SiODC) qui peuvent jouer le rôle de sensibilisateurs potentiels pour les $nc\text{-Si}$ et les ions Er^{3+} .

III.1. DIFFUSION DES ATOMES ET AGGLOMERATION

Le chapitre précédent nous a permis d'analyser en détail l'influence du traitement thermique subi pendant le dépôt, sur les propriétés optiques et structurales des échantillons de $\text{SiO}_x:\text{Er}$. Comme nous l'avons évoqué en fin de chapitre II, ces propriétés peuvent être encore améliorées, notamment par le biais d'un recuit post-dépôt. Les publications traitant de l'influence du recuit sont nombreuses et diverses dans ce domaine [1-5], mais elles sont toutes 'spécifiques', soit à une technique de dépôt, soit à

une température de croissance ou à une composition donnée. Par conséquent, chaque cas de figure nécessite un traitement thermique optimum différent. La présente étude a donc pour but d'analyser l'influence du recuit sur nos échantillons afin de mieux comprendre pourquoi l'optimisation a lieu à une température donnée. D'autre part, l'étude du recuit est une partie importante à considérer pour l'analyse de l'influence du traitement thermique.

La première partie du chapitre est dédiée à l'analyse de la diffusion des atomes dopants (excès Si et Er^{3+}). Nous commençons par l'estimation de la distance de séparation moyenne entre les dopants dans une matrice SiO_2 . Par la suite nous estimons la longueur de diffusion de ces atomes par un calcul indépendant du précédent. Les deux estimations sont ensuite confrontées aux résultats de mesure expérimentale de l'agglomération des atomes de Si en excès. Une observation expérimentale directe de l'agglomération des atomes est ensuite fournie par l'analyse des échantillons par microscopie électronique en transmission, lorsque les agglomérats sont cristallisés.

III.1.1. Calcul de la distance moyenne entre dopants ($\text{Si} \leftrightarrow \text{Si}$ et $\text{Er} \leftrightarrow \text{Er}$)

Dans un premier temps il est nécessaire d'estimer certaines grandeurs et distances caractéristiques, telle que la distance de séparation entre atomes de Silicium en excès et celle entre ions Er^{3+} . L'estimation de ces paramètres est importante afin d'avoir un ordre de grandeur de la longueur de diffusion nécessaire à ces entités pour qu'elles se 'rencontrent'. Pour calculer ces distances, nous supposons que les impuretés (Si en excès et Er^{3+}) introduites dans la matrice de SiO_2 sont réparties uniformément au sein de la matrice. Par conséquent nous calculons une distance moyenne $l_{\text{Si-Si}}$ (ou $l_{\text{Er-Er}}$) entre plus proches voisins de Si en excès (ou Er^{3+}).

Sur cette base, nous cherchons à estimer séparément les valeurs $l_{\text{Si-Si}}$ et $l_{\text{Er-Er}}$ en fonction de l'excès de silicium introduit et de la concentration en erbium (dans une matrice SiO_2 pour les deux cas). Nous définissons les atomes (Si ou Er) comme des sphères de rayon R séparées par une distance $l_{\text{Si-Si}}$ ($l_{\text{Er-Er}}$). Cette distance définit ainsi une 'maille' sphérique de volume $V_{\text{maille}} = (4/3)\pi l^3$ définissant un espace contenant l'atome de Si (Er^{3+}) de volume $V_{\text{atome}} = (4/3)\pi R^3$. En calculant le rapport de volume entre SiO_2 et Si en excès (Er^{3+}), il est possible de retrouver cette distance caractéristique. Ce modèle est illustré à la figure III.1.

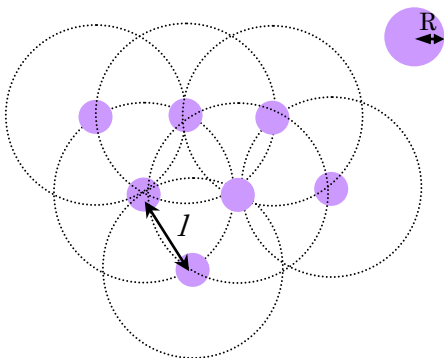


Figure III.1. : Schéma illustrant les atomes de silicium en excès dispersés uniformément dans la matrice de SiO_2 . Les atomes sont séparés par une distance $l_{\text{Si-Si}}$ et possèdent un rayon R .

Les différents paramètres physiques utilisés pour le calcul sont donnés en table III.1.

| Matériaux | Densité ρ (g.cm ⁻³) | Masse molaire M (g. mol) | Rayon atomique R (nm) |
|------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|
| Si | 2,34 | 28 | 0,110 |
| SiO ₂ | 2,17 | 60 | - |
| Er | 9,066 | 167 | 0,175 |

Table III.1. : Liste des différents paramètres physiques pris en comptes pour les calculs de distance entre atomes.

- Distance entre atomes de Si en excès l_{Si-Si} :

Partant d'une matrice SiO_x contenant un excès de Si quelconque, nous avons vu au chapitre II (équation II.2) qu'une mole de SiO_x contient $(1-x/2)$ moles de Si et $(x/2)$ moles de SiO₂. Le volume total de silicium en excès contenu dans 1 cm³ s'obtient donc par :

$$V_{Si-excès} = \frac{m_{Si}}{\rho_{Si}} \quad (\text{eq. III. 1})$$

Sachant que la masse de Silicium en excès contenu dans 1 cm³ s'exprime par :

$$m_{Si} = \left(1 - \frac{x}{2}\right) \cdot n_{SiO_x} \cdot M_{Si} \quad (\text{eq. III. 2})$$

Avec M_{Si} la masse molaire du silicium, n_{SiO_x} le nombre de moles contenues dans 1 cm³ de SiO_x est donc :

$$n_{SiO_x} = \frac{d_{SiO_x}}{\left(1 - \frac{x}{2}\right) \cdot M_{Si} + \left(\frac{x}{2}\right) \cdot M_{SiO_2}} \quad (\text{eq. III. 3})$$

On a donc :

$$V_{Si-excès} = \left(1 - \frac{x}{2}\right) \cdot \frac{n_{SiO_x}}{\rho_{Si}} \cdot M_{Si} \quad (\text{eq. III. 4})$$

De la même manière, on peut montrer que le volume occupé par le SiO₂ dans 1 cm³ de SiO_x est décrit par :

$$V_{SiO_2} = \left(\frac{x}{2}\right) \cdot \frac{n_{SiO_x}}{\rho_{SiO_2}} \cdot M_{SiO_2} \quad (\text{eq. III. 5})$$

Le rapport de volume entre SiO₂ et Si est donc :

$$\frac{V_{SiO_2}}{V_{Si-excès}} = \frac{\left(\frac{x}{2}\right) \cdot \frac{M_{SiO_2}}{\rho_{SiO_2}}}{\left(1-\frac{x}{2}\right) \cdot \frac{M_{Si}}{\rho_{Si}}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{V_{SiO_2}}{V_{Si-excès}} = 2,31 \cdot \frac{x}{2-x} \quad (\text{eq. III. 6})$$

En se basant sur la figure III.1, le volume de la maille s'exprime par :

$$V_{maille} = V_{SiO_2} + V_{Si-excès} = 2,31 \cdot \frac{x}{2-x} \cdot V_{Si-excès} + V_{Si-excès} = 3,31 \cdot \frac{x}{2-x} \cdot V_{Si-excès}$$

$$\Leftrightarrow \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot l_{Si-Si}^3 = 3,31 \cdot \frac{x}{2-x} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_{Si}^3$$

$$\Leftrightarrow l_{Si-Si} = R_{Si} \cdot \sqrt[3]{3,31 \cdot \frac{x}{2-x}} \quad (\text{eq. III. 7})$$

On exprime ainsi par cette formule III.7, la distance moyenne l_{Si-Si} entre atomes de silicium en excès en fonction de la composition de l'échantillon SiO_x .

- Distance entre ions Er^{3+} : l_{Er-Er} :

Avec une approche similaire, on peut démontrer que dans une matrice $SiO_2 + Er$ le rapport de volume entre SiO_2 et Er est :

$$\frac{V_{SiO_2}}{V_{Er}} = \frac{(1 - \% Er) \cdot \frac{M_{SiO_2}}{\rho_{SiO_2}}}{\% Er \cdot \frac{M_{Er}}{\rho_{Er}}} \quad (\text{eq. III. 8})$$

$$\Leftrightarrow \frac{V_{SiO_2}}{V_{Er}} = 1,5 \cdot \frac{(1 - \% Er)}{\% Er} \quad (\text{eq. III. 9})$$

Et de la même manière que pour obtenir l'équation III.7, on obtient :

$$l_{Er-Er} = R_{Er} \cdot \sqrt[3]{1,5 \cdot \frac{1 - \% Er}{\% Er}} \quad (\text{eq. III. 10})$$

Les équations III.7 et III.10 nous permettent donc d'estimer la distance caractéristique de séparation entre atomes de silicium en excès et entre ions Erbium, en fonction de leurs concentrations respectives. On a supposé en 1^{ère} approximation que l'inclusion d'Erbium ne modifie pas la distance l_{Si-Si} et réciproquement. L'évolution de chacune de ces distances calculées en fonction de la concentration correspondante est montrée sur la figure III.2. On peut voir que la distance entre atomes de Si en excès varie de $\sim 1,5$ nm à $\sim 0,2$ nm et celle entre ions erbium varie de ~ 5 nm à ~ 1 nm.

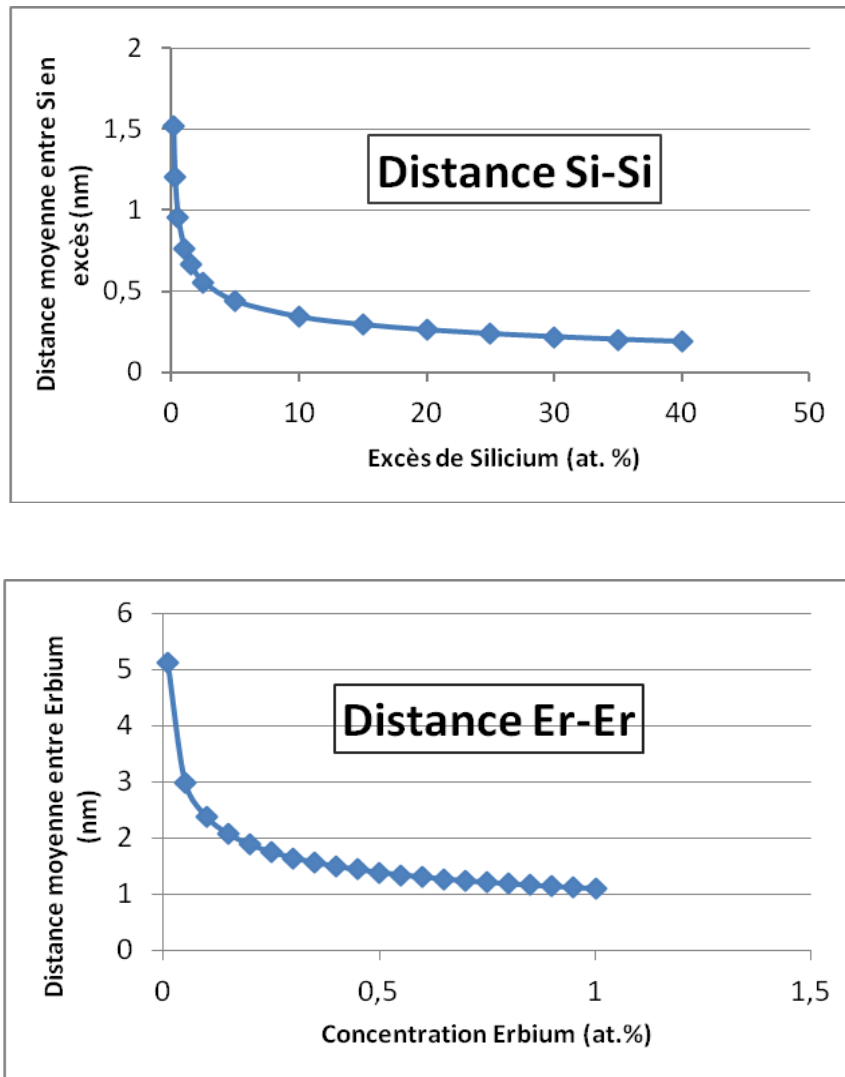


Figure III.2. : Evolution de la distance de séparation calculée en fonction de la concentration correspondante. En haut pour le Si en excès, en bas pour les ions dopants Er^{3+} .

Dans le cadre de ce travail de thèse, les concentrations utilisées varient typiquement de ~5 at.% à ~30 at.% pour l'excès de silicium et de 0,2 at.% à ~1 at.% pour la concentration en erbium. On peut voir que dans ces gammes la distance Si-Si varie typiquement de ~0,5 nm à ~0,2 nm tandis que la distance Er-Er varie de ~2 nm à ~1 nm.

L'estimation de ces distances caractéristiques est importante pour la suite car, en fonction du traitement thermique, les atomes dopants vont diffuser dans la matrice et interagir entre eux. Ces éventuelles interactions seront alors conditionnées par leurs distances mutuelles avant traitement thermique.

L'étape suivante est donc tout à fait naturellement de chercher à calculer les longueurs de diffusion des atomes de Si en excès et des ions Er^{3+} .

III.1.2. Diffusion des atomes de Silicium et d'ions Er^{3+}

Nous traitons ici de l'influence des traitements thermiques post-dépôt à une température T sur la diffusion des atomes. Cette diffusion est thermiquement activée et obéit à une loi du type Arrhenius :

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (\text{eq. III.11})$$

Avec $D(T)$ le coefficient de diffusion, à une température donnée en Kelvin, exprimée en cm^2/s , D_0 un facteur pré-exponentiel, ΔE est l'énergie d'activation en eV, k_B est la constante de Boltzman. Une fois le coefficient de diffusion connu, il est possible de calculer la longueur de diffusion caractéristique d'un atome dans une matrice soumise à un traitement thermique de température T et de durée t :

$$l = \sqrt{D \cdot t} \quad (\text{eq. III.12})$$

Il faut toutefois connaître les constantes D_0 et ΔE associées pour les deux cas traités : la diffusion du Silicium et la diffusion de l'erbium. Pour estimer ces deux paramètres, nous allons nous baser sur deux travaux, l'un traitant de la diffusion du silicium en excès dans le SiO_2 (i.e. une matrice de SiO_x) [6], et l'autre de la diffusion de l'erbium dans le SiO_2 [7]. Dans les deux cas, les auteurs analysent la diffusion dans plusieurs échantillons fabriqués par différentes techniques (CVD, PECVD, pulvérisation magnétron) et dégagent des constantes quasi-universelles de D_0 et ΔE . De plus, tous leurs recuits sont réalisés, comme dans notre cas, sous atmosphère de N_2 .

- Diffusion du silicium dans une matrice de SiO_x :

L.A. Nesbitt [6] utilise des échantillons de SiO_x comprenant différents excès de Si allant de 7 à 25 at.%, ce qui correspond parfaitement à la gamme d'excès de Si des échantillons fabriqués dans cette thèse. L'auteur se base sur une analyse au Microscope Electronique en Transmission (MET) par laquelle est mesuré le diamètre des nc-Si formés après recuit. S'appuyant sur le modèle de croissance contrôlée par diffusion de Christian [8], et après mesure par MET des diamètres de nc-Si formés à chaque température de recuit et composition donnée, l'auteur parvient à estimer les coefficients de diffusions D par la relation :

$$D(T) = \frac{r_2^2 - r_1^2}{2t} \left(\frac{C^m - C^a}{C^b - C^a} \right) \quad (\text{eq.III.13})$$

Avec r_1 et r_2 les rayons des nc-Si, respectivement, avant et après un recuit de durée t à température T . C^m est la stœchiométrie (ou coefficient de stœchiométrie) de l'échantillon SiO_x (i.e. $C^m \Leftrightarrow x$), C^a est la composition du SiO_2 stœchiométrique et C^b est la composition du cluster de Si que l'on peut supposer être du Si pur. Il montre alors que le coefficient de diffusion $D(T)$ ne dépend ni de la composition de l'échantillon, ni de la technique de fabrication utilisée (ici CVD et PECVD), et que l'évolution de la diffusivité en fonction de T s'exprime par $D(T)=D_0 \cdot \exp(-\Delta E / RT)$. Les valeurs trouvées pour les constantes D_0 et ΔE sont, respectivement $1,2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ et 1.9 eV.

- Diffusion de l'erbium dans le SiO₂

Les auteurs de la ref. 7 analysent la diffusion de l'erbium dans SiO₂ pour des échantillons préparés par différentes techniques (pulvérisation magnétron, CVD, croissance thermique). L'analyse des profils de concentration d'erbium par SIMS leur permet de retrouver les coefficients de diffusion grâce à la seconde loi de Fick. Ils se focalisent ensuite sur l'échantillon SiO₂/SiO₂:Er/SiO₂ c'est-à-dire un échantillon contenant une couche 'enterrée' de SiO₂ dopé erbium entre deux couches SiO₂. A noter que leur concentration en Erbium (0,2 at.%) est du même ordre de grandeur que pour nos échantillons (gamme étudiée ici : 0.1 at.% - 0.4 at.%). Les auteurs décrivent l'évolution des coefficients de diffusion en fonction de la température par une équation similaire à la loi d'Arrhenius :

$$D(T) = D_{T_0} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta E}{k_B} \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (\text{eq.III.14})$$

Avec T₀ une température référence 1346 K. Les valeurs des coefficients trouvés sont D_{T0} = 1,76 × 10⁻¹⁶ cm²/s et ΔE = 5,3 eV.

Nous disposons maintenant des données nécessaires pour estimer la longueur de diffusion des atomes de silicium et des ions erbium lors de nos recuits à une température variant de 500°C à 1200°C. Pour chacune des températures, nous calculons les coefficients de diffusion du silicium et de l'erbium puis leurs longueurs de diffusion telles qu'estimées par la relation III.12. La figure III.3 montre l'évolution de ces longueurs de diffusion avec la température de recuit pour le Si et l'Er. On peut constater que ces longueurs augmentent progressivement en fonction de la température de recuit comme attendu pour un processus activé thermiquement.

Cependant, pour interpréter ces résultats de calcul, il convient d'examiner de plus près les réalités physiques, telle que celle liée au rayon de covalence du silicium et de l'erbium qui sont respectivement: 0,111 nm et 0,189 nm. Une longueur de diffusion inférieure à ces valeurs n'a donc pas vraiment de sens physique. Il est donc raisonnable de considérer que les ions erbium ne diffusent pas pour des températures de recuit inférieures à 800°C (voir données de la Figure III.3). Quant au silicium, il diffuse dès 600°C mais la longueur de diffusion associée à une telle température (i.e. ~0,1 nm) est quasiment négligeable. La longueur de diffusion devient significative à partir de 800-900°C et atteint 1 nm pour le silicium et 0,1 nm pour l'erbium. On s'aperçoit également qu'à partir de ~1000°C la longueur de diffusion de l'erbium commence à dépasser celle du silicium et atteint quelques dizaines de nm à 1100°C tandis que celle du silicium est légèrement inférieure.

On peut également s'intéresser à l'influence de la durée *t* du recuit. On procède toujours de la même manière mais cette fois-ci en fixant une température de recuit et en faisant varier le paramètre *t*. La figure III.3 montre deux cas de figure pour lesquels on a fixé la température de recuit à 900°C et 1100°C. D'après les expressions employées (Eqs. III.12-III.14), on retrouve que l'augmentation de la longueur de diffusion en fonction du temps est linéaire en échelle log-log, dans les deux cas. La seule différence est qu'à 900°C la longueur de diffusion du silicium est systématiquement supérieure à celle de l'erbium, tandis que cette tendance s'inverse lorsque la température de recuit est de 1100°C. Ces différences sont liées aux énergies d'activation respectives des deux éléments Si et Er.

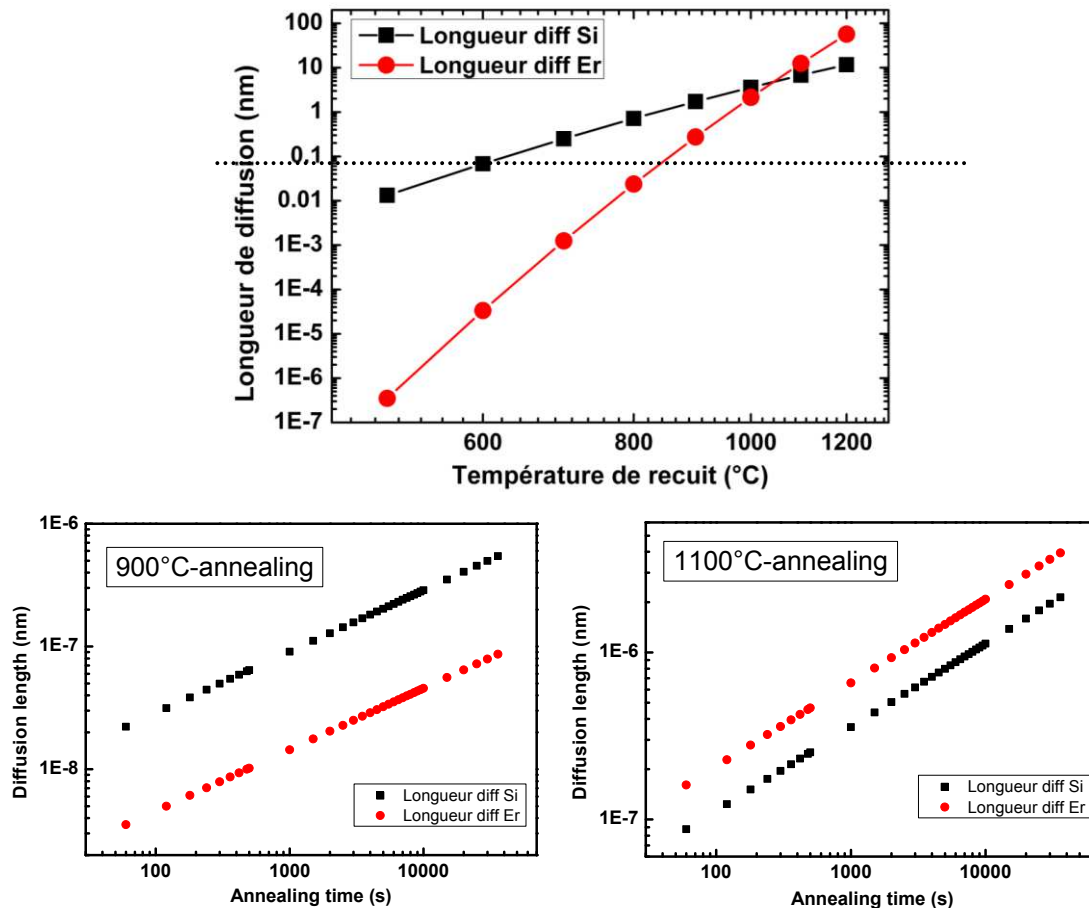


Figure III.3. : Evolution de la longueur de diffusion calculée du silicium et de l'erbium dans une matrice SiO_2 . En haut : en fonction de la température de recuit avec limite 'physique' symbolisée par la ligne horizontale à 0,1 nm. En bas à gauche : en fonction du temps de recuit pour une température de 900 °C et en bas à droite : pour une température de 1100 °C.

Les résultats obtenus constituent une bonne base pour la compréhension des phénomènes d'agglomération. Lorsque deux Si ou deux Er se rencontrent, ils vont naturellement se lier entre eux pour former une 'molécule' thermodynamiquement stable, apparentée à un agglomérat (cluster). Plus la longueur de diffusion sera grande et/ou plus la distance entre dopants sera faible, plus la probabilité de former agglomérats sera grande.

III.1.3. Agglomération des atomes de silicium

L'intérêt est maintenant de confronter ces résultats de calcul à des mesures expérimentales obtenues sur nos échantillons. Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'il est possible d'estimer le silicium aggloméré en excès présent dans nos échantillons. Ce taux d'agglomération exprimé en % atomique (figure II.5) représente, on l'a vu, une valeur proportionnelle au nombre de liaisons Si-Si formées au sein de la population de Si en excès. Cette analyse était réalisée en fonction de la température de dépôt.

Pour examiner l'influence de T_r sur le taux d'agglomération du silicium en excès, nous nous basons sur la série d'échantillons déposés durant 10 h et dont on a analysé la composition et l'agglomération à la fig. II.5 avant recuit. Nous choisissons deux échantillons différents de la série : le premier déposé à température ambiante, le deuxième déposé à $T_d = 500^\circ\text{C}$.

En se référant à la figure II.5 (chapitre II), on constate que ces deux échantillons diffèrent par le total du Si en excès et du taux de Si aggloméré (respectivement 7 at.% et 2 at.%, respectivement pour $T_d =$ température ambiante ; et 13 at.% et 10 at.%, pour $T_d = 500^\circ\text{C}$) En utilisant l'équation II.9 décrite dans le chapitre II, on peut suivre l'évolution du taux d'agglomération du Si en excès avec la température de recuit. Les valeurs de ce taux sont montrées sur figure III.4 de deux manières différentes : dans l'encart en pourcentage atomique avec des tracés horizontaux en pointillés pour le pourcentage d'excès de Silicium total (7 at.% pour $T_d =$ ambiante et 13 at.% pour $T_d = 500^\circ\text{C}$) ; dans le graphe principal les valeurs de la fraction agglomérée sont normalisées par le pourcentage atomique de Si en excès total. Ceci permet la comparaison des comportements des deux échantillons de compositions différentes. La variation de la fraction agglomérée présente la même tendance pour les deux échantillons : augmentation progressive en fonction de T_r jusqu'à atteindre une agglomération complète après un recuit à 1100°C .

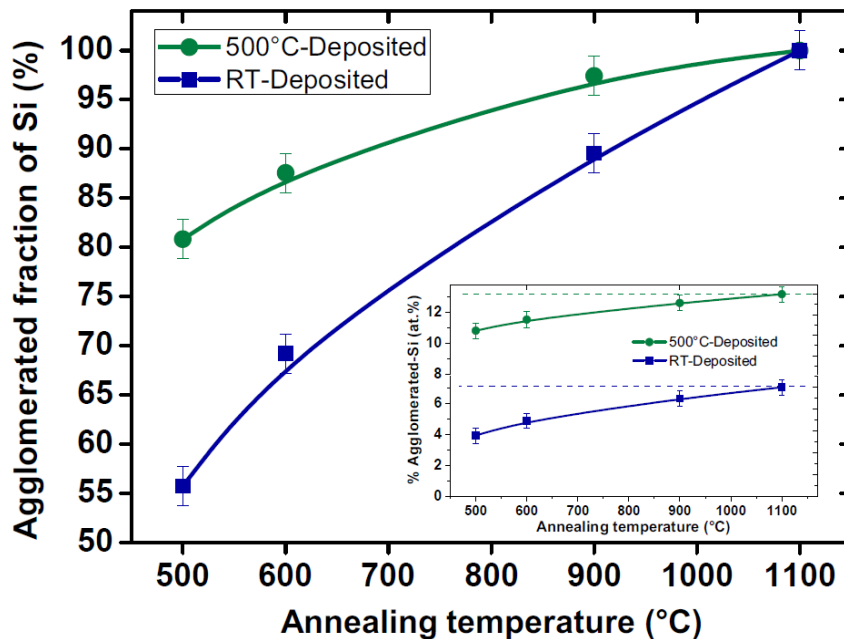


Figure III.4 : Evolution de la fraction de Si aggloméré mesurée en fonction de la température de recuit durant 1 heure, pour deux température de dépôt, (ambiante et 500°C). Encart : mêmes tracés mais en pourcentage atomique ; les tracés horizontaux en pointillés correspondent aux valeurs du total de Si en excès : 7 at.% et 13 at.% (voir chapitre II, figure II.5).

Quant à l'évolution du taux absolu d'atomes de Si agglomérés, il est important de noter que l'allure des deux courbes montrées dans l'encart est quasi identique, la seule différence étant le pourcentage total de Si en excès. Comme cette allure dépend fortement de la longueur de diffusion des atomes de Si, ceci confirme les observations de Nesbitt [6] qui a montré que le coefficient de diffusion $D(T)$ associé au Si en excès dans le SiO_2 ne dépend pas de la stœchiométrie du SiO_x .

Rappelons que le pourcentage de Si aggloméré ne représente pas nécessairement le nombre de nc-Si formés, mais représente néanmoins la population de Si en excès pouvant être localisée au sein d'un nc-Si. Prenons l'exemple d'un échantillon déposé à température ambiante puis recuit 1h à 600°C , la figure III.4 montre que seulement 70% de la population totale de Si contenue dans l'échantillon est susceptible de faire partie d'un nc-Si, les 30% restant étant dispersés dans la matrice sous forme d'atomes de Si isolés.

On constate également qu'après un recuit de 1100°C tous les atomes de Si en excès ont établi au moins une liaison avec un autre atome de Si en excès. Si l'on se réfère aux valeurs calculées de la longueur de diffusion du Si dans le SiO_x (fig. III.3) on peut voir que la longueur de diffusion associée à cette température de recuit est d'environ 10 nm. De plus, les calculs de distance entre atomes de Si (fig. III.2) nous montre que pour les compositions étudiées ici les distances moyennes entre atomes de Si en excès sont ≤ 1 nm. Cette longueur de diffusion est donc suffisante pour permettre à tous les atomes de Si en excès de former une liaison avec au moins un autre Si. Les calculs de distance entres atomes, et de diffusion sont donc en bon accord avec les résultats de mesure d'agglomération du Si en excès.

La mesure du taux d'agglomération est une approche très pratique et utile mais reste une simple indication sur la formation de nc-Si. Il convient donc de mettre en évidence la formation de tels nc-Si par une technique d'observation directe, telle que la Microscopie Electronique en Transmission (MET) Rappelons cependant que le très faible contraste entre le Si amorphe et la matrice de SiO_2 permet d'observer uniquement les nc-Si *crystallisés*.

Des images type MET sont montrées sur la figure III.5. Le film déposé à 500°C puis recuit à 900°C paraît de prime abord exempt de nc-Si. D'autant plus que la figure de diffraction sélective (encart fig. III.5 a)) ne montre pas d'anneau correspondant à d'éventuelles diffraction de la part de nc-Si. Cependant, lorsque l'on augmente la résolution on aperçoit un nc-Si *crystallisé* qui présente des espacements de 3,14 Å compatibles avec le paramètre de maille du plan (111) du silicium. N'ayant pas observé de nc-Si cristallisés pour des températures de recuit inférieures à 900°C , il est raisonnable de supposer que 900°C est la température seuil pour la cristallisation des nc-Si dans nos couches.

Lorsque la température de recuit est de 1100°C , on observe plusieurs nc-Si bien cristallisés de diamètre moyen de ~ 5 nm, quelle que soit la température de dépôt (ambiante ou 500°C). Le cliché de diffraction sélective (encart fig. III.5 c)) montre cette fois un anneau clairement défini, correspondant à la diffraction du plan (111) du Si. On observe également la présence de zones sombres pour les échantillons recuits à 1100°C , lesquelles sont riches en erbium. Celles-ci peuvent être distinguées dans la matrice car l'erbium est un élément de numéro atomique (Z) beaucoup plus important que celui du Silicium ou de l'Oxygène, et dont le contraste est donc plus grand. L'observation d'agglomérats d'Er est cohérente avec les résultats des calculs de longueur de diffusion de cet atome (fig. III.3), puisqu'à 1100°C , la longueur de diffusion calculée des atomes d'erbium est de quelques dizaines de nm.

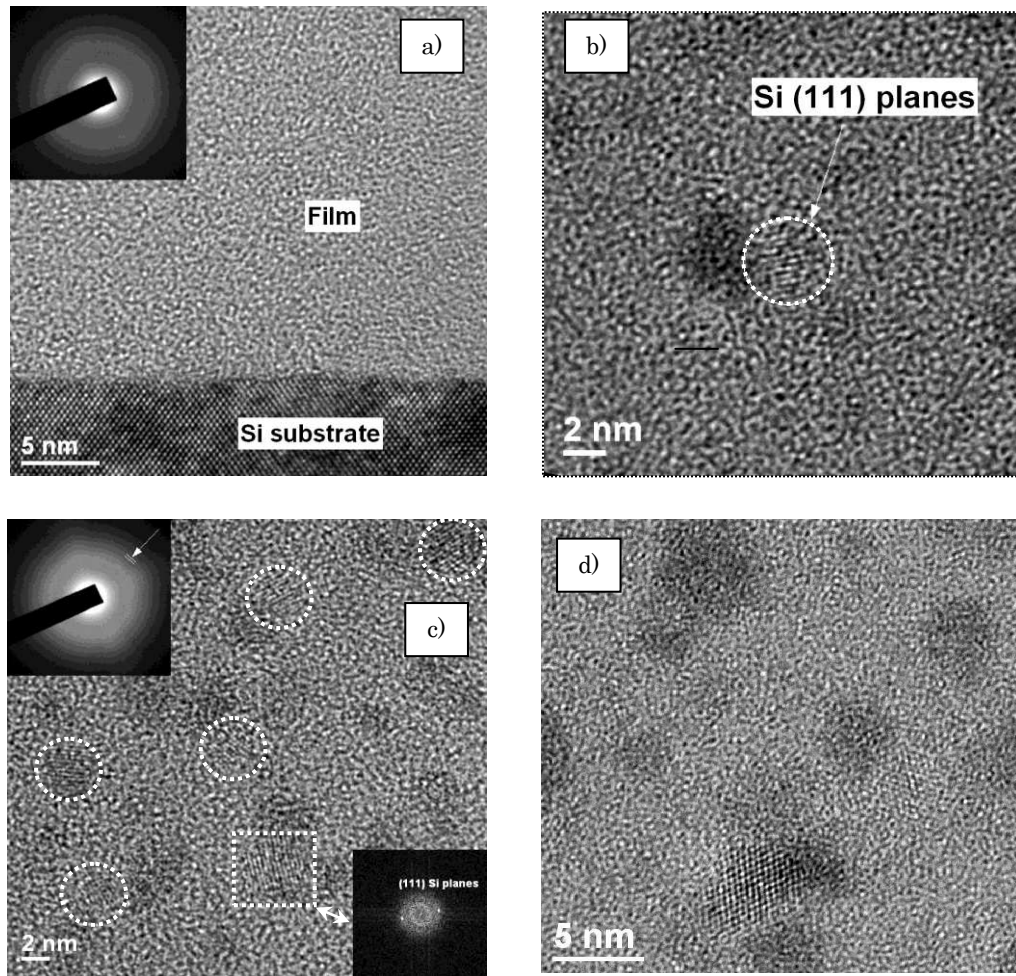


Figure III.5 : Images de Microscopie Electronique en Transmission (MET) pour des échantillons de $\text{SiO}_x:\text{Er}$ recuits à : a) 900 °C, b) image zoomée du précédent, c) recuit à 1100 °C d) déposé à température ambiante et recuit à 1100 °C.

Il nous est possible d'estimer pour le recuit à 1100°C le nombre d'atomes de Si contenus dans un nanocluster en fonction du diamètre de celui-ci. Nous les supposons sphériques, ce qui est la forme géométrique la plus proche de la réalité vu les observations MET (fig. III.5) et les études sur le sujet [19,21]. Le nombre d'atomes contenus dans un nc-Si peut être calculé par :

$$N_{at.}^{nc-Si}(r) = \frac{4}{3} \pi \left[\frac{r}{d_{Si-Si}} + 1 \right]^3 \quad (\text{eq. III.5})$$

Avec r le rayon d'un nc-Si estimé par observation MET et d_{Si-Si} la distance interatomique entre plans (3,14 Å). Ce calcul constitue une estimation grossière du nombre d'atomes mais permet cependant d'évaluer un ordre de grandeur.

De même, une estimation alternative serait, connaissant le volume d'un nanocrystal, d'utiliser la valeur de densité atomique du silicium massif pour estimer le nombre d'atomes de silicium contenus dans un nc-Si en fonction de sa taille.

$$N_{at.}^{nc-Si}(r) = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot \rho_{Si} \quad (\text{eq.III.6})$$

Avec la densité atomique du silicium $\rho_{Si} = 5.10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$.

Les résultats des deux estimations sont montrés sur la figure III.6, pour des diamètres allant de 1 nm à 6 nm. A noter que l'ordonnée est donnée en échelle logarithmique. Les deux modèles présentent qualitativement la même allure. Les valeurs du nombre d'atomes contenus dans un nc-Si vont de quelques dizaines d'atomes pour un diamètre de 1 nm à 5000-6000 atomes pour un diamètre de 6 nm. Nos estimations sont basées sur une distance interatomique et une densité propres au silicium cristallisé. Or, nous avons vu que les nc-Si ne sont pas toujours sous forme cristallisée, et les deux paramètres mentionnés sont susceptibles d'être différents lorsque le nc-Si est amorphe. Dans un matériau amorphe, les distances interatomiques sont généralement plus importantes que dans un même matériau sous forme cristallisée. Il est donc possible que les matériaux de petits diamètres < 2 nm contiennent légèrement moins d'atomes que les valeurs estimées dans la figure III.6. Nous avons mentionné au chapitre I que plusieurs études [9,10] prônent la formation d'une densité importante de très petits nc-Si contenant quelques 200 atomes [11] pour maximiser le couplage nc-Si - Er. On peut raisonnablement estimer que cette optimisation du couplage est atteinte pour des nc-Si de taille ≤ 2 nm. D'autre part, dans le cas de nos observations MET, on peut estimer que par exemple les nc-Si cristallisés après recuit à 1100°C, de taille moyenne ~ 5 nm, comprennent environ 3000 atomes.

La méthode du MET est malheureusement limitée à l'observation de nc-Si bien cristallisés, ce qui représente seulement une fraction du nombre de nc-Si total. Pour l'observation de l'ensemble des Si-nc, y compris amorphes, il faudrait employer le MET à énergie filtrée [12] qui n'est pas disponible au laboratoire.

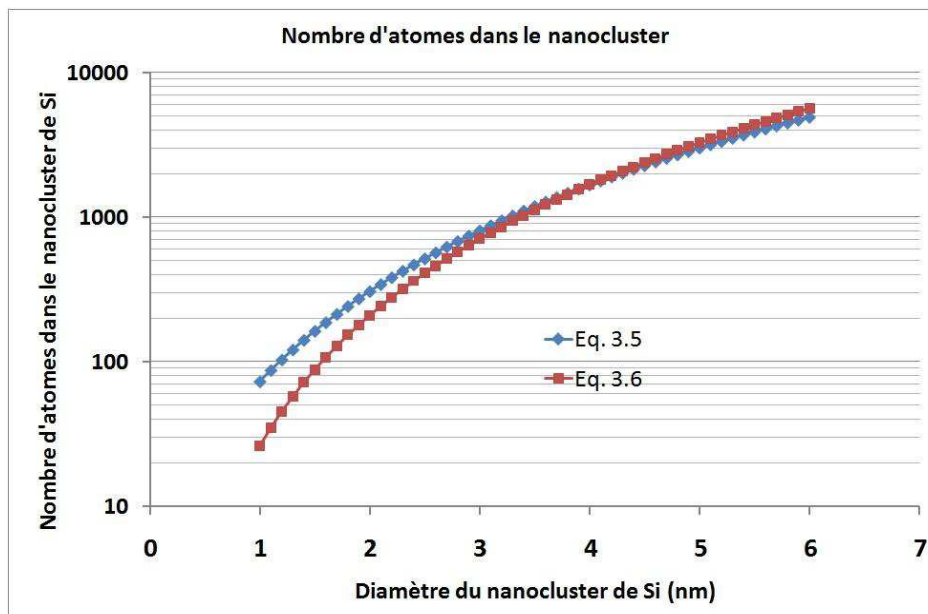


Figure III.6 : Estimation du nombre d'atomes de silicium contenus dans un nanocluster de silicium en fonction du diamètre de ce dernier.

Nous venons d'analyser et de mesurer la diffusion des atomes d'erbium et surtout de silicium au sein d'une matrice de SiO_x en fonction des traitements thermiques. Nous allons maintenant tenter d'expliquer les évolutions de la PL de cette matrice à l'aide de ces résultats en fonction de la température de recuit. Ces longueurs de diffusion différentes entre ions Er^{3+} et Si vont-elles avoir une influence sur la PL ?

III.2. PHOTOLUMINESCENCE

Dans cette partie, tous les spectres de PL sont obtenus par excitation à l'aide d'une longueur d'onde non résonante (476 nm) pour les ions Er^{3+} , afin de nous assurer d'une excitation indirecte de ces ions, via les nc-Si.

III.2.1. Photoluminescence du SiO_x

Nous examinons d'abord l'influence de T_r sur la PL d'un échantillon de SiO_x exempt d'ions Er^{3+} (excès Si : 7 at.% ; T_d : 500°C). Les spectres correspondants sont montrés sur la figure III.7. L'allure générale de ces spectres apparaît non gaussienne car elle est modulée par des figures d'interférence qui sont dues aux multiples réflexions se produisant aux interfaces. Un tel phénomène a été analysé par Ferré *et al.* [13].

On peut voir sur la figure III.7 que l'intensité de PL augmente légèrement après un recuit à 600 °C, puis décroît légèrement tout en se décalant vers les hautes longueurs d'onde pour $T_r = 900^\circ\text{C}$, avant d'augmenter d'un facteur 50 environ après recuit à 1100°C avec déplacement de 50 nm vers les hautes longueurs d'onde.

L'évolution du spectre entre l'échantillon non recuit et celui recuit à 600°C montre une augmentation de l'intensité sans déplacement du spectre, pouvant être attribuée à une augmentation du nombre de nc-Si émetteurs sans modification notable de leur taille moyenne. Cela est parfaitement cohérent avec les résultats du calcul de diffusion, car à 600 °C la longueur de diffusion est d'environ 1 Å et ne devrait donc pas conduire à un accroissement de taille des nc-Si. Par contre, on peut supposer qu'un traitement thermique à 600°C permet de recouvrir certains défauts non radiatifs, augmentant ainsi le nombre de nc-Si 'optiquement actifs'. Lorsque T_r est élevée à 900 °C, la longueur de diffusion calculée atteint 1 nm environ, et devient ainsi suffisante pour augmenter la taille des nc-Si au détriment de leur densité, tel que confirmé par le léger décalage du spectre vers les hautes longueurs d'onde et la diminution de l'intensité de PL. Enfin, lorsque la température de recuit est portée à 1100°C, le décalage significatif en longueur d'onde et la très forte augmentation en intensité témoignent d'une augmentation conjointe de la taille moyenne et du nombre de nc-Si au sein de l'échantillon, avec recouvrement avancé des défauts non radiatifs. Ce dernier phénomène est tout à fait logique au vu des différentes données/calculs détaillés au §III.1, lesquels permettent de s'attendre à l'agglomération du total de Si en excès, en raison de leur diffusion de 10 nm environ à $T_r = 1100^\circ\text{C}$. Les nc-Si formés sont bien définis et certains sont cristallisés avec un diamètre de ~5 nm. La cristallisation de bon nombre de nc-Si génère une interface Si/SiO₂ abrupte et nette avec un minimum de liaisons pendantes préjudiciables à l'émission des nc-Si, ce qui contribue également à la forte augmentation de l'intensité PL. On constate donc une très bonne correspondance entre calculs de diffusion, agglomération et spectres de PL des nc-Si en fonction de la température de recuit.

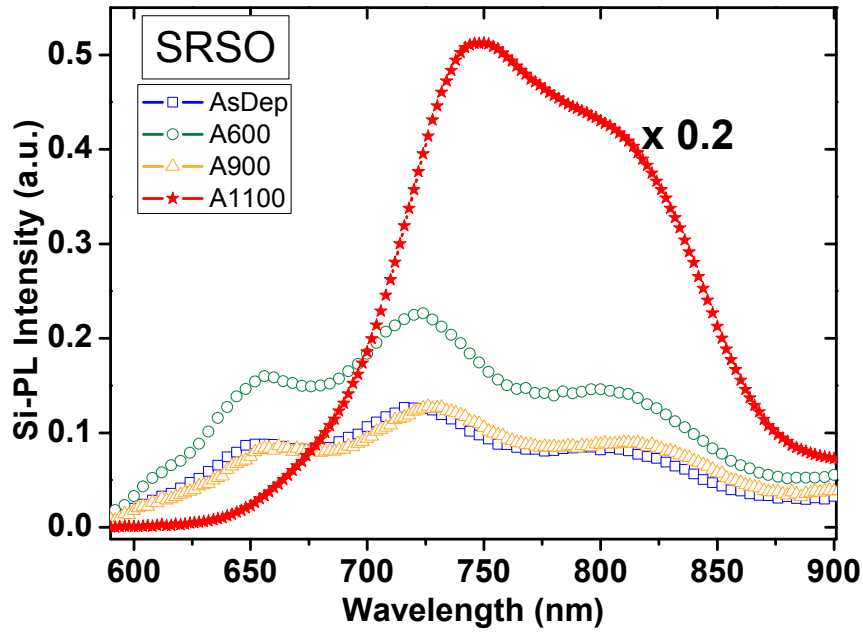


Figure III.7 : Spectres de photoluminescence d'un échantillon type de SiO_x (non-dopé à l'erbium) pour différentes températures de recuit.

III.2.2. Photoluminescence du $\text{SiO}_x:\text{Er}$

Examinons maintenant l'impact de la température de recuit sur les émissions des ions Er^{3+} dans un échantillon de $\text{SiO}_x:\text{Er}$. Nous montrons sur la figure III.8 un spectre PL type des nc-Si et des Er^{3+} pour l'échantillon non recuit déposé à 500°C . On distingue nettement l'émission des nc-Si culminant à 700 nm environ entre 600 et 900 nm ainsi que celle des ions Er^{3+} , à 980 nm (transition ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) et autour de $1,53\text{ }\mu\text{m}$ (transition ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$).

Nous avons soumis cet échantillon à différentes températures de recuit, T_r et après chaque recuit nous avons mesuré la PL intégrée des nc-Si et des ions Er^{3+} . Les résultats de cette mesure sont montrés sur la figure III.9 a). On peut voir que l'émission de l'erbium augmente progressivement avec T_r jusqu'à un maximum à 900°C , avant de décroître fortement à 1000°C et à 1100°C . L'émission des nc-Si, quant à elle, est assez faible de 500°C à 900°C , avant d'augmenter légèrement à 1000°C , puis fortement à 1100°C . Il est intéressant de souligner la présence d'un effet de "contreponds" entre l'émission des nc-Si et celle des Er^{3+} , survenant à partir de $\sim 1000^\circ\text{C}$. A cette température, la longueur de diffusion de l'erbium dépasse celle des nc-Si (cf. figure III.3 calculs de diffusion) et peut donc conduire à une certaine agglomération des ions Er^{3+} pour $T_r \geq 1000^\circ\text{C}$, comme mis en évidence par l'image MET correspondante (Fig. III.5 d)).

La figure III.9 b) qui compare l'évolution de la PL à $1,5\text{ }\mu\text{m}$ en fonction du flux de photons pour un échantillon non recuit à celle du recuit à 1100°C confirme ce phénomène d'agglomération des ions Er. En effet, après un recuit à 1100°C , la saturation rapide de la PL en fonction de Φ est une indication claire du faible nombre d'ions Er^{3+} émettant à $1,5\text{ }\mu\text{m}$, en raison de leur agglomération comme observé par d'autres groupes pour $\text{SiO}_2:\text{Er}$ [14,15].

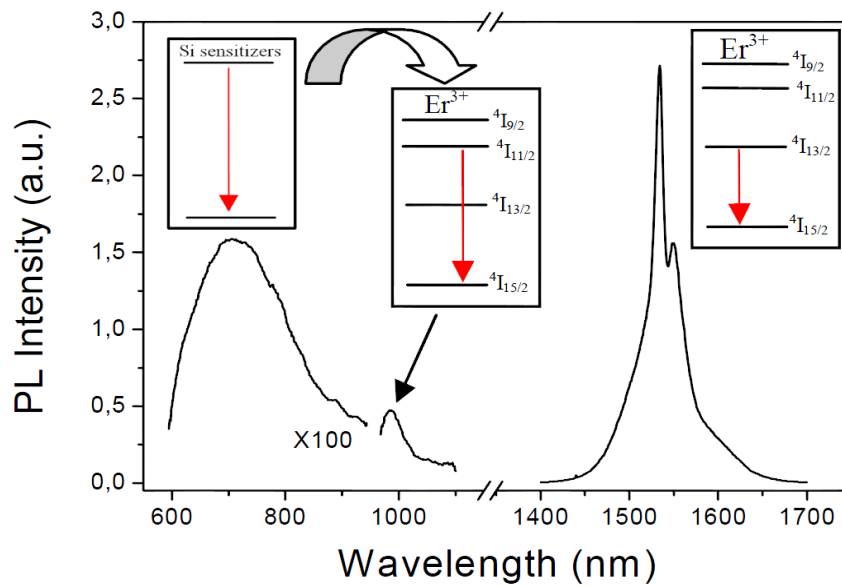


Figure III.8 : Spectre type de photoluminescence d'un échantillon de $\text{SiO}_x\text{:Er}$ non recuit. Chaque pic détecté est assigné à une transition entre niveaux électroniques, telle que schématisée dans les encarts.

A cela s'ajoute l'augmentation en taille des nc-Si qui provoque la diminution du nombre total de sensibilisateurs et donc la diminution du nombre d' Er^{3+} couplés.

D'autre part, l'évolution du temps de vie à $1,5 \mu\text{m}$ en fonction de la température de recuit, montrée sur la figure III.9 c), témoigne de la diminution progressive des défauts non-radiatifs. L'amélioration de la qualité de la matrice contribue également à l'augmentation de la durée de vie. D'autre part nous avons vu que la proximité d'un nc-Si avec un ion Er^{3+} diminue le temps de vie radiatif de ce dernier. Or à forte température de recuit les nc-Si et les ions erbium s'agglomèrent chacun de leur côté, les ions erbium ne subissent donc plus l'influence des nc-Si et leur temps de vie radiatif augmente [16]

On peut tirer plusieurs conclusions des figures III.7 et III.9 : (i) l'évolution de l'intensité de PL des nc-Si paraît être principalement régie par la densité de nc-Si, (ii) le maximum de PL des ions Er^{3+} observé pour $T_r = 900 \text{ }^\circ\text{C}$, est la conséquence d'une densité optimale de sensibilisateurs formés par le traitement thermique et de l'optimisation de la distribution des nc-Si et des Er^{3+} du fait de la diffusion, (iii) La forte chute de l'intensité de PL des ions Er^{3+} à 1100°C est due à l'agglomération des terres rares du fait de leur grande longueur de diffusion à cette température de recuit. (iv) l'augmentation de T_r améliore la qualité de la matrice et l'environnement des ions Er^{3+} favorisant ainsi les transitions radiatives des ions Er^{3+} . Ces propos sont illustrés par les schémas de la figure III.7 d)

Examinons maintenant l'évolution de la PL en fonction du recuit pour les deux échantillons déposés à l'ambiante et à $500 \text{ }^\circ\text{C}$, étudiés plus haut (figure III.3). L'intérêt de cette étude est d'analyser l'évolution de la PL pour des échantillons de composition et de taux d'agglomération de Si différents, tels que conditionnés par les deux températures de dépôt différentes (cf. chapitre précédent).

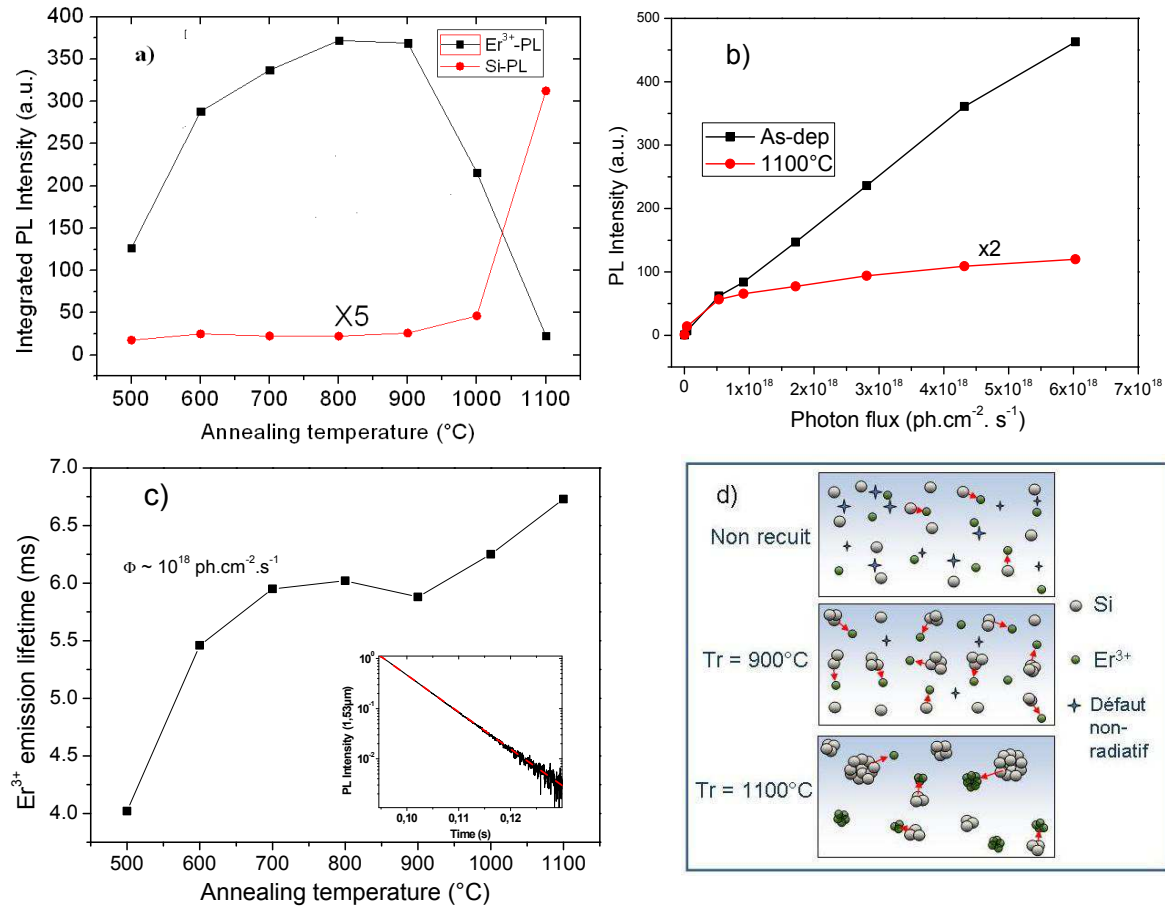


Figure III.9: a) intensité de PL intégrée pour l'émission de l'erbium autour de 1,5 µm (carrés noirs) et pour l'émission des nc-Si ronds rouges), en fonction de la température de recuit: b) : dépendance de l'intensité de PL à 1,5 µm par rapport au flux de photons pour un échantillon non recuit et un autre recuit à 1100 °C. c) évolution du temps de déclin à 1,5 µm en fonction de la température de recuit (encart : courbe de déclin caractéristique). d) illustration de l'effet du recuit sur les atomes de Si, les ions Er³⁺ et les défauts non-radiatifs.

Nous commençons tout d'abord par l'analyse de la PL dans la gamme visible. Afin de les comparer rigoureusement, les spectres de PL sont normalisés à l'épaisseur et au pourcentage atomique de Si [Figures III.10 (a) et III.10 (b)]. Pour les deux températures de dépôt, l'évolution de la PL des nc-Si avec T_r est qualitativement similaire à celle d'un matériau type SiO_x (cf. fig. III.7). Cependant, on peut relever deux différences majeures entre ces deux échantillons. Premièrement, les changements d'intensité de PL (dans le visible) entre le non-recuit et le recuit à $T_r = 600$ °C sont beaucoup plus amples pour l'échantillon déposé à l'ambiante. Cela est lié à la faible proportion de Si aggloméré lors du dépôt de cet échantillon (~55 at. %). Son recuit à 600 °C va donc générer la formation d'un grand nombre de nouveaux nc-Si de petite taille qui vont contribuer à une augmentation considérable de la PL sans en décaler le spectre. Deuxièmement, l'intensité de PL visible des nc-Si de l'échantillon déposé à 500 °C est deux fois plus faible que celle de l'échantillon déposé à l'ambiante tout au long de la gamme de recuit, ce qui suggère un transfert plus efficace de l'énergie vers les ions Er³⁺ pour l'échantillon déposé à 500 °C.

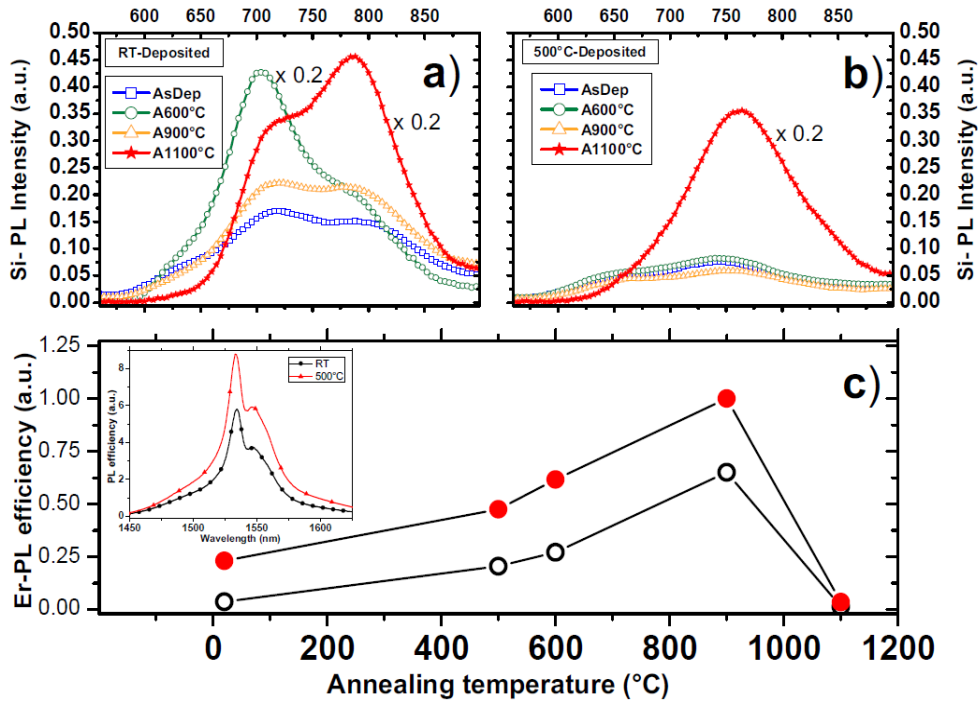


Figure III.10 : Spectres de photoluminescence dans la gamme visible/proche infrarouge pour un échantillon non recuit et recuit aux températures indiquées pour une température de dépôt a) ambiante, b) 500 °C. En c) est montrée l'évolution de l'efficacité de PL à 1,5 µm pour les deux températures de dépôt et en fonction de la température de recuit.

Cette suggestion peut être vérifiée par l'analyse de l'évolution de la PL de l'Erbium à 1,5 µm, en fonction de T_r . Les échantillons que nous cherchons à comparer ne contiennent pas la même concentration en erbium. Comme au chapitre II, nous normalisons donc l'intensité PL à 1,5 µm uniquement par la concentration en erbium, N_{Er} , de l'échantillon afin d'obtenir l'efficacité de PL (I_{PL}^{Er} / N_{Er}). La figure III.10 (c) compare les efficacités de PL en fonction de la température de recuit pour les échantillons déposés à l'ambiante et à 500 °C. A noter que les deux types d'échantillons présentent des temps de vie d'émission à 1,5 µm quasiment identiques. On observe clairement que l'efficacité de PL pour les deux échantillons présente la même allure en fonction de T_r , i.e. une augmentation progressive de l'intensité jusqu'à $T_r = 900$ °C avant de chuter pour des températures de recuit supérieures. Cette tendance est identique à celle observée en figure III.9 a). Notons, néanmoins, que l'efficacité de PL est systématiquement plus élevée pour l'échantillon déposé à 500 °C (point rouge pleins).

Après un recuit à 900°C, l'efficacité de PL s'améliore de facteurs 18 et 4 pour les échantillons déposés à l'ambiante et à 500 °C, respectivement. Bien que l'amélioration soit très supérieure pour l'échantillon déposé à l'ambiante après ce recuit à 900°C, ce n'est toujours pas suffisant pour atteindre l'efficacité de PL de l'échantillon déposé à 500 °C. L'augmentation de l'efficacité de PL est due à une optimisation du couplage obtenue par la diffusion des atomes concernés.

L'origine de l'écart entre les efficacités de PL de ces deux types d'échantillons réside donc probablement dans les différents pourcentages de Si aggloméré au sein des

deux échantillons avant recuit. Nous rappelons que ces deux échantillons n'ont pas le même excès de Si et que nous n'avons pas normalisé leur PL, ni par leur excès de Si, ni par leur % de Si aggloméré. Ainsi, nous ne pouvons pas trouver la même efficacité. En effet, le pourcentage d'agglomération reflète une certaine population de l'excès de Si pouvant jouer le rôle de sensibilisateur.

Il est donc possible de tracer l'évolution de l'efficacité de PL de l'erbium en fonction du taux d'agglomération des atomes de Si en excès (cf. figure III.11). Là encore le tracé est parlant: plus la fraction de Si aggloméré est élevée, plus l'efficacité de PL est grande. Ce graphe montre que les efficacités de PL se situent sur une même "courbe" (guide pour les yeux) et augmentent avec l'agglomération de l'excès de Si, quelles que soient les températures de dépôt et de recuit. La fraction agglomérée de Si est donc un paramètre clé pour l'optimisation de la PL. Par contre, l'efficacité de PL reste gouvernée par le caractère optiquement actif ou non des ions Er^{3+} , comme en témoigne les deux derniers points de la courbe où un recuit de 1100 °C a provoqué l'agglomération des Er^{3+} .

La manière d'optimiser l'émission de la PL des ions Er^{3+} par le transfert des nc-Si peut donc se résumer de la manière suivante : il faut maximiser l'agglomération des atomes de Si en excès (optimisation du nombre de sensibilisateurs) tout en minimisant l'agglomération des ions Er^{3+} (optimisation du nombre d'émetteurs).

Ce résultat est capital mais il faut garder à l'esprit que certaines données manquent pour dresser une image complète de l'évolution du système $\text{SiO}_x:\text{Er}$. Car, bien que nous ayons étudié et mesuré en détail la diffusion et l'agglomération des ions Er^{3+} et du Si en excès, nous disposons de peu d'information sur la distance nc-Si \Leftrightarrow Er^{3+} qui est cruciale pour le processus de sensibilisation [11]. De nombreux travaux indiquant la tendance des ions erbium à diffuser vers l'interface des nc-Si et souligné le fait que le système Si-O-Er était thermodynamiquement favorable [17-19].

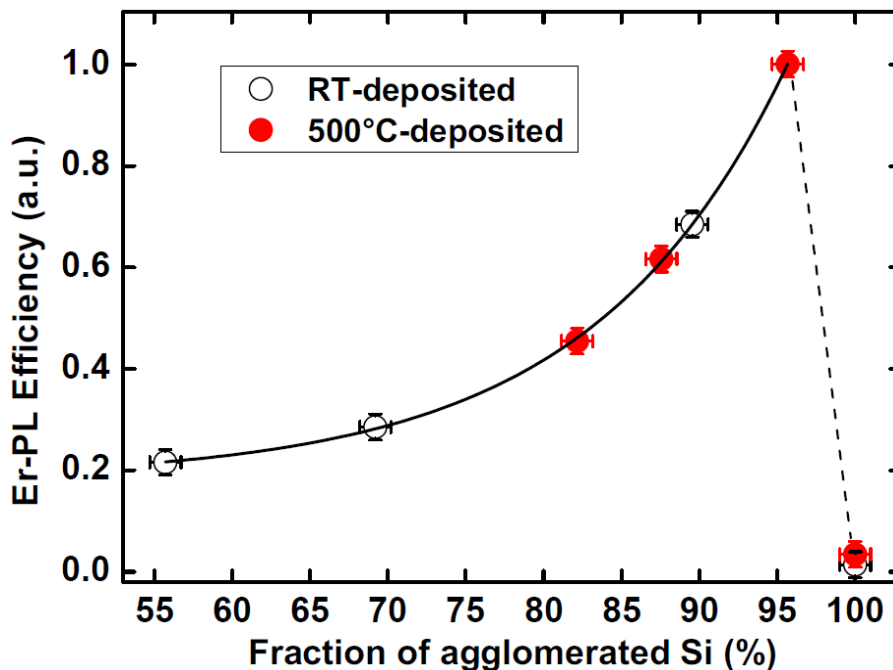


Figure III.11 : Evolution de l'efficacité de photoluminescence à 1,5 μm en fonction de la fraction de silicium agglomérée, pour les échantillons déposés à l'ambiante et à 500°C. Les lignes sont des guides pour les yeux.

Dans les nombreuses études tentant d'analyser l'entourage atomique de l'erbium [17,18], il est montré que les ions Er sont plus solubles à l'interface nc-Si/SiO₂ en raison de son caractère sous-stœchiométrique. De plus, la tendance des ions Er³⁺ à diffuser vers les régions riches en Si a également été mise en évidence par MET d'énergie filtrée [19]. Il en résulte que la distribution des distances nc-Si ↔ Er³⁺ n'est donc pas forcément aléatoire. On peut alors suggérer le scénario suivant : les ions Er³⁺ et les atomes de Si en excès sont d'abord déposés de façon aléatoire sur le substrat Si, puis ils diffusent en cours de dépôt si la température du substrat est suffisante (> à 200 °C, cf. chapitre II). Cette diffusion est, bien entendu, favorisée par un recuit post-dépôt, conduisant à l'accroissement simultané du nombre des nc-Si et des ions Er³⁺ localisés à l'interface nc-Si/SiO₂. Le couplage est alors optimum lorsqu'il y a un maximum d'ions Er proches des nc-Si et un minimum d'agglomération de ces ions. Cependant, le couplage chute lorsque la température de recuit dépasse 1000°C, car l'agglomération des ions Er réduit le nombre d'ions Er émetteurs. La distance moyenne entre les nc-Si et les ions Er³⁺ est également augmentée, rendant ainsi moins efficace leur couplage. Dans tous les cas, il apparaît clairement que l'optimisation de la sensibilisation de l'erbium nécessite l'agglomération des atomes de silicium en excès, ce qui semble contradictoire avec certaines études récentes faisant appel à des entités d'échelle atomique, appelées Centres Luminescents [3], jouant le rôle de sensibilisateur. Il reste malgré tout des points à éclaircir, car nous avons analysé l'agglomération du silicium et de l'erbium mais nous en savons peu sur les défauts de la matrice et sur les atomes 'isolés' (qui pourraient être ces 'centres luminescents').

Nous allons par la suite utiliser les propriétés de la cathodoluminescence capable de détecter tous les centres luminescents de nos échantillons et permettant ainsi une meilleure analyse des défauts optiquement actifs.

III.3. ANALYSE DES CENTRES LUMINESCENTS PAR CATHODOLUMINESCENCE

Dans les sections *III.1.1* et *III.1.2*, nous avons présenté les caractéristiques de diffusion et d'agglomération du silicium en excès et de l'erbium au sein des couches SiO_x:Er. Nous avons vu qu'il est possible d'estimer certaines grandeurs et paramètres comme la longueur de diffusion, le pourcentage d'agglomération, la taille moyenne des nc-Si et le nombre d'atomes de Si présents dans un nc-Si donné. Nous avons ensuite corrélé ces différents paramètres aux propriétés de photoluminescence des nc-Si et au transfert d'énergie vers les ions Er³⁺. La mise en évidence des nc-Si et autres entités potentiellement 'sensibilisatrices', d'échelle atomique notamment, s'est heurté aux limites de résolution des appareillages ou à la disponibilité des outils les plus sophistiqués. Il est pourtant nécessaire d'identifier et de caractériser les centres luminescents présents dans les échantillons de SiO_x:Er, et en particulier ceux à base de Si de très petite taille (<1-2 nm) qui sont supposés être les sensibilisateurs les plus efficaces pour les ions Er³⁺ [11]. Nous avons vu qu'une partie de l'excès de silicium n'est pas sous forme agglomérée, ce qui provoque probablement l'apparition de défauts structuraux au sein de la matrice ou la création d'autres centres luminescents. Afin d'analyser en détail l'évolution des nc-si, des ions Er³⁺ et des éventuels défauts luminescents de la matrice, nous utilisons la technique de cathodoluminescence.

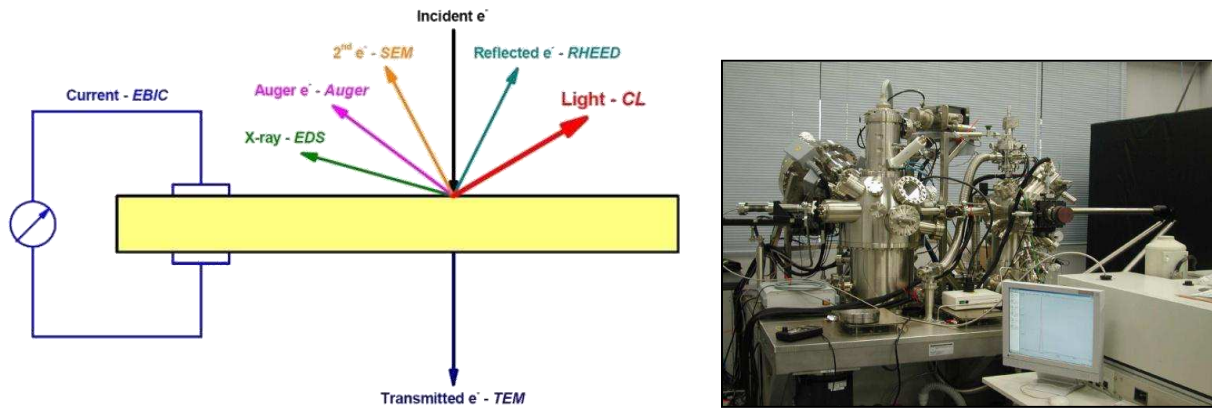


Figure III.12 : *A gauche : illustration du principe de la Cathodoluminescence : un faisceau incident d'électrons est focalisé sur un échantillon. Cette excitation provoque l'émission de lumière par l'échantillon, laquelle est analysée spectralement par le système de détection. A droite, photo de l'appareillage utilisé.*

L'intérêt de cette technique est que l'on peut détecter la plupart des centres optiquement actifs présents dans le matériau. La Cathodoluminescence (CL) permet, grâce à un faisceau d'électrons, d'exciter la plupart des centres luminescents présents dans un échantillon. Son utilisation permet d'obtenir des réponses proches de ce qu'on peut obtenir en électroluminescence sans pour autant nécessiter la réalisation d'un dispositif technologique complexe.

Les spectres de CL sont obtenus par l'utilisation d'un microscope électronique à balayage à émission thermique (Hitachi S4200). Le diamètre du faisceau d'électrons envoyé à la surface de l'échantillon est d'environ une dizaine de nanomètres. Ce faisceau d'électrons est accéléré par une tension variable. La tension utilisée ici est de 10 kV et le courant du faisceau d'électrons est de 4 nA. Tous les spectres ont été collectés à température ambiante sous vide poussé. Nos spectres ont été obtenus avec un temps d'excitation identique pour tous les échantillons (10 s) et ils sont automatiquement convertis en coups par seconde (cps). La lumière émise est collectée par une fibre optique, guidée à travers un monochromateur et détectée par un dispositif CCD.

III.3.1. Influence de la composition sur les spectres CL

Le système $\text{SiO}_x:\text{Er}$ étant relativement complexe et comprenant de nombreux centres luminescents potentiels, nous allons comparer son spectre à ceux obtenus sur trois autres types d'échantillons, le SiO_2 , le $\text{SiO}_2:\text{Er}$, et le SiO_x .

Commençons par le SiO_2 stœchiométrique, qui est montré en figure III.13. Cet échantillon a été déposé spécialement pour l'étude, par pulvérisation magnétron à 500°C .

Le spectre de CL montre une large bande luminescente centrée autour de 520 nm et présente un épaulement de chaque côté, à 440 nm et à 640 nm. Cette observation est importante puisque qu'elle met en évidence les propriétés luminescentes intrinsèques du SiO_2 dans la gamme du visible. Ce phénomène est assez largement commenté dans la littérature. L'étude la plus complète à ce sujet est probablement celle de Skuja [20] qui recense les centres luminescents du SiO_2 et notamment les défauts ponctuels optiquement actifs. En se basant sur ce travail on peut résumer la luminescence du SiO_2

à deux types principaux de défauts ponctuels : ceux dits 'Non-Bridging Oxygen Hole Center' (NBOHC) qui émettent à ~ 650 nm et une variété de défauts du type 'Silicon-Oxygen Deficiency Center' (SiODC) émettant dans une large gamme de longueur d'onde allant de 400 nm à 600 nm. Ces centres luminescents sont des défauts ponctuels optiquement actifs, couramment identifiés dans le SiO_2 et sont dus à des arrangements atomiques qui diffèrent localement des tétraèdres de SiO_4 "parfaits" attendus au sein d'une matrice de silice.

Ce relatif désordre local crée donc des défauts ponctuels comme les SiODC et les NBOHC. Ces derniers sont décrits comme des liaisons pendantes d'un atome d'oxygène. Quant aux SiODC, ils peuvent être décrits comme dus à une 'lacune d'oxygène' (Oxygen vacancy) donnant lieu à une liaison Si-Si dans la matrice, en lieu et place d'une liaison Si-O-Si. Dans la littérature, il existe un grand nombre de dénominations pour ces SiODC. Entre autres on trouve les termes suivants : B₂-center, B₂(Si), Si⁰₂, oxygen vacancy, oxygen divacancy, liaison Si-Si, etc. Le but ici n'étant pas de classer ces différents termes, nous invitons le lecteur à consulter l'article très complet de Skuja [20]. Dans l'encart de la figure III.13 (a), nous proposons une illustration de ces deux types de défauts optiquement actifs.

Nous présentons également sur la figure III.13 (a) le spectre de CL d'un échantillon de SiO_x déposé à 500°C, dans le but de montrer les effets d'un excès de Si. On peut remarquer que la contribution des NBOHC, normalement observable à ~ 650 nm, est à peine détectable dans SiO_x et peut être à l'origine de la large queue de bande visible entre 550 et 800 nm. L'incorporation de Si en excès a probablement 'passivé' les liaisons pendantes des atomes d'oxygène, responsables de l'émission des NBOHC. Mais la plus forte émission provient d'un doublet dont les deux pics culminent à 450 et à 480 nm. Ces dernières longueurs d'onde sont caractéristiques des SiODC et l'on peut supposer que l'excès de Si a permis de structurer ces émissions. Le fait que les SiODC soient décrits comme des liaisons Si-Si renforce l'hypothèse que l'insertion de Si en excès favorise la formation des SiODC au sein de l'échantillon. Cependant, il faut noter que l'intensité d'émission de ces centres luminescents est diminuée par l'insertion de Si en excès.

Voyons maintenant les effets d'un dopage par des ions Er^{3+} dans les deux matrices précédemment analysées. La figure III.13 (b) compare les spectres CL UV/Visible des échantillons de SiO_x , $\text{SiO}_x:\text{Er}$ et $\text{SiO}_2:\text{Er}$ déposés à 500°C. La première observation est que tous les spectres présentent un doublet d'émission à 450 et 480 nm, précédemment attribué aux SiODC. Pour plus de clarté, les spectres correspondant aux SiO_x et $\text{SiO}_x:\text{Er}$ ont été multipliés par 20. Ceci nous amène à remarquer que l'intensité de CL de l'échantillon de $\text{SiO}_2:\text{Er}$ possède deux ordres de grandeur de plus que celle du $\text{SiO}_x:\text{Er}$ et elle est à peu près 40 fois plus intense que celle du SiO_x . Cette dernière remarque implique que l'émission des SiODC n'est en fait pas favorisée par l'introduction de silicium en excès, lequel contribue bien au contraire à le réduire.

A ce stade on peut supposer que, soit l'introduction de Si diminue le nombre de SiODC, soit cette incorporation crée de nouveaux défauts non-radiatifs qui réduisent l'émission de ces centres luminescents. En ce qui concerne l'introduction d'ions Er^{3+} , on peut faire observer qu'elle donne lieu à deux pics principaux d'émission, à 520 et à 550 nm. Ces deux pics ne sont pas observés pour les échantillons ne contenant pas d'erbium et peuvent donc être attribués aux transitions radiatives des ions Er^{3+} . Un point important concerne également l'échantillon $\text{SiO}_x:\text{Er}$ et réside dans le fait que les émissions de l'erbium sont plus intenses que celles des SiODC. Cela montre que le système $\text{SiO}_x:\text{Er}$ est plus favorable à l'émission de l'erbium. L'origine de ce phénomène sera discutée dans la suite.

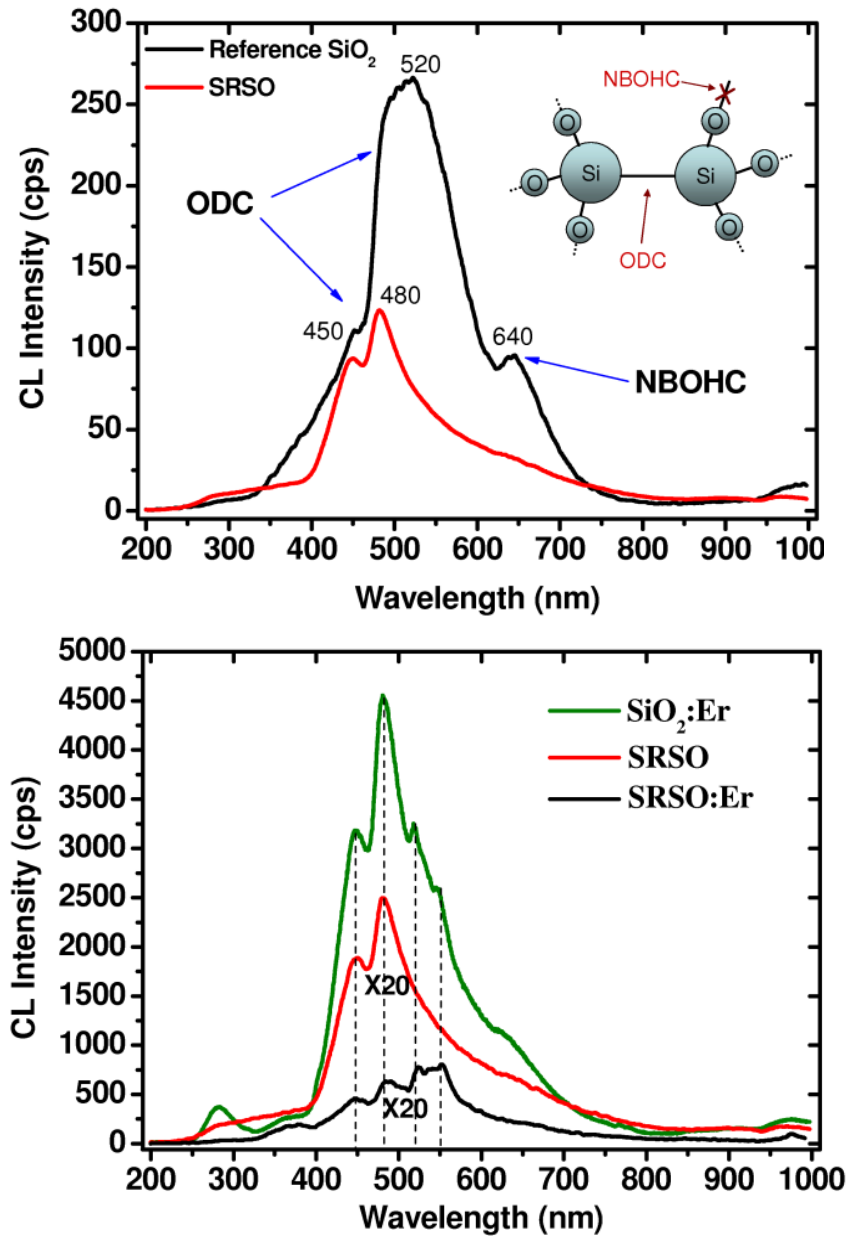


Figure III.13 : Spectres de cathodoluminescence a) d'un échantillon référence SiO_2 et d'un échantillon de SiO_x tous deux déposés à 500°C . b) comparaison des spectre de CL pour le $\text{SiO}_2:\text{Er}$, SiO_x et $\text{SiO}_x:\text{Er}$.

III.3.2. Influence de la température de recuit.

Nos échantillons obtenus par pulvérisation possèdent donc des défauts spécifiques optiquement actifs. Ces défauts sont principalement des SiODC et des NBOHC dont la luminescence est, comme en atteste la figure III.13, influencée par la présence d'excès de silicium ou d'erbium. Afin d'analyser plus en détail l'effet de ces impuretés, nous nous intéressons maintenant à l'influence de la température de recuit sur les centres luminescents des trois matrices analysées précédemment, en commençant par la matrice de SiO_x .

- Matrice SiO_x

La figure III.14 compare les spectres CL obtenus pour le SiO_x, avant et après recuit aux températures indiquées. Comme décrit précédemment, tous les spectres possèdent le doublet du SiODC à 450 et à 480 nm, ce qui montre que la longueur d'onde associée à ces derniers est indépendante de T_r . Néanmoins, à partir de 900°C, un épaulement apparaît entre 500 et 800 nm, lequel se décale progressivement vers des longueurs d'onde plus élevées à mesure que T_r augmente, jusqu'à 700 nm pour $T_r = 1000^\circ\text{C}$ et ~ 750 nm pour $T_r = 1100^\circ\text{C}$. Un tel déplacement vers les basses énergies est la signature du confinement quantique des porteurs photogénérés au sein des nc-Si. Ce décalage vers les longueurs d'onde élevées témoigne ainsi de l'augmentation de la taille des nc-Si, ce qui coïncide avec les calculs de diffusion, les observations MET et les spectres de PL.

En ce qui concerne les SiODC, on constate que l'intensité de luminescence de ces défauts n'évolue quasiment pas en fonction de T_r , excepté après un recuit à 1100°C où ils augmentent fortement, conjointement à une augmentation de l'émission des nc-Si. Ce résultat est surprenant car il aurait été intuitif de penser qu'une température de recuit élevée ait pour effet de guérir les défauts structuraux de la matrice. Or, cette augmentation de l'intensité de CL des SiODC témoigne d'un accroissement de leur nombre. L'hypothèse la plus raisonnable est que ces SiODC soient localisés à l'interface sous-stœchiométrique nc-Si/SiO₂ dont la largeur a été estimée dans une étude précédente à 8 Å [21] et est susceptible de contenir un grand nombre de défauts structuraux tels que les SiODC. En effet, nous avons vu précédemment qu'à $T_r = 1100^\circ\text{C}$, la séparation de phase entre Si et SiO₂ est complète, la grande majorité de Si en excès est donc localisée au sein de nc-Si. L'interface nc-Si/SiO₂ constitue une transition entre une zone de silicium cristallisé et une zone de SiO₂ amorphe.

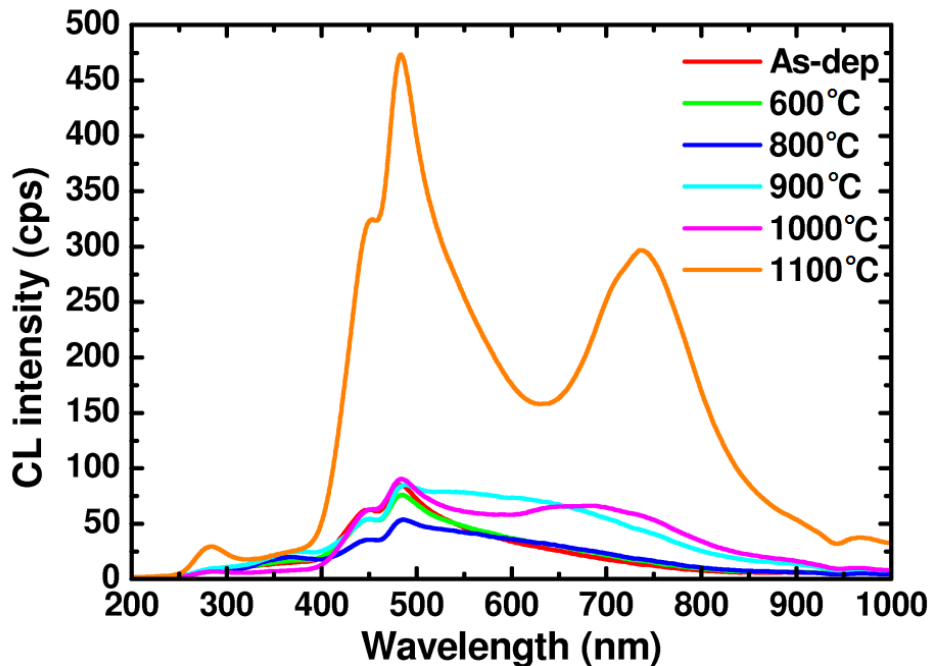


Figure III.14 : Spectres de cathodoluminescence d'un échantillon de SiO_x déposé à 500 °C puis recuit pendant 1h aux températures indiquées.

Cette région de transition structurale et compositionnelle est donc propice à la formation de défauts structuraux luminescents tels que les SiODC.

On peut résumer ces derniers résultats par deux observations principales : (i) la longueur d'onde d'émission des SiODC ne change pas avec la température de recuit, et elle est donc indépendante du nombre et de la taille des nc-Si formés ; (ii) les intensités de CL des SiODC et des nc-Si augmentent toutes deux très fortement après un recuit à 1100°C, suggérant la localisation des SiODC à l'interface nc-Si/SiO₂.

- Matrice SiO₂ dopée Erbium

Nous examinons dans cette sous-section les effets produits par l'incorporation d'ions Er³⁺ au lieu d'un excès de Si, sur les centres luminescents de la matrice de silice (SiO₂:Er). La figure III.15 a) montre l'évolution des spectres CL de l'échantillon de SiO₂:Er en fonction de T_r . Tous les spectres sont qualitativement similaires à celui correspondant à l'échantillon non recuit, seules les intensités des pics varient à mesure que T_r augmente. En comparaison avec le spectre de l'échantillon SiO_x, on peut relever trois différences principales : (i) la prédominance de l'intensité de CL des SiODC par rapport à tous les autres centres luminescents et ce, à toutes les températures de recuit ; (ii) l'absence de bande d'émission significative dans la gamme 600-800 nm, attestant ainsi de l'absence de formation de nc-Si, comme attendu pour un échantillon dépourvu d'excès de Si ; (iii) l'augmentation graduelle des pics de SiODC jusqu'à 1000°C, suivie d'une baisse à $T_r = 1100^\circ\text{C}$, de façon similaire à l'évolution de l'intensité de luminescence des ions Er³⁺ à 1,5 μm.

L'influence de la température de recuit sur les SiODC est donc fonction de la nature de l'élément dopant, Si ou Er³⁺. Pour comprendre cette différence de comportement, il est important de rappeler que l'erbium est un élément 'lourd' et plus gros que le silicium ou l'oxygène. L'introduction d'ions Er³⁺ dans la matrice de SiO₂ modifie localement sa structure et provoque des distorsions dans les liens Si-O voisins. Ce phénomène est donc susceptible de créer des défauts structuraux tels que les SiODC.

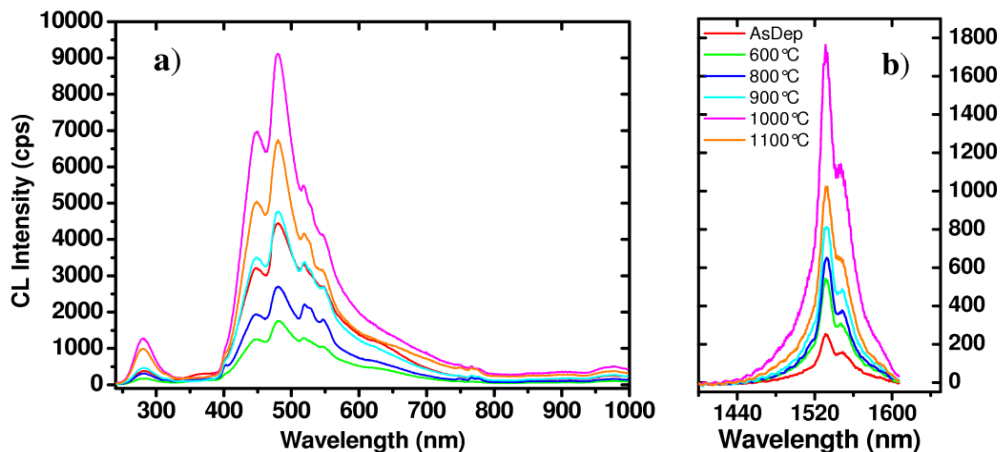


Figure III.15 : Spectres de cathodoluminescence d'un échantillon de SiO₂:Er déposé à 500 °C puis recuit pendant 1h aux températures indiquées pour : a) UV/Visible et b) autour de 1.5 μm.

L'augmentation progressive et simultanée des intensités de luminescence des Er^{3+} et des SiODC en fonction de la température de recuit témoigne de l'amélioration de leurs caractères optiquement actifs, probablement du fait d'un meilleur arrangement atomique.

D'autre part, la chute concomitante et proportionnelle des intensités de ces deux centres luminescents a lieu après un recuit à 1100 °C, lequel favorise l'agglomération des ions Er^{3+} (voir partie III.1.2) Une telle agglomération peut être responsable de la diminution du nombre des SiODC.

- Matrice SiO_x dopée Er^{3+}

Intéressons-nous maintenant à l'effet que peut avoir l'incorporation de silicium en excès dans la matrice de $\text{SiO}_2:\text{Er}$. La figure III.16 reporte les spectres de CL pour les échantillons de $\text{SiO}_x:\text{Er}$ pour différentes températures de recuit dans les deux gammes de longueurs d'onde : (a) entre 200 et 1000 nm et (b) de 1400 à 1600 nm. On peut noter tout d'abord que l'allure générale des spectres de CL est différente de celles obtenues pour les échantillons de SiO_x et de $\text{SiO}_2:\text{Er}$.

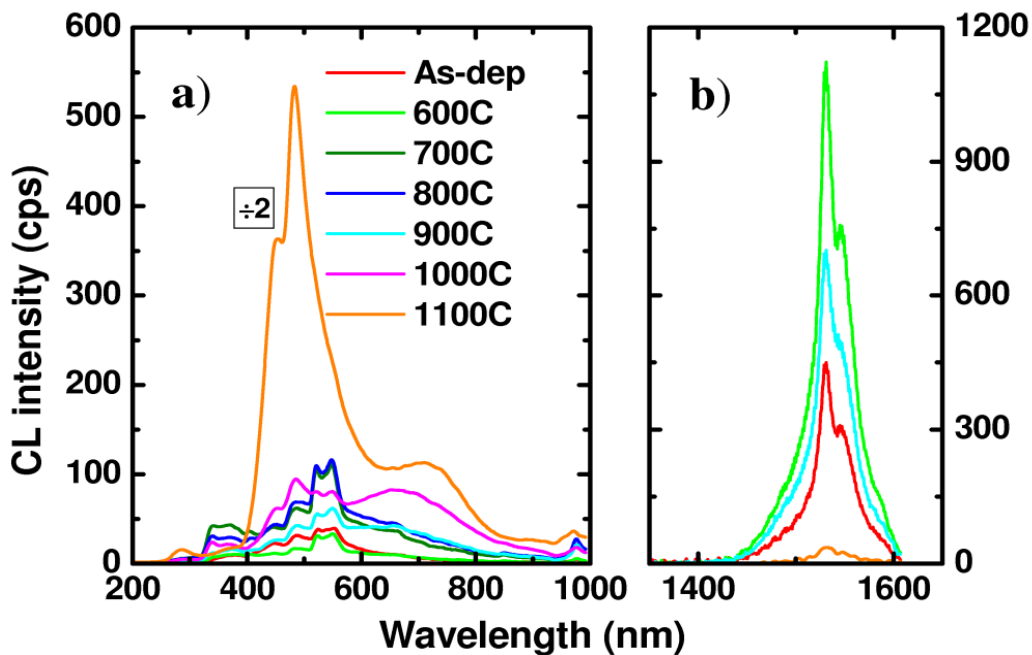
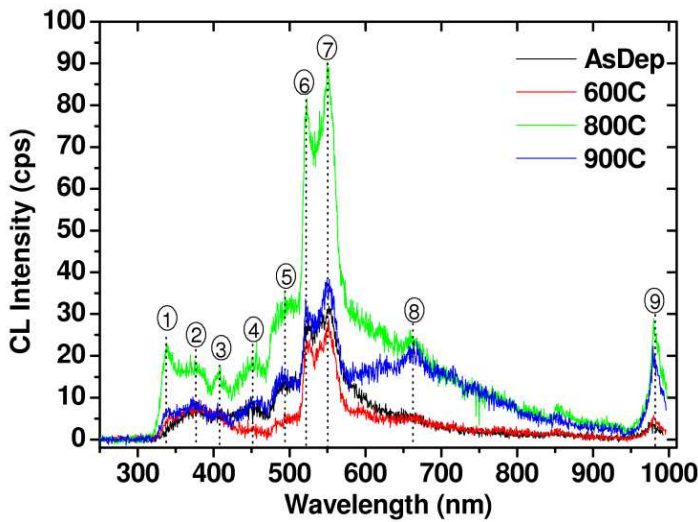


Figure III.16 : Spectres de cathodoluminescence d'un échantillon de $\text{SiO}_x:\text{Er}$ déposé à 500 °C puis recuit pendant 1h aux températures indiquées pour : a) UV/Visible et b) autour de 1.5 μm .

La comparaison de ces spectres avec ceux obtenus pour les échantillons de SiO_x sans erbium et $\text{SiO}_2:\text{Er}$ suggère les remarque suivantes :

- (i) la bande d'émission de l'erbium à 1,53 μm , due à la transition ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ est détectée, comme pour $\text{SiO}_2:\text{Er}$, mais atteint cette fois un maximum pour $T_r = 600^\circ\text{C}$;
- (ii) la bande d'émission des nc-Si émerge autour de 700 nm lorsque T_r dépasse 800°C , mais devient plus distincte et intense après des recuits de 1000-1100 $^\circ\text{C}$;
- (iii) l'émission des SiODC est détectable, comme dans tous les échantillons, mais elle est faible pour $T_r \leq 1000^\circ\text{C}$ avant d'augmenter pour $T_r = 1100^\circ\text{C}$;
- (iv) le caractère structuré des spectres de la figure III.16 dans la région 300-600 nm pour $T_r < 1000^\circ\text{C}$, contraste avec l'allure des spectres CL des autres matrices. On distingue une série de pics, notamment à 450, 480, 518, 526 et 545 nm qui deviennent ensuite indétectable à cause de l'intense signal dû aux SiODC après un recuit de 1100 $^\circ\text{C}$.

Afin de mieux analyser les transitions détectées dans la gamme UV/Visible pour les spectres de CL des échantillons $\text{SiO}_x:\text{Er}$, nous avons soustrait à celui-ci le spectre du SiO_x , dans le but de supprimer les contributions dues à l'excès de silicium. Cette opération permet de s'affranchir du fond lié à la matrice et à l'excès de Si, afin de faire ressortir l'évolution des transitions de l'erbium avec la température de recuit. Cette soustraction est, bien entendu, entachée d'erreurs et d'incertitudes, surtout en ce qui concerne les intensités de CL, mais notre souci réside dans la mise en évidence des différentes transitions de l'erbium, indépendamment des intensités. Le résultat est montré en figure III.17 pour l'échantillon non recuit et ceux recuits à 600 $^\circ\text{C}$, 800 $^\circ\text{C}$ et 900 $^\circ\text{C}$.



| Er^{3+} transition | Emission wavelength (nm) | Peak numbers | SiODC emission | nc-Si emission (depend of the annealing) |
|---|--------------------------|--------------|----------------|--|
| ${}^2\text{K}_{15/2} = > {}^4\text{I}_{15/2}$ | 337 | 1 | | |
| ${}^2\text{G}_{9/2} = > {}^4\text{I}_{15/2}$ | 365 | 2 | | |
| ${}^4\text{G}_{11/2} = > {}^4\text{I}_{15/2}$ | 373 | | | |
| ${}^2\text{H}_{9/2} = > {}^4\text{I}_{15/2}$ | 407 | 3 | ... | |
| ${}^4\text{F}_{3/2} = > {}^4\text{I}_{15/2}$ | 453 | 4 | ... | |
| ${}^4\text{F}_{5/2} = > {}^4\text{I}_{15/2}$ | 459 | | ... | |
| ${}^4\text{F}_{7/2} = > {}^4\text{I}_{15/2}$ | 492 | 5 | ... | |
| ${}^2\text{H}_{11/2} = > {}^4\text{I}_{15/2}$ | 525 | 6 | ... | ... |
| ${}^4\text{S}_{3/2} = > {}^4\text{I}_{15/2}$ | 553 | 7 | ... | ... |
| ${}^4\text{F}_{9/2} = > {}^4\text{I}_{15/2}$ | 660 | 8 | ... | ... |
| ${}^4\text{I}_{9/2} = > {}^4\text{I}_{15/2}$ | 800 | Not detected | | ... |
| ${}^4\text{I}_{11/2} = > {}^4\text{I}_{15/2}$ | 980 | 9 | | |

Figure III.17 : Résultat de la soustraction des spectres de CL du $\text{SiO}_x:\text{Er}$ par les spectres obtenus pour SiO_x . Les spectres résultants montrent la contribution de l'erbium 'seul'. Cette soustraction permet de mettre en évidence l'occurrence de la plupart des émissions de l' Er^{3+} dans la gamme 300 – 1000 nm. Les transitions correspondantes de l'erbium sont données dans la table de droite.

Tous les spectres montrent la prédominance d'un doublet d'émission à 525 et 533 nm, quasi identique au doublet dit 'P1' et 'P2', tel que reporté par Kanjilal et al. et obtenu par électroluminescence d'un échantillon de SiO₂:Er, [22]. Les transitions mises en évidence par cette soustraction sont indexées figure III.17. La plupart des transitions possibles de l'erbium dans cette gamme sont détectées.

Les nombreux pics d'émission observés dans la gamme UV/Visible proviennent donc d'au moins trois différentes contributions : les SiODC, les nc-Si et les transitions Er³⁺. Les deux premières contributions semblent interdépendantes, puisque l'augmentation de T_r favorise la croissance des nc-Si et simultanément la formation d'un nombre croissant de SiODC, probablement localisés à l'interface des nc-Si.

Le phénomène le plus intéressant est que, lorsque l'on passe d'une matrice SiO₂:Er à une matrice de SiO_x:Er, i.e. lorsque l'on introduit un excès de silicium, les intensités d'émission de l'Er³⁺ dans le visible deviennent plus intenses que celles des SiODC. La présence de Silicium en excès favorise, selon toute vraisemblance, l'émission des Er³⁺ par rapport à celles des SiODC.

III.3.3. Discussion sur les résultats de cathodoluminescence.

Les SiODC sont couramment observés dans le SiO₂ et sont décrits comme des défauts intrinsèques au matériau, mais peuvent être influencés par la présence de dopants ou d'impuretés dans la matrice. De nombreuses études rapportées par différents groupes de recherche, que ce soit par des simulations, des approches théoriques *ab initio* ou des travaux expérimentaux, ont montré que les SiODC émettant à ~280 nm et ~460 nm possèdent trois bandes d'absorption à ~163, 248 et 394 nm [23-26]. Pour les mettre en évidence par des expériences de PL, il est nécessaire d'utiliser une longueur d'onde capable de les exciter. L'émission PL des SiODC a été reportée dans de multiples travaux utilisant une énergie d'excitation suffisamment élevée [26]. Pour exciter les SiODC, il convient donc d'utiliser une énergie d'excitation supérieure ou égale à 3,1 eV ($\lambda < 390$ nm).

Dans la section III.2 de ce chapitre, les expériences PL ont été systématiquement réalisées avec une longueur d'onde non-résonante de 476 nm. Cette longueur d'onde est insuffisante pour exciter les SiODC. On peut donc affirmer que dans toute la partie précédente relative aux mesures PL, les SiODC n'interviennent d'aucune manière dans le transfert d'énergie vers les ions Er³⁺. Par contre, dans le cas des expériences de CL, l'énergie fournie par le faisceau d'électrons est suffisamment élevée pour exciter tous les centres luminescents présents au sein du SiO₂. Les résultats de CL démontrent que tous les échantillons analysés présentent des contributions dues aux SiODC.

La nature et la concentration des dopants (Er, excès Si) introduits au sein de la matrice SiO₂ ne modifient pas la longueur d'onde d'émission des SiODC mais influencent par contre leur intensité d'émission. En effet, l'intensité du spectre dans l'UV/Visible des couches SiO₂:Er est deux ordres de grandeur supérieure à celle du spectre correspondant pour SiO_x:Er. Pour tenter d'expliquer cette différence, nous avançons trois hypothèses possibles :

- (i) la présence de nc-Si crée de nouveaux canaux non-radiatifs responsables de la chute de la luminescence des SiODC ;

- (ii) les ions Er^{3+} ont tendance à être localisés à l'interface nc-Si/SiO₂, il est donc possible qu'ils viennent occuper les sites des SiODC à la surface des nc-Si, réduisant ainsi leur nombre,
- (iii) l'existence d'un mécanisme de transfert ou de réabsorption de la contribution des SiODC par les nc-Si, ce qui devrait limiter ou saturer l'intensité de CL détectée.

La première hypothèse paraît peu probable puisque les canaux non-radiatifs suggérés n'affectent pas l'émission des Er^{3+} à 1,5 μm . La deuxième hypothèse est plausible mais difficile à démontrer. Néanmoins, le fait que, lorsque des ions Er^{3+} sont insérés dans une matrice SiO_x, la contribution des SiODC diminue au profit des transitions de l'erbium dans le visible signifie que nous avons affaire à l'une des deux éventualités : soit le nombre de SiODC est réduit par l'incorporation des Er^{3+} , soit une partie de l'énergie absorbée par les SiODC est transférée aux Er^{3+} . Ceci nous amène à notre troisième hypothèse : l'existence d'un transfert d'énergie entre les SiODC et d'autres centres luminescents. Nous avons vérifié l'occurrence d'une réabsorption en augmentant l'énergie des électrons incidents de manière à sonder des régions plus profondes de l'échantillon, comme décrit par ailleurs [27-29].

La figure III.18 montre les spectres de CL d'un échantillon SiO_x pour trois tensions d'accélération de 2 kV, 3 kV et 4 kV. Une telle augmentation de la tension d'accélération permet de sonder de ~50 nm à ~150 nm de profondeur. On peut constater qu'il existe, en effet, une sorte de 'contreponds' entre les SiODC et les nc-Si, suggérant l'existence d'un transfert d'énergie entre ces deux centres luminescents.

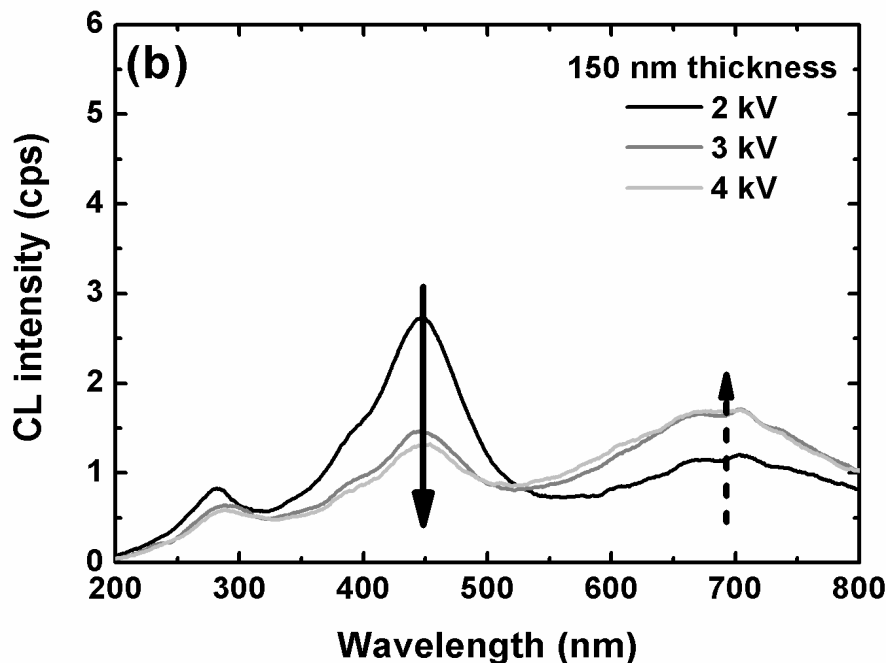


Figure III.18 : Spectres de cathodoluminescence d'un échantillon de SiO_x:Er déposé à 500 °C puis recuit 1h aux températures indiquées pour deux gammes de détections : a) UV/Visible et b) Infrarouge.

Un tel phénomène suggère également l'existence éventuelle d'un transfert entre SiODC et ions Er^{3+} . D'autre part, un tel transfert d'énergie entre des défauts ponctuels et les ions Er^{3+} a déjà été étudié par différents groupes de recherche. Kurytsin et al. [30] ont été les premiers à postuler que tous les types de défauts dans SiO_x peuvent transférer leur énergie aux Er^{3+} . Plus récemment, Savchyn et al. ont supposé que le transfert d'énergie vers l'erbium est principalement assuré par des 'centres luminescents' associés à des lacunes d'oxygène [3]. Leurs 'centres luminescents' pourraient être assimilés aux SiODC détectés par CL. Cependant, les études de Savchyn *et al.* [3] sont basées sur l'évolution de l'émission des 'centres luminescents' émettant à diverses longueurs d'onde dans toute la gamme du visible allant de 550 nm à 850 nm. Cela contraste avec les étroites bandes d'émission des défauts ponctuels optiquement actifs détectés ici qui émettent à des longueurs d'onde bien spécifiques (SiODC : 460 nm et NBOHC : 650 nm). La large bande d'émission analysée par ces auteurs ne peut donc pas être attribuée à l'émission de SiODC ou de NBOHC et serait plus raisonnablement décrite comme originaire de nano-aggrégats de Si possédant des propriétés de confinement quantique.

Cependant, l'hypothèse de départ des auteurs (transfert des 'centres luminescents' vers l'erbium) est possible car la longueur d'onde utilisée par ces auteurs ($\lambda=351$ nm) est suffisante pour exciter les SiODC [3]. Donc, bien que les auteurs basent leurs analyses en examinant des longueurs d'onde correspondant aux nc-Si, il est tout de même possible que les LCs décrits par ces auteurs soient les SiODC que nous avons détectés. Kanjilal et al. ont également reporté un transfert entre ODC et Er^{3+} mais il s'agirait, dans leur cas, d'un transfert inverse entre Er^{3+} et GeODC (équivalents des SiODC pour le germanium). Un argument encore plus convaincant est apporté par Lenz et al [31] qui ont suggéré un mécanisme de transfert vers l' Er^{3+} via SiODC et NBOHC pour des échantillons comprenant des nc-Si amorphes (cf. chapitre I).

Nous avons vu que l'introduction de Si en excès dans le SiO_2 résulte en une réduction de la contribution des SiODC de deux ordres de grandeur et ce, du fait de deux causes principales :

- (i) le rôle de 'germes' joué par les SiODCs pour la formation de nc-Si pendant le dépôt/recuit, comme reporté récemment [32], conduisant ainsi à la réduction des SiODC au bénéfice des nc-Si ;
- (ii) le transfert d'énergie des SiODC vers les nc-Si.

Sur un autre plan, l'incorporation des ions Er^{3+} dans une matrice $\text{SiO}_x:\text{Er}$, conduit à :

- (i) la diminution de la contribution des SiODC ;
- (ii) l'apparition de transitions dominantes des ions Er, $^2\text{H}_{11/2} \Rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ et $^4\text{S}_{3/2} \Rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, dans la gamme UV/Visible. Il est donc fort probable que les SiODC transfèrent leur énergie aux Er^{3+} voisins et/ou aux nc-Si, lesquels transfèrent à leur tour cette énergie vers l' Er^{3+} , comme illustré schématiquement sur la figure III.19.

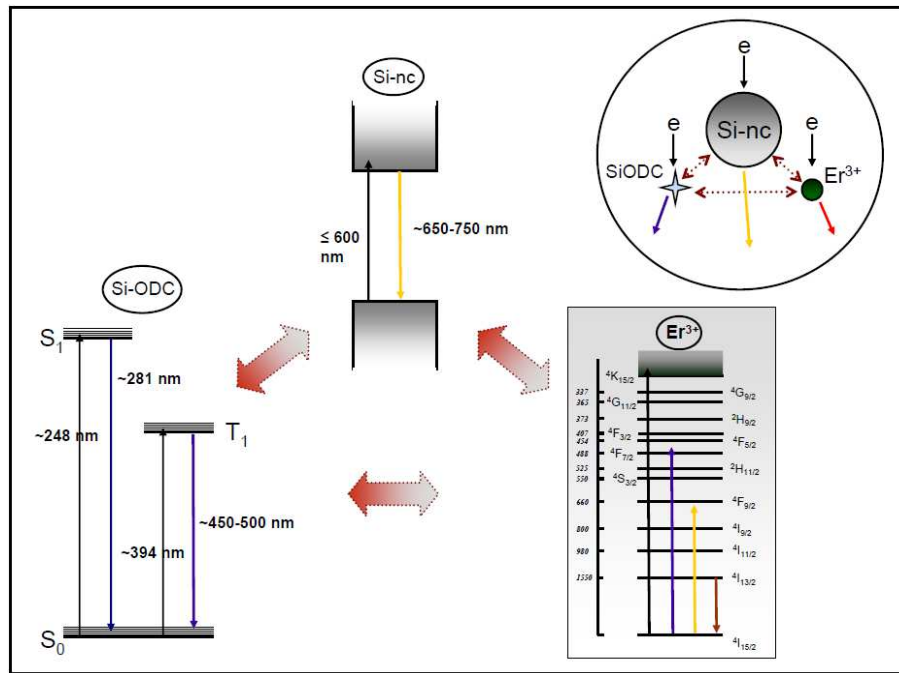


Figure III.19 : Illustration du modèle proposé pour le mécanisme d'interaction entre SiODC, nc-Si et Er³⁺.

III.4. CONCLUSION

L'influence de la température de recuit sur les échantillons déposés par pulvérisation magnétron a fait l'objet d'une analyse détaillée. Nous avons montré que le principal effet du recuit est de provoquer la diffusion des atomes de Si en excès et des ions Erbium. Ce n'est qu'à partir d'une température de recuit de ~ 800 °C que la diffusion de ces atomes devient non négligeable. Puis, à partir de ~ 1000 °C, la diffusion de l'erbium devient plus importante que celle du silicium. Les estimations effectuées à partir des lois de diffusion (type Arrhénius) sont compatibles avec les résultats des expériences de photoluminescence montrant une PL à $1,5 \mu\text{m}$ optimale à 900 °C. Pour $T_r < 1000$ °C, le traitement thermique permet de guérir les défauts non radiatifs et d'optimiser la fraction agglomérée de Si en excès, augmentant ainsi le transfert vers les ions erbium voisins. Par contre, pour $T_r > 1000$ °C, les Er³⁺ sont majoritairement agglomérés, diminuant ainsi le nombre d'ions Er³⁺ émetteurs. Le compromis idéal consiste à maximiser la fraction de Si aggloméré et minimiser l'agglomération des ions Er³⁺.

D'autre part, les résultats de cathodoluminescence ont permis de mettre en évidence la présence de défauts structuraux optiquement actifs dans tous les échantillons analysés. Ces défauts sont des 'Silicon Oxygen Deficiency Center' (SiODC) et sont dus à un manque d'oxygène local. Les émissions des SiODC sont très intenses dans le SiO₂:Er et leur intensité de CL est fortement diminuée lorsqu'un excès de Si est introduit. Par contre, les transitions des ions Er³⁺ dans le visible sont plus intenses, du fait de l'ajout d'un excès de Si. Nous avons suggéré que les SiODC étaient des possibles 'germes' pour la croissance des nc-Si, expliquant ainsi leur diminution au profit des nc-Si. Tout comme les ions Er, les SiODC seraient vraisemblablement localisés à l'interface nc-Si/SiO₂, et au vu des résultats montrés dans ce chapitre, il est fort probable que ceux-ci jouent le rôle de sensibilisateur pour les nc-Si d'une part, et pour l'erbium d'autre part.

RÉFÉRENCES

- [1] A. Kanjilal, L. Rebohle, M. Voelskow, W. Skorupa, and M. Helm, *J. Appl. Phys.* **104**, 103522 (2008)
- [2] O Jambois, H Rinnert, X Devaux, and M Vergnat, *J. Appl. Phys.* **100**, 123504 (2006).
- [3] O. Savchyn, F. R. Ruhge, P. G. Kik, R. M. Todi, K. R. Coffey, H. Nukala, and H. Heinrich, *Phys. Rev. B* **76**, 195419 (2007)
- [4] G. Wora Adeola, H. Rinnert, P. Miska, and M. Vergnat, *J. Appl. Phys.* **102**, 053515 (2007)
- [5] P. Noé, H. Okuno, J.-B. Jager, E. Delamadeleine, O. Demichel, J.-L. Rouvière, V. Calvo, C. Maurizio, and F. D'Acapito, *Nanotechnology* **20**, 355704 (2009)
- [6] L.A. Nesbit. *Appl. Phys. Lett.* **46** (1985)
- [7] Y.W. Lu, B. Julsgaard, M. C. Petersen, R. V. S. Jensen, T. G. Pedersen, K. Pedersen and A. N. Larsen, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 141903 (2010)
- [8] J. W. Christian The theory of transformations in metals and alloys, part I Equilibrium and general kinetic theory, second edition (pergamon, NY, 1975), pp. 482-504
- [9] J.H. Jhe, J. H. Shin, K. J. Kim, and D. W. Moon, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4489 (2003)
- [10] F. Gourbilleau, C. Dufour, R. Madelon, and R. Rizk, *J. Lumin.* **126**, 581 (2007).
- [11] B. Garrido, C. Garcia, S. Seo, P. Pellegrino, D. Navarro-Urrios, N. Daldosso, L. Pavesi, F. Gourbilleau and R. Rizk, *Phys. Rev. B* **76**, 245308 (2007)
- [12] G. Franzò, S. Boninelli, D. Pacifici, F. Priolo, F. Iacona, and C. Bongiorno, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3871 (2003)
- [13] R. Ferre, B. Garrido, P. Pellegrino, M. Peràlvarez, C. Garcia, J.A. Moreno, J. Carreras, J.R. Morante, *J. Appl. Phys.* **98**, 084319 (2005).
- [14] A. Polman, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, Ft. C. Kistler, and J. M. Poate, *J. Appl. Phys.* **70** (1991).
- [15] R. S. Quimby, W. J. Miniscalco, and B. Thompson, *J. Appl. Phys.* **76**, 4472 (1994)
- [16] P. Horak, W.Loh and A.J. Kenyon, *Optic Express* **17**, 906 (2009)
- [17] C. Maurizio, F. Iacona, F. Acapito, G. Franzo, and F. Priolo, *Phys. Rev. B* **74**, 205428 (2006);
- [18] P. Noé, H. Okuno, J. -B. Jager, E. Delamadeleine, O. Demichel, J. -L. Rouvière, V. Calvo, C. Maurizio, and F. D'Acapito, *Nanotechnology* **20**, 355704 (2009)
- [19] P. Pellegrino, B. Garrido, J. Arbiol, C. Garcia, Y. Lebour, and J. R. Morante, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 121915 (2006)
- [20] L. Skuja, *J. non-cryst. Sol.* **239**, 16 (1998).
- [21] 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**, 085327 (2003)
- [22] A. Kanjilal, L. Rebohle, M. Voelskow, W. Skorupa and M. Helm, *Appl. Phys. Lett.* **94** 051903 (2009).
- [23] V. B. Sulimov, V. O. Sokolov, and B. Poumellec, *Phys. Status Solidi B* **196**, 175 (1996)
- [24] B. Stefanov and K. Raghavachari, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 770 (1997)
- [25] B. L. Zhang and K. Raghavachari, *Phys. Rev. B* **55**, R15993 (1997)

- [26] J. Y. Zhang, X. M. Bao, N. S. Li, and H. Z. Song, *J. Appl. Phys.* **83**, 3609 (1998)
- [27] B. Dierre, X. L. Yuan, N. Ohashi and T. Sekiguchi, *J. Appl. Phys.* **103**, 083551 (2008).
- [28] B. Liu, Y. Bando, B. Dierre, T. Sekiguchi, C. Tang, M. Mitome, A. Wu, X. Jiang and D. Golberg, *Nanotechnology* **20**, 365705 (2009).
- [29] B. Bulakh, L. Khomenkova, V. Kushnirenko and I. Markevich, *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.* **27**, 305 (2004)
- [30] D. Kuritsyn, A. Kozanecki, H. Przybylinska, and W. Jantsch, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4160 (2003)
- [31] F. Lenz, A. Hryciw, R. DeCorby, and A. Meldrum, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 091909 (2009)
- [32] C. R. Mokry, P. J. Simpson and A. P. Knights, *J. Appl. Phys.* **105**, 114301 (2009).

Chapitre IV

Dépendance en épaisseur des propriétés optiques des couches minces

Ce chapitre traite de l'influence de l'épaisseur de la couche active sur ses propriétés optiques et structurales. Nous montrons dans un premier temps que la composition de la couche mince est quasi indépendante de l'épaisseur totale du matériau déposé. Par contre, cette épaisseur a une forte influence sur la distribution des éléments et notamment des atomes de Si en excès. Nous montrons en particulier que la contrainte de compression s'exerçant sur la première centaine de nanomètres 'inhibe' l'agglomération des atomes de Si en excès. Ce phénomène provoque la diminution du signal de photoluminescence des ions Er^{3+} , via la réduction du nombre de sensibilisateurs, comparé aux films plus épais. D'autres effets purement optiques, comme les interférences et la densité de modes optiques, concourent également à cette réduction, quoique dans une moindre mesure. Nous montrons enfin qu'il est possible d'améliorer considérablement l'intensité du signal de PL des Er^{3+} à $1,5 \mu m$ en utilisant une couche tampon SiO_2 ou encore en augmentant l'excès de Si dans les couches les plus minces. Ce dernier résultat démontre clairement que le facteur limitant majoritairement la PL à $1,5 \mu m$ des films minces est le faible nombre de nanoclusters de silicium.

IV.1. EFFET DE L'ÉPAISSEUR SUR LA DISTRIBUTION DES ATOMES DE SILICIUM EN EXCES

Avant de se lancer dans la fabrication de dispositifs à base de $SiO_x:Er$, il convient d'analyser l'impact d'un paramètre important tel que l'épaisseur de la couche active déposée, sur les propriétés du matériau de composition donnée. En effet, l'épaisseur n'a jamais été prise compte jusque-là, mais elle s'avère être un facteur crucial pour les

différentes propriétés structurales et d'émission. De plus, en fonction de l'application envisagée (diodes électroluminescentes, guides d'onde, microcavités, laser,...), ce matériau peut nécessiter une épaisseur spécifique allant de quelque dizaine de nanomètres à quelques micromètres. Par exemple, un guide d'onde amplificateur planaire nécessite généralement une épaisseur de l'ordre de la longueur d'onde qui s'y propage [1], i.e. de l'ordre du micron.

A l'inverse, une DEL ou un 'slot waveguide' nécessiteront une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres pour autoriser l'injection et le transport des porteurs dans la couche active [2-3]. Il est donc nécessaire d'analyser l'influence de l'épaisseur sur les centres luminescents et les propriétés du matériau déposé. De manière plus générale, et aussi fondamentale, il est important de comprendre en quoi l'épaisseur de la couche va modifier les propriétés du matériau, car les conclusions d'une telle étude peuvent s'appliquer à de nombreux systèmes physiques de l'échelle micro/nano. De même que pour le chapitre précédent, nous allons mener une analyse systématique de l'influence de l'épaisseur, en commençant par le SiO_x , i.e. non dopé en ions Er^{3+} .

IV.1.1. Composition des couches

L'épaisseur du matériau déposé est tout simplement variée en augmentant progressivement le temps de dépôt, tous les autres paramètres étant gardés constants. L'épaisseur du matériau est mesurée par ellipsométrie spectroscopique pour des épaisseurs inférieures à 500 nm et par M-lines pour les épaisseurs supérieures à 500 nm. La figure IV.1 montre que l'épaisseur de matériau déposé est parfaitement linéaire en fonction du temps de dépôt. Et ce, pour une gamme de durée de dépôt allant de ~ 1200 s (~ 48 nm) à 36000 s (~ 2 μm). La cinétique de dépôt est donc constante et est égale à $v_{\text{dépôt}} = 2,5 \text{ nm/min} \pm 0,5$.

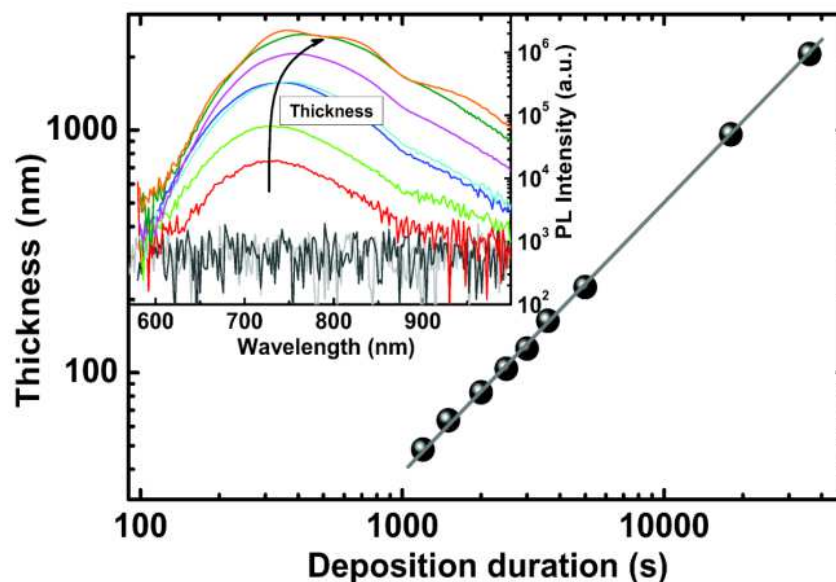


Figure IV.1 : Evolution de l'épaisseur de SiO_x déposé pour des durées du dépôt, de 1200 s à 36 000 s. Encart : spectres de photoluminescence des échantillons correspondants.

Dans l'encart de la figure IV.1, on peut constater que l'épaisseur semble avoir deux effets sur les spectres PL: à mesure que l'épaisseur augmente, l'intensité de PL augmente et la position du maximum se décale progressivement vers les hautes longueurs d'onde. Ce genre de phénomène est généralement dû à une augmentation du nombre de nc-Si (intensité) et de leurs tailles (décalage vers le rouge). Afin d'analyser plus en détail ce phénomène, il est nécessaire de mesurer la composition des échantillons, ainsi que l'agglomération des atomes de Si en excès.

- Mesures XPS

Nous utilisons ici la technique de spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (X-Ray Photoelectron Spectrometry – XPS) pour déterminer la composition des échantillons de différentes épaisseurs [4]. L'énorme avantage de cette méthode par rapport à l'EDX utilisé précédemment est que celle-ci est bien plus sensible et permet, via la pulvérisation progressive du matériau analysé, l'obtention d'un profil de composition sur toute la profondeur de la couche.

Les spectres présentés sur la figure IV.2 sont caractéristiques des spectres XPS obtenus pour les échantillons SiO_x . On peut voir un pic centré à ~ 532 eV pour le spectre O 1s et un pic centré à ~ 103 eV pour le spectre Si 2p. Notons que pour ce dernier spectre il n'y a pas de contribution aux environs de 99 eV (énergie de liaison Si-Si) mais on distingue tout de même un épaulement du côté des basses énergies. On peut donc estimer que la quantité de silicium 'pur' est relativement minoritaire dans ces échantillons non recuits, avec des atomes de Si dispersés majoritairement dans la matrice de SiO_2 et seulement une faible proportion agglomérés sous forme de nc-Si.

Les spectres représentatifs montrés en figure IV.2 représentent les résultats obtenus pour un échantillon à une profondeur donnée de celui-ci. Les valeurs d'excès de Si sont obtenues en calculant le rapport des aires de chaque spectre pour obtenir le ration $x = [\text{O}]/[\text{Si}]$. En comparant ensuite ce ratio à celui obtenu pour un échantillon de SiO_2 pur, on peut remonter à l'excès de Si contenu dans l'échantillon analysé. Pour chaque échantillon on réitère alors le calcul à chaque profondeur, de la surface jusqu'au substrat. On obtient ainsi les profils de l'excès de Si.

Nous avons analysé deux séries d'échantillons, l'une déposée à l'ambiante et l'autre à $T_d = 500$ °C, chacune comprenant une dizaine d'échantillons d'épaisseurs différentes, allant de ~ 20 nm à ~ 2 μm . Les résultats obtenus (figure IV.3) montrent que, pour une température de dépôt donnée, les profils de l'excès de Si sont remarquablement constants. Cette observation s'applique à toutes les épaisseurs analysées. A ce stade de l'analyse, on peut donc conclure que la durée de dépôt, ou l'épaisseur du matériau, ne modifie pas la composition de l'échantillon déposé, tout au moins pour l'excès de Si.

Les résultats obtenus nous donnent un coefficient de stœchiométrie $x = 1,555 \pm 0,004$ pour les échantillons déposés à température ambiante (i.e. un excès de Si d'environ 9 at.%) et $x = 1,616 \pm 0,009$ ceux déposés à 500°C (i.e. un excès de Si d'environ 7 at.%). Cet effet de la température est cohérent avec les analyses du chapitre II. Ces résultats constituent la base de notre analyse de l'influence de l'épaisseur sur les propriétés structurales et optiques du SiO_x .

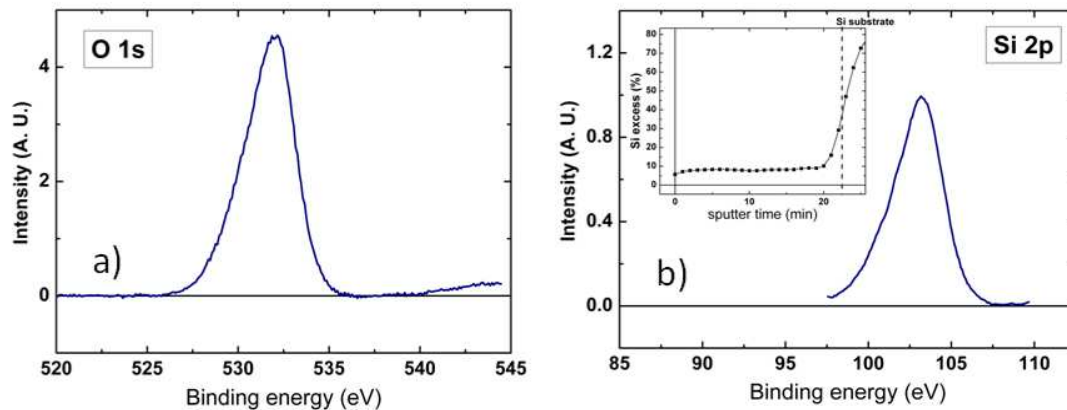


Figure IV.2 : Spectres XPS caractéristiques du SiO_x (non recuit) pour deux régions spectrales correspondant aux liaisons d'énergie des électrons de cœur de a) l'Oxygène (O 1s) et b) du Silicium (Si 2p). Dans l'encart de la figure b) est montrée l'évolution de l'excès de Si en fonction de la profondeur de pulvérisation de l'échantillon. On peut voir que le profil de l'excès de Si est sensiblement constant

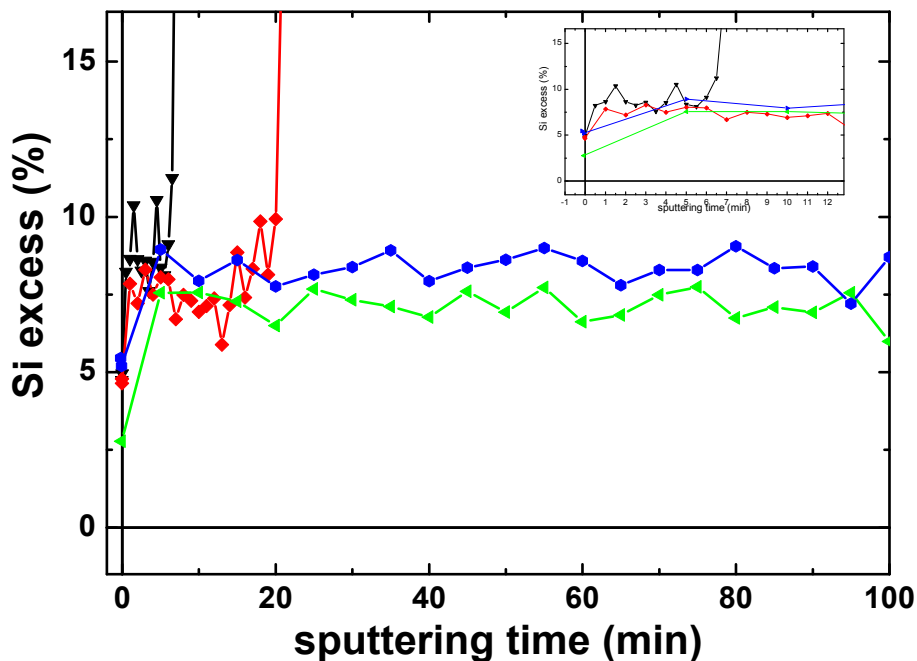


Figure IV.3 : Profils d'excès de Si en profondeur pour des échantillons de différentes épaisseurs. Les brusques augmentations de l'excès de Si correspondent au substrat de Silicium. L'encart montre un zoom des profils en profondeur pour les échantillons les plus minces.

IV.1.2. Estimation de l'agglomération du Si en excès

Cherchons maintenant à explorer de quelle manière l'excès de silicium se redistribue en fonction de l'épaisseur pour deux températures type de dépôt, ambiante et 500 °C. Pour cela, nous tentons d'exploiter les avantages complémentaires procurés par les résultats FTIR et XPS, comme décrits auparavant (cf. eq II.9 chapitre II)

- Mesures FTIR

Il convient de traiter avec prudence les résultats des mesures FTIR obtenus sur des échantillons d'épaisseurs différentes. Il existe plusieurs articles traitant de l'influence de l'épaisseur sur les mesures FTIR [5-8]. En se basant sur ces derniers articles, on peut classer les effets de l'épaisseur en trois catégories :

- La contrainte qui s'exerce sur une couche SiO₂ déposée sur Si résulte à la fois d'un désaccord de maille (intrinsic stress) et de la différence de coefficients d'expansion thermique entre les matériaux (thermal stress). Une telle contrainte est compressive [8].
- Le caractère sous-stœchiométrique de la région d'interface oxyde/substrat se présente sous la forme de différents états d'oxydation du Si (Si¹⁺, Si²⁺, Si³⁺). [5-6]
- Un effet purement optique causé par les réflexions et transmission aux différentes interfaces. [6-7]

Les auteurs de ces travaux expliquent que ces phénomènes provoquent tous un déplacement des pics TO et LO obtenus par FTIR. Nous avons vu, grâce à l'analyse XPS, que les différences de compositions peuvent être négligées dans notre cas, étant donné que tous nos échantillons déposés à une température donnée ont un coefficient de stœchiométrie quasi inchangé. Il reste donc deux paramètres qu'il est nécessaire de discriminer : les effets optiques et les effets de la contrainte.

Comparons l'évolution en fonction de l'épaisseur du pic TO₃ d'un échantillon de SiO₂ à celle d'un échantillon référence SiO₂ obtenu par croissance thermique par Ossikovski *et al.* [7], toutes deux montrées en figure IV.4. On observe bien dans les deux cas un déplacement du pic TO₃ vers les faibles nombres d'onde lorsque l'on diminue l'épaisseur de la couche. Il s'agit ici d'un effet purement optique dû aux réflexions de Fresnel aux différentes interfaces du système optique Air-Film-Substrat [6,7]. Les résultats sont qualitativement les mêmes pour nos échantillons et ceux d'Ossikovski *et al.* (cf. fig. IV.4). Les différences quantitatives constatées pourraient être dues à la nature différente des couches, croissance d'oxydes thermiques dans leur cas, contre oxydes pulvérisées dans notre cas.

L'effet de l'épaisseur est donc non-négligeable lorsque l'on effectue des analyses FTIR. Le fait de négliger l'effet optique sur le déplacement du pic TO₃ du SiO₂ pur, de ~1057 cm⁻¹ à 1080 cm⁻¹ lorsque l'on augmente l'épaisseur (Fig. IV.4) se traduirait par une incertitude de ±10% sur la valeur estimée de l'excès de Si isolé dans le cas d'un échantillon SiO_x.

Une manière élégante de s'affranchir des effets purement optiques est d'utiliser une référence SiO₂, similairement à l'analyse fournie dans le chapitre II (cf. eq II.7). En effet, en déposant dans les mêmes conditions une référence SiO₂ lors du dépôt de chaque échantillon de SiO_x (même épaisseur, même T_d mais sans excès de Si), puis en indexant successivement les pics TO₃ correspondants, il est possible d'estimer la part des effets optiques de celle des effets structuraux sur le déplacement du pic.

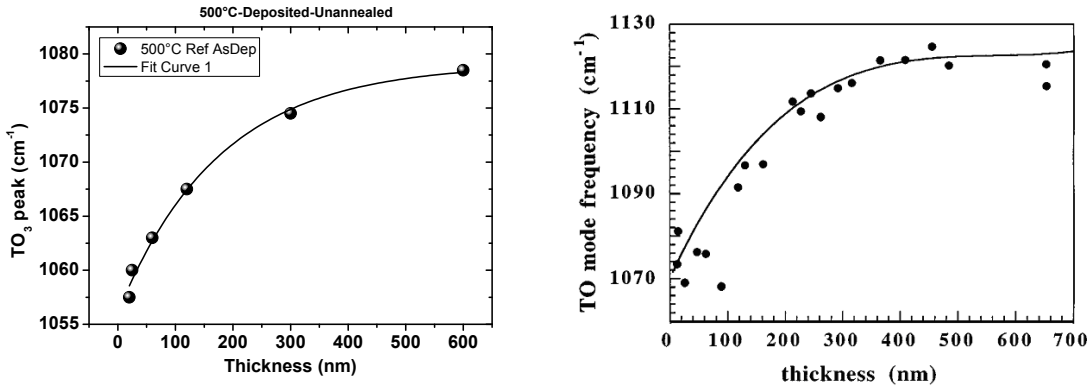


Figure IV.4 : *A gauche : évolution du nombre d'onde du pic TO_3 en fonction de l'épaisseur de matériau (SiO_2) déposé à 500 °C. A droite : La même mesure effectuée par un autre groupe de recherche [7] sur du SiO_2 obtenue par croissance thermique.*

Il est donc nécessaire d'utiliser systématiquement une référence SiO_2 pour mesurer l'excès de Si isolé des échantillons de SiO_x d'épaisseur inférieure à ~500 nm, et ce pour deux raisons :

- soustraire la ligne de base ou 'background' due au désordre atomique existant dans la matrice (comme au chapitre II)
- s'affranchir du déplacement du pic dû aux effets optiques induits par l'épaisseur de l'échantillon.

La comparaison entre les pics TO_3 du SiO_2 de référence et du SiO_x permet alors d'estimer l'excès de silicium 'isolé' de la même manière que pour les chapitres II et III. Les résultats de ces mesures sont montrés figure IV.5 a) pour la série d'échantillons déposés à 500 °C.

On constate en effet que l'épaisseur influence de la même manière les pics TO_3 du SiO_2 et du SiO_x . L'écart observé entre ces deux types d'échantillons, est ainsi attribué à l'excès de Si présent dans le SiO_x . En utilisant l'équation II.7 du chapitre II, on peut alors estimer l'excès de Si 'isolé' en fonction de l'épaisseur. Les résultats obtenus sont montrés figure IV.5 b) pour les deux températures de dépôt et sont comparés aux résultats obtenus par XPS. Les valeurs du Si en excès mesurées par XPS sont constantes et systématiquement supérieures aux valeurs FTIR. Ces dernières montrent, par contre, une diminution systématique de l'excès de Si mesuré lorsque l'épaisseur du matériau augmente, et ce pour les deux températures de dépôt. Ce phénomène n'est pas dû à une diminution de l'excès de Si, comme en témoigne les mesures XPS, mais à une augmentation progressive de l'agglomération des atomes de Si en excès à mesure que l'épaisseur de matériau déposé augmente.

De la même manière que pour les chapitres précédents, nous utilisons la complémentarité des méthodes XPS et FTIR pour obtenir une estimation de la fraction de silicium agglomérée. Pour cela, nous utilisons l'équation II.9 du chapitre II. Les valeurs de pourcentage de silicium aggloméré sont données en pourcentage atomique dans la figure IV.5 c) pour les deux séries de dépôt $T_d =$ ambiante et 500 °C. L'augmentation progressive de la fraction agglomérée de silicium en fonction de l'épaisseur est ici nettement observée, et ce, quelle que soit la température de dépôt. Cette évolution est donc provoquée par l'épaisseur de matériau.

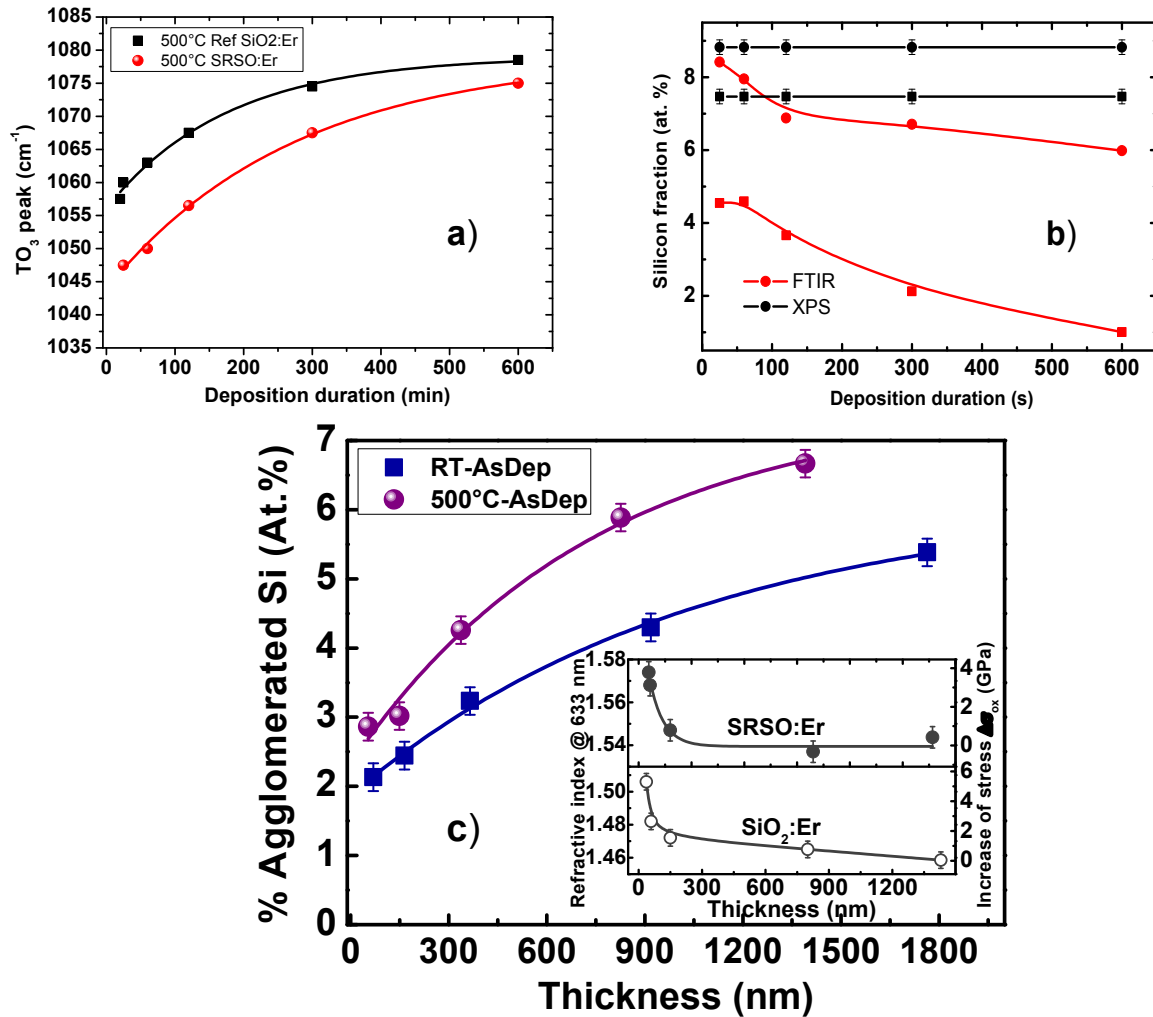


Figure IV.5 : a) Evolution du pic TO_3 (FTIR) en fonction de la durée de dépôt pour un échantillon référence SiO_2 (noir) et un échantillon SiO_x (rouge) ; b) comparaison des mesures d'excès de Si isolé estimé par FTIR (rouge) et des mesures d'excès de Si total obtenu par XPS (noir) pour les échantillons déposés à l'ambiante (ronds) et à 500 °C (carrés) ; c) Evolution du pourcentage de Si aggloméré en fonction de l'épaisseur. Encart : évolution de l'indice de réfraction en fonction de l'épaisseur pour $SiO_x:Er$ et $SiO_2:Er$

La différence d'agglomération entre les deux températures de dépôt est prévisible, car une température de dépôt élevée favorise l'agglomération de l'excès de Si pendant le dépôt (cf. chapitre II).

Il convient maintenant de déterminer l'origine de cette différence d'agglomération du Si en fonction de l'épaisseur. Nous avons évoqué précédemment l'existence d'une contrainte dans les couches de SiO_2 déposées sur Si. Cette contrainte serait provoquée à la fois par un désaccord de maille entre le substrat de silicium et la couche de SiO_x déposée et par leurs coefficients d'expansion thermique différents. Il est fort probable que ce phénomène de contrainte compressive se produise au sein de nos échantillons mais il convient de le mettre en évidence et de l'évaluer. Pour des échantillons de composition inchangée, il existe un moyen relativement simple d'estimer la contrainte au sein de film d'oxyde, en mesurant l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de l'épaisseur de dépôt [9]. Les auteurs de cette Ref. 9 ont montré que la contrainte subie

par un oxyde proche du substrat de silicium affecte les liaisons Si-O-Si et modifie ainsi l'indice de réfraction n de la couche dont le changement Δn permet une estimation de la valeur de la contrainte par la relation suivante :

$$\Delta\sigma_{ox} = \frac{n(\sigma_{ox}) - n_0}{\Delta n / \Delta\sigma_{ox}} \quad \text{Eq. IV.1}$$

avec $n(\sigma_{ox})$ l'indice de réfraction à une épaisseur donnée, n_0 l'indice de réfraction pour le SiO₂ massif, i.e. non contraint (1.458), et $\Delta n / \Delta\sigma_{ox} = 9.10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$, tiré de la Ref 9. On peut voir dans l'encart de la figure IV.5 (c) que l'indice de réfraction augmente fortement lorsque l'épaisseur devient inférieure à 200 nm, tant pour SiO₂ que pour SiO_x. Cette augmentation d'indice n'est pas due à un quelconque changement de composition, (cf. mesures XPS fig. IV.3) et est donc dû à la contrainte provoquée par les raisons invoquées précédemment. Dans l'échelle de droite de l'encart est donnée une estimation de l'augmentation relative de la contrainte par rapport au SiO₂ relaxé, telle que calculée à partir de l'équation IV.1. On peut voir que cette contrainte s'accroît de 4 à 6 GPa lorsque l'on s'approche à ~40 nm du substrat. Ces valeurs sont probablement entachées d'incertitudes puisque la valeur adoptée pour $\Delta n / \Delta\sigma_{ox}$ est tirée d'une étude différente [9]. Néanmoins, cela atteste de la réalité de la contrainte, et de son augmentation lorsque l'épaisseur diminue. De plus, les valeurs de contrainte reportées dans la littérature pour les couches minces de SiO₂ (~2 x10¹⁰ dyn/cm² = 2 GPa [10], 5,1x10¹⁰ dyn/cm² = 5,1 GPa [11]), sont parfaitement cohérentes avec les valeurs estimées pour nos échantillons. Lin et al [10] ont montré que la contrainte au sein du SiO₂ s'accroît à mesure que l'épaisseur diminue en dessous de 150 nm. De plus, une autre étude [12] a montré que la contrainte au sein de films de disilicate de lithium réduirait le taux de nucléation de deux ordres de grandeur. Cet effet a également été suggéré pour la nucléation des nc-Si au sein du SiO_x [13] Aussi, pouvons-nous avancer que la contrainte induite par la proximité du substrat inhibe l'agglomération des atomes de Si en excès, réduisant ainsi la formation de nc-Si. Nous nous proposons de vérifier cette suggestion par des moyens plus directs, tel que le microscope électronique en transmission.

IV.1.3. Microscopie électronique en transmission

Les microscopes électroniques en transmission (MET) disponibles dans notre laboratoire ne sont pas équipés d'équipements de filtrage d'énergie pour pouvoir mettre en évidence les nanoclusters amorphes de Si. Seuls les nc-Si cristallisés peuvent être observés, compte tenu du faible contraste entre la silice et le Si amorphe. Ainsi, nous avons soumis les échantillons à un recuit de 1100 °C pendant 1 heure sous flux d'azote, dans le but de favoriser la cristallisation des nc-Si. Nous avons sélectionnés deux échantillons types, un 'mince' (~40 nm) et un 'épais' (~1.5 µm). La figure IV.6 montre les images MET obtenues sur des échantillons types de deux épaisseurs différentes (40 nm et 1500 nm). De nombreux nanocristaux sont observés dans l'échantillon d'épaisseur 1,5 µm, tandis qu'aucun ns-Si cristallisé n'est détecté dans l'échantillon de 40 nm. Un tel résultat met clairement en évidence la formation d'un nombre de nc-Si beaucoup plus important dans le film 'épais' que dans le film 'mince'.

Il est également possible d'utiliser le MET en mode champ noir, qui permet de détecter des nc-Si non cristallisés via la manière dont ils diffractent. La figure IV.7 montre une image en champ sombre sur une large zone d'un échantillon, allant du substrat à ~1 µm d'épaisseur. Les nc-Si qui diffractent dans la direction du plan (111)

correspondent aux taches sombres que l'on voit sur l'image. On peut constater un plus faible nombre de nc-Si dans la première centaine de nanomètre. Cependant, un examen plus minutieux apparaît nécessaire pour que la preuve du faible nombre de centres diffractant dans la première centaine de nanomètres soit plus évidente.

Ces différentes images de microscopie électronique en transmission montrent donc elles aussi un effet de l'épaisseur sur la formation de nc-Si, qu'il convient cependant de vérifier par une mesure indépendante telle que la PL.

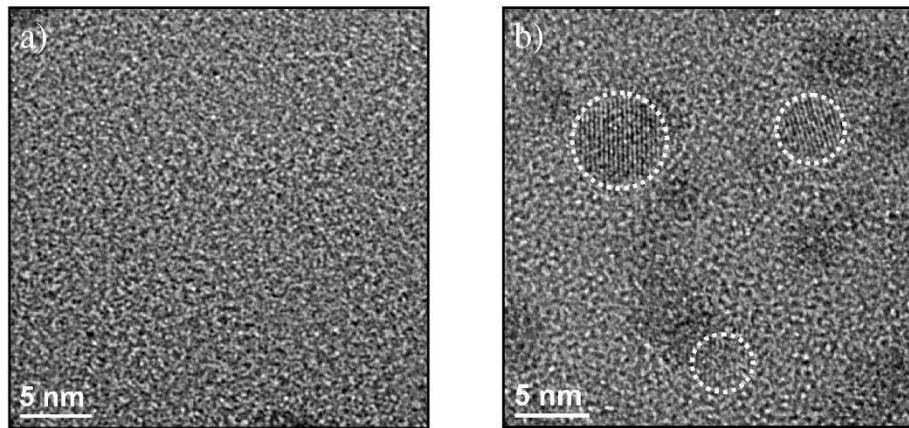


Figure IV.6 : Images de Microscopie Electronique en Transmission pour deux échantillons de $\text{SiO}_x\text{:Er}$ de même composition mais d'épaisseur a) ~ 40 nm et b) ~ 1500 nm .

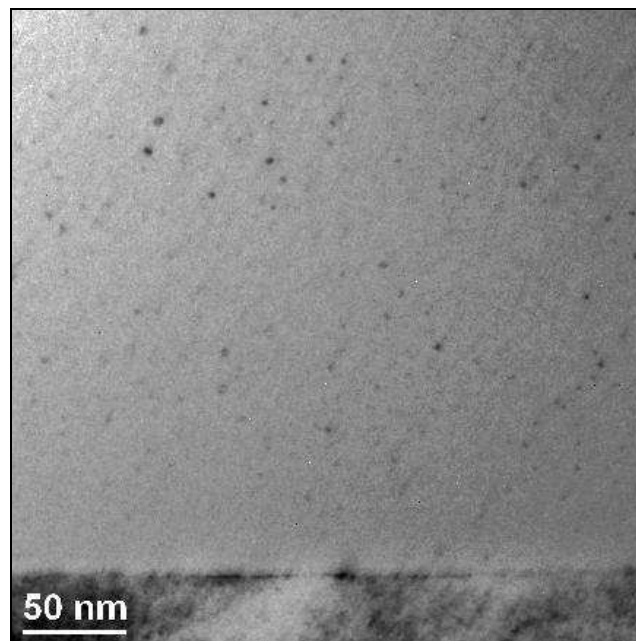


Figure IV.7 : Image de Microscopie Electronique en Transmission en champ noir pour un échantillon de $\text{SiO}_x\text{:Er}$. L'image est en contraste inversé : les taches sombres correspondent aux nc-Si diffractant. Le champ noir a été obtenu en sélectionnant une partie de l'anneau des réflexions (111) du silicium.

IV.2. EFFET DE L'ÉPAISSEUR SUR LA PHOTOLUMINESCENCE

L'impact de la contrainte sur la formation de nc-Si dans la région proche du substrat, telle que décrite plus haut, devrait se répercuter sur les propriétés de photoluminescence des échantillons. Cependant, de la même manière que pour l'analyse FTIR, l'examen de la PL d'échantillons de différentes épaisseurs se retrouve confronté à des phénomènes optiques indépendants de la composition. Commençons, donc par une analyse des différents phénomènes optiques pouvant être influencés par une variation de l'épaisseur. Le but de cette étude préalable est de faire la part due à ces phénomènes optiques et celle pouvant être imputée aux effets de la contrainte.

IV.2.1. Phénomènes optiques dépendant de l'épaisseur

Parmi les phénomènes dépendant de l'épaisseur des couches et susceptibles d'influencer le signal de PL détecté, nous pouvons citer :

- (i) Variation de l'intensité effective de pompage : A cause des interférences dues aux réflexions et transmissions aux différentes interfaces, l'intensité de pompe en un point donné à l'intérieur du matériau dépend (entre autres) de l'épaisseur de la couche. [14]
- (ii) Variation de la densité d'états optiques localisés ou Local Density of Optical States (LDOS) : La distance entre un dipôle émetteur et le substrat modifie le nombre d'états d'énergie disponibles et le taux d'émission radiative [15]. Lorsqu'un dipôle est à proximité du substrat le taux d'émission est donc plus élevé mais le temps de vie est diminué, réduisant ainsi la PL intégrée.
- (iii) Variation du nombre total de photons collectés en champ lointain: seulement une fraction du rayonnement émis sera transmise à l'extérieur de l'échantillon et sera effectivement collectée par la lentille de détection. L'angle solide d'émission est déterminé par la réflexion totale à l'interface couche/air et la lentille de collection. Cette fraction dépend de l'épaisseur du matériau et de la distance de l'émetteur à la surface de l'échantillon.

A noter que nous négligeons ici une éventuelle évolution de l'absorption en fonction de l'épaisseur car nous supposons que cette absorption est principalement régie par la densité et la taille des nc-Si.

Ces trois effets sont illustrés en figure IV.8. On se propose maintenant de les décrire plus en détail dans ce qui suit.

a) Interférences et intensité collectée.

Les effets (i) et (iii) sont uniquement régis par les réflexions de Fresnel aux différentes interfaces et sont donc de même nature, nous les analysons ici conjointement.

Le faisceau laser pénétrant à l'intérieur de l'échantillon peut parvenir en un point A de deux manières différentes : soit il l'atteint directement, soit il subit d'abord une réflexion à l'interface couche/substrat. Ces deux faisceaux se rencontrant en ce point A interfèrent de manière constructive ou destructive en fonction de leurs phases respectives.

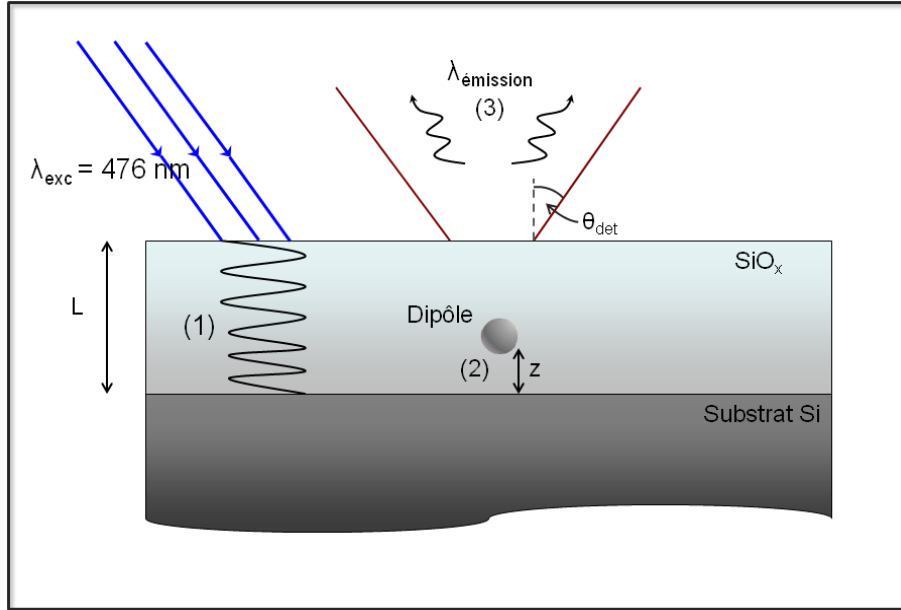


Figure IV.8 : *Illustration des différents effets optiques pouvant influencer les résultats de photoluminescence lorsque l'on fait varier l'épaisseur du matériau et la distance entre dipôle et substrat.*

L'intensité effective du flux de pompe en un point donné A du matériau dépendra donc de l'angle du faisceau laser incident, de l'épaisseur totale, de la distance du point A au substrat et des propriétés optiques des différentes couches à la longueur d'onde utilisée (indices de réfraction, coefficients de réflexion et de transmission). L'amplitude de la pompe laser effectivement transmise en un point donné d'un matériau s'exprime par

$$a(z) = \frac{t_{ac} \cdot (1 + r_{cs} \cdot e^{-i\Phi_p(z)})}{1 - r_{ac} \cdot r_{cs} \cdot e^{-i\phi_p}}$$

eq. IV.2

Avec t_{ac} le coefficient de transmission à l'interface air/couche, r_{cs} le coefficient de réflexion entre la couche et le substrat et r_{ac} le coefficient de réflexion entre couche et air. Ces trois paramètres dépendent des indices de réfraction des matériaux à la longueur d'onde considérée et de l'angle du rayon incident. Φ_p est la phase entre deux ondes transmises (ou réfléchies) consécutives, et $\Phi_p(z)$ la phase à une distance z du substrat dans la couche active entre deux rayons dont l'un a subi une réflexion sur le substrat [14]. Ces deux derniers paramètres dépendent donc de l'épaisseur totale du matériau. L'intensité totale peut alors être calculée par $I_{\text{tot}}(z) = a(z) \cdot \bar{a}(z)$.

Il en va de même pour l'intensité de PL qui parvient à la lentille de collection de l'appareillage de détection de PL.

Il nous faut donc prendre en compte ces effets d'interférences qui modifient, d'une part, l'intensité effective du pompage en un point donné, et d'autre part, la fraction de l'émission effectivement collectée par le système de détection.

b) Densité de modes optiques

Le phénomène d'émission spontanée d'un émetteur quelconque est un processus de relaxation d'un niveau excité vers un niveau d'énergie inférieure, résultant en l'émission d'un photon. Ce processus est décrit par la mécanique quantique et il n'est pas possible de savoir exactement à quel moment va se produire l'émission spontanée d'un émetteur donné. Par contre, il est possible de prédire la probabilité d'émission d'un ensemble d'émetteurs grâce à la règle d'or de Fermi [16] :

$$\Gamma_{ij} \propto |M_{ij}|^2 \rho(\nu_{ij}) \quad \text{eq. IV.3}$$

Γ_{ij} étant le taux de transition entre un niveau excité i et un niveau d'énergie plus faible j ; M_{ij} est un élément de matrice qui est déterminé par les fonctions d'ondes associés aux niveaux i et j ; enfin, $\rho(\nu_{ij})$ est un terme associé à la densité de modes optiques. Ce dernier terme est représentatif de la manière dont le volume entourant l'émetteur va favoriser ou non l'émission d'un photon d'énergie correspondant à la transition considérée.

Lorsqu'un émetteur est placé à proximité d'une interface, cette dernière peut potentiellement faire varier le taux de transition Γ_{ij} en modifiant la valeur du terme $\rho(\nu_{ij})$. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Purcell [15]. A noter que le premier terme de l'équation IV.3 est peu susceptible d'être influencé par la proximité d'une interface, excepté si la distance de séparation entre celle-ci et l'émetteur est comparable à l'extension de la fonction d'onde ($\sim 1 \text{ \AA}$).

Le phénomène de modification de la densité de modes optique $\rho(\nu_{ij})$ est relativement simple et repose sur un principe d'« auto-interférence » (self-interference). En d'autres termes, le champ rayonné par l'émetteur est réfléchi par l'interface puis vient interférer avec l'émetteur lui-même. La distance interface-émetteur modifiant la phase du champ réfléchi à l'endroit de l'émetteur, c'est cette distance qui va déterminer si le champ réfléchi et l'émission sont en phase (anti-phase), conduisant à des interférences constructives (destructives) et une émission accrue (inhibée). Nous appellerons ce phénomène densité de modes optiques localisés (Local density of optical states – LDOS). Les LDOS modifient le taux d'émission radiatif d'un dipôle et donc le taux d'émission détecté par la relation suivante [17] :

$$\Gamma = \Gamma_{rad} \cdot \rho(\omega, z) + \Gamma_{nonrad} \quad \text{eq. IV.4}$$

Les LDOS, en influençant le temps de vie radiatif d'un émetteur, modifie ainsi la PL intégrée collectée par notre système de détection. Pour l'étude qui va suivre, il est donc nécessaire d'estimer l'influence des LDOS sur l'intensité de PL lorsque l'on varie l'épaisseur de la couche active.

IV.2.2. Photoluminescence du SiO_x

Nous examinons ici la variation de la photoluminescence des couches de SiO_x de même excès en Si, dont l'épaisseur varie de quelques dizaines de nanomètres à plus d'un micromètre. Afin de distinguer les effets optiques des effets structuraux, nous commençons par une évaluation des effets dus aux interférences.

a) *Estimation théorique des effets induits par les interférences*

On définit un signal de PL ‘parfait’, décrit par une Lorentzienne centrée sur ~ 750 nm. Il s’agit d’un signal émis par un matériau sans perte. On applique à ce signal deux facteurs multiplicatifs : l’un représentatif de la puissance de pompe effective en un point donné au sein du matériau, et l’autre représentatif de la fraction de signal s’échappant du matériau dans l’angle de collection de la lentille. En intégrant le résultat sur toute l’épaisseur de la couche, il est possible d’estimer la variation relative de la réponse spectrale théorique en fonction de l’épaisseur. Le résultat est alors représentatif des différences de signal de PL détectée qui sont dues uniquement aux effets de réflexion et de transmission aux différentes interfaces et qui sont, modulés par l’épaisseur du matériau. On observe sur la figure IV.9 que les interférences modifient effectivement l’allure et l’intensité du signal théorique. L’intensité de PL normalisée à l’épaisseur augmente progressivement et de manière non monotone lorsque l’épaisseur augmente. Après normalisation à 1 des spectres de PL théoriques, on peut analyser l’évolution du pic d’émission. On constate sur la figure IV.10 que l’un des effets des interférences est de déplacer la bande d’émission vers les faibles longueurs d’onde lorsque l’épaisseur augmente.

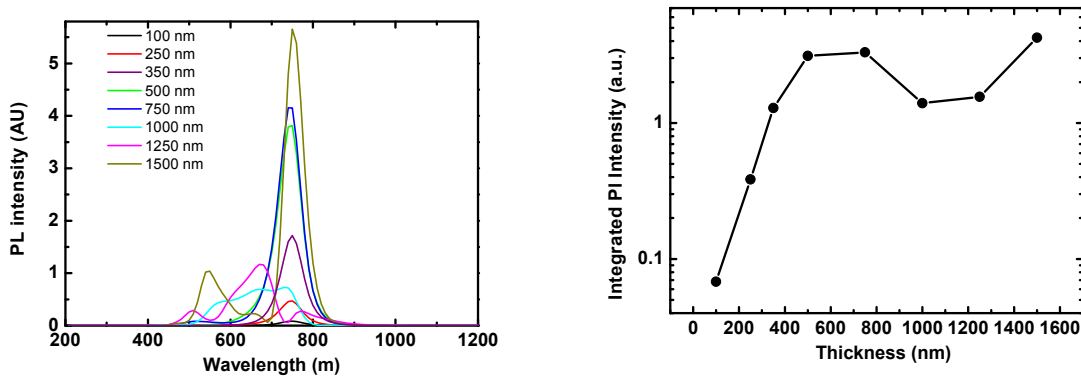


Figure IV.9 : *A gauche, influence de l’épaisseur sur le spectre de PL ‘parfait’ montré en figure IV.9 ; à droite : variation de l’intensité de PL intégrée en fonction de l’épaisseur de la couche.*

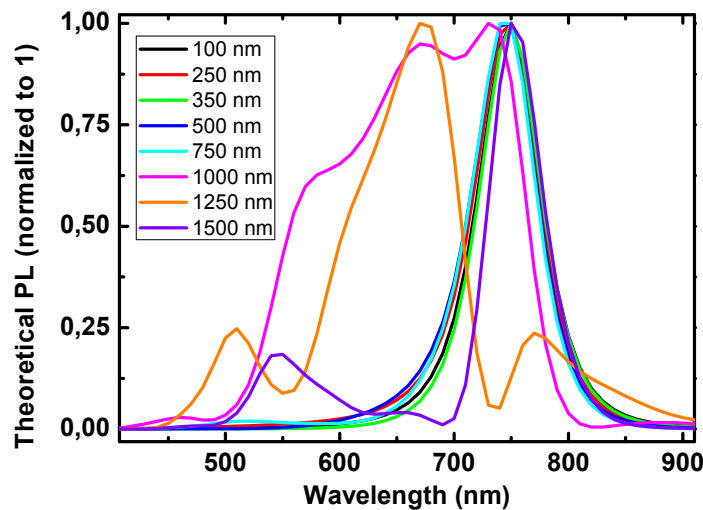


Figure IV.10 : *Spectres théoriques normalisés à 1, obtenus lorsque l’épaisseur est variée de 100 nm à 1500 nm.*

b) Estimation expérimentale de l'évolution des tailles des nc-Si

Nous analysons maintenant les spectres expérimentaux de PL des échantillons de SiO_x lorsque l'on soumet le matériau à un faisceau laser d'excitation de longueur d'onde $\lambda = 476$ nm. Dans toute la partie qui suit, les échantillons de SiO_x sont recuits 1 heure à 1100°C afin de maximiser le signal de PL et faciliter ainsi la détection de PL. L'encart de la figure IV.11 montre les spectres de PL normalisés à 1 pour une gamme d'épaisseur allant de ~80 nm à ~1500 nm. La bande d'émission de PL se décale progressivement vers les grandes longueurs d'onde à mesure que l'on augmente l'épaisseur, comme montré par la figure IV.11. Or les effets d'interférences (fig. IV.10) ont plutôt pour effet de décaler le pic d'émission vers les faibles longueurs d'onde. Le décalage vers les hautes longueurs d'ondes observé expérimentalement ici en fonction de l'épaisseur est donc bien le résultat d'une augmentation de la taille moyenne des nc-Si. Ceci suggère que les effets d'interférence atténuent même le décalage dû à l'augmentation de l'épaisseur. Nous cherchons maintenant à estimer la taille de ces nc-Si. Nous avons vu au chapitre I qu'il est possible d'estimer la taille moyenne d'un nc-Si à partir de sa longueur d'onde d'émission (i.e. l'énergie du gap). Nous réalisons cette estimation à partir de la relation proposée par Delerue et al. [18] :

$$E_{gap} = E_{Bulk-Si} + \frac{3.73}{d^{1.39}}$$

$$d = \left(\frac{3.73}{E_{gap} - E_{Bulk-Si}} \right)^{1/1.39}$$

Eq.IV.5

Nous avons pu ainsi obtenir pour chacune des épaisseurs analysées, la distribution en taille de la population de nc-Si contenus dans l'échantillon. Il ne s'agit bien entendu que d'une simple estimation mais qui permet, cependant, de constater un décalage vers des valeurs plus élevées de la distribution en taille des nc-Si à mesure que l'épaisseur augmente.

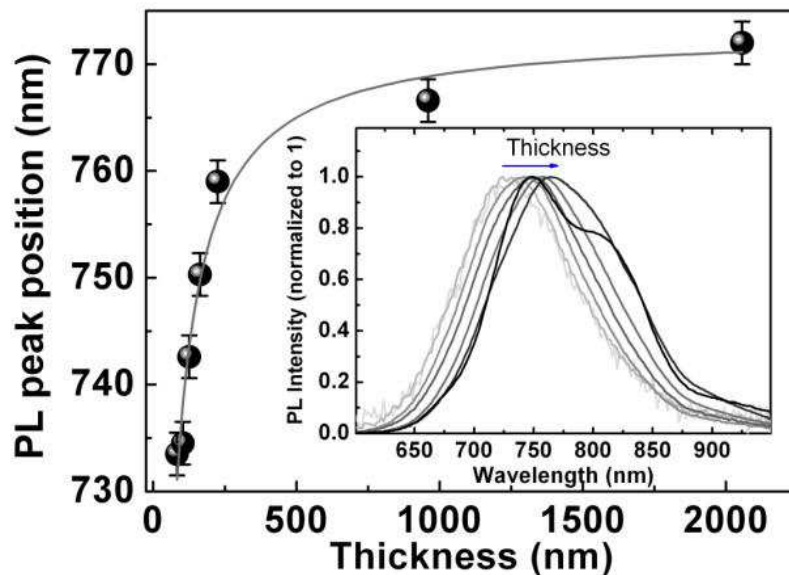


Figure IV.11 : Evolution de la longueur d'onde du pic de photoluminescence des films de SiO_x en fonction de leur épaisseur. Encart : Spectres de PL correspondants, normalisés à 1

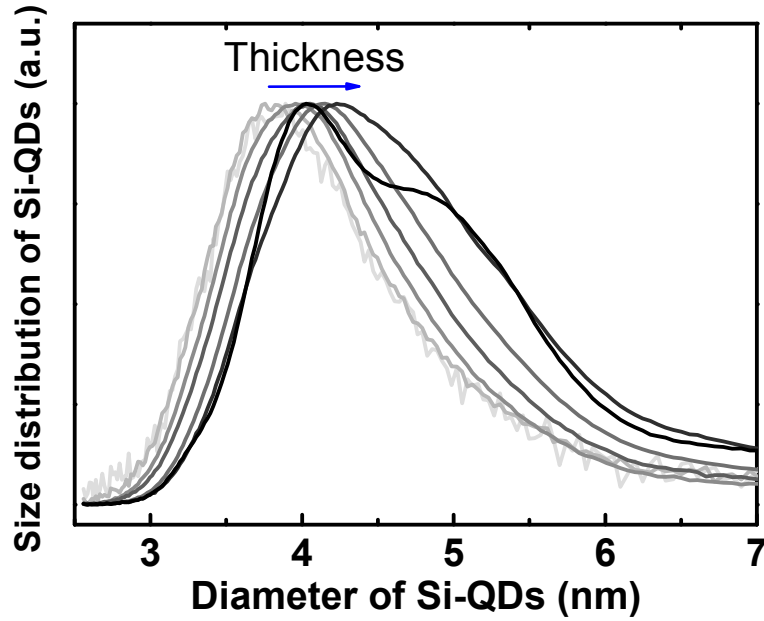


Figure IV.12 : Estimation de la distribution en taille de la population de nc-Si contenus pour chaque épaisseur.

Nous considérons ici en première approximation que le pic de la bande de distribution correspond à la valeur moyenne des nc-Si contenus dans chaque échantillon. En traçant l'évolution de la taille moyenne des nc-Si en fonction de l'épaisseur de l'échantillon (Figure IV.14), on constate que la courbe obtenue peut être décrite par la loi exponentielle suivante :

$$d_{nc-Si}^{moy} = d_0 + Ae^{-\frac{x}{x_0}} \quad \text{eq. IV.6}$$

Avec d_{nc-Si} la taille moyenne des nc-Si, d_0 la taille des nc-Si loin de l'influence du substrat, i.e. la valeur asymptotique $d_0 = 4.3$ nm, x est l'épaisseur totale et x_0 est une constante liée à la croissance en taille des nc-Si. La taille moyenne des nc-Si varie de $\sim 3,8$ nm à $\sim 4,3$ nm lorsque l'épaisseur de dépôt passe de 80 nm à 2 μ m, ce qui correspond à des nc-Si contenant respectivement ~ 1400 atomes et ~ 2100 atomes de Si (voir chapitre III). Notons également qu'aucun signal de PL n'a été détecté pour des échantillons SiO_x d'épaisseur inférieure à 80 nm. Nous examinerons plus loin cet aspect.

La valeur x_0 déduite de l'Eq. IV.6, $x_0 = 125$ nm, représente apparemment la valeur d'épaisseur seuil permettant de s'affranchir des effets de la contrainte. En d'autres termes, à partir de cette épaisseur la formation de nc-Si n'est plus inhibée. L'analyse précédente repose sur une estimation faite à partir du pic de PL, or celui-ci est représentatif des tailles moyennes de nc-Si *intégrées sur toute l'épaisseur du matériau*. Etant donné que la distribution en taille n'est pas constante en fonction de l'épaisseur, les pics de PL ne renseignent pas parfaitement sur le diamètre des nc-Si à une distance donnée du substrat.

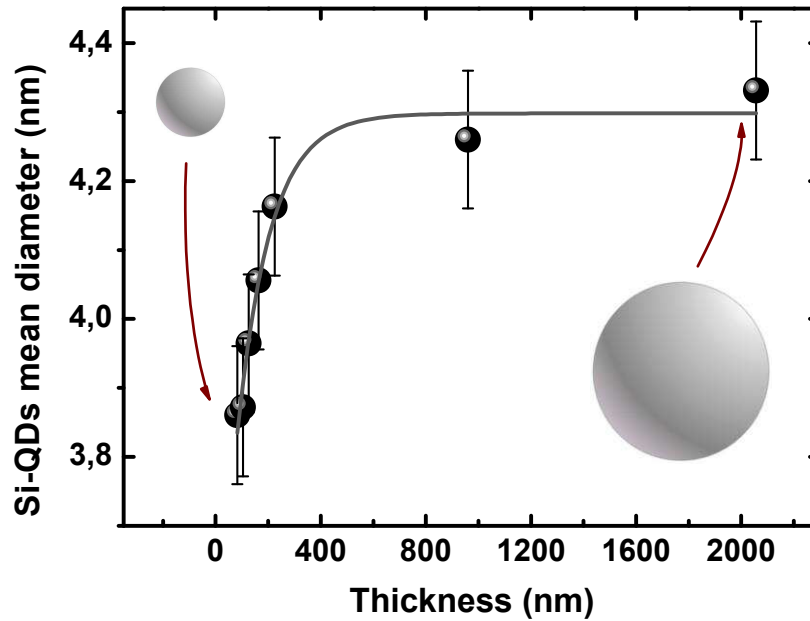


Figure IV.13 : Evolution de la taille moyenne des nc-Si en fonction de l'épaisseur. La courbe est issue du fit par l'équation IV.6

Il faudrait pour cela faire une PL sur la tranche avec un spot de quelques nanomètres. En dérivant l'équation IV.6, on obtient l'évolution de la croissance des nc-Si (Δd_{Si-ncs}) par rapport à l'épaisseur précédente. Trois cas de figure se présentent alors i) $\Delta d_{Si-ncs} < 0$: la taille des nc-Si diminue ; ii) $\Delta d_{Si-ncs} > 0$: la taille des nc-Si augmente et iii) $\Delta d_{Si-ncs} = 0$: la taille des nc-Si reste constante.

Les résultats montrent une augmentation croissante de la valeur de Δd_{Si-ncs} jusqu'à 125 nm suivie d'une diminution quasi-symétrique avant d'atteindre un palier de croissance zéro de la taille des nc-Si, vers ~500 nm. Une telle observation suggère une action quasi exponentielle de l'épaisseur sur la contrainte, comme avancé auparavant par Zacharias *et al.* [19] pour des sous-couches de Si de quelques nanomètres et étendue par Fang *et al.* [20] pour les couches de SiO_x de plusieurs centaines de nm. On comprend ainsi plus aisément la physique derrière la valeur de x_0 : la taille des nc-Si s'accroît à mesure que l'épaisseur augmente jusqu'à atteindre la valeur critique de $x_0 = 125$ nm. Au-delà de cette épaisseur, les nc-Si accroissent toujours leur taille mais avec une 'vitesse' de plus en plus faible. A partir de ~300 nm, la contrainte n'a plus d'effet sur la croissance des nc-Si.

La proximité du substrat a donc une influence sur l'agglomération, la cristallisation et la taille des nc-Si. On est alors forcé de supposer que cette distance au substrat influence également le nombre de nc-Si. Le nombre de nc-Si formés est un paramètre extrêmement important car il représente le nombre de sensibilisateurs potentiels pour les ions Er³⁺.

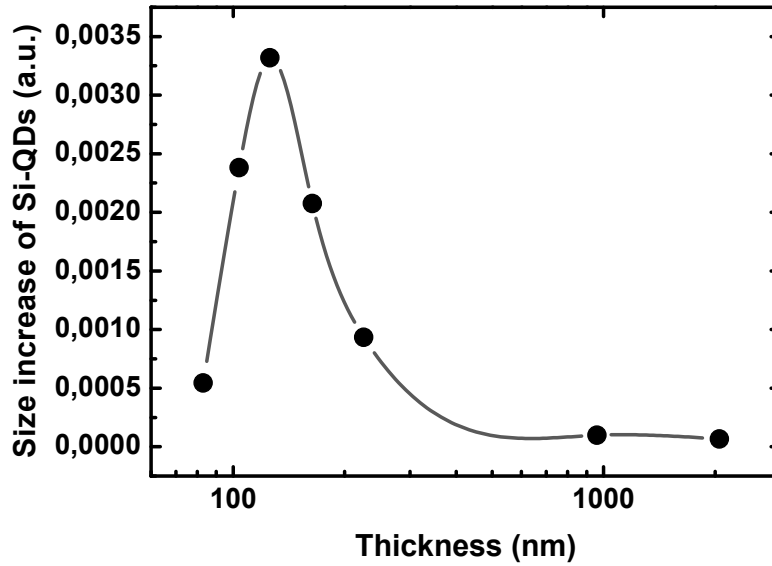


Figure IV.14 : Evolution de la croissance de la taille moyenne des nc-Si, cad Δd_{Si-ncs} , avec l'accroissement de l'épaisseur.

c) Evolution de l'intensité de PL

Examinons maintenant la gamme particulière d'épaisseur allant de ~ 50 nm à ~ 250 nm, région d'influence prépondérante du substrat. Pour obtenir une estimation de l'évolution relative du nombre de nc-Si, on mesure la PL intégrée de chacun des échantillons d'épaisseur donnée. Comme la variation de taille des nc-Si est faible (< 5 Å) dans cette gamme d'épaisseur (50-250 nm), on peut considérer comme constante la section efficace d'absorption des nc-Si [21,22], autorisant ainsi une proportionnalité

directe entre l'intensité de PL intégrée et le nombre de nc-Si excités: $\int_{600}^{1100} I_{PL} d\lambda \propto N_{nc-Si}^*$

Comme montré par la figure IV.15, le signal de PL intégré est nul pour les échantillons de SiO_x d'épaisseur < 80 nm, suggérant la formation de très peu, voire pas du tout, de nc-Si pour une telle épaisseur. Quand cette épaisseur est progressivement augmentée, la PL intégrée apparaît à partir de 80 nm et le nombre de nc-Si commence à augmenter.

Cependant, une telle interprétation des résultats de PL n'est pas entièrement correcte. Nous avons vu plus haut dans ce chapitre que la diminution de l'épaisseur est accompagnée d'effets optiques non négligeables, tels que les interférences. Il existe également une influence non négligeable des LDOS pour des films très minces.

L'analyse de cette influence sur l'émission des nc-Si en fonction de la distance au substrat de silicium a été réalisée par Walters *et al.* [23]. Les auteurs montrent que la variation de la distance substrat Si \leftrightarrow nc-Si fait varier les LDOS d'un facteur ~ 3 dans la gamme d'épaisseur étudiée. Au vu de ces différents phénomènes, la combinaison des variations dues à la fois aux interférences et aux LDOS en fonction de l'épaisseur pourrait expliquer en partie l'évolution constatée de l'intensité de PL intégrée (figure IV.15).

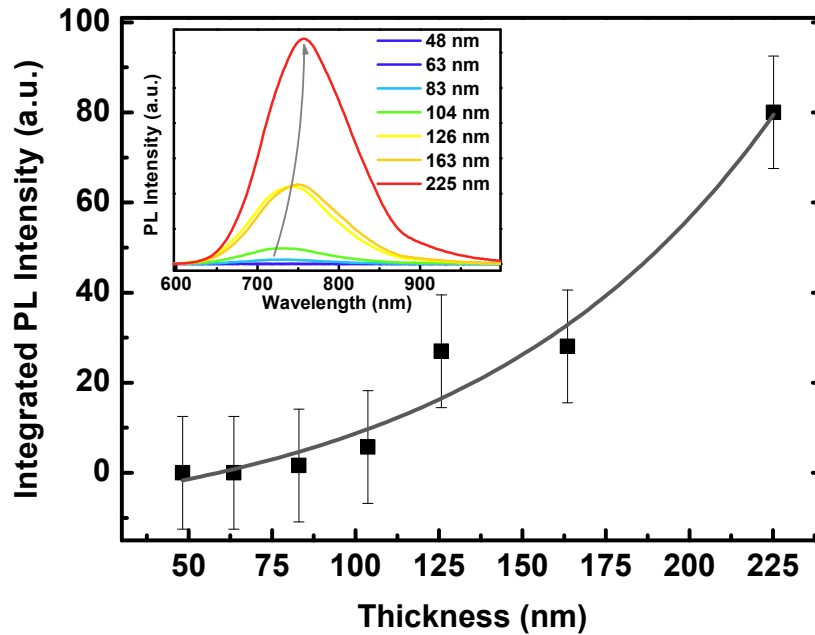


Figure IV.15 : Evolution de l'intensité de photoluminescence intégrée en fonction de l'épaisseur pour des échantillons de SiO_x (de 50 à 225 nm).
Encart : Spectres bruts de PL

Il paraît donc difficile de quantifier la baisse du nombre de nc-Si lorsque l'on diminue l'épaisseur de la matrice. Cependant, les analyses structurales ainsi que l'évolution du pic PL dans le visible en fonction de l'épaisseur montrent bien une augmentation de la taille moyenne des nc-Si. De plus, l'absence de signal de PL pour les films d'épaisseur inférieure à 80 nm paraît difficilement explicable par les seuls effets optiques. Il est néanmoins nécessaire de le prouver expérimentalement.

d) Analyse par cathodoluminescence

Afin de continuer l'analyse, on se propose donc ici d'analyser la réponse en cathodoluminescence (CL) pour un échantillon de 50 nm et un autre de 150 nm. Contrairement à l'expérience de PL, où les photons envoyés à la surface de l'échantillon traversent toute l'épaisseur de celui-ci, l'énergie des électrons incidents en CL peut être modulée pour explorer différentes profondeurs de l'échantillon. La figure IV.16 montre les trajectoires théoriques des électrons, telles que calculées en fonction de la tension d'accélération V_{acc} . En faisant varier ce paramètre de 2 kV à 4kV, on peut sonder des profondeurs allant de moins de 50 nm à plus de 150 nm.

Dans le cas de l'échantillon de 50 nm, on observe la contribution typique des SiODC (voir chapitre III), centrée vers 450 nm et un léger épaulement vers 650 nm qui peut être dû, soit aux NBOHC, soit à d'éventuels nc-Si. Lorsque V_{acc} est augmentée, toutes les émissions diminuent, indiquant que le nombre des défauts ou centres émetteurs diminue à mesure que l'on s'approche de l'interface SiO_x/Si. En ce qui concerne l'échantillon de 150 nm, on observe cette fois-ci une bande nette de CL centrée autour de 700 nm clairement due aux nc-Si. Quant au pic correspondant aux SiODC, il est également présent mais cette fois-ci presque deux fois moins intense que pour l'échantillon de 50 nm. De plus, lorsqu'on augmente la profondeur d'analyse (i.e. V_{acc} augmente), la contribution des SiODC diminue au profit de celle des nc-Si.

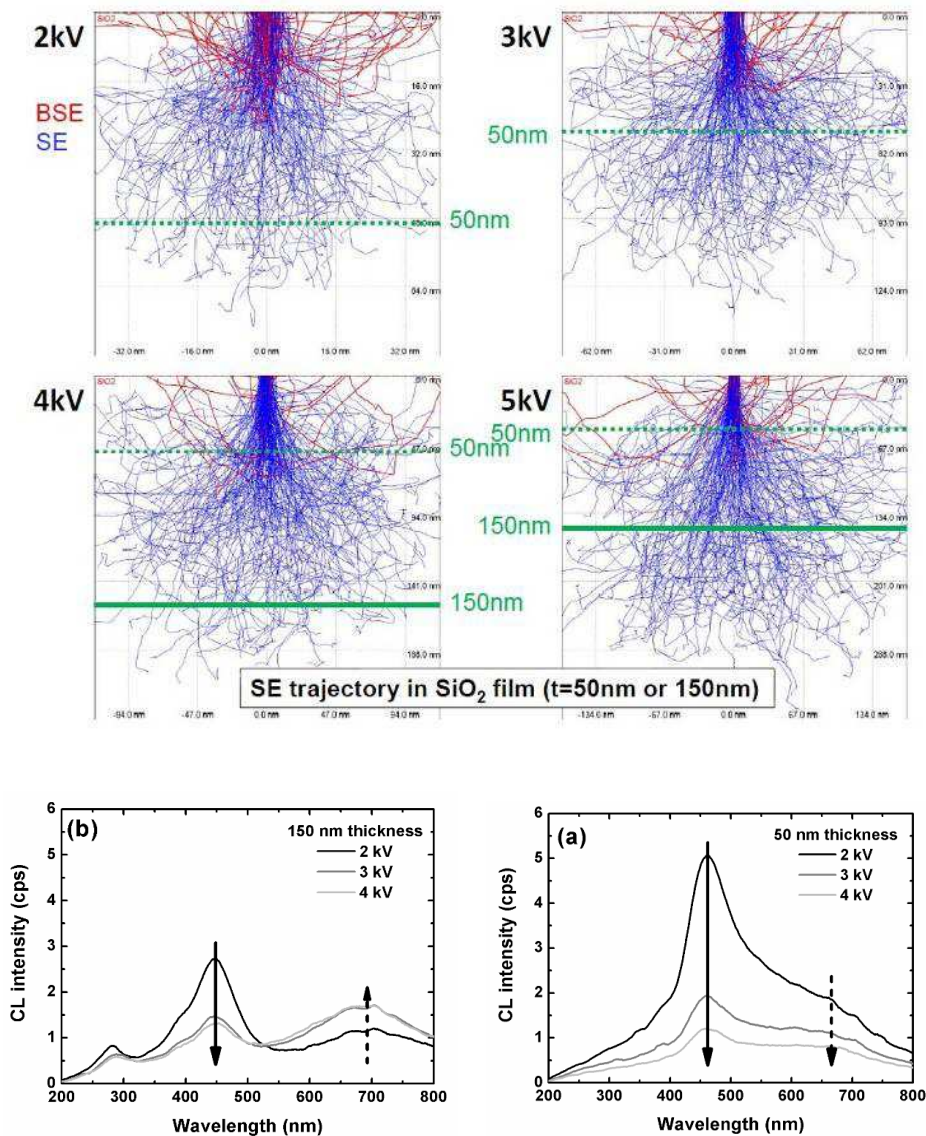


Figure IV.16 : *En haut, trajectoires simulées des électrons au sein du matériau pour les valeurs indiquées de la tension d'accélération V_{acc} . En bas : Spectre de CL pour les valeurs indiquées de V_{acc} obtenus sur des films de a) 50 nm et b) 150 nm d'épaisseur.*

Ces résultats amènent trois conclusions principales : i) la couche de 50 nm ne comprend pas ou peu de nc-Si; ii) par contre la contribution des nc-Si est clairement détectable pour l'épaisseur de 150 nm, iii) la contribution des SiODC est significativement réduite dans l'échantillon de 150 nm au profit de celle des nc-Si. Les SiODC et NBOHC agissent donc probablement comme germes (nuclei) pour la croissance des nc-Si.

Ces observations apportent une démonstration supplémentaire de la réalité du phénomène d'inhibition de la formation de nc-Si pour les films d'épaisseur inférieure à une centaine de nanomètres. Nous confirmons par une technique indépendante l'absence de nc-Si pour les films inférieurs à 80 nm. On constate notamment que l'excès de Si dans ces films minces a tendance à s'organiser sous forme de défauts radiatifs tels que les

SiODC (cf. chapitre II) contenant un nombre limité d'atomes (dimères, trimères, hexamères) [24]. Ce phénomène est illustré sur la figure IV.17. S'ajoute à cela les effets optiques qui réduisent également le signal émis en PL, conduisant à une diminution dramatique des propriétés d'émission dans les films très minces.

Ces différentes analyses montrent que la distance au substrat est le facteur important concernant cet effet de l'épaisseur. Qu'en est-t-il de la nature du substrat ?

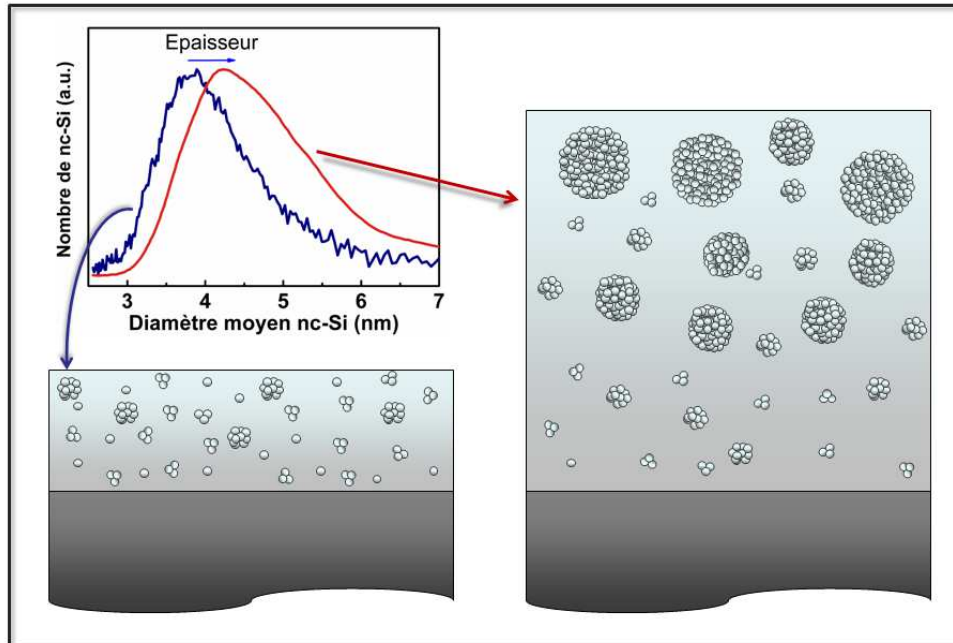


Figure IV.17 : Illustration de l'effet de l'épaisseur sur la formation de nanoclusters de silicium. A gauche, couche mince de SiO_x présentant une distribution de tailles de nc-Si plus faible que celles associées à une couche d'épaisseur supérieure à 500 nm.

e) Couche tampon SiO_2 relaxant la contrainte

Jusqu'ici nous avons basé nos explications sur la contrainte présente dans les films très minces de SiO_x , l'attribuant principalement au désaccord de maille entre la couche active et le substrat Si. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé une série de dépôt sur une couche tampon SiO_2 , de 8 μm , préalablement synthétisée sur un substrat de Si. Pour cette nouvelle série de dépôt de différentes épaisseurs, un dépôt simultané a été systématiquement réalisé sur un substrat témoin de silicium, reproduisant ainsi la série étudiée jusque-là.

Chaque couple d'échantillons résultant du dépôt sur la couche tampon et du dépôt sur le substrat de silicium, possède la même composition et la même épaisseur. La figure IV.18 montre les spectres PL obtenus sur ces couples de couches de SiO_x , de 64 à 126 nm d'épaisseur, après recuit à 1100 °C. Pour les couches les moins épaisses, on observe une bande d'émission bien définie pour le film déposé sur la couche tampon SiO_2 , alors qu'aucun signal n'est détecté pour le dépôt sur Si. Ce résultat démontre que le phénomène de contrainte est bien dû à la nature du substrat (Si).

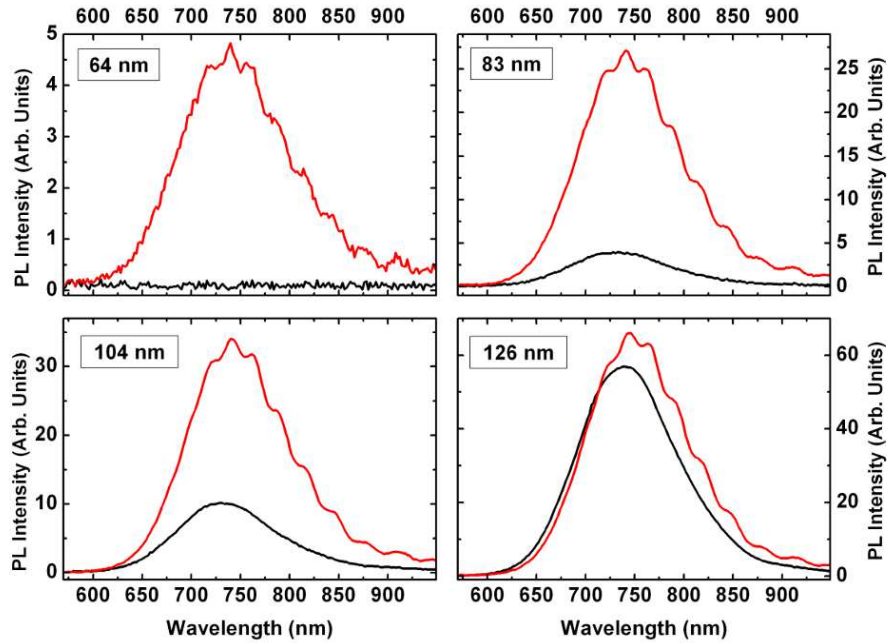


Figure IV.18 : Spectres de photoluminescence pour des épaisseurs de SiO_x variant de 64 nm à 126 nm. Pour chaque épaisseur les dépôts sont effectués respectivement sur substrat de silicium (courbes noires) ou sur couche tampon de SiO_2 (rouge)

Ensuite, lorsque l'épaisseur du dépôt est augmentée, on constate l'apparition d'une bande de PL dans l'échantillon déposé sur Si qui croît avec l'épaisseur jusqu'à atteindre celle du SiO_x déposé sur SiO_2 pour 126 nm d'épaisseur. Cette valeur correspond parfaitement à la valeur 'seuil' x_0 (fig. IV.14 et Eq. IV.6) de l'épaisseur marquant le début de relâchement de la contrainte (voir plus haut). Nous confirmons ainsi par une méthode indépendante que la contrainte est prépondérante jusqu'à une épaisseur de 125 nm.

Ce genre de barrière est préjudiciable à un certain nombre d'applications et pourrait également expliquer les observations différentes reportées par divers groupes. Ainsi, les observations d'Izzeddin *et al.* [26] sur des films de 2 μm d'épaisseur diffèrent de celles de Savchyn *et al.* [27] sur des dépôts similaires (% Si en excès $\sim 12\%$ dans les deux cas) mais d'épaisseur inférieure à 150 nm. Ces deux groupes observent des comportements optiques totalement différents du fait de la différence de formation des nc-Si.

Le problème qui se pose est dans l'optimisation des films les plus minces. En effet, les futures applications de ce matériau nécessiteront une intégration de ces dispositifs à quelques dizaines de nanomètres. Il est nécessaire d'optimiser leur émission pour une efficacité maximale. L'utilisation d'une couche tampon SiO_2 n'est pas une solution envisageable pour les dispositifs nécessitant une excitation électrique, puisque la couche tampon SiO_2 limite fortement l'injection des porteurs. Nous reviendrons sur l'optimisation des films minces dans une partie suivante de ce chapitre.

Nous connaissons maintenant l'influence de l'épaisseur sur les couches les plus minces de SiO_x . Cette étape nécessaire nous permet de voir comment évoluent les

sensibilisateurs en fonction de l'épaisseur de la matrice hôte pour les ions Er^{3+} . La partie suivante se focalise sur la sensibilisation des ions Er^{3+} en fonction de l'épaisseur.

IV.2.3. PL du $\text{SiO}_x\text{:Er}$

Les résultats décrits dans ce qui suit sont obtenus sur des films de SiO_x dopés avec des ions Er^{3+} ($\text{SiO}_x\text{:Er}$), exactement de même composition (excès de Si : 7 at.%) que leurs films correspondants non dopés (SiO_x) objet des études reportées plus haut. A noter que la concentration en erbium de cette nouvelle série est la même pour tous les échantillons, égale à 3×10^{20} at.cm⁻³ environ.

a) Influence du recuit

Analysons l'effet du recuit post-dépôt sur deux échantillons types : l'un mince de ~ 54 nm d'épaisseur subissant la 'contrainte' et l'autre suffisamment 'épais' de ~ 830 nm d'épaisseur et donc complètement relaxé. L'intérêt est de voir si la T_r optimisant la PL des ions Er^{3+} est dépendante de l'épaisseur du matériau.

Les deux échantillons type sont recuits simultanément à une température, T_r , allant de 600 °C à 1100 °C pour une durée d'une heure sous flux d'azote. Les variations de l'intensité de PL autour de 750 nm en fonction de T_r pour les deux échantillons 'type' sont montrées sur la figure IV.19. L'encart montre les variations correspondantes de l'intensité PL à 1.5 μm .

Le signal de PL dans le visible, attribué aux nc-Si, est absent pour le film mince (~ 50 nm), quelle que soit T_r , comme observé pour les SiO_x . Par contre, une faible émission des nc-Si est mesurée pour le film 'épais' recuit à T_r variant de 600 °C à 1000 °C, une émission qui augmente fortement après un recuit à 1100 °C. Ce dernier comportement est en accord avec les résultats du chapitre III sur l'influence du recuit (augmentation du signal de PL pour $T_r \geq 1000^\circ\text{C}$). Quant au résultat pour le film mince, il est en accord avec les résultats du début de ce chapitre sur le SiO_x (peu ou pas de signal des nc-Si).

En ce qui concerne l'évolution de la PL des ions Er^{3+} à 1,5 μm en fonction de T_r , on peut tout d'abord observer qu'elle est qualitativement la même pour les deux épaisseurs type, montrant un optimum à $T_r = 800\text{-}900$ °C. Ces résultats sont parfaitement en accord avec les conclusions données dans le chapitre III. L'optimum de PL de l'erbium ne dépend donc pas de l'épaisseur et semble régi principalement par la diffusion de l'erbium en fonction de la température de recuit. Par contre, bien que les valeurs soient normalisées à l'épaisseur, on constate que l'émission de l'erbium dans le film 'épais' est ~ 4 fois plus élevée que celle du film mince pour presque toutes les valeurs de T_r (exceptée à 1100 °C où les Er^{3+} sont majoritairement agglomérés). Il y a donc bien une influence de l'épaisseur sur l'émission de l' Er^{3+} à 1,5 μm .

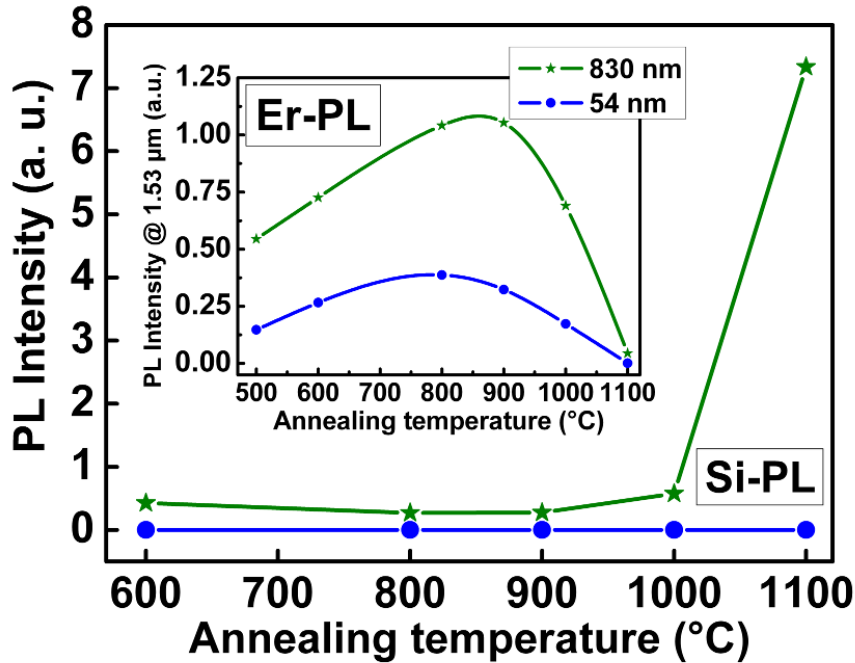


Figure IV.19 : Intensité de PL intégrée en fonction de la température de recuit pour deux échantillons de $\text{SiO}_x\text{:Er}$ d'épaisseurs type : 54 nm (bleu) et 830 nm (vert) autour de 750 nm (noté Si-PL). Encart : variation de l'intensité à 1.5 μm (Er-PL) en fonction de la température de recuit (les valeurs sont normalisées à l'épaisseur).

b) Influence de l'épaisseur.

Pour analyser l'étendue de cet effet de l'épaisseur, nous fabriquons une série d'échantillons, de ~ 20 nm à $\sim 1,5$ μm , que nous recuisons ensuite à la température optimale de 900 °C. La variation de l'intensité de PL normalisée à l'épaisseur est montrée sur la figure IV.20 en fonction de l'épaisseur du dépôt. L'influence de l'épaisseur sur le signal de PL est clairement mise en évidence, au travers d'une diminution d'un facteur ~ 25 , lorsque l'épaisseur est réduite de 1,4 μm à ~ 30 nm.

A ce stade, diverses raisons peuvent être invoquées pour expliquer cette forte dépendance vis-à-vis de l'épaisseur, telles que les effets optiques mentionnés précédemment et la réduction du nombre de sensibilisateurs. On peut estimer d'emblée que les effets des interférences sur la puissance de pompe sont comparables à ceux étudiés sur le SiO_x (voir plus haut figure IV.9), puisque les épaisseurs, les indices et la longueur d'onde d'excitation sont les mêmes pour les deux séries.

En ce qui concerne la fraction de photons émis et effectivement collectée par notre dispositif, elle peut varier différemment par rapport à l'émission des nc-Si, car la longueur d'onde d'émission considérée ici est aux alentours de 1,5 μm . Pour les LDOS, leurs effets s'intègrent dans l'influence de la distance au substrat et dans celles dues à la proximité et à la taille des nc-Si (effet Purcell), comme démontré par Horak *et al.* [27]. Ce dernier point est important à retenir : plus les nc-Si sont 'gros' et proches de l' Er^{3+} , plus le temps de vie radiatif des ions Er^{3+} est diminué, réduisant ainsi leur PL intégrée.

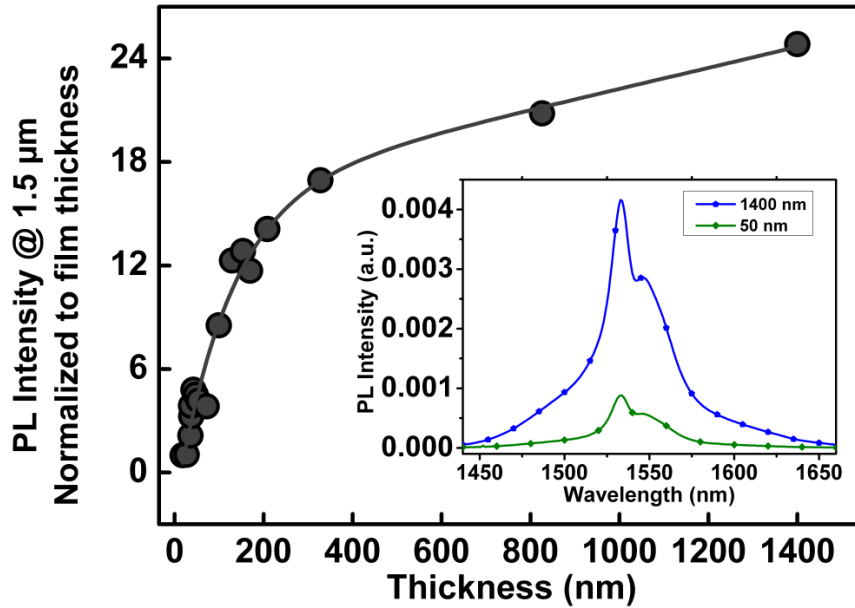


Figure IV.20 : Evolution de l'intensité de photoluminescence intégrée à 1,5 µm en fonction de l'épaisseur de la couche active pour des échantillons de $\text{SiO}_x\text{:Er}$ déposés à 500 °C et recuits à 900 °C dont l'épaisseur varie de ~30 nm à 1,4 µm. Tous les résultats sont normalisés à l'épaisseur. L'encart compare les deux spectres de PL de l'erbium pour les deux épaisseurs type, 50 nm et 1,5 nm.

Il y a donc un grand nombre de phénomènes, aussi bien optiques que structuraux, qui sont susceptibles d'influencer la dépendance constatée vis-à-vis de l'épaisseur. Nous allons, dans un premier temps, procéder à une estimation par un calcul approprié, de ces effets optiques.

c) Estimation des effets optiques

Rappelons qu'il s'agit des effets dépendants de l'épaisseur dus à la variation : i) de l'intensité effective de pompe (induite par interférences) et ii) des LDOS. Il convient donc de tenir compte de ces deux contributions à chaque z puis de les sommer sur toute l'épaisseur d'une couche donnée. Pour ce faire, nous calculons tout d'abord séparément l'intensité de pompe en un z donné pour chacune des couches, puis nous calculons les LDOS en fonction de z également. Les deux contributions (LDOS et interférences) sont interdépendantes à une profondeur z donnée. En effet, à une distance z donnée du substrat, l'intensité d'émission d'un dipôle dépendra, d'une part, de l'intensité de pompe et des LDOS. Sachant que la variation des LDOS n'influe pas l'efficacité du processus de transfert d'énergie vers les ions Er^{3+} (eq. IV.4), nous supposons l'efficacité de transfert indépendante de l'épaisseur.

Les valeurs de I_{pompe} sont calculées par l'équation IV.2. Pour les LDOS nous utilisons le logiciel Dipolecalc créé par le FOM Institute AMOLF (Université d'Amsterdam) [28] qui permet de calculer la puissance rayonnée dans l'angle de collection par un dipôle orienté dans un film mince particulier. Le formalisme utilisé dans le logiciel est basé sur le modèle de Ford et Werber [29]. De plus, le logiciel permet de prendre en compte la géométrie de l'échantillon, l'indice et l'épaisseur ainsi que la

nature du substrat. Grâce à cet outil, nous calculons donc l'influence des LDOS sur l'intensité de PL d'un dipôle en fonction de sa distance au substrat. Ainsi, les LDOS sont calculés en fonction de z pour chaque échantillon dont l'épaisseur varie de ~ 45 nm à $1,5$ μm . Notons ici que, durant le temps de vie de l'émission spontanée de l' Er^{3+} , le moment du dipôle est susceptible de changer rapidement, prenant ainsi toutes les orientations possibles. Ceci nous a amené à choisir une orientation moyenne [Dipole $\mu = (z+2^* \parallel)/3$]. Les résultats des calculs de puissance rayonnée lorsque l'on fait varier la position z du dipôle sont montrés en figure IV.21 (côté gauche). On constate que la puissance rayonnée oscille en fonction de l'épaisseur. Pour obtenir une valeur proportionnelle à l'intensité de PL, nous intégrons pour chacune des couches les courbes de puissance rayonnée puis nous normalisons sur l'épaisseur totale de la couche. De cette manière on peut tracer l'évolution relative de l'effet des LDOS sur l'intensité collectée, comme montré sur la figure IV.21 (côté droit). On observe que les LDOS atténuent l'intensité collectée d'un facteur $\sim 1,7$, lorsque l'épaisseur passe de $1,5$ μm à ~ 45 nm.

Il existe un moyen très simple de vérifier ce calcul en mesurant la durée de vie des ions Er^{3+} à $1,5$ μm [30]. Celle-ci varie de $\sim 1,8$ ms pour une épaisseur de 45 nm à ~ 3 ms pour une épaisseur de $1,5$ μm . Une estimation de l'augmentation du taux radiatif lorsque l'on diminue l'épaisseur est donc de $\frac{\Gamma}{\Gamma_0} \approx 1,66$. Cette valeur est en parfait accord avec les résultats du calcul précédent.

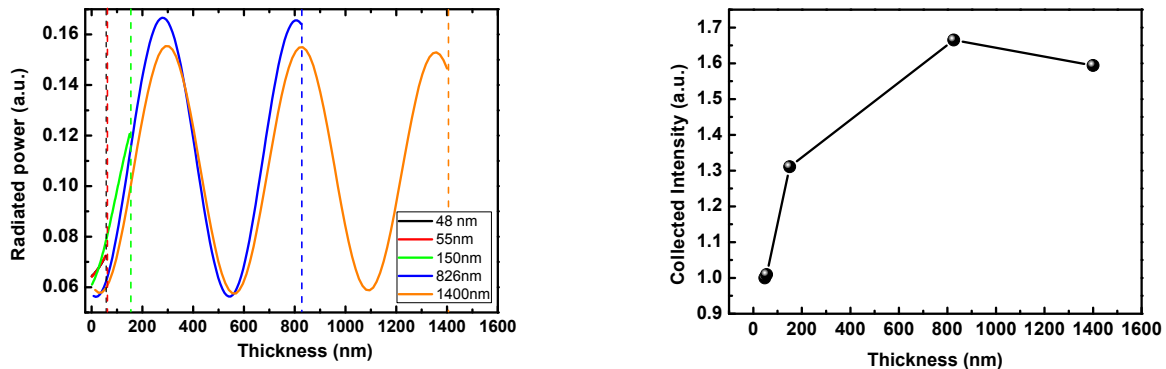


Figure IV.21 : *A gauche : évolution de la puissance rayonnée par un dipôle en champ lointain dans l'angle de collection de notre dispositif lorsque l'on fait varier la distance du dipôle au substrat de Si. Les calculs sont effectués pour quatre épaisseurs différentes. A droite : variation de la somme de la puissance rayonnée pour chaque échantillon en fonction de l'épaisseur totale de la couche. Les sommes résultantes sont normalisées à l'épaisseur.*

A noter que, dans cette approche, nous ne tenons pas compte d'une éventuelle variation du temps de vie non radiatif de l'erbium qui est susceptible également d'influencer les valeurs du temps de déclin mesuré.

L'effet combiné de la variation de la puissance de pompe et des LDOS est calculé en fonction de z pour tous les échantillons. Pour chaque épaisseur, nous avons donc multiplié I_{LDOS} et I_{pompe} point par point puis intégré le total en z sur l'épaisseur totale L de chaque échantillon :
$$I_{cal} = \int_0^L I_{pump}(z) \cdot I_{LDOS}(z) \cdot dz$$

La variation de I_{cal} en fonction de l'épaisseur constitue donc une évaluation des effets optiques sur le signal de PL. Le résultat est montré figure IV.22 et il est comparé à la variation expérimentale du signal PL collecté. Pour une meilleure comparaison, nous avons normalisé à 1 les valeurs calculées et expérimentales obtenues pour la plus forte épaisseur (1400 nm) où la contrainte est supposée inexistante. De cette manière on peut voir qu'une partie de la baisse d'intensité de PL lorsque l'épaisseur diminue ne peut être expliquée uniquement par les effets optiques. La baisse additionnelle de l'intensité de PL est donc due à un trop faible nombre de sensibilisateurs pour les ions Er^{3+} , en raison des effets de la contrainte s'exerçant sur les couches les plus minces. A la lumière de cette comparaison, nous sommes en mesure d'estimer que, dans la gamme d'épaisseur utilisée, environ 65% de la baisse d'intensité de PL est due aux effets de la contrainte présente dans les couches les plus minces (< 200 nm). Un tel résultat est cohérent avec les estimations précédentes sur les pourcentages d'agglomération des atomes de Si en excès en fonction de l'épaisseur (cf. fig. IV.5) car pour un dépôt à 500 °C, la différence d'agglomération entre un film de ~ 40 nm et un autre de $\sim 1,5$ μm était d'environ 60%. Quant aux effets dits optiques tels que les interférences et les LDOS, nous les estimons responsables d'environ 35% de la baisse d'intensité de PL constatée lorsque l'épaisseur diminue. La combinaison de ces deux effets est responsable de la baisse très importante de l'intensité de PL, d'un facteur 25 environ, pour les films de quelques dizaines de nanomètres, comparée à celle de films d'épaisseur supérieure au micromètre.

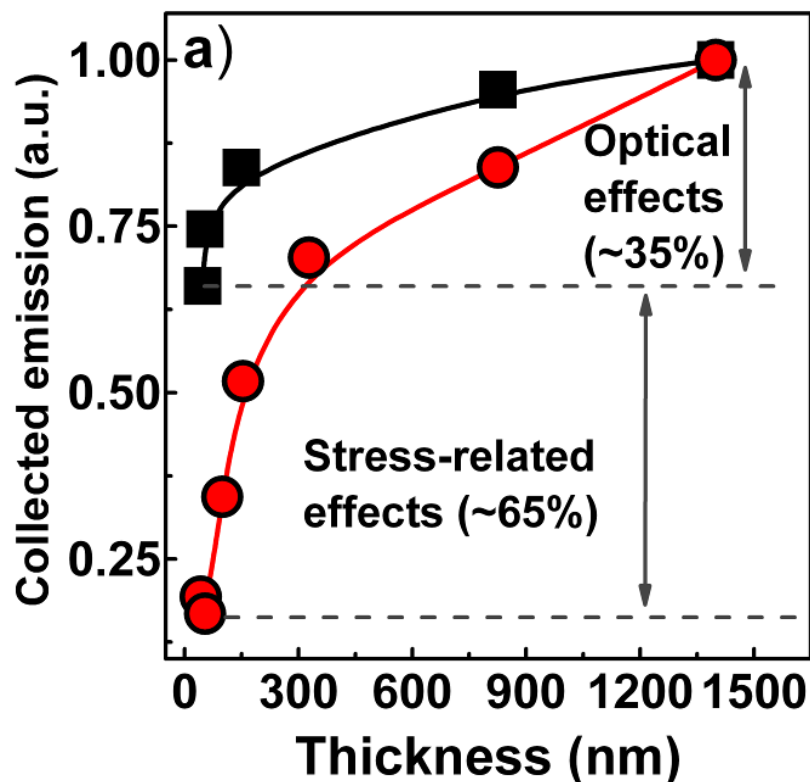


Figure IV.22 : Comparaison entre l'évolution de l'intensité de photoluminescence expérimentale en fonction de l'épaisseur (ronds rouges) et l'évolution de l'influence calculée des effets cumulés des interférences et des LDOS sur l'émission de PL (carrés noirs).

Connaissant maintenant les effets limitant la PL dans les films minces, il est nécessaire de trouver des moyens pour résoudre les problèmes liés à la faible épaisseur des échantillons.

IV.3. CARENCES DE NC-SI DANS LES FILMS LES PLUS MINCES.

Le signal de PL pour le $\text{SiO}_x:\text{Er}$, est donc fortement dépendant de l'épaisseur de la matrice hôte. Par simulation, nous avons déduit que cette dépendance en épaisseur est due majoritairement au faible nombre de sensibilisateurs dans les couches les plus minces. La contrainte présente dans ces films est soupçonné être le facteur limitant la formation des sensibilisateurs nc-Si. Pour vérifier cette explication, nous avons procédé à la fabrication d'une série comparable de films déposés sur une couche tampon.

IV.3.1. Dépôts sur une couche tampon SiO_2

Nous avons vu dans la première partie de ce chapitre que l'introduction d'une couche tampon SiO_2 entre la couche active de SiO_x et le substrat Si permet de relaxer la contrainte dans la première centaine de nanomètre de la couche, et ainsi d'améliorer la formation de nc-Si dans les couches minces. Nous fabriquons donc une série de films minces de $\text{SiO}_x:\text{Er}$ pour des épaisseurs allant de ~ 18 nm à ~ 45 nm. Pour chaque processus de dépôt, nous utilisons un film déposé sur un tampon SiO_2 et un autre déposé sur un substrat Si, de façon similaire au processus précédent de fabrication (figure IV.19). La figure IV.23 montre l'évolution de l'intensité de PL à $1.5 \mu\text{m}$ en fonction de l'épaisseur pour les deux types de substrats. On peut voir que l'intensité de PL est systématiquement supérieure pour les couches déposées sur SiO_2 , d'un facteur proche de 5. Un tel résultat est donc prometteur pour améliorer les propriétés de PL des couches d'épaisseur < 100 nm. Cependant, bien que ce résultat aille dans le sens de nos interprétations, il est difficile de conclure quant au rôle joué par les nc-Si supplémentaires formés dans les couches déposées sur la couche tampon SiO_2 . En effet, la présence de la couche tampon SiO_2 atténue fortement la contrainte pour favoriser la formation des nc-Si mais affecte également d'autres aspects, tels que la géométrie de l'échantillon et ainsi les facteurs afférents de transmission et de réflexion aux interfaces et les LDOS lesquels sont tributaires de la nature du substrat. Il est difficile d'identifier la part de chacun des aspects dans l'amélioration de l'intensité de PL pour ces couches minces déposées sur SiO_2 . D'autre part, la présence d'une couche tampon SiO_2 n'est pas souhaitable pour l'injection électrique de porteurs.

Il est donc nécessaire de chercher par un autre biais, un moyen d'augmenter le nombre de sensibilisateurs dans les couches de faible épaisseur, en vue d'améliorer l'excitation indirecte de l'erbium. Nous nous sommes proposé alors d'augmenter la teneur en excès de Si.

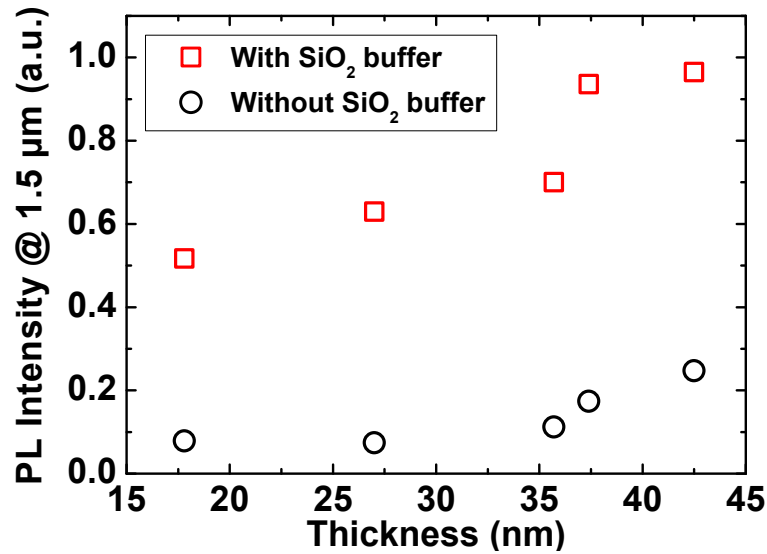


Figure IV.23 : Intensité de photoluminescence à 1.5 µm en fonction de l'épaisseur deux échantillons déposés sur substrat Si, avec ou sans couche tampon SiO₂ de 8 µm.

IV.3.2. Augmentation de l'excès de Si

Intuitivement, le fait de recourir à une augmentation de l'excès de silicium pour accroître le nombre de nc-Si formés est la plus simple et la plus directe des approches. La figure IV.24 présente l'évolution de l'intensité de PL à 1.5 µm (normalisé à 1) pour trois gammes d'épaisseur de SiO_x:Er (50-80 nm, 200-400 nm, 1,2 – 1,5 µm), en fonction de leur teneur en excès de Si, de ~4 % à ~30%. Les épaisseurs ne sont pas constantes pour chaque durée de dépôt car l'accroissement de l'excès de Si provoque une augmentation concomitante de l'épaisseur du fait de l'introduction de plus de matière dans la couche. Les échantillons de la série de 10h de dépôt sont ceux reportés et étudiés par Hijazi *et al.* [31]. Les résultats sont normalisés à 1 afin de pouvoir mieux comparer l'optimum d'intensité pour les 3 durées de dépôt. On distingue que l'optimum d'intensité obtenu pour chaque épaisseur correspond à un excès de Si différent : l'excès requis est d'autant plus important que l'épaisseur est faible. Ce résultat confirme la formation de moindre densité de sensibilisateurs dans les films les plus minces (~50 nm). Nous démontrons donc expérimentalement que le faible nombre de nc-Si dans les films les plus minces est la raison principale du faible signal des ions Er³⁺ détecté à 1,5 µm.

Quant à la chute de PL observée pour des excès de Si au-delà de la valeur optimale pour toutes les durées de dépôt, elle peut avoir plusieurs origines : (i) l'augmentation des canaux non-radiatifs pour les Er³⁺, diminuant ainsi l'émission à 1,5 µm ; (ii) un plus grand nombre de nc-Si augmentent les LDOS et le temps de déclin de l'erbium est alors fortement diminué ; (iii) la taille des nc-Si s'accroît au détriment de leur densité selon le processus d'Ostwald ripening, comme vu chapitre III. Ces dernières hypothèses seront analysées plus en détail dans le chapitre suivant.

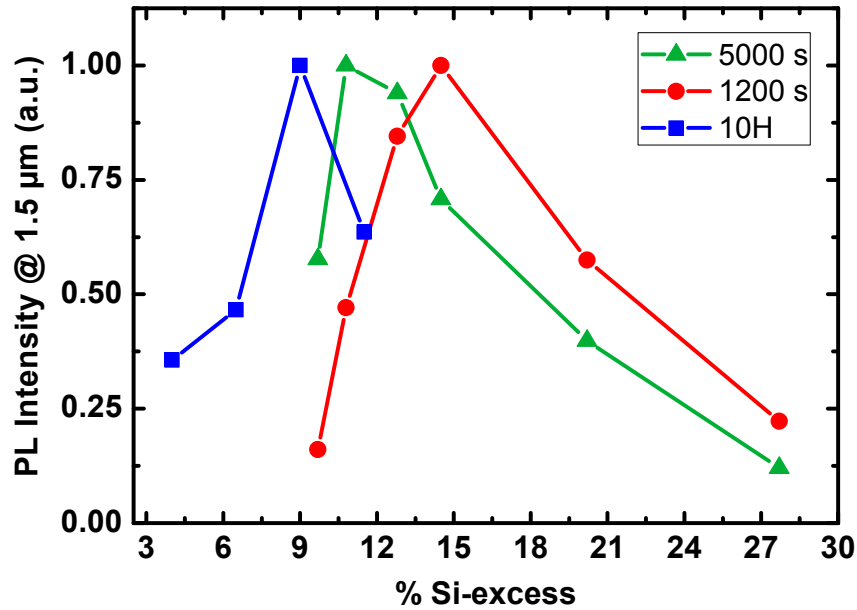


Figure IV.24 : Intensités de photoluminescence intégrées en fonction de l'excès de silicium pour trois durées de dépôt différentes : 1200 s (en rouge) correspond à des épaisseurs de 50-80 nm, 5000 s (en vert) épaisseurs 200-400 nm, et 10 h (en bleu) épaisseurs 1,2-1,5 µm).

IV.4. CONCLUSIONS

Nous avons étudié l'influence de l'épaisseur sur les propriétés optiques et structurales des couches actives de SiO_x et $\text{SiO}_x:\text{Er}$. Nous avons constaté d'abord que, pour des conditions données de dépôt, la composition du matériau n'est pas significativement modifiée par la durée du dépôt ou l'épaisseur de film obtenu. Par contre, nous avons montré que la variation d'épaisseur d'une couche de SiO_x a une influence sur l'agglomération du silicium en excès. Plus précisément, le pourcentage de Si aggloméré est d'autant plus faible que la couche est mince. Ce phénomène est dû à l'existence d'une contrainte compressive s'appliquant au sein de film d'épaisseur inférieure à une centaine de nanomètre environ, contrainte qui s'accroît lorsqu'on s'approche du substrat. Une telle contrainte est intrinsèque au dépôt très mince de SiO_x sur Si et est due principalement au désaccord de maille entre ces deux matériaux et à leurs différents coefficients d'expansion thermique. De ce fait, les films les plus minces contiennent une densité de nc-Si plus faible que les films 'épais'. Il y a ainsi moins de sensibilisateurs pour les ions Er^{3+} dans les films minces et l'intensité de photoluminescence à 1,5 µm est donc bien plus faible pour ceux-ci. A cela, il faut ajouter des phénomènes optiques tels que la variation du pompage effectif induite par les interférences et le changement dans la densité d'états optique, qui réduisent également l'intensité de PL collectée. La combinaison de ces phénomènes résulte en une très faible photoluminescence pour les films les plus minces, que ce soit pour celle due aux nc-Si dans le visible ou celle due aux ions Er^{3+} autour de 1,5 µm pour les couches dopées Er^{3+} . Nous avons démontré, cependant, qu'il est possible d'améliorer la photoluminescence de l'erbium en augmentant significativement l'excès de silicium dans les films d'une cinquantaine de nanomètres d'épaisseur. Cela a permis d'attribuer principalement le facteur limitant l'émission de l'erbium pour ces films minces à la faible densité de sensibilisateurs formés.

REFERENCES

- [1] N. Daldosso, D. Navarro-Urrios, M. Melchiorri, C. Garcia, P. Pellegrino, B. Garrido, C. Sada, G. Battaglin, F. Gourbilleau, R. Rizk, and L. Pavesi, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **12**, 1607 (2006)
- [2] O. Jambois, Y. Berencen, K. Hijazi, M. Wojdak, A. J. Kenyon, F. Gourbilleau, R. Rizk, and B. Garrido, *J. Appl. Phys.* **106**, 063526 (2009)
- [3] V.R. Almeida, Q. Xu, C.A. Barrios, and M. Lipson, “Guiding and confining Light in void nanostructure,” *Optics Letters*, 29 (2004)
- [4] D. W. Turner and M. I. Al Jobory *J. Chem. Phys.* **37**, 3007 (1962)
- [5] A. R. Chowdhuri, D.-U. Jin, J. Rosado, and C. G. Takoudis, *Phys. Rev. B* **67**, 245305 (2003);
- [6] C. Martinet and R. A. B. Devine, *J. Appl. Phys.* **77**, 4343 (1995)
- [7] R. Ossikovski, B. Drévillon, and M. Firon, *J. Opt. Soc. Am. A* **12**, 1797-1804 (1995);
- [8] I. W. Boyd and J. I. B. Wilson, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 320 (1987)
- [9] H. Z. Massoud and H. M. Przewlocki, *J. Appl. Phys.* **92**, 2202 (2002)
- [10] S.C.H. Lin, I. Pugacz-Muraszkiewicz, *J. Appl. Phys.* **43**, 119–125 (1972)
- [11] H.W. Conru, *J. Appl. Phys.* **47**, 2079 (1976)
- [12] J.W.P. Schmelzer, R. Müller, J. Möller, and I.S. Gutzow, *Phys. Chem. Glasses* **43C**, 291 (2002)
- [13] I. Ahmad, M.P. Temple, A. Kallis, M. Wojdak, C.J. Oton, D. Barbier, H. Saleh, A.J. Kenyon, W.H. Loh, *J Appl Phys.* **104**, 123108 (2008)
- [14] R. Ferre, B. Garrido, P. Pellegrino, M. Pelvarez, C. Garcia, J.A. Moreno, J. Carreras and J.R. Morante, *J. Appl. Phys.* **98**, 084319 (2005).
- [15] E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **69**, 681 (1946)
- [16] E. Fermi, *Rev. Mod. Phys.* **4**, 87, (1932)
- [17] R.J. Walters, J. Kalkman, A. Polman, H.A. Atwater, and M.J.A. de Dood, *Phys. Rev. B* **73**, 132302 (2006)
- [18] C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, *Physical Review B* **48**, 11024 (1993)
- [19] M. Zacharias and P. Streitenberger, *Phys. Rev. B* **62**, 8391 (2000)
- [20] Y. C. Fang, W. Q. Li, L. J. Qi, L. Y. Li, Y. Y. Zhao, Z. J. Zhang, and M. Lu, *Nanotechnology* **15**, 494 (2004)
- [21] D. Kovalev, J. Dietner, H. Heckler, G. Polinski, N. Kuñzner, and F. Koch, *Phys. Rev. B* **61**, 4485 (2000)
- [22] C. Garcia, B. Garrido, P. Pellegrino, R. Ferre, J. A. Moreno, and J. R. Morante, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1595 (2003)
- [23] Thèse R.J. Walters, Caltech (2005)
- [24] H. J. Fitting, L. Fitting Kourkoutis, R. Salh, M. V. Zamoryanskaya and B. Schmidt, *phys. Stat. sol. A* **207**, 117 (2010)
- [25] I. Izeddin, A. S. Moskalenko, I. N. Yassievich, M. Fujii, and T. Gregorkiewicz, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 207401 (2006)
- [26] O. Savchyn, F. R. Ruhge, P. G. Kik, R. M. Todi, K. R. Coffey, H. Nukala and H. Heinrich, *Phys. Rev. B* **76**, 195419 (2007)

[27] P. Horak, W.Loh and A.J. Kenyon, *Optic Express* **17**, 906 (2009)

[28] <http://www.amolf.nl/download/dipolecalc/>

[29] G. W. Ford and W. H. Weber, *Phys. Rep.* **113**, 195 (1984) ;

[30] J. Kalkman, H. Gersen, L. Kuipers, and A. Polman, *Phys. Rev. B* **73**, 075317 (2006)

[31] K. Hijazi, R. Rizk, J. Cardin, L. Khomenkova, and F. Gourbilleau, *J. Appl. Phys.* **106**, 024311 (2009).

Chapitre V

Optimisation de l'excès de Silicium et sensibilisation multi-niveaux de l'erbium

Ce chapitre traite de l'optimisation de la sensibilisation des ions Er^{3+} par la variation de l'excès de silicium dans les films très minces (< 100 nm) de $SiO_x:Er$, et de la dynamique de l'émission des ions Er^{3+} . Nous examinerons d'abord l'influence de l'augmentation de l'excès de Si sur les propriétés structurales des films minces (épaisseur, indice de réfraction) et aux propriétés d'émission des nc-Si. Par la suite, nous nous focalisons sur les propriétés d'émission des ions Er^{3+} à $1,5 \mu m$. L'analyse détaillée de la dynamique de photoluminescence nous permet de montrer l'occurrence d'au moins trois processus de transfert d'énergie se produisant simultanément à différents niveaux d'énergie. Deux de ces transferts s'opèrent des nc-Si vers des niveaux des ions Er^{3+} , alors que le troisième concerne un transfert inverse induisant des pertes d'émission à $1,5 \mu m$. Nous proposons ensuite un modèle de description des processus concernés basé sur des équations de population et analysons l'influence de l'excès de Si sur ces transferts. Nous discutons enfin sur les mécanismes de transfert proposés.

V.1. OPTIMISATION DE L'EXCÈS DE SI POUR LA PL

Nous avons vu au chapitre précédent que, pour un même montant d'excès de Si, les films très minces de $SiO_x:Er$ (< 100 nm) souffraient d'un manque de sensibilisateurs pour l'erbium en comparaison avec les films d'épaisseur supérieure à 150 nm. Cette formation limitée de sensibilisateurs nc-Si a été attribuée à la contrainte prévalant dans les couches de dizaines de nm d'épaisseur. Cette difficulté à former suffisamment de sensibilisateurs a pu être surmontée par l'augmentation de l'excès de Si dans ces films

très minces conduisant ainsi à un optimum de PL à 1,5 μm . Nous nous intéressons dans cette partie à l'origine de cette optimisation de la PL dans les films de ~ 50 nm et de la chute de l'intensité de PL à 1,5 μm lorsque l'excès de Si excède la valeur optimale. Le choix de 50 nm est dicté par la nécessité d'optimiser les couches destinées à la réalisation de dispositifs excités électriquement, tels que les diodes électroluminescentes (DELs) [1-3].

V.1.1. Effets de l'augmentation de l'excès de Si

Dans le chapitre précédent nous avons constaté l'absence d'émission dans le visible (figure IV.24) pour des couches de $\text{SiO}_x\text{:Er}$ d'environ 50 nm d'épaisseur. Cette absence d'émission pouvant être due au transfert vers l'erbium, nous avons déposé une série d'échantillons similaire (durée de dépôt constante et égale à 1200 s) toujours sur substrat Si dont l'excès de Si varie entre 10 et 28 at.%, mais dépourvus d'erbium. La figure V.1 présente les évolutions de l'épaisseur et de l'indice de réfraction de cette série de couches de SiO_x d'excès de silicium variable. L'indice de réfraction augmente linéairement avec l'excès de Si, passant de $\sim 1,65$ à $\sim 2,15$, en accord avec une incorporation croissante d'atomes de silicium. L'épaisseur totale, quant à elle, croît également de façon quasi linéaire de 42 nm à 82 nm. En dépit du maintien de la durée de dépôt, l'incorporation d'une quantité croissante d'atomes de Si accroît donc l'épaisseur du matériau.

Nous cherchons maintenant à examiner la photoluminescence de ces échantillons afin de faire une première analyse sur la manière dont sont arrangés les atomes de Si en excès au sein du matériau. De part leurs épaisseurs très minces, les films émettent un signal de PL faible, nous avons donc soumis toute la série de couches minces à un recuit d'une heure à 1100 $^{\circ}\text{C}$ sous flux d'azote.

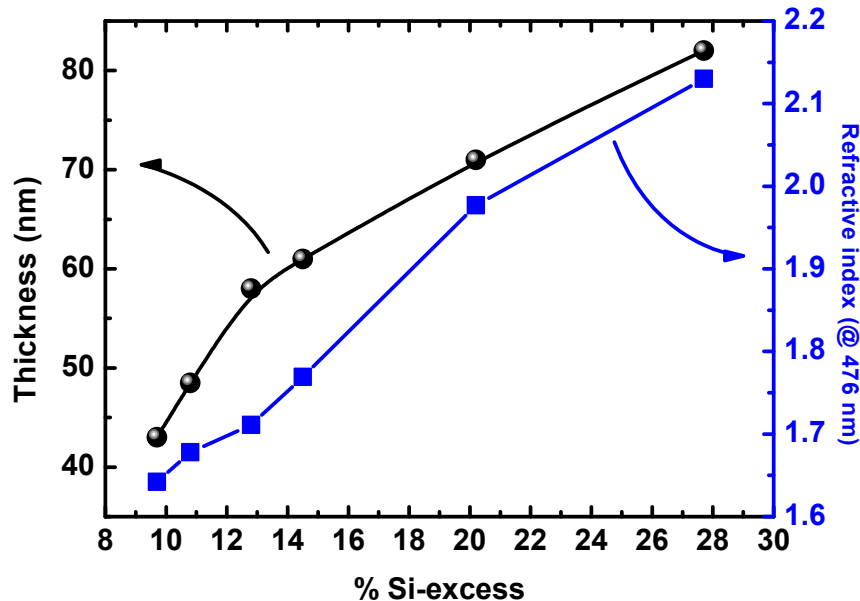


Figure V.1 : Evolutions comparées de l'épaisseur et de l'indice de réfraction en fonction de l'excès de silicium incorporé dans la couche de SiO_x déposé à 500 $^{\circ}\text{C}$ pendant 1200 secondes.

De cette manière la séparation de phase est quasiment complète avec formation optimale de nc-Si et obtention d'un signal de PL tout aussi optimal. Les spectres de PL obtenus dans le visible ($\lambda_{exc} = 476 \text{ nm}$) sont montrés sur la figure V.2, et sont comparés au spectre obtenu pour un échantillon de SiO_x déposé sur une couche tampon SiO₂ (Si en excès = 14,5 at.%). Une très faible bande de PL est détectée pour un excès de Si de 10 at.%. Cette bande d'émission croît à mesure que l'excès de Si est augmenté, jusqu'à un maximum pour 20 at.%, avant de chuter pour 28 at.%. De plus, on constate un décalage systématique du pic vers les grandes longueurs d'ondes à mesure que l'excès de Si augmente.

Cette bande de PL est due à l'émission de nc-Si dont la taille augmente progressivement avec l'excès de Si. Le spectre de PL de la couche déposée sur SiO₂ présente une intensité de PL presque dix fois plus forte que son équivalent déposé sur substrat Si (14.5 at.%) mais ne montre pas un décalage significatif de sa longueur d'onde par rapport à celui-ci. En négligeant les effets d'interférences et les LDOS, on peut faire l'estimation grossière qu'il y a environ dix fois plus de nc-Si dans la couche de SiO_x déposé sur SiO₂ que dans son équivalent déposé sur Si. Or le film déposé sur la couche tampon subit une contrainte mécanique très négligeable par rapport à ceux déposés sur le substrat Si. Ainsi, l'augmentation de l'excès de Si permet de surmonter la contrainte pour former des nc-Si, mais cette contrainte est toujours présente et continue à limiter la formation d'un plus grand nombre de nc-Si, car nous n'atteignons pas l'intensité de PL de la couche déposée sur SiO₂.

De la même manière que pour le chapitre précédent, la taille moyenne des nc-Si contenus dans la couche de SiO_x peut être estimée grâce au pic d'émission de PL [4].

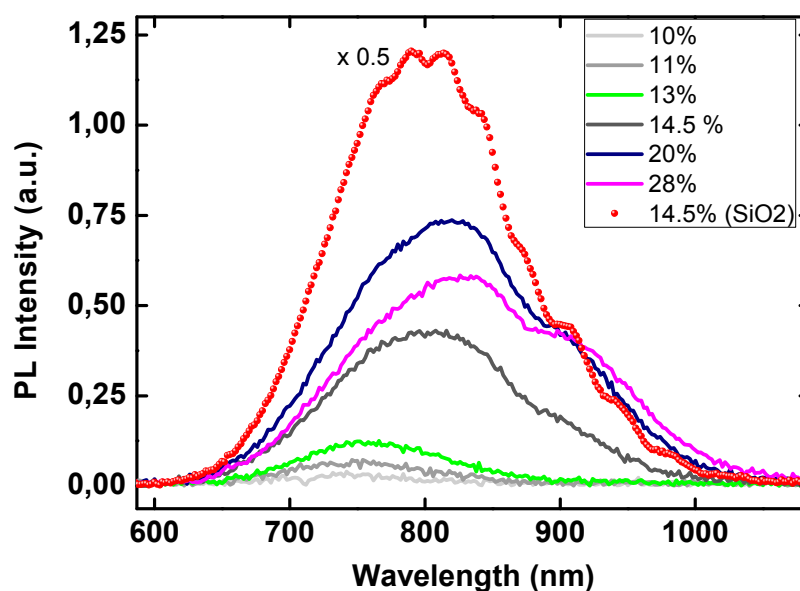


Figure V.2 : Spectres de Photoluminescence d'échantillons de SiO_x dont l'excès de Si varie de 10 at.% à 28 at.% (épaisseur ~50 nm), déposés sur substrat de Silicium et déposé sur couche tampon SiO₂ (en rouge). Tous sont recuits à 1100 °C pendant 1h.

Nous montrons en figure V.3, en fonction de l'excès de Si, l'évolution de la taille moyenne estimée des nc-Si (côté gauche) et de l'intensité de PL intégrée (côté droit). L'évolution des effets optiques, tels que les interférences et les LDOS, sont considérés comme négligeables d'un échantillon à l'autre, vu la faible variation de l'épaisseur pour cette série. La figure V.3 montre que l'augmentation de la taille moyenne des nc-Si, de 4 nm à ~5.5 nm, n'est pas linéaire mais augmente brusquement lorsque l'excès de Si passe de ~13 at.% à 14,5 at.%. Une augmentation toute aussi brusque est observée pour la PL intégrée, suggérant la multiplication par 7 environ du nombre de nc-Si. Ce brusque accroissement, observé lorsque l'excès excède 12 at.%, est probablement dû au fait que l'on accède à un régime de sursaturation (limite de solubilité) et que la matrice ne 'digère' plus les atomes de Si en excès qui s'agglomèrent alors principalement sous forme de nc-Si [5].

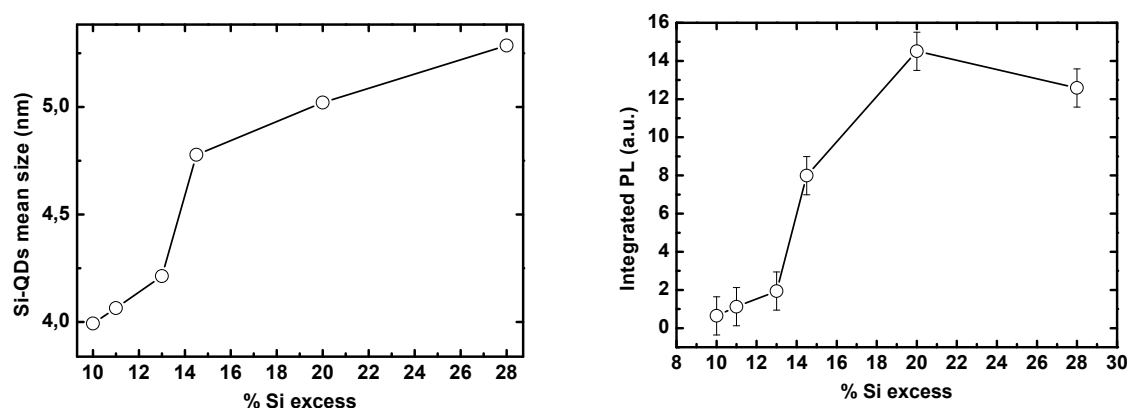


Figure V.3 : *A gauche : variation de la taille moyenne estimée des nc-Si en fonction de l'excès de silicium introduit dans la couche de SiO_x. A droite : variation des intensités de PL correspondantes.*

D'autre part, Habermehl et al. [6] ont montré que l'augmentation de l'excès de Si (dans une couche mince de SiN_x) provoquait une relaxation de la contrainte atomique locale. Les liaisons ainsi relaxées permettraient alors une meilleure diffusion et agglomération des atomes de Si en excès. A noter également que la PL intégrée commence à diminuer pour un excès de Si de 28 at.%. Ce phénomène où la taille des nc-Si augmente au détriment de leur densité est bien connu et s'apparente à un processus d'Ostwald ripening [5] pour lequel les petits agglomérats de Si disparaissent en faveur de plus gros.

L'augmentation de l'excès de Si pour ces films minces modifie donc l'épaisseur de la couche ainsi que le nombre et la taille des nc-Si. Cette étape nécessaire pour la suite nous permet de comprendre la manière dont évolue la matrice hôte des Er³⁺ lorsque l'on cherche à optimiser la sensibilisation de ces derniers. Nous avons notamment montré ici que lorsque la couche mince ne contient pas d'erbium, nous observons bien une émission des nc-Si dans le visible, pour un excès de Si > 10 at.%, contrairement aux résultats obtenus pour le chapitre IV, où nous n'avions pas détecté de PL dans la gamme du visible pour les films minces de SiO_x:Er.

Nous allons maintenant optimiser l'émission de l'erbium à 1,5 μm pour des films dédiés à être les futures couches actives de dispositifs électroluminescents.

V.1.2. Optimum d'excès de Si pour une PL optimale des ions Er³⁺

L'analyse des spectres de PL du SiO_x étant précédemment faite sur des couches recuites à 1100 °C, il convient ici d'observer la réponse en PL de ces mêmes échantillons mais cette fois après un recuit à 900 °C, puisque des considérations d'ordre technologique requièrent un recuit à cette température. La figure V.4 montre une évolution similaire des spectres en fonction de l'excès de Si, que celle observée pour un recuit à 1100 °C, mais avec des intensités plus faibles. Les pics de chaque spectre sont reportés dans le tableau V.1

En se référant au travail de Garrido *et al.* [7] on peut estimer que pour l'échantillon contenant 10 at.% d'excès de Si et recuit à 900°C pendant 1h, la densité de nc-Si est aux alentours de $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Aussi, estimons nous à partir des données de la figure V.4 que cette densité augmente d'un ordre de grandeur lorsque l'excès de Si passe de ~10 at.% à ~30 at.%.

Nous élaborons maintenant une série équivalente d'échantillons contenant de l'erbium, afin de trouver l'excès de Si optimum pour l'émission de l'erbium à 1,5 μm. L'augmentation de l'excès de Si via la variation de la puissance appliquée sur la cathode de Si, se traduit par un changement 'collatéral' de la teneur en erbium malgré le maintien de la puissance appliquée sur la cathode Er₂O₃ [8]. Il convient donc de mesurer pour chaque échantillon cette concentration telle que réalisée systématiquement par SIMS dont un profil type est montré figure V.5. A noter que les profils de concentration sont constants, les dopants sont donc uniformément répartis dans la profondeur de l'échantillon jusqu'au substrat. Les différents paramètres déterminés pour cette série d'échantillons sont listés dans le tableau V.1.

| Excès Si (at.%) | Epaisseur (nm) | Indice à 476 nm | Pic PL (nm) | [Er] (at.cm ⁻³) |
|--------------------|-------------------|--------------------|----------------|--------------------------------|
| 9,7 | 43 | 1,642 | 721 | $1,5 \times 10^{20}$ |
| 10,8 | 48,5 | 1,678 | 737 | $1,8 \times 10^{20}$ |
| 12,7 | 58 | 1,711 | 742 | $2,1 \times 10^{20}$ |
| 14,5 | 61 | 1,769 | 756 | $2,3 \times 10^{20}$ |
| 20,2 | 71 | 1,977 | 762 | $2,8 \times 10^{20}$ |
| 27,7 | 82 | 2,13 | 782 | $3,2 \times 10^{20}$ |

Table V.1 : Variation de différents paramètres structuraux en fonction de l'excès de Si

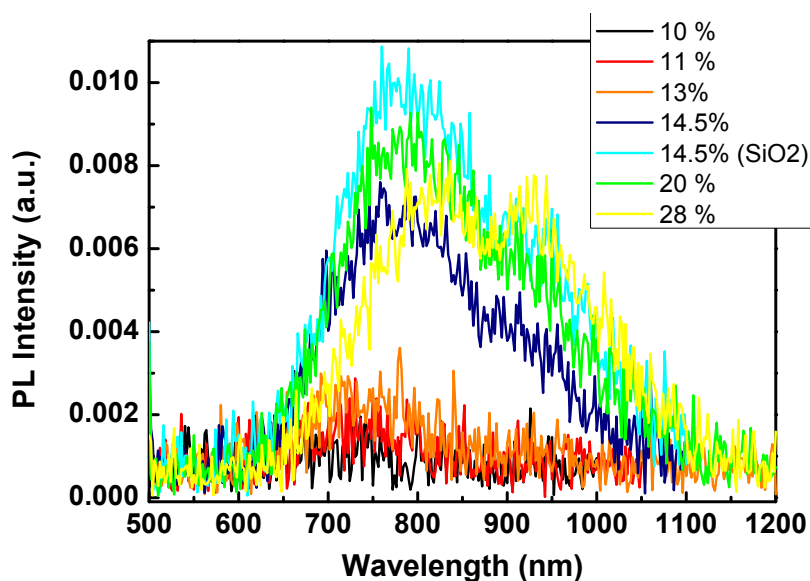


Figure V.4 : Spectres de Photoluminescence d'échantillons de SiO_x (sans erbium) dont l'excès de Si varie de 10 at.% à 28 at.% (épaisseur ~ 50 nm), déposés sur substrat de Silicium (en échelle de gris) et recuits à 900 °C pendant 1H.

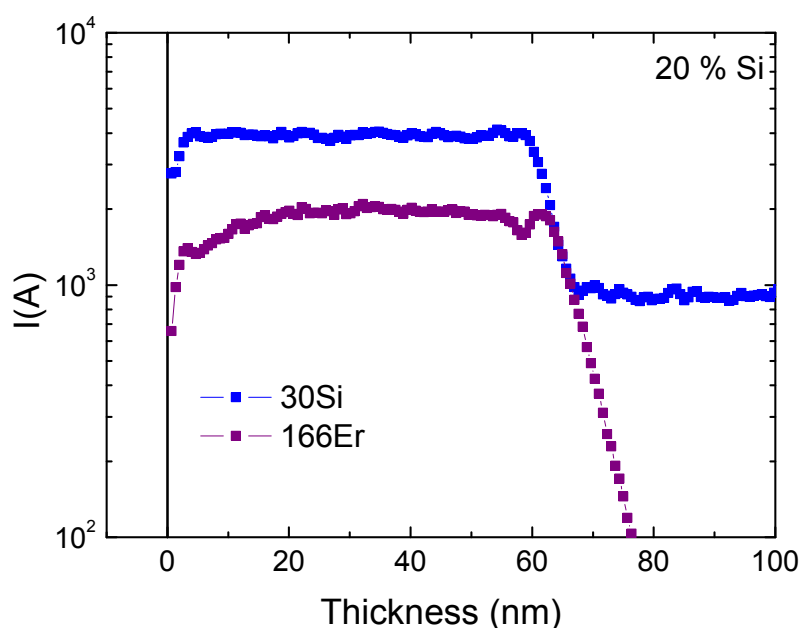


Figure V.5 : Profils SIMS d'un échantillon de $\text{SiO}_x \cdot \text{Er}$ contenant un excès de Si de 20 at.% et une concentration d'Er $\sim 3 \cdot 10^{20}$ at.cm⁻³.

La figure V.6 montre l'évolution des spectres de PL ($\lambda_{\text{exc}} = 476$ nm) obtenus aux alentours de 1,5 μm pour ces échantillons minces de $\text{SiO}_x \cdot \text{Er}$, avec les valeurs indiquées de l'excès de silicium. L'intensité de PL des ions Er^{3+} augmente progressivement jusqu'à excès Si = 14,5 at.% puis décroît ensuite pour les plus fortes valeurs de Si en excès. Comme suggéré au chapitre précédent, l'amélioration de l'intensité de PL est provoquée par l'augmentation du nombre de sensibilisateurs à base de Si. D'autre part, aucun

signal de PL n'est détecté dans le visible, contrairement aux échantillons similaires dépourvus d'erbium. Cela suggère un transfert efficace entre nc-Si et Er³⁺ impliquant tous les nc-Si. Nous analyserons plus en détail ce phénomène dans la suite de ce chapitre.

Les résultats 'bruts' d'intensité de PL sont généralement insuffisants pour conclure lorsque l'on compare une série d'échantillons qui présentent plusieurs différences (épaisseurs, excès Si, concentration en Er). La question se pose ici si les résultats de PL à 1,5 μm doivent être normalisés à l'épaisseur, afin de comparer les signaux de PL *par unité d'épaisseur*. Or, nous avons vu qu'ici l'augmentation de l'épaisseur est uniquement due à l'incorporation d'une quantité de silicium de plus en plus grande. Normaliser les différents échantillons à l'épaisseur n'aurait donc aucun sens dans ce cas précis. Par contre, l'augmentation de la concentration en erbium doit, elle, être prise en compte car elle traduit une différence du nombre d'erbium par unité de volume.

Les résultats de la PL intégrée de l'Er³⁺ normalisée par la concentration en erbium sont disponibles figure V.7. On constate que cette efficacité de PL augmente d'un facteur 5 quand l'excès de Si varie de ~ 10 at.% à ~ 14 at.%, puis chute pour de plus fortes valeurs. L'excès de Si optimisant le signal de PL de l'Er³⁺ dans ces films minces reste d'environ 14 at.%. Cependant, ceci ne permet pas d'affirmer que cet excès de Si optimise le couplage nc-Si \leftrightarrow Er³⁺. En effet, nous ne connaissons pas les temps de déclin, les temps de vie radiatif de l'erbium et les sections efficaces d'absorption. Pour apporter des éclairages sur ces différents points, nous nous proposons d'étudier la dynamique de PL à 1,5 μm de l'erbium pour ces différentes valeurs d'excès de Si.

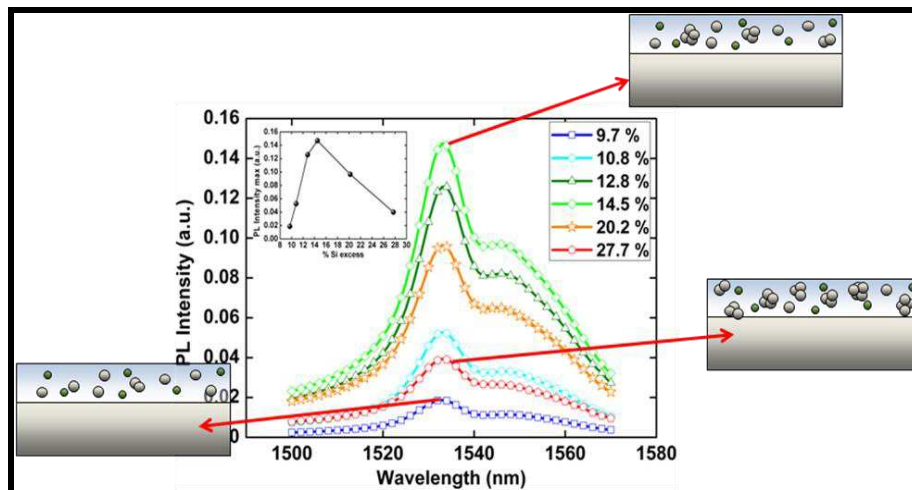


Figure V.6. : Spectres de Photoluminescence dans la gamme infrarouge d'échantillons de $\text{SiO}_x:\text{Er}$ dont l'excès de Si varie de ~ 10 at.% à 28 at.% (épaisseur ~ 50 nm), déposés sur substrat de Silicium. Encart : évolution de l'intensité de PL intégrée en fonction de l'excès de Silicium.

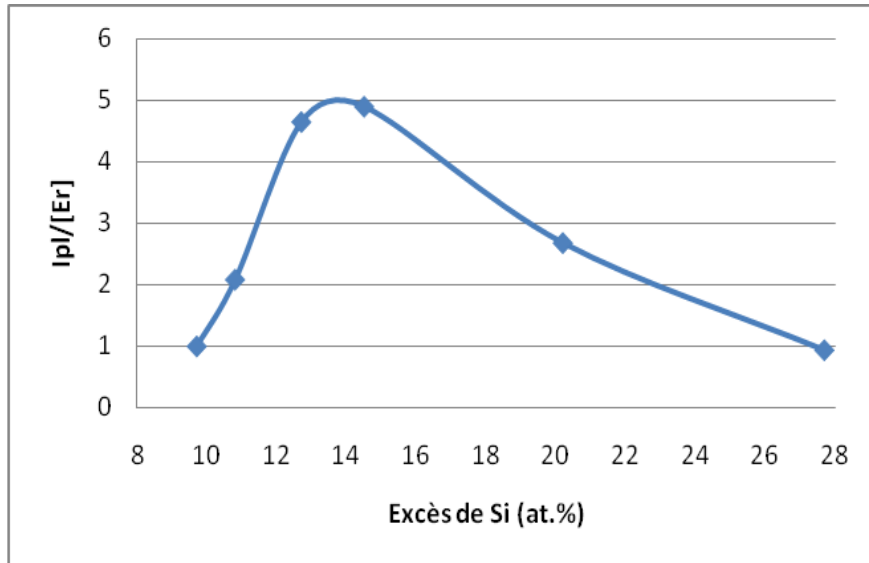


Figure V.7 : Evolution de l'intensité de PL intégrée autour de 1,5 μm , (normalisée à la concentration en erbium) en fonction de l'excès de Si.

V.2. DYNAMIQUE DE PL DES FILMS MINCES

La variation temporelle de l'intensité de PL, ou dynamique de PL, est un élément crucial pour identifier et décrire les processus d'excitation et de désexcitation d'un centre luminescent. Plusieurs articles traitent de la dynamique de PL des ions Er³⁺ dans une matrice SiO_x et des renseignements que l'on peut en tirer sur les processus d'excitation/désexcitation de ceux-ci, [9-14] la plupart étant basés sur un excès donné de Si [10-14]. L'étude présentée dans cette section porte sur l'influence de l'excès de Si sur la dynamique de PL de l'erbium aux alentours de 1,5 μm . La dynamique de PL des nc-Si est également un paramètre important à connaître mais leur signal quasi-inexistant ici empêche toute analyse.

Les résultats qui vont suivre sont obtenus grâce à l'utilisation d'un oscillateur paramétrique optique (OPO) pompé par un laser Nd:YAG. Nous utilisons systématiquement une longueur d'onde d'OPO de 435 nm dont les impulsions laser sont de l'ordre de 5 ns. L'énergie d'une impulsion est d'environ 0,5 mJ. Cela correspond à un flux de photons d'environ 10^{15} par impulsion. Ces impulsions sont focalisées sur l'échantillon et le diamètre à mi-hauteur (FWHM) du spot est d'environ 0,8 mm. Le signal de PL résultant est ensuite recueilli un détecteur InGaAs à travers un filtre passe-bande centré sur 1,5 μm , le signal étant trop faible pour être analysé avec un spectromètre. La résolution temporelle du système est de l'ordre de 50 ns.

V.2.1. Allure générale de la dynamique de PL à 1,5 μm

Les évolutions temporelles de l'intensité de PL à 1,5 μm présentent des allures différentes en fonction de l'excès de silicium contenus dans la couche mince. On peut classer ces allures en deux cas de figure principaux (cf. fig. V.8):

- un temps de montée rapide (ns) directement suivi par un déclin présentant une première composante dite de 'déclin rapide' (μs) qui fait ensuite place à une composante 'lente' (ms). L'échantillon contenant 10 at.% d'excès de Si par exemples présente cette allure (cf. fig. V.8 a)
- un temps de montée à deux composantes, une rapide (ns) suivi par une plus lente dite de 'montée lente' (μs) puis un temps de déclin 'lent' (ms). (cf. fig. V.8 b) correspondant à 14,5 at.% Si en excès)

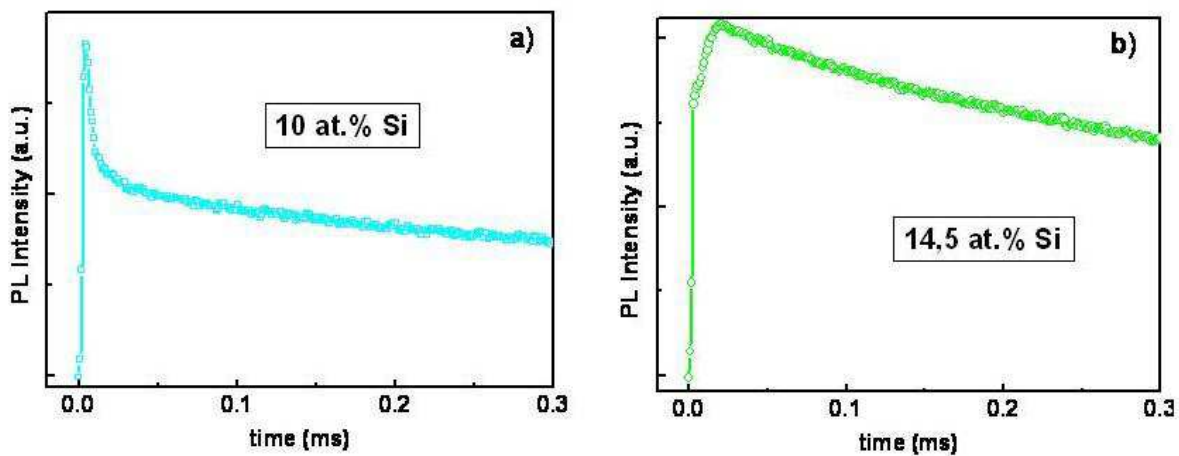


Figure V.8 : *Evolutions temporelles des intensités de Photoluminescence d'échantillons de $\text{SiO}_x:\text{Er}$ pour deux échantillons contenant des excès de Si respectifs de a) 10,8 at.% et b) 14,5 at.%*

V.2.2. Description mathématique des courbes de dynamique

Avant de commencer à discuter des mécanismes physiques régissant les différents phénomènes observés, il est nécessaire de trouver un moyen de décrire les courbes expérimentales par un modèle mathématique. Cette approche permet d'extraire des paramètres physiques tels que la valeur des temps de montée et de déclin pour pouvoir identifier les processus physiques mis en jeu. Nous avons ainsi ajusté ces courbes à un modèle analytique constitué de la somme de plusieurs exponentielles décroissantes.

Le premier type de dynamique de PL, illustré figure V.8 a), est composé d'un temps de montée dit "rapide" τ_{rise}^{fast} de l'ordre de la nanoseconde et de 2 temps de déclin (dits "rapide" τ_{decay}^{fast} et "lent" τ_{decay}^{slow}). Le temps de montée rapide ayant lieu dans une échelle de temps plus petite que la résolution de notre détecteur, nous ne cherchons pas à extraire sa durée caractéristique. Les 2 temps de déclin sont donc modélisés par la fonction suivante :

$$I(t) \propto A.e^{-\left(\frac{t}{\tau_{decay}^{fast}}\right)} + B.e^{-\left(\frac{t}{\tau_{decay}^{slow}}\right)^\beta} \quad (\text{Eq. V.1})$$

où le paramètre β est un facteur de dispersion qui permet de prendre en compte la distribution du temps de déclin expérimentale et est appelé plus communément une fonction "stretch-exponential" (ou loi de Kohlrausch) [15]. Cette fonction a été ajustée pour les excès de Si suivant: 9,7; 10,8; 20,2; 27,7. Les courbes et résultats sont présentés sur la figure V.9 et dans le tableau V.2 avec les valeurs de R² montrant un très bon ajustement. Il n'a pas été nécessaire d'appliquer une fonction "stretch" avec le τ_{decay}^{fast} car l'ajustement est jugé suffisant avec une seule exponentielle "stretch".

Comme on peut le voir sur la figure V.8, le deuxième type de dynamique de PL (obtenu pour un excès de Si de 14,5 at.% mais aussi de 12.8 %) est composé d'une composante lente du temps de montée (que nous nommerons τ_{rise}^{slow}). Dans ce cas nous avons "rajouté" à l'équation V.1 un temps de montée pour connaître la valeur de τ_{rise}^{slow} . Ceci donne l'équation V.2

$$I(t) \propto y_0 + A.e^{-\left(\frac{t}{\tau_{decay}^{fast}}\right)} + B.e^{-\left(\frac{t}{\tau_{decay}^{slow}}\right)^\beta} - C.e^{-\left(\frac{t}{\tau_{rise}^{slow}}\right)} \quad (\text{Eq. V.2})$$

et les résultats sont donnés dans le tableau (avec les figure V.9 c, d) pour ces deux derniers excès. Les temps de montées lents ont seulement pu être extraits sur ces deux échantillons. Cela ne signifie pas nécessairement que le signal associé à τ_{rise}^{slow} n'existe pas sur les signaux ajustés avec l'équation (V.1), mais nous ne pouvons pas les ajuster avec l'équation (V.2), car la modélisation ne converge pas, le temps de montée lent n'apparaissant pas sur le signal.

On constate que la composante longue du temps de déclin (ou durée de vie) est diminuée d'un facteur six dans la gamme d'excès de Si. Concernant τ_{rise}^{slow} et τ_{decay}^{fast} , il convient d'examiner avec prudence les valeurs extraites puisque il semblerait que ce temps de montée lent τ_{rise}^{slow} éclipse le temps de descente rapide τ_{decay}^{fast} étant donné que ces deux composantes interviennent dans la même échelle de temps.

La dispersion de la valeur du τ_{decay}^{fast} entre de 2 à 14 μ s semble due à la présence ou non d'un temps de montée lent. On estime que sa valeur est proche de 3 μ s c'est-à-dire lorsqu'on a pris en compte le τ_{rise}^{slow} dans l'équation V.2.

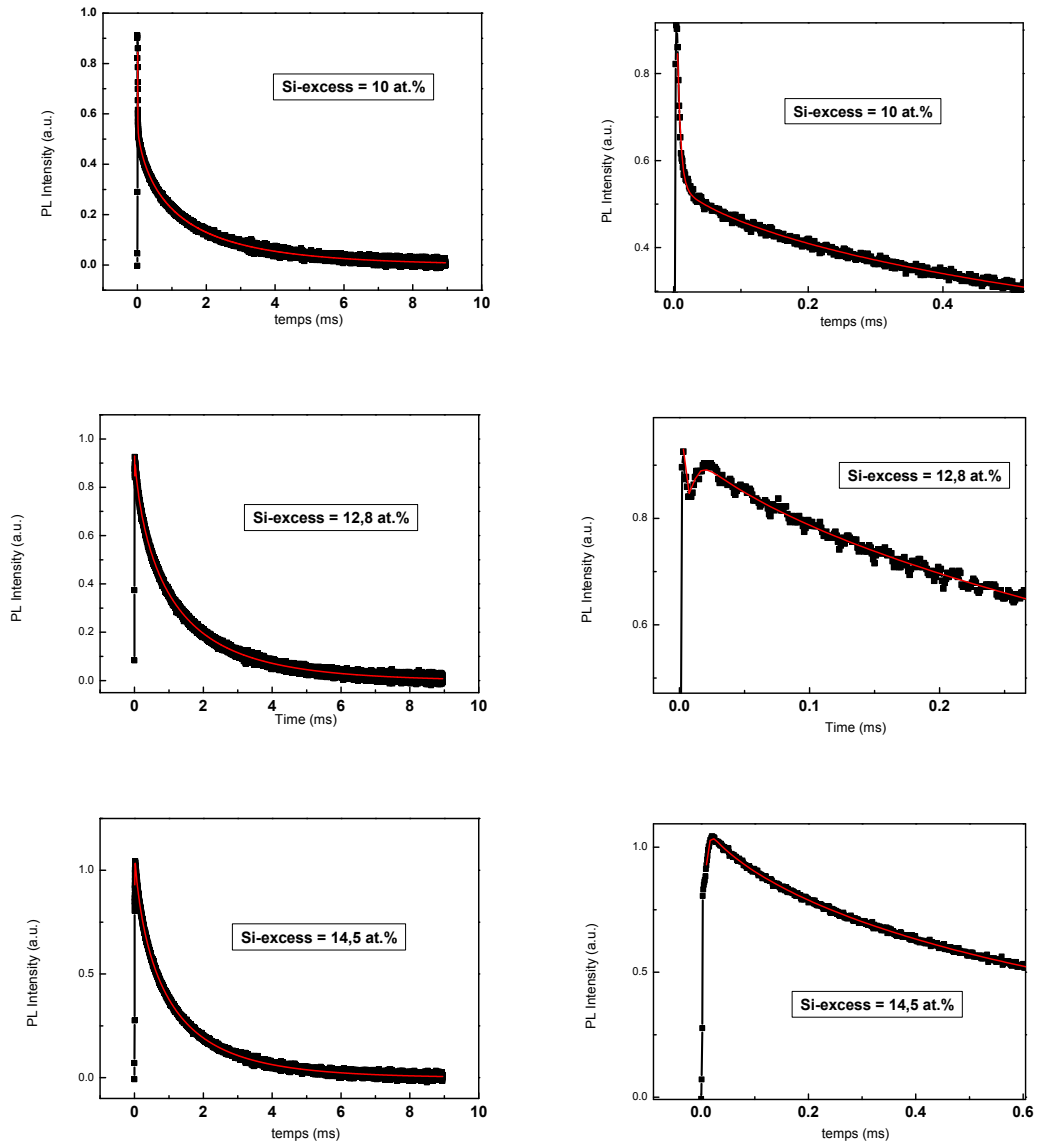


Figure V.9 : Déclin à 1.5 μm sur des échantillons de SiO_x dont l'excès de Si varie de 10 at.% à 28 at.%

| Excès Si (at. %) | τ_{rise}^{fast} (ns) | τ_{rise}^{slow} (μs) | τ_{decay}^{fast} (μs) | τ_{decay}^{slow} (μs) | β | R^2 |
|------------------|---------------------------|--|---|---|---------|-------|
| 9,7 | < 50 ns | | 14 | 1820 | 0.85 | 0.974 |
| 10,8 | < 50 ns | | 4 | 1138 | 0.66 | 0.995 |
| 12,8 | < 50 ns | 3.5 | 3.3 | 1036 | 0.69 | 0.997 |
| 14,5 | < 50 ns | 2.7 | 2 | 888 | 0.70 | 0.998 |
| 20,2 | < 50 ns | | 6 | 547 | 0.64 | 0.994 |
| 27,7 | < 50 ns | | 7 | 339 | 0.56 | 0.975 |

Table V.2 : Liste des principaux paramètres extraits des courbes de dynamique par ajustement mathématique.

V.2.3. Composante longue du temps de déclin

Commençons par analyser la partie la plus simple des courbes : les composantes longues du temps de déclin. Celles-ci sont typiques du temps de vie d'émission des ions Er³⁺ et leurs valeurs sont en partie liées à l'environnement de ces ions. Les différentes courbes de temps de déclin normalisés à 1 sont montrées figure V.10. La réduction de la composante longue du temps de vie d'un facteur 6 dans la gamme d'excès de Si est ainsi clairement observable. Rappelons ici que le temps de vie observé est la somme des contributions radiatives et non-radiatives selon la relation : $\tau_{\text{tot}}^{-1} = \tau_{\text{rad}}^{-1} + \tau_{\text{nonrad}}^{-1}$. La réduction du temps de vie est tout à fait logique et s'explique par l'influence cumulée de deux phénomènes : (i) l'accroissement du nombre de canaux non-radiatifs provoqué par l'excès de Si, et (ii) l'augmentation des LDOS induit par la présence de nc-Si de plus en plus gros et proches des ions Er³⁺, comme démontré par Horak et al. [16] et se traduisant par une diminution du temps de vie radiatif des Er³⁺ voisins.

A ce stade, nous parvenons à la même conclusion que Franzo et al. [17] : optimiser l'intensité de PL intégrée est en fait un difficile compromis entre la sensibilisation des Er³⁺ qui augmente avec l'excès de Si et le temps de vie de ces mêmes ions, qui diminue avec l'excès de Si.

L'analyse de la composante lente du temps de déclin ne nous renseigne que partiellement sur la dynamique de PL de l'Er³⁺. Quid de la dynamique d'excitation de l'Er³⁺, i.e. le temps de montée ?

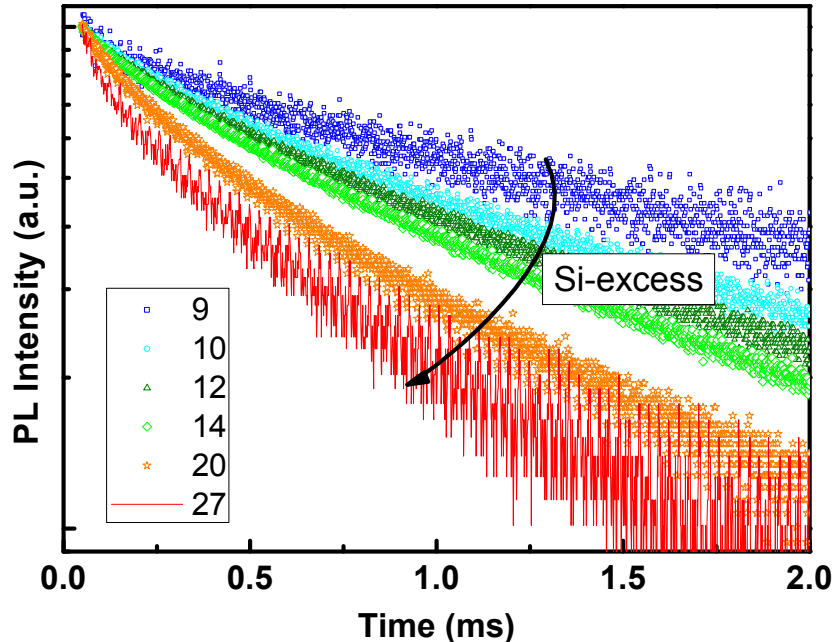


Figure V.10 : Evolution des composantes longues des temps de déclin de la PL des ions Er³⁺ à 1,5 μm à température ambiante avec les valeurs indiquées de l'excès de Si.

V.2.4. Influence de l'excès de Si sur le temps de montée rapide.

La figure V.11 montre la dynamique de PL dans les 1ères microsecondes suivant l'impulsion laser. La composante ns, inférieure à la résolution temporelle (50 ns) de notre système, signifie l'existence d'un processus comprenant le transfert, suivi de l'excitation de l'erbium et de son émission qui se fait en moins de 50 ns. En rappel du chapitre 1, lorsqu'un ion Er³⁺ est excité à son deuxième niveau (⁴I_{11/2}) ou à des niveaux plus élevés, une relaxation multiphonon vers le premier niveau d'énergie est nécessaire avant que l'ion excité émette à 1,5 μm. Ce processus nécessite un temps de relaxation d'au moins ~2,5 μs, typique de la durée de vie du niveau ⁴I_{11/2}. L'émission ultra-rapide constatée ici ne peut donc qu'être la conséquence d'une excitation qui se produit directement au premier niveau d'énergie des ions Er³⁺ (⁴I_{13/2}). Un tel transfert vers le premier niveau d'énergie ne peut pas être attribué à la recombinaison inter-bandes d'excitons formés au sein de la population de nc-Si car, en se référant à la figure V.2 de la partie V.1.2, les nc-Si émettent dans une gamme de longueur d'onde (600 nm – 1100 nm) qui n'est pas résonante avec le niveau d'énergie ⁴I_{13/2}.

Ce temps de montée rapide a déjà été observé par plusieurs groupes de recherche, à notre connaissance, le premier est Fujii *et al.* [9] dans lequel ce temps de montée fût attribué à l'existence de niveaux pièges servant de relais entre le Si et l'erbium, selon un mécanisme similaire à celui de l'excitation de l'erbium dans le Si massif. D'autres modèles ont été proposés, notamment un processus d'excitation consécutif à une relaxation intrabande au sein des nc-Si [10-11]. Al Choueiry *et al.* ont proposé que le temps de montée rapide serait dû à l'émission de défauts créés par l'excès de Si et émettant dans l'infrarouge [12]. Cette proposition a été infirmée récemment par Saeed *et al.* qui ont montré que le temps de montée rapide provient principalement de l'émission de l'erbium [13].

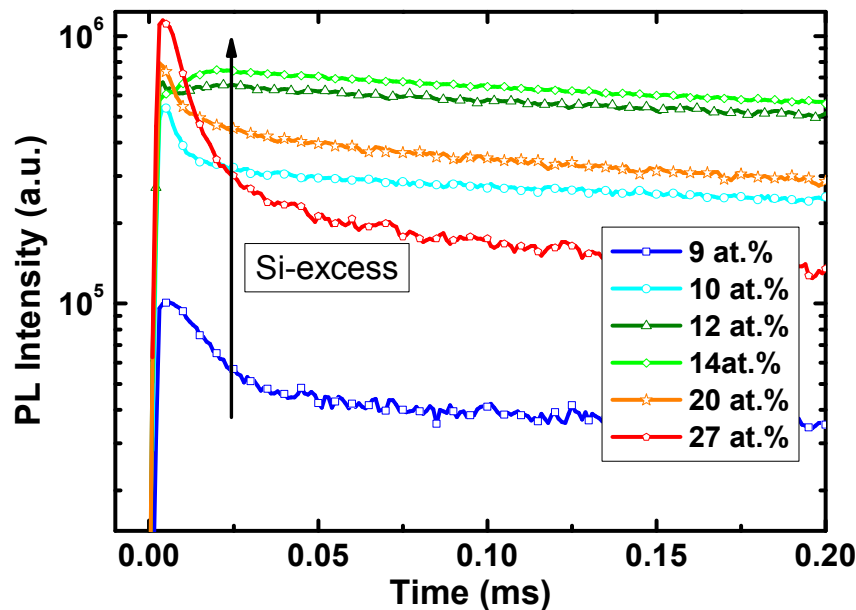


Figure V.11 : Observation de l'évolution de l'intensité de PL à 1,5 μm en fonction du temps pour les premières microsecondes suivant l'impulsion laser et pour différents excès de Si.

Dans tous les cas de figure, cette excitation se fait via les sensibilisateurs à base de Si. Nous reviendrons plus tard sur la plausibilité de ces phénomènes dans nos échantillons.

La deuxième observation importante est que l'intensité de l'émission consécutive à cette excitation du niveau $^4I_{13/2}$ augmente systématiquement à mesure que l'excès de Si est accru. Bien que la concentration d'erbium est augmentée d'un facteur 2, (tab. V.1) l'écart d'intensité entre les deux valeurs extrêmes de Si en excès correspond à un ordre de grandeur environ.

Ce résultat montre que plus l'excès de Si est important, plus l'excitation sur le premier niveau excité de l'Er est efficace. Quel que soit le mécanisme de transfert, on peut donc conclure la chose suivante : plus il y a de nc-Si dans l'échantillon, plus il y a d'Er³⁺ excités. Ce qui indique une augmentation continue du couplage nc-Si => Er³⁺. Un tel phénomène, bien qu'intuitif, ne pouvait pas être détectable par la seule analyse de la PL intégrée qui montrait un optimum à 14 at.% de Si. La suite de l'analyse va nous permettre de comprendre pourquoi l'optimum de PL intégrée n'a pas lieu lorsque le couplage nc-Si – Er³⁺ est maximal.

V.2.5. Temps de montée lent et temps de déclin rapide

Analysons maintenant ce qui se passe juste après cette montée rapide. Comme mentionné précédemment, en fonction de l'excès de Si, on observe dans cette fenêtre temporelle soit un temps de montée lent soit un temps de déclin rapide, lesquels semblent se 'chevaucher'. La PL dynamique de l'échantillon à 12,8 at.% d'excès de Si (figure V.12) révèle la séquence successive des événements : juste après la montée rapide, le déclin rapide est détecté et est directement suivi par une montée, dite "lente", puis finalement suivi d'un déclin lent. Cette dynamique de PL est typique des trois régimes temporels décrits par Izeddin et al. [10] puis observé ensuite par d'autres groupes de recherche [11,12]. Le temps de déclin rapide peut être attribué à un transfert inverse des ions Er³⁺ vers les nc-Si [10] mais pourrait également être lié à une désexcitation rapide due à la présence de canaux non-radiatifs.

En ce qui concerne le temps de montée lent, son origine physique est attribué dans la littérature à la relaxation interne du niveau $^4I_{11/2}$ (ou de niveaux supérieurs) vers le niveau $^4I_{13/2}$, la détection de ce temps de montée lent témoigne donc de l'apparition d'un transfert vers les niveaux d'énergie supérieurs ($^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$). L'excès de Si de 12,8 % correspond ainsi à la quantité de silicium 'seuil' pour qu'un transfert des nc-Si vers les niveaux supérieurs de l'Er³⁺ se produise, via une recombinaison inter-bandes des excitons formés au sein des nc-Si. En effet, pour cet excès de Si, les nc-Si commencent à émettre dans le visible, comme le montre la figure V.2 (spectres PL des SiO_x dépourvus d'Er) et cette bande d'émission recouvre certaines bandes d'absorption de l'Er³⁺ (660 nm et 800 nm). L'augmentation progressive de l'excès de silicium a donc un autre effet : elle ouvre la voie à de nouveaux canaux d'excitation, permettant ainsi une excitation 'multi-niveaux' de l'Er³⁺. L'avantage d'une telle excitation multi-niveaux est qu'elle permet de combler la perte due au déclin rapide. En effet, l'optimum de PL intégrée correspond aux échantillons dont le temps de montée lent prédomine sur le temps de déclin rapide.

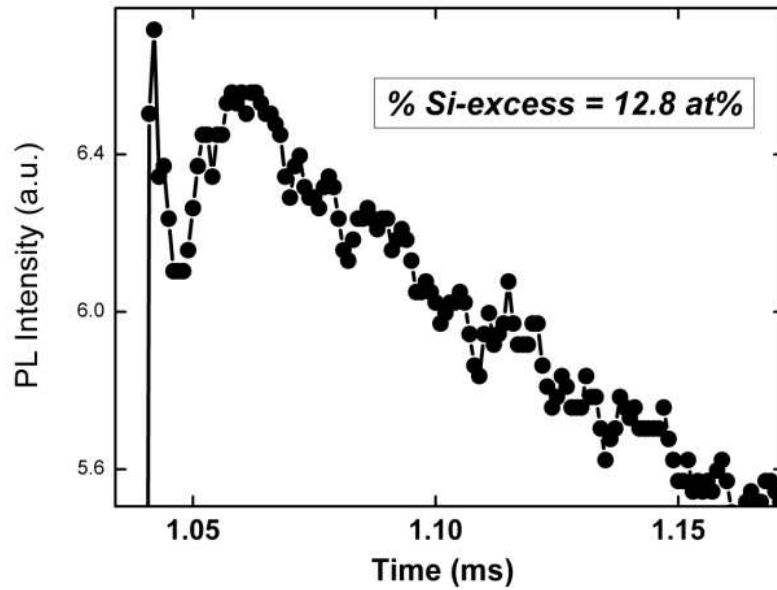


Figure V.12 : PL dynamique de SiO_x:Er à 1,5 μm pour un excès de Si de 12,8 at. %.

Suite à cette analyse, les deux dynamiques de PL présentées sur la figure V.8 b) et sur la figure V.12 permettent de comprendre et d'expliquer certains résultats de la littérature à priori contradictoires. Izeddin et al. [10] ont montré une dynamique de PL similaire à celle de notre échantillon à 12,8 % d'excès de Si (cf. fig. V.12), tandis que Savchyn et al. [14] ont présenté une dynamique de PL d'allure semblable à notre échantillon à 14,5 at.% (cf. fig. V.8 b)). La différence entre ces deux courbes réside donc dans le nombre et la nature des sensibilisateurs existants lesquels dépendent de plusieurs paramètres [18].

D'autre part, ces résultats et observations soulèvent un point important concernant la manière dont un certain nombre de travaux estiment la valeur de la section efficace d'absorption (σ_{eff}) des ions Er³⁺, à partir de la relation couramment utilisée : [14,19-22]

$$\sigma_{eff} \cdot \phi = \frac{1}{\tau_{rise}} - \frac{1}{\tau_{decay}} \quad \text{eq. V.3}$$

Avec Φ le flux de photons incidents, τ_{rise} le temps de montée et τ_{decay} le temps de déclin. Outre les critiques formulées par Kenyon *et al.* [23] quant au sens physique du paramètre σ_{eff} , il paraît aberrant d'utiliser une telle équation, étant donné que la dynamique montre deux temps de montée et deux temps de déclin. Les groupes de recherche utilisent généralement les composantes longues de τ_{rise} et τ_{decay} , mais il n'est pas possible d'estimer correctement σ_{eff} en utilisant ces valeurs, car on néglige une partie importante de l'excitation (et désexcitation) des ions Er³⁺, dues aux montée et déclin rapide.

V.3. MODÈLE PROPOSÉ ET SIMULATION

Dans cette partie, nous cherchons à modéliser la dynamique de PL et les interactions au sein du système nc-Si/Er³⁺ par un système d'équations de population. Nous nous basons pour cela sur le modèle proposé par Izeddin et al. [10] et nous supposons donc dans un premier temps l'occurrence de 2 transferts d'énergie simultanés entre les nc-Si et les ions Er³⁺: (i) Un transfert entre une transition résonante intrabande des nc-Si et le 1er niveau excité de l'erbium ($4I_{13/2}$); (ii) Un transfert entre une transition interbande des nc-Si et le 2^{ème} niveau excité de l'erbium. D'autre part, selon ce modèle, la composante rapide du déclin est attribuée à un transfert inverse vers les nc-Si.

V.3.1 Système d'équations de populations

Le modèle que nous proposons est décrit par un système de six équations de populations qui décrivent l'évolution temporelle de chaque niveau d'énergie du nc-Si et de l'ion Er³⁺. Ce modèle est illustré sur la figure V.13. Nous décrivons les niveaux excitoniques des nc-Si par un système de trois niveaux effectifs, avec n_1 et n_2 respectivement le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, tandis que le niveau n_3 , est un niveau d'énergie élevé au sein de la bande de conduction du nc-Si.

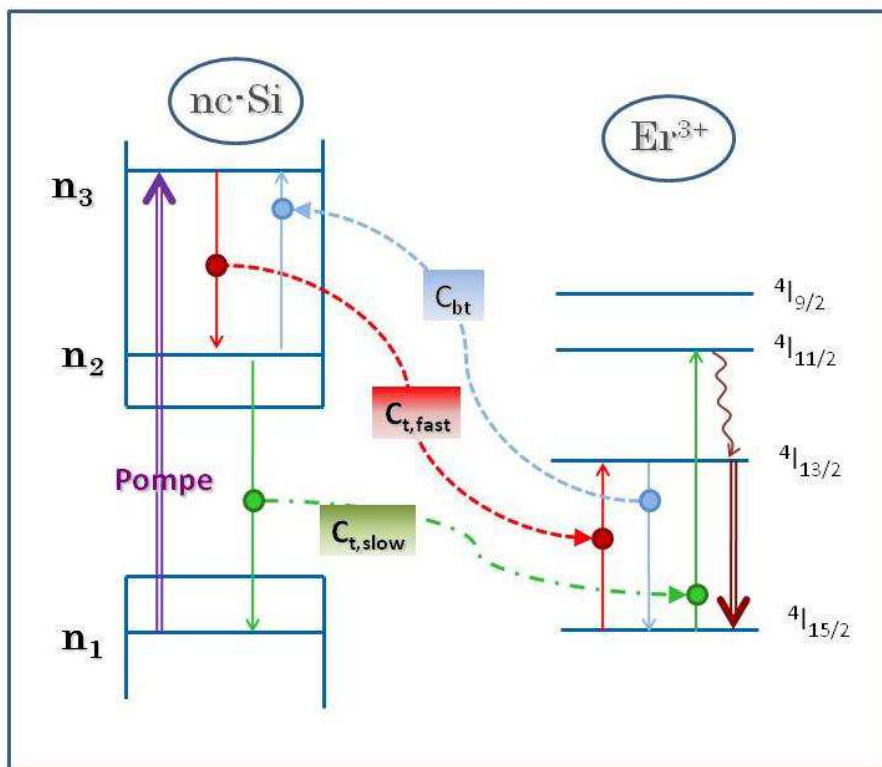


Figure V.13 : Illustration du modèle proposé pour expliquer les résultats de PL dynamique et pour établir un système d'équations de populations

$$\begin{aligned} \frac{dn_{Si,3}}{dt} &= \sigma\phi(t)n_{Si,1} - \frac{n_{Si,3}}{\kappa_{32}} - C_{t,fast} \cdot n_{Si,3} \cdot N_{Er,1} + C_{bt} \cdot n_{Si,2} \cdot N_{Er,2} \\ \frac{dn_{Si,2}}{dt} &= \frac{n_{Si,3}}{\kappa_{32}} - \frac{n_{Si,2}}{\kappa_{21}} + C_{t,fast} \cdot n_{Si,3} \cdot N_{Er,1} - C_{t,slow} \cdot n_{Si,2} \cdot N_{Er,1} - C_{bt} \cdot n_{Si,2} \cdot N_{Er,2} \\ \frac{dn_{Si,1}}{dt} &= \frac{n_{Si,2}}{\kappa_{21}} - \sigma\phi(t)n_{Si,1} + C_{t,slow} \cdot n_{Si,2} \cdot N_{Er,1} \\ \frac{dN_{Er,3}}{dt} &= -\frac{N_{Er,3}}{\tau_{32}} + C_{t,slow} \cdot n_{Si,2} \cdot N_{Er,1} \\ \frac{dN_{Er,2}}{dt} &= \frac{N_{Er,3}}{\tau_{32}} - \frac{N_{Er,2}}{\tau_{21}} + C_{t,fast} \cdot n_{Si,3} \cdot N_{Er,1} - C_{bt} \cdot n_{Si,2} \cdot N_{Er,2} \\ \frac{dN_{Er,1}}{dt} &= \frac{N_{Er,2}}{\tau_{21}} - C_{t,fast} \cdot n_{Si,3} \cdot N_{Er,1} + C_{bt} \cdot n_{Si,2} \cdot N_{Er,2} - C_{t,slow} \cdot n_{Si,2} \cdot N_{Er,1} \end{aligned}$$

Ce système d'équation vérifie que la population totale de nc-Si et d'erbium est constante telle que $N_{nc-Si\ tot} = n_{Si,1} + n_{Si,2} + n_{Si,3}$, et $N_{Er\ tot} = N_{Er,1} + N_{Er,2} + N_{Er,3}$

Lorsque le système est pompé par un flux de photons Φ avec $\lambda_{exc} = 435$ nm (l'impulsion laser est simulée par une fonction Heaviside égale à 10^{15} pour les 10 premières nanosecondes). La fraction de photons absorbée par les nc-Si est régie par la section efficace d'absorption des nc-Si (estimée à $\sigma \sim 2 \cdot 10^{-16}$ cm²). A la suite de cette absorption d'énergie, un porteur parvient au niveau n_3 et à ensuite deux possibilités : soit il transfère son énergie vers le niveau $^4I_{13/2}$ d'un erbium voisin (en fonction du coefficient de transfert 'rapide' $C_{t,fast}$), soit il se relaxe par thermalisation vers le bas de la bande de conduction (n_2) avec un temps de relaxation κ_{32} (fixé à 1 ns). Ces deux processus sont extrêmement rapides et sont en compétition en ce qui concerne la recombinaison des porteurs. Les porteurs qui se sont relaxés au niveau n_2 forment alors un exciton qui a deux possibilités de recombinaison :

- (i) soit non radiativement et de manière résonante vers le(s) niveau(x) $^4I_{11/2}$ avec une constante de transfert $C_{t,slow}$ - les porteurs au sein des Er³⁺ se relaxent ensuite vers le niveau $^4I_{13/2}$ avec un temps de relaxation τ_{32} (fixé à 3 μ s).
- (ii) soit radiativement en émettant un photon dans la gamme du visible avec un temps de déclin κ_{21} (fixé à 30 ns).

Nous proposons également l'existence d'un transfert inverse à $C_{t,fast}$ des ions Er³⁺ vers les nc-Si, qui aurait lieu entre le 1er niveau excité de l'Er³⁺ et le niveau n_2 de la bande de valence du nc-Si. La 'force' de ce transfert est exprimée par le coefficient C_{bt} .

Il est important de noter que ce modèle comporte de nombreuses incertitudes, notamment au niveau des valeurs des différents coefficients de couplage. Pour cette raison, le modèle développé ici ne cherche pas à obtenir des valeurs exactes mais constitue *une première étape de réflexion* quant aux effets de l'augmentation de Si en excès. Dans ce qui suit, nous cherchons aussi à montrer les influences respectives des

différents paramètres tels que le transfert rapide ou le transfert inverse afin de vérifier leur occurrence.

V.3.2 Démonstration de l'excitation multi-niveaux

Nous avons pour l'instant supposé l'occurrence de l'excitation multi-niveaux des ions Er³⁺ car certaines des dynamiques de PL constatées expérimentalement présentent clairement deux temps de montées. Dans cette première étape, nous imposons un transfert inverse nul en fixant $C_{bt} = 0 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Nous montrons ici que, selon notre modèle, ces deux temps de montées ne peuvent s'expliquer que par la présence d'excitations simultanées à deux (ou plus) niveaux différents. Pour cela, nous fixons tout d'abord le coefficient de transfert 'rapide' à zéro ($C_{t,fast} = 0 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), ce qui revient à supprimer le transfert vers le premier niveau de l'erbium. On peut voir sur la figure V.14 que, lorsque ce terme est nul, le temps de montée comporte une seule composante qui est typiquement de l'ordre de quelques microsecondes. Une telle allure de temps de montée est incompatible avec toutes nos mesures. A l'inverse, lorsque $C_{t,fast}$ est non nul et d'une valeur comparable à $C_{t,slow}$, l'occurrence d'un temps de montée plus rapide que la microseconde est vérifiée. L'ampleur de ce temps de montée est d'autant plus importante que le coefficient de transfert est élevé.

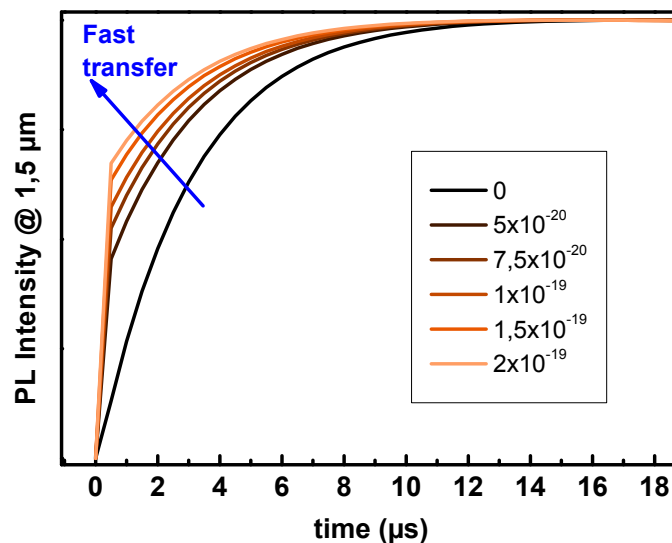


Figure V.14 : Evolution temporelle de l'intensité de PL simulée pour différentes valeurs du coefficient de transfert $C_{t,fast}$.

V.3.3 Influence de l'augmentation du nombre de nc-Si

Dans les premières centaines de nanosecondes suivant l'impulsion laser, nous avons constaté une augmentation systématique de l'intensité de PL en fonction de l'excès de silicium introduit dans l'échantillon (fig. V.11). Cela nous a conduits à supposer un accroissement du nombre d'ions Er³⁺ sensibilisés, en raison de l'augmentation du nombre de sensibilisateurs. Nous cherchons donc à vérifier si cette augmentation d'intensité peut s'expliquer par la seule augmentation du nombre de nc-Si.

Nous estimons que la densité de nc-Si augmente de presque un ordre de grandeur dans la gamme d'excès de silicium utilisée (i.e. $N_{\text{nc-Si}}$ varie de $3 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$ à $13 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$). Cette estimation se justifie par la hausse de l'intensité de PL des nc-Si d'un ordre de grandeur lorsque l'on augmente l'excès de Si de $\sim 10 \text{ at.}\%$ à $\sim 30 \text{ at.}\%$ (fig. V.3). La figure V.15 montre que lorsque $N_{\text{nc-Si}}$ augmente d'un ordre de grandeur, l'intensité de PL augmente dans la même proportion. Ce résultat montre que l'augmentation du nombre de sensibilisateurs permet d'expliquer en majeure partie l'augmentation d'émission des Er³⁺. Le reste de l'augmentation provient probablement d'une amélioration des coefficients de transfert $C_{t,\text{fast}}$ et $C_{t,\text{slow}}$ dus respectivement à la proximité croissante des nc-Si et des Er³⁺ et à l'augmentation de la résonance entre le gap des nc-Si (augmentation en taille) et des niveaux supérieurs de l'erbium. Sans oublier l'augmentation de la concentration en erbium.

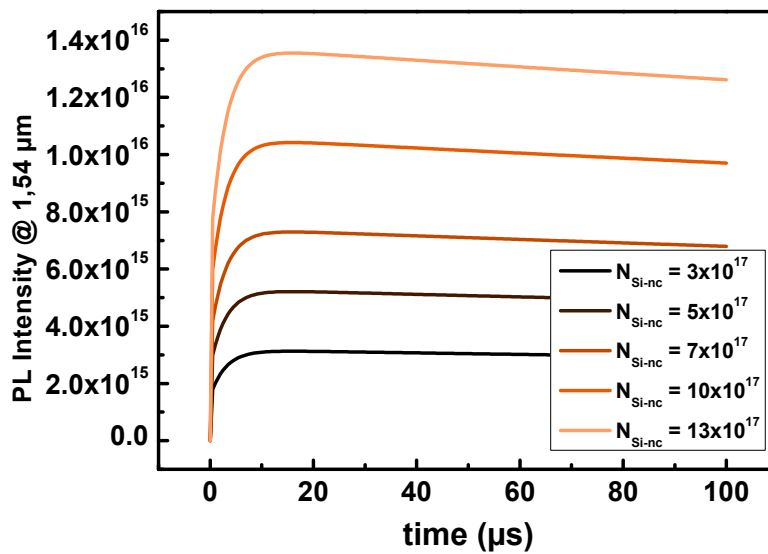


Figure V.15 : Evolution temporelle de l'intensité de PL simulée pour différentes densités de nc-Si.

V.3.4 Transfert inverse?

D'après Izeddin *et al.* [10, 24], le déclin rapide constatée juste après le temps de montée nanoseconde serait dû à un transfert inverse rapide par une recombinaison Auger des porteurs du niveau $^4I_{13/2}$ de l'erbium vers les nc-Si sur n_3 . Intéressons-nous maintenant à l'existence éventuelle d'un transfert inverse de ce genre sur la dynamique de PL. Le but ici n'est pas d'élucider le mécanisme physique mis en jeu mais de vérifier l'existence d'un transfert inverse. Pour cela, nous fixons les paramètres $C_{t,\text{fast}}$ et $C_{t,\text{slow}}$ et nous augmentons progressivement la valeur de C_{bt} . On peut voir sur la figure V.16 que l'augmentation du transfert inverse diminue tout d'abord l'intensité globale puis provoque ensuite l'apparition d'un déclin rapide (de l'ordre de quelques μs). Pour de telles valeurs de coefficient de transfert inverse, on observe un comportement de la PL dynamique identique avec la mesure montrée figure V.12. On observe en effet le temps de déclin rapide qui est ensuite immédiatement suivi par un temps de montée lent.

Un détail qu'il ne faut néanmoins pas négliger est que le coefficient de transfert utilisé est bien trop élevé pour être réaliste ($C_{bt} \sim 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Cela nous montre que le transfert inverse n'est certainement pas le seul mécanisme de recombinaison non radiative des porteurs au niveau $^4I_{13/2}$ ou que ces différents transferts simulés ne se modélisent pas par de simples termes croisés. De nombreux phénomènes différents pourrait participer à ce déclin rapide : (i) l'absorption des photons à 1,5 μm par les porteurs confinés au sein des nc-Si, (appelée selon les cas 'absorption des porteurs confinés' ou 'absorption de porteurs libres') dont la section efficace d'absorption (σ_{FCA}) peut être estimée entre $4 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ [25] et $8 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ [26].

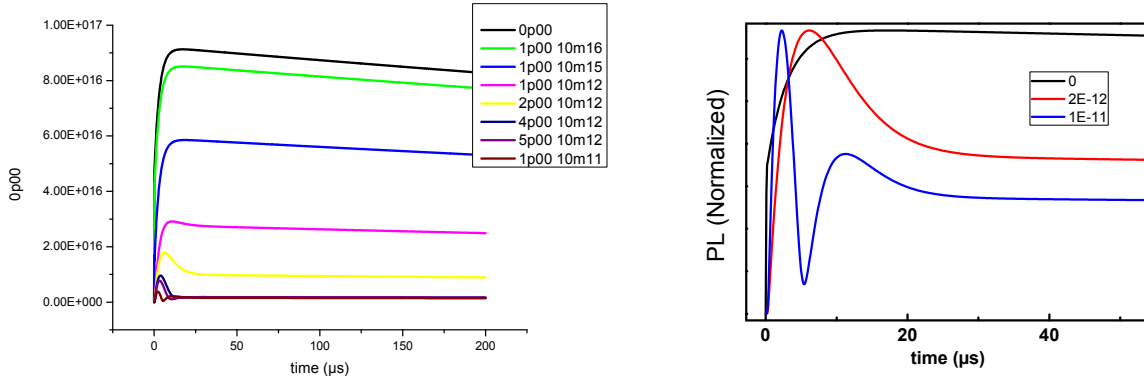


Figure V.16 : Influence du coefficient de transfert inverse sur l'évolution temporelle de l'intensité de PL simulée. A gauche, influence de C_{bt} sur les 200 μs , à droite, trois résultats caractéristiques obtenus sur les 50 premières μs .

Cependant ce phénomène n'a lieu uniquement qu'après l'émission d'un photon (à 1,5 μm) par l'erbium et résulterait donc en la diminution du signal de PL sur toute la durée du temps de déclin et non uniquement sur les premières μs . (ii) l'existence de niveaux pièges ou de défauts qui provoquent la diminution de la luminescence à 1,5 μm . Néanmoins, une telle recombinaison non radiative met en jeu uniquement le niveau $^4I_{13/2}$ et le temps de recombinaison vers des pièges et rajouterait donc un terme $-N_{Er,2}/\tau_p$ qui aurait pour seul effet de réduire le temps de déclin total d'émission à 1,5 μm (qui deviendrait égal à $\tau_{tot} = \tau_{21} + \tau_p$). Ce phénomène ne peut donc expliquer le déclin rapide dans les premières μs . (iii) le phénomène « d'up-conversion » qui intervient lorsque deux ions Er^{3+} voisins se trouvent simultanément au premier niveau excité, résultant en l'excitation d'un Er^{3+} au niveau $^4I_{9/2}$ et à la désexcitation de l'autre ion. Un tel phénomène ajouterait un terme quadratique $-C_{up} \cdot N_{Er,2}^2$ à l'équation de population du niveau $^4I_{13/2}$. Ce dernier phénomène est susceptible de se produire et d'augmenter à mesure que le nombre d'erbium excité augmente. (iv) L'absorption dans l'état excité (excited-state absorption – ESA) est également probable et ajouterait un terme $-C_{ESA} \cdot N_{Er,2} \cdot n_{Si,2}$ à l'équation de population décrivant le niveau 2 de l'erbium. Mathématiquement ce terme s'ajoute donc au terme de transfert inverse. La somme de tous ces phénomènes permet donc d'expliquer le coefficient peu réaliste trouvé pour C_{bt} . Faute de temps nous n'avons pas pu simuler tous ces cas, mais cela démontre que l'hypothèse d'Izeddin et al. n'est pas tout à fait exacte, le temps de déclin rapide n'est donc pas dû uniquement à un transfert inverse vers les porteurs confinés au sein des nc-Si. Cette simulation demande donc à être affinée par la suite.

V.3.5 Augmentation du transfert 'lent' vers les niveaux supérieurs

Nous avons vu que le déclin rapide résultant ne peut être expliqué uniquement par un phénomène de transfert inverse. En dépit de connaître avec précision les différents mécanismes de ce(s) processus de pertes, nous avons vu figure V.11 qu'en augmentant l'excès de Si, le processus de perte est progressivement 'résorbé' par l'apparition et la prédominance d'un temps de montée lent (de l'ordre de quelques microsecondes). Dans ce qui suit, nous cherchons à vérifier si ce phénomène peut s'expliquer par une augmentation progressive du transfert vers les niveaux supérieurs des ions Er³⁺. Pour cela, nous fixons les coefficients $C_{t,fast}$ et C_{bt} tandis que nous faisons varier le coefficient $C_{t,slow}$. La figure V.17 montre les résultats obtenus. On peut voir que l'augmentation du transfert vers les niveaux supérieurs permet d'expliquer la progressive disparition ("masquer") du temps de déclin rapide, bien que le coefficient C_{bt} soit resté constant. Cela conforte notre hypothèse que l'augmentation en taille des nc-Si - et donc la variation de leurs gap associés - provoque un progressif 'accord' entre l'énergie excitonique des nc-Si et des niveaux $^4I_{9/2}$ et $^4I_{11/2}$. S'ajoute à cela bien entendu l'augmentation du nombre de nc-Si.

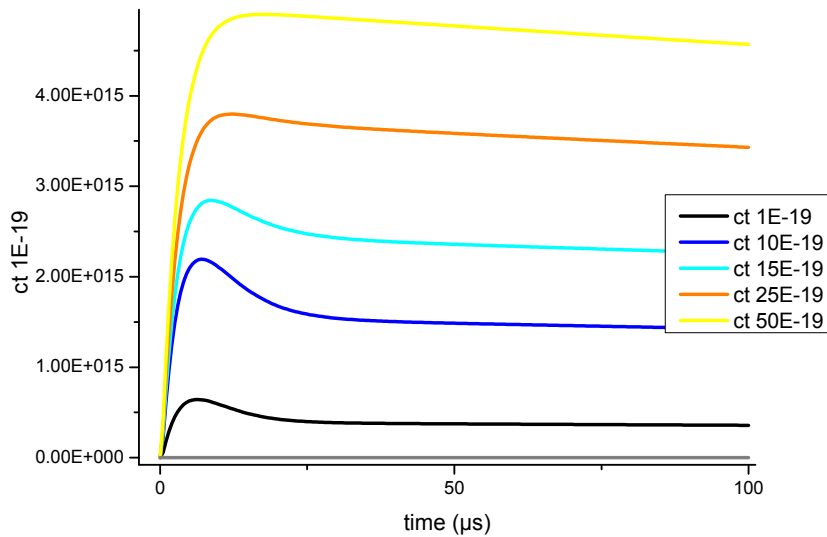


Figure V.17 : Influence de l'augmentation du coefficient de transfert interbande vers les niveaux supérieurs de l'erbium sur l'évolution temporelle de l'intensité de PL simulée.

V.3.6 Discussion critique sur le modèle proposé

Le modèle proposé permet d'expliquer certains phénomènes de la dynamique de PL observée. Cependant, plusieurs incohérences existent, nous amenant à porter un regard critique sur différentes suppositions. Mais avant cela, il convient de lister les paramètres que nous connaissons avec certitude.

Comme énoncé précédemment, l'analyse de la dynamique de PL du système SiOx :Er révèle deux temps de montée et deux temps de déclin, fortement dépendants des proportions de l'excès de Si. La composante lente du temps de déclin τ_{decay}^{slow} , est due à l'émission lors de la transition du niveau $^4I_{13/2}$ vers le niveau $^4I_{15/2}$ typiques de la durée de

vie d'une population d'ions Er³⁺ dans ⁴I_{13/2}. Tandis que le temps de montée lent est attribué au temps de relaxation d'un électron du niveau supérieur (⁴I_{11/2}) vers le niveau ⁴I_{13/2}, de l'ordre de $\sim 2,5 \mu\text{s}$, en bon accord avec les valeurs de τ_{rise}^{slow} . Notons que ces valeurs sont trop courtes pour être dues au temps de transfert vers les populations éloignées d'erbium ($>1 \text{ ms}$), tel que suggéré par Kenyon *et al.* [23]. Par la suite, nous considérons donc que ce temps de montée lent témoigne de l'excitation des niveaux ⁴I_{11/2} ou ⁴I_{9/2}. Différentes publications parviennent à la même conclusion [10, 14].

Nous avons basé notre modèle d'excitation nanoseconde sur les travaux d'Izeddin *et al.* qui proposent un transfert intrabande entre les niveaux des nc-Si de la bande de conduction et les niveaux ⁴I_{13/2} et ⁴I_{15/2}. Cependant, l'origine physique du temps de montée rapide est controversée. Bien que tous les travaux s'accordent à conclure qu'elle résulte d'une excitation qui se produit directement au niveau ⁴I_{13/2}, le mécanisme physique sous-jacent est sujet à débat. Fujii *et al.* [9] l'attribuent à la recombinaison d'un porteur assisté par un niveau piège quasi-résonant avec le niveau ⁴I_{13/2}, selon un processus similaire à celui rencontré par l'erbium dans le silicium massif. D'autres invoquent une recombinaison Auger de porteurs chauds créés dans les nc-Si [10] ou encore des défauts profonds induits par l'excès de Si [12].

Or sur nos échantillons, nous avons vu d'abord que l'insertion d'erbium dans les films de SiO_x supprime l'ensemble de la bande de PL des nc-Si dans le visible. Ceci suggère que le transfert d'énergie s'opère indépendamment de la taille des nc-Si et de leur gap associé, impliquant un transfert d'énergie non nécessairement résonant avec le gap. D'autre part, l'excitation de l'erbium par des défauts induits par l'excès de Si émettant vers $1,5 \mu\text{m}$ nous paraît peu probable, car nous n'avons pas détecté la présence de tels niveaux à très basse température (12 K) en PL.

Par conséquent, la recombinaison intrabandes des porteurs, supposée par Izeddin *et al.* [24] paraît critiquable et cela pour deux raisons. La première est que, selon le modèle de recombinaison Auger intrabande de porteurs, l'énergie associée à l'excitation de l'impulsion laser doit être suffisante pour que d'une part l'énergie de recombinaison intrabande au sein du nc-Si soit égale à $\sim 0,8 \text{ eV}$ (énergie entre les niveaux ⁴I_{13/2} et ⁴I_{15/2}) et que d'autre part l'excédent d'énergie puisse former un exciton au sein du même nc-Si. Il faut donc une énergie d'impulsion laser $E_{exc} \geq 0,8 + E_{gap \text{ nc-Si}}$ (1,24 eV) pour que l'énergie des porteurs chauds soit suffisante pour exciter le niveau ⁴I_{13/2}. Or les auteurs observent cette montée nanoseconde de la PL même lorsqu'ils utilisent un faisceau laser émettant à $\lambda_{exc} = 650 \text{ nm}$ ($\sim 1,9 \text{ eV}$). La bande de PL de leurs nc-Si émettant jusqu'à $\sim 1000 \text{ nm}$ (1,24 eV), il est impossible que l'excédent d'énergie de leurs porteurs chauds soit supérieure à $E_{porteurs \text{ chauds}} = 1,9 - 1,24 = 0,66 \text{ eV}$, ce qui est insuffisant pour permettre l'excitation du niveau ⁴I_{13/2}. D'autre part, le même groupe de recherche qui avait supposé cette excitation par recombinaison Auger intrabande (groupe de Pr. Gregorkiewicz) a récemment reconsidéré l'origine de cette excitation ultra-rapide en l'attribuant à des niveaux pièges [13].

Une explication alternative à notre modèle tout aussi plausible serait que l'excitation nanoseconde du niveau ⁴I_{13/2} se fasse par le biais d'un niveau donneur à l'interface des nc-Si induit par l'introduction de l'Er en quasi-résonance avec le premier niveau de l'erbium. Un tel phénomène est similaire à l'excitation qui se produit pour l'Er³⁺ dans le silicium massif, comme suggéré par Fujii *et al.* [9]. Ce phénomène nécessite donc que les ions Er³⁺ soit en contact avec le nc-Si ou à l'interface nc-Si/SiO₂. D'autre part, ce phénomène permettrait d'expliquer l'absence de PL visible : le piégeage quasi-instantané du porteur confiné dans le nc-Si vers l'ion Er³⁺ empêchant la formation d'un exciton, et par là, la recombinaison radiative dans le visible.

Cette suggestion est confortée par l'augmentation systématique de ce transfert rapide avec l'excès de Si qui accroît à la fois la densité des nc-Si, leur proximité avec les ions Er³⁺ et favorise donc la localisation de ces ions à l'interface. Ce transfert est responsable de la majeure partie de l'excitation de la population des ions Er³⁺.

En ce qui concerne le temps de déclin rapide, au vu des résultats de simulation, il ne peut pas être expliqué uniquement par un phénomène de transfert inverse. Bien que nous ayons réussi à reproduire qualitativement les allures des dynamiques de PL expérimentales, les valeurs de coefficients de transfert sont bien trop élevées pour avoir un sens physique. Nous pouvons supposer que ce temps de déclin rapide est dû à une somme de contribution telle que l'absorption dans l'état excité et l'up-conversion, responsable de la désexcitation d'une fraction de la population d'Er³⁺ dans les premières microsecondes suivant l'excitation. Ces trois phénomènes constituent donc un processus de pertes allant jusqu'à réduire jusqu'à 50% le signal initial.

Il est important de noter également que le transfert des nc-Si vers les niveaux supérieurs des ions Er³⁺ - dit 'lent' - simultané au transfert vers le premier niveau a le grand avantage de combler les diminutions d'intensité dues au différents processus de pertes. En effet, les échantillons montrant la prédominance d'un transfert 'lent' sont les échantillons qui présentent un signal de PL intégrée optimale (cf. chapitre IV). L'optimisation du signal de PL passe donc par l'amélioration du transfert 'lent'.

V.4. CONCLUSION

Les différents résultats expérimentaux et issus de la simulation nous permettent d'avoir suffisamment de détails pour donner une description phénoménologique de l'influence de l'excès de Si sur le système nc-Si – Er³⁺. Nous avons notamment pu déterminer l'occurrence d'au moins trois processus de transferts d'énergies simultanés et dont l'ampleur est fortement influencée par la teneur en excès de Si. Les derniers points à éclaircir restent l'origine physique du transfert rapide et du déclin rapide.

RÉFÉRENCES

- [1] F. Iacona, D. Pacifici, A. Irrera, M. Miritello, G. Franzò, F. Priolo, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, and P. G. Fallica, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3242 (2002).
- [2] O. Jambois, Y. Berencen, K. Hijazi, M. Wojdak, A. J. Kenyon, F. Gourbilleau, R. Rizk, and B. Garrido, *J. Appl. Phys.* **106**(6), 063526 (2009).
- [3] O. Jambois, F. Gourbilleau, A. J. Kenyon, J. Montserrat, R. Rizk and B. Garrido *Optics Express* **18**, 2230 (2010)
- [4] C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, *Physical Review B* **48**, 11024 (1993)
- [5] W. Ostwald, Engelmann: Leipzig, Germany, Vol. 2, part 1 (1896);
- [6] S. Habermehl and C. Carmignani, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 261 (2002)
- [7] B. Garrido, C. Garcia, S. Seo, P. Pellegrino, D. Navarro-Urrios, N. Daldosso, L. Pavesi, F. Gourbilleau and R. Rizk, *Phys. Rev. B* **76**, 245308 (2007);
- [8] Ce phénomène est lié au dispositif de pulvérisation: la zone au-dessus de la cathode Er₂O₃, dont la densité de plasma est la plus faible est affectée par l'augmentation de la puissance appliquée sur la cathode Si. D'autre part, la puissance appliquée sur la cathode de SiO₂ étant bien plus élevée que toute la gamme de puissances appliquées sur la cathode Si, on peut raisonnablement négliger un quelconque effet de la cathode Si sur SiO₂.
- [9] M. Fujii, K. Imakita, K. Watanabe, and S. Hayashi, *J. Appl. Phys.* **95**, 272 (2004).
- [10] I. Izeddin, A. S. Moskalenko, I. N. Yassievich, M. Fujii, and T. Gregorkiewicz, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 207401 (2006)
- [11] D. Navarro-Urrios, A. Pitanti, N. Daldosso, F. Gourbilleau, R. Rizk, B. Garrido, and L. Pavesi, *Phys. Rev. B* **79**, 193312 (2009)
- [12] A. Al Choueiry, A. M. Jurdyc, B. Jacquier, F. Gourbilleau, and R. Rizk, *J. Appl. Phys.* **106**, 053107 (2009)
- [13] S. Saeed, D. Timmerman and T. Gregorkiewicz *Phys. Rev. B* **83**, 155323 (2011)
- [14] O. Savchyn, R. M. Todi, K. R. Coffey, and P. G. Kik, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 241115 (2009)
- [15] R. Kohlrausch, *Ann. Phys.* **12**, 393 (1847)
- [16] P. Horak, W. Loh and A.J. Kenyon, *Optic Express* **17**, 906 (2009)
- [17] G. Franzò, E. Pecora, F. Priolo, and F. Iacona, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 183102 (2007)
- [18] Un lecteur rigoureux constatera que ces deux publications mentionnées sont basées sur des échantillons dont les excès de Si sont similaires (12%), cependant le seul pourcentage de silicium en excès ne suffit pas pour décrire la manière dont sont arrangés les atomes de Si en excès (cf. chapitre IV). En effet, toute une gamme de paramètres, tels que la température de dépôt, la température de recuit, et l'épaisseur et, bien entendu, l'excès de Si dans le matériau régissent l'agglomération du Si en excès ainsi que la taille des nc-Si et leur cristallinité. Cela explique bien pourquoi deux échantillons de SiO_x:Er de même composition présentent des dynamiques de PL relativement différentes : dans un cas les échantillons sont de 110 nm d'épaisseur, recuits à basse température et donnant donc une faible fraction agglomérée de Si (ref. 14) tandis que dans l'autre cas, les échantillons sont assez épais (~2 µm) et sont recuits à plus de 1100 °C résultant en des nc-Si larges et cristallisés (ref. 10).
- [19] G. Franzò, V. Vinciguerra, and F. Priolo, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **69**, 3 (1999).
- [20] P. G. Kik, M. L. Brongersma, and A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2325 (2000)

- [21] O. Savchyn, F. R. Ruhge, P. G. Kik, R. M. Todi, K. R. Coffey, H. Nukala, and H. Heinrich, *Phys. Rev. B* **76**, 195419 (2007)
- [22] K. Hijazi, R. Rizk, J. Cardin, L. Khomenkova, and F. Gourbilleau, *J. Appl. Phys.*, **106**, 024311 (2009)
- [23] A. J. Kenyon, M. Wojdak, I. Ahmad, W. H. Loh, and C. J. Oton, *Phys. Rev. B* **77**, 035318 (2008)
- [24] I. Izeddin, D. Timmerman, T. Gregorkiewicz, A. S. Moskalenko, A. A. Prokofiev, I. N. Yassievich, and M. Fujii, *Phys. Rev. B* **78**, 035327 (2008)
- [25] D. Navarro-Urrios, A. Pitani, N. Dalosso, F. Gourbilleau, R. Rizk, G. Pucker, and L. Pavesi, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 051101 (2008)
- [26] R. D. Kekatpure and M. L. Brongersma, *Nano Lett.* **8**, 3787 (2008).

Chapitre VI

Diodes électroluminescentes $\text{SiO}_x\text{:Er}$ émettant à $1,5 \mu\text{m}$

Dans ce chapitre sont étudiées les propriétés de conduction et d'émission de diodes électroluminescentes (DEL) de $\text{SiO}_x\text{:Er}$. L'attention est d'abord portée sur les différents mécanismes de transport de courant reportés dans la littérature pour les films minces d'oxyde, ainsi que sur les mécanismes d'excitation électrique des $nc\text{-Si}$ et des ions Er^{3+} . Nous décrivons ensuite rapidement les différentes étapes de la technologie nécessaire à la fabrication de DELs. Dans une deuxième partie, nous nous focalisons sur l'analyse des DELs réalisées et notamment sur leurs propriétés de conduction et d'émission en fonction de l'épaisseur de la couche active de $\text{SiO}_x\text{:Er}$. Nous montrons que, pour un excès de Si donné, la conductivité des DELs augmente fortement lorsque l'on diminue l'épaisseur de la couche active à quelques dizaines de nanomètres. À l'inverse, le signal d'EL à $1,5 \mu\text{m}$ trouve son optimum pour des épaisseurs de l'ordre de la centaine de nanomètre. Nous attribuons cette optimisation à la formation progressive de $nc\text{-Si}$ (du fait de la relaxation de la contrainte) qui permettent alors la sensibilisation des Er^{3+} . Ainsi, nous montrons que l'augmentation de l'excès de Si à $\sim 18 \text{ at.}\%$ permet d'optimiser le signal d'EL dans les couches les plus minces.

VI.1. L'ENJEU DE L'ÉLECTROLUMINESCENCE À $1,5 \mu\text{m}$.

L'objectif principal de tous les groupes de recherche, tant académique qu'industriels travaillant dans le domaine de la photonique à base de silicium, est l'obtention de matériaux émetteurs, compatibles CMOS et pouvant être excités électriquement. Rappelons, en effet, que l'application visée est l'intégration de dispositifs capables de combiner les fonctions photoniques et microélectroniques. L'intérêt réside dans la possibilité de transformer l'information optique en électrique, et vice versa, en vue d'autoriser une communication ultra-rapide, non perturbée et quasi sans pertes

entre les puces (inter-chips) et au sein même des puces (intra-chips) dans un circuit intégré, par exemple. Dans ce contexte, de multiples études ont été réalisées récemment sur l'électroluminescence d'un certain nombre de matériaux potentiellement compatibles CMOS. Historiquement, les groupes de recherche se sont d'abord focalisés sur le silicium lui-même [1]. Le silicium étant un très mauvais émetteur en raison du caractère indirect de sa transition inter-bandes, différents dopages avec des centres émetteurs spécifiques ont été testés. L'erbium est un dopant particulièrement intéressant car son émission à 1,5 μm coïncide avec le minimum d'absorption de la silice largement utilisée en microélectronique. Cependant, les DEL à base de Si:Er se sont avérées inefficaces à température ambiante, à cause de deux types de transfert inverse de l'énergie vers le Si par un processus Auger via des impuretés et via un niveau donneur induit par l'Er [2-4]. Mais à l'instar des résultats obtenus en PL, il a été montré que l'erbium est optiquement actif lorsqu'il est entouré par des atomes d'oxygène via un enrichissement du Si par de l'oxygène [5-8]. Néanmoins, une trop grande concentration d'oxygène n'est pas non plus préférable, car l'EL de l'Erbium dans le SiO₂ est également peu efficace en raison de deux paramètres insuffisants : faible solubilité de l'erbium dans la silice et faible section efficace d'absorption ($\leq 10^{-20}$ cm²) des ions Er³⁺ [9,10]. A cela s'ajoute bien entendu les mauvaises propriétés de conduction de l'oxyde.

Les groupes de recherche se sont donc focalisés sur le système nc-Si-Er³⁺ qui permet de combiner les avantages des deux types de matrice susmentionnés : une section efficace élevée et un large gap neutralisant le transfert inverse de l'énergie. En plus, le système nc-Si-Er³⁺ présente d'autres avantages déterminants : une fraction importante d'erbium optiquement actifs et une injection et transport de porteurs favorisés par l'excès de Si [11-14].

Excitation optique et électrique sont deux processus bien différents. Il convient donc d'expliquer ici les mécanismes de transport de courant et d'excitation électrique des centres luminescents. Un bref rappel sur la physique des transports de porteurs au sein de couches minces d'oxyde est donc donné dans la partie qui suit.

VI.2. MÉCANISME DE CONDUCTION ET D'EXCITATION DES CENTRES LUMINESCENTS

VI.2.1 Mécanismes de transport

a) Les différents mécanismes existant

Pour qu'un matériau possède des propriétés électroluminescentes, la première étape consiste à s'assurer d'une conduction satisfaisante du courant de porteurs au sein de ce matériau. Avant d'analyser les résultats existants dans la littérature, il nous est apparu important de rappeler brièvement les différents mécanismes de transport de courant qui peuvent exister dans de tels dispositifs.

Les principaux mécanismes de conduction connus et reportés dans le cas des oxydes sont les suivants (cf. fig.VI.1):

Direct tunneling (DT) et Fowler-Nordheim tunneling (FN): Ces deux mécanismes sont basés sur un même phénomène physique qui est l'effet tunnel [16]. Le premier (DT) correspond à une conduction par effet tunnel qui se fait directement d'une électrode à

l'autre. Ce mécanisme se produit lorsque le champ électrique appliqué est inférieur à la barrière de potentiel entre l'électrode et l'oxyde ($qV < \Phi_b$). Il nécessite donc une faible épaisseur d'oxyde (≤ 10 nm) afin que l'effet tunnel soit probable. Quant au mécanisme FN, c'est un cas particulier du DT dans lequel les électrons voient une barrière de potentiel triangulaire de la couche active, induite par une tension de polarisation élevée, à travers laquelle il passe par effet tunnel pour rejoindre la bande de conduction de l'oxyde [17]. La conduction par FN se décrit par :

$$I \propto \frac{e^2}{8\pi h \phi} \left(\frac{V}{d} \right)^2 \exp \left(- \frac{8\pi \sqrt{2m^*} e \phi^3}{3hV} \cdot d \right) \quad \text{eq. VI.1}$$

Effet Poole-Frenkel: C'est un mécanisme de transport qui est parfois appelé émission thermiquement assistée par champ électrique [20]. Ici, la conduction du courant dans l'oxyde est assurée par les électrons piégés dans des états localisés. A polarisation nulle, il existe une probabilité non nulle pour que l'électron piégé acquière, par un effet thermique, une énergie suffisante pour atteindre la bande de conduction de l'oxyde. Lorsqu'une tension électrique est appliquée, l'énergie nécessaire à l'électron pour atteindre la BC est apportée par le champ électrique. Il dépend donc du champ appliqué et de la température [21].

$$I \propto \frac{V}{d} \cdot \exp \left(\frac{1}{k_B T} \left[\sqrt{\frac{e^3 V}{\pi \epsilon_r \epsilon_0 d}} - e \phi_B \right] \right) \quad \text{eq. VI.3}$$

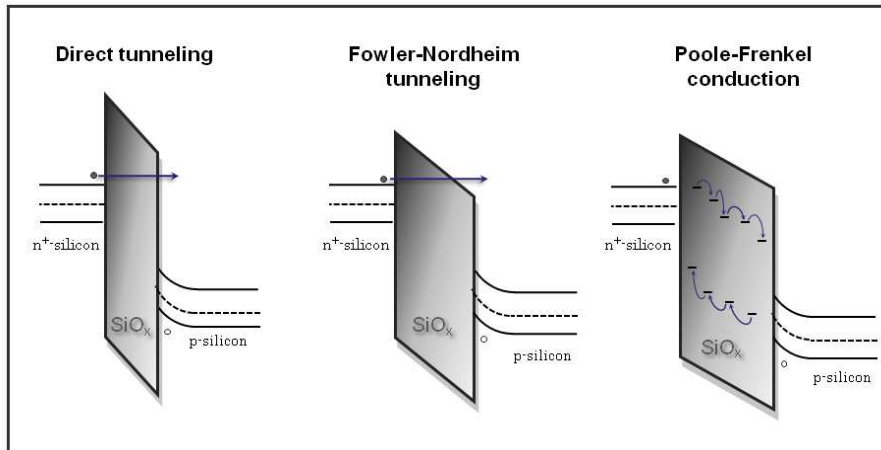


Figure VI.1: Diagramme de bande du système Si/SiO₂/Si illustrant trois mécanismes de conduction. A gauche, la conduction tunnel directe : l'électron doit franchir une barrière de potentiel trapézoïdale. Au centre Fowler-Nordheim tunneling : l'électron doit franchir une barrière de potentiel triangulaire. A droite : Emission Poole-Frenkel : le transport de porteurs est relayé par des états localisés dans l'oxyde.

Il existe 3 autres mécanismes qui sont quelquefois reportés:

Variable Range Hopping (VRH): Le VRH ou "saut à distance variable" voit les charges circuler de site en site par sauts successifs de porteurs [15]. La conduction se fait par le biais d'états d'énergies localisées proches de la bande de Fermi. Le "saut" d'un site à l'autre est d'autant plus probable que ceux-ci sont proches spatialement et

énergétiquement [15]. Ce mécanisme présente une dépendance thermique de la conductivité (σ) qui varie typiquement selon $\sigma \propto \exp(T^{-1/4})$.

Trap-Assisted Tunneling (TAT): C'est aussi un effet tunnel, les charges se déplacent de site en site à l'intérieur de l'oxyde. Ces sites sont des niveaux pièges introduits dans l'oxyde par les nc-Si ou d'autres impuretés, voire dans certains cas par l'endommagement de l'oxyde par des champs électriques élevés [18,19]. Il diffère du VRH par le fait qu'il ne dépend pas, en théorie, de la température.

Courant limité par charge d'espace (Space-Charge Limited Current – SCLC): Lorsque le champ électrique appliqué est intense, les porteurs peuvent être piégés aux niveaux de défauts, créant ainsi une charge d'espace qui limite le courant [22]:

$$I \propto \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_R \cdot \mu \cdot \frac{V}{d^2} \quad \text{eq. VI.3}$$

b) Mécanismes reportés dans la littérature pour SiO_x

Ces différents mécanismes de transport de courant (DT, FN, PF...) étant susceptibles de se produire dans le SiO₂ dopé Si et/ou Er³⁺, nous allons analyser, par le biais de la littérature, ceux qui dominent dans le SiO_x tout d'abord, puis dans le SiO_x:Er.

Fujii *et al.* [23] ont analysé la conductivité de couches minces de SiO₂ contenant un excès de Si, de C ou de Ge, en fonction de la température. Ils ont montré que le mécanisme de transport dominant est le VRH, quel que soit le dopant introduit dans le SiO₂ (Si, C ou Ge). Peu d'études sont parvenues par la suite à des résultats similaires [24], alors que d'autres ont plutôt conclu à une conduction dans SiO_x dépendante de la concentration en nc-Si et qui serait un mélange de DT et FN [25,26]. Le transport de charges se ferait par DT pour les champs électriques faibles puis par FN pour des champs suffisamment forts tels que $qV > \Phi_b$.

Ces derniers résultats paraissent, malgré tout, en contradiction avec d'autres études telles que celles décrites dans des publications montrant une densité de courant dépendante de la température. Irrera *et al.* [27] ont tracé les caractéristiques courant-tension (J-V) de DELs pour différentes températures comprises entre 30 K et 300 K. Les résultats montrent que la dépendance thermique de la conduction exclut une conduction par un effet tunnel (DT, FN, TAT). Mais leurs résultats ne peuvent pas non plus être complètement expliqués par une émission PF ou une conduction par sauts (VRH) et seulement une partie des caractéristiques J-V peut s'expliquer par une émission PF. La conclusion la plus vraisemblable est que différents mécanismes de transfert coexistent dans les échantillons de ces auteurs [27].

Une telle coexistence a été élégamment démontrée par Prezioso *et al.* [28]. Ces auteurs ont montré que lorsque la température varie de 22°C à 124°C, la densité de courant augmente à tension constante. Cette variation n'est donc pas due à un effet tunnel (indépendant de la température), ce qui ne signifie pas forcément l'absence d'effet tunnel dans le mécanisme de transport. Nous avons vu précédemment que l'émission PF se reconnaît par un rapport densité de courant champ électrique proportionnel à la racine carrée de la tension $J/E \propto V^{1/2}$. On peut voir sur le tracé de la figure VI.2 (b) ci-dessous que, pour les champs électriques faibles, la conduction est parfaitement décrite par un processus d'émission PF. A l'inverse, pour des champs électriques plus élevés, le tracé de la figure VI.2 (a) montre un mécanisme de conduction du type TAT (I proportionnel à 1/V). Ces résultats montrent clairement la coexistence, ou plutôt la

succession, de deux types de mécanismes de transport de courant. Il existe également d'autres études qui ont fait mention de deux régimes de conduction successifs, telle que celle de Busseret *et al.* montrant une conduction assurée d'abord par PF puis par sauts VRH [29].

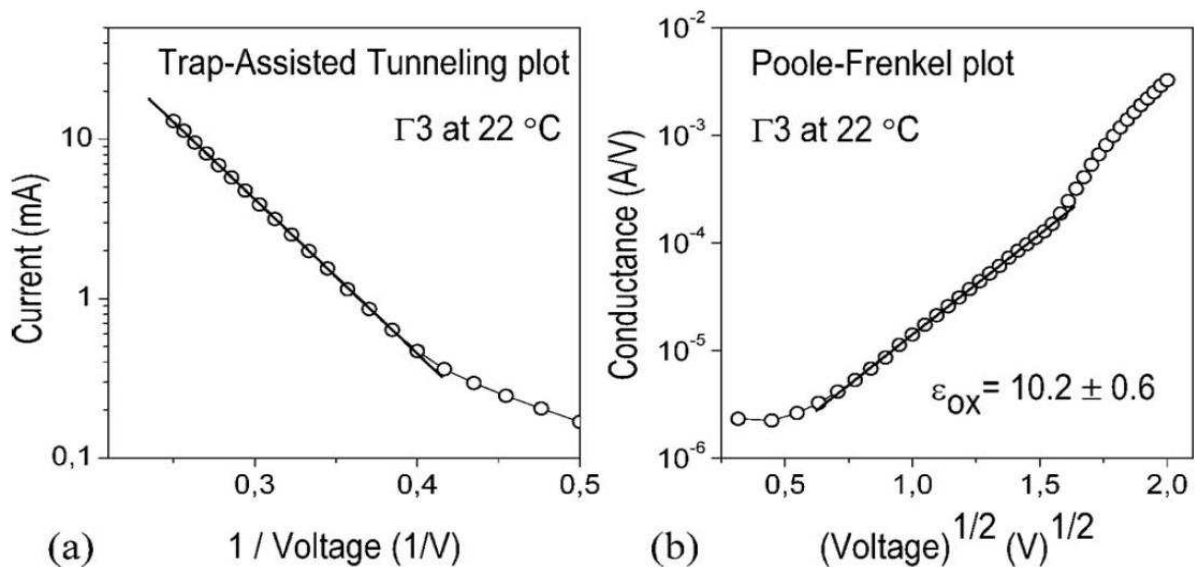


Figure VI.2: (a) forte tension: Evolution du courant de conduction linéaire en fonction de $1/V$ typique du trap-assisted tunneling, (b) faible tension: évolution de la conductance linéaire en fonction de $V^{1/2}$ caractéristique d'une émission Poole-Frenkel. Les auteurs de ces résultats (Ref. 28) montrent que le mécanisme de conduction est d'abord assuré par PF puis, lorsque la tension est augmentée, par TAT.

Mais il existe également des échantillons pour lesquels le mécanisme de transport de courant est très bien décrit par l'émission PF uniquement. Les courbes ci-dessus tirées des Refs. 30 et 14 montrent que le transport de courant dans une matrice SiO_x est de type PF ($J/E \propto V^{1/2}$), pour toutes les températures indiquées (à gauche) ou pour plusieurs valeurs d'excès de Si (à droite). Pour ce dernier, la conductivité (J/E) augmente avec l'excès de Si.

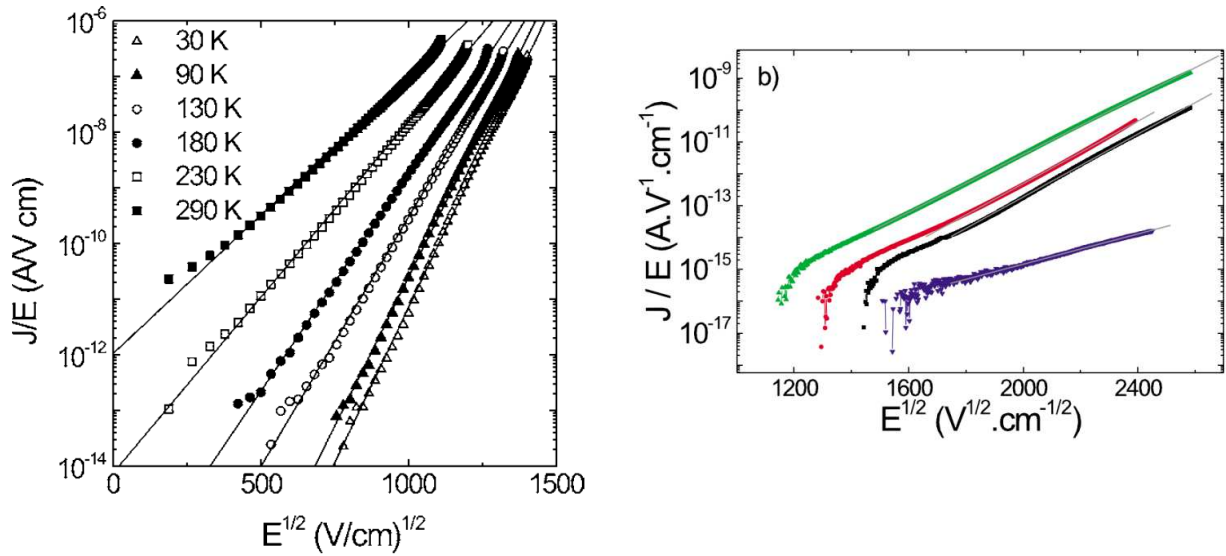


Figure VI.3 : Représentation Poole-Frenkel du mécanisme de conduction en fonction de la température (gauche - tiré de la ref. 30) et de l'excès de Si (droite - tiré de la ref. 14). Dans les deux cas l'augmentation linéaire de J/E en fonction de $E^{1/2}$ est typique d'une conduction par émission Poole-Frenkel.

Ces différents résultats reportés dans la littérature montrent bien qu'il n'y a pas qu'un seul type de mécanisme de transport qui régit la conduction électrique dans le SiO_x. Selon la composition, l'épaisseur, le dispositif ou encore le champ électrique, différents mécanismes peuvent exister ou coexister. Etant donné la nature assez complexe du phénomène de conduction, il convient donc d'analyser au cas par cas les différents échantillons. Qu'en est-il de l'électroluminescence d'ions Er³⁺ dans les matrices SiO_x ?

VI.2.2. Electroluminescence des Er³⁺ au sein de matrices SiO_x

Irrera *et al.* [31] ont mesuré la section efficace d'absorption du nc-Si dans des couches minces de SiO_x sous excitation électrique et ont trouvé une valeur de $\sim 5 \times 10^{-14}$ cm², i.e. deux ordres de grandeur plus élevée que la section efficace d'absorption sous pompage optique ($\sim 1 \times 10^{-16}$ cm²). Le même groupe montre que cette forte section efficace d'absorption s'applique également pour le système SiO_x:Er [11], évaluant sa valeur pour les ions Er³⁺ sous pompage électrique à $\sim 1 \times 10^{-14}$ cm². Cette valeur élevée rend donc le système SiO_x:Er extrêmement intéressant pour le pompage électrique. Il est en revanche difficile de savoir de quelle manière sont excités les ions Er³⁺. Il apparait deux mécanismes d'excitation probables dans la littérature: (i) excitation directe par impact d'électrons chauds et/ou (ii) excitation par transfert d'énergie des nc-Si ou des défauts associés. Il est probable que les deux mécanismes d'excitation coexistent et dépendent de la manière dont le courant se propage à l'intérieur de la couche.

La comparaison de résultats contradictoires dans la littérature pointe l'importance de la technique de fabrication sur les propriétés d'EL. En effet, Nazarov *et al.* ont analysé les deux propriétés PL et EL du SiO_x:Er (cf. figure VI.4 (a)). Ces auteurs

montrent que lorsque l'excès de Si est augmenté, la PL de l'erbium à 1,5 μm augmente progressivement jusqu'à un maximum avant de décroître, tandis que l'EL est toujours diminuée [12]. Par contre, Sun *et al.* montrent (cf. figure VI.4 (b)) que la valeur d'excès de Si optimisant la PL est plus faible que celui conduisant à l'optimisation de l'EL, bien que les évolutions des intensités de PL et d'EL présentent la même allure en fonction de l'excès de Si [13]. Les résultats de ces deux études sont donc bien différents.

La différence de résultats provient des deux techniques différentes de dépôt. Alors que Nazarov *et al.* ont fabriqué leur DEL par implantations successives d'ions Si⁺ et d'ions Er³⁺ dans un film de SiO₂, Sun *et al.* ont utilisé une technique de pulvérisation magnétron radiofréquence qui permet d'incorporer en cours de dépôt le Si en excès et les ions Er³⁺. Dans le cas de Nazarov *et al.*, le piégeage d'un nombre important de charges par des défauts présents dans les échantillons a été montré, de même que leur accroissement avec la quantité de Si introduit. La présence de pièges fortuitement introduits par le processus d'implantation est donc préjudiciable à l'EL. Les résultats de Sun *et al.* montrent, par contre, que l'excès de Si optimal pour l'EL des ions Er³⁺ est atteint lorsque l'échantillon contient une grande quantité de nc-Si amorphes de petits diamètres (< 2 nm). L'EL chute après coalescence des nc-Si et formation de larges nc-Si.

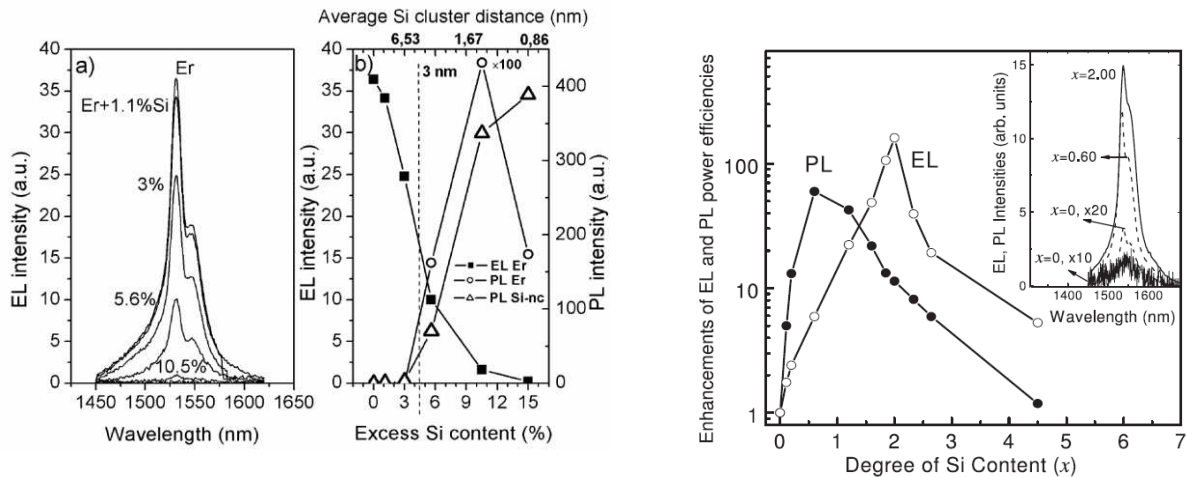


Figure VI.4 : Deux types d'études comparant l'optimisation de la PL et de l'EL en fonction de l'excès de Si. A gauche (tiré de ref. 12 Nazarov *et al.*), lorsque l'excès de Si est augmenté, la PL trouve son optimum vers ~12%, tandis que l'EL décroît continuellement. A l'inverse, à droite (tiré de ref. 13 Sun *et al.*) l'optimisation de l'EL se fait pour un excès de Si plus important que pour la PL. Ces deux résultats apparaissent contradictoires mais illustrent la différence entre les techniques de dépôt (implantation et pulvérisation).

La présence de nc-Si n'a donc pas comme seul effet d'augmenter la conductivité du SiO₂, elle augmente également l'absorption *effective* des ions Er³⁺ (lorsque son introduction n'engendre pas de défauts pièges non-radiatifs) et ce par deux ordres de grandeur de plus que pour la PL [11].

En comparaison avec les systèmes Si:Er ou SiO₂:Er, le système nc-Si-Er³⁺ dans SiO₂ présente donc des avantages déterminants : augmentation du caractère optiquement actif des ions Er³⁺, meilleure solubilité, suppression du transfert inverse,...

De plus, l'excès de Si dans le système SiO_x:Er a le double avantage d'augmenter la conductivité de la silice et d'augmenter la section efficace d'excitation *effective* de l'erbium. Cependant, les différentes études reportées dans la littérature montrent que les mécanismes de conduction, d'excitation et d'EL dépendent de la technique de fabrication.

Nous présentons par la suite les procédés technologiques de fabrication des DELs étudiées lors de cette thèse.

VI.3. PROCÉDÉS TECHNOLOGIQUES ET CONSIDÉRATIONS TECHNIQUES

La fabrication des DELs s'inscrit dans le cadre de collaborations établies durant le projet LANCER. Grâce à cela nous avons pu bénéficier de l'expertise du CNM (*Centro Nacional de Microelectrónica* à Barcelone, Espagne), via l'équipe du Prof B. Garrido (Département d'électronique, Université de Barcelone) pour la réalisation de dispositifs électroluminescents. La fabrication se fait en trois étapes et notre contribution réside dans le dépôt des couches actives. Dans cette partie, nous décrivons les dispositifs fabriqués, les différentes étapes du 'process' et l'homogénéité du dépôt de la couche active.

VI.3.1 Dispositifs fabriqués

Tous les dispositifs étudiés dans ce chapitre sont donc des diodes électroluminescentes dont le matériau actif est une couche mince de SiO_x:Er. Deux types de structures sont analysés dans ce chapitre, différant uniquement de par la nature de leur contact supérieur. La première étant faite de silicium polycrystallin dopé n⁺, la deuxième étant en Indium Tin Oxide (ITO). Les procédés de fabrication sont cependant les mêmes et nous en analysons ici les étapes successives schématisées sur la figure VI. 5. Nous partons tout d'abord d'un substrat de silicium de type p [étape a)], sur lequel nous faisons croître par oxydation thermique sous atmosphère humide une couche de SiO₂ de 400 nm [étape b)]. En utilisant ensuite les techniques conventionnelles de photolithographie, des fenêtres carrées sont délimitées dans le SiO₂ [étape c)] pour avoir un accès direct au substrat de Si.

La qualité de la surface du Si étant très importante pour l'injection de porteurs, un nettoyage minutieux est alors réalisé selon les étapes suivantes :

- H₂SO₄ (98%) + H₂O₂ (30%) 2:1 (solution piranha) 10 minutes
- H₂O Eau désionisée.
- HF (10%) 10 secondes
- H₂O Eau désionisée.
- séchage.

Le dépôt de SiO_x:Er se fait sur toute la surface de l'échantillon. La salle de dépôt que nous utilisons est uniquement une salle "grise", Une fois le dépôt de la couche active réalisé, l'échantillon est ensuite envoyé au CNM, afin de finaliser la technologie. Une nouvelle étape de nettoyage est réalisée, puis 200 nm de Si polycrystallin sont alors

déposé sur la surface de la couche active par LPCVD (Low Pressure Chemical Vapour Deposition).

Le Si polycristallin est fortement dopé N pour assurer un contact électrique équivalent à celui d'un métal, et obtenir un dispositif de type Métal Oxyde Semiconducteur (MOS) classique. La dernière étape est le dépôt de contacts en Aluminium sur les contacts poly-Si, délimitant ainsi la géométrie en carré creux du dispositif. Chaque wafer contient quelques centaines de dispositifs comprenant chacun quatre diodes d'aires différentes (voir Fig. VI.6). Les contacts électriques se font directement en appliquant une pointe sur les contacts en aluminium et une autre sur la face arrière du dispositif. Un objectif de microscope collecte la lumière émise verticalement, qui est détectée par une photodiode refroidie à -30 °C avec, soit un filtre passe-haut possédant une longueur d'onde de coupure à 1,4 μm (EL intégrée), soit par un monochromateur pour obtenir le spectre d'EL.

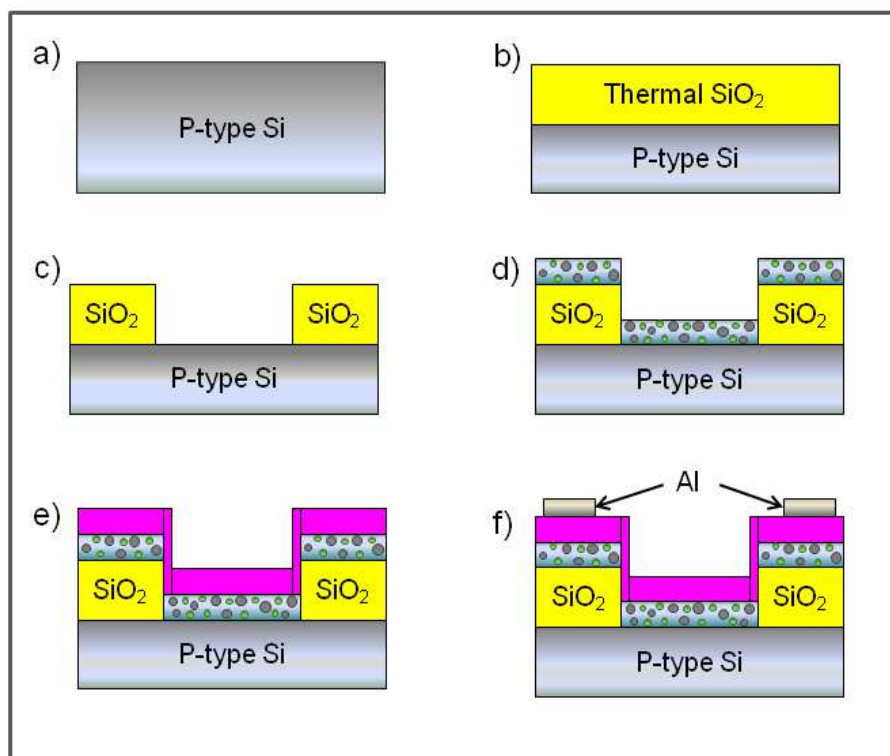


Figure VI.5: Illustration des différentes étapes nécessaires à la fabrication de DEL à base de SiO_x:Er

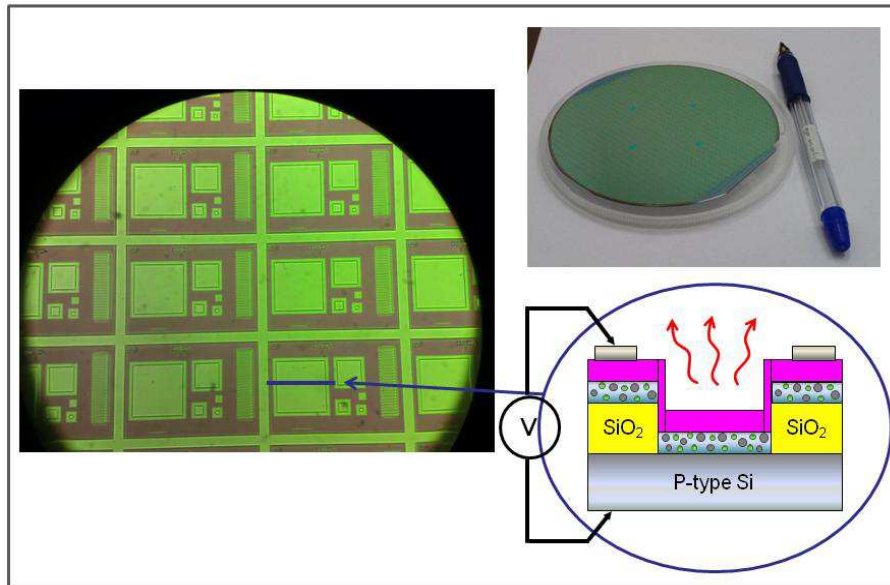


Figure VI.6 : Photographies et schéma en coupe du wafer à la fin des étapes technologiques, montrant les différents dispositifs présents.

VI.3.2. Etude de l'inhomogénéité du dépôt et son implication

Les substrats utilisés ayant un diamètre de 4 pouces (~10 cm), le dépôt par pulvérisation magnétron pourrait donner lieu à des inhomogénéités d'épaisseur et de composition. Avant toute étude des émissions d'électroluminescence, nous avons donc voulu examiner cette homogénéité.

a) Inhomogénéité d'épaisseur :

Le constructeur de l'appareillage de pulvérisation magnétron (AJA Int.) spécifie que l'inhomogénéité d'épaisseur sur un substrat 4 pouces est susceptible de varier de 2-3 %. A la lumière de cette information, nous avons donc examiné la réponse électrique des dispositifs d'un bord à l'autre du wafer, en passant par son centre. La réponse en courant sous une tension constante de 40 V, montre sur la figure VI.7 a) que le courant résultant présente un profil gaussien avec un maximum vers le centre du wafer et une variation de sa valeur d'un facteur 8,5, puisque le courant varie de ~0,85 μA à ~0,1 μA.

Cette variation de courant pourrait donc être due à une variation d'épaisseur de la couche active. Nous nous sommes servis des formules théoriques régissant les mécanismes de transport, pour étayer cette supposition en essayant de retrouver la même variation de courant à l'aide de la variation d'épaisseur. Comme "origine" des épaisseurs, nous avons pris l'épaisseur du centre de l'échantillon témoin déposé sur une plaque de 1 pouce (2,5 cm), qui est de 50 nm. La variation de I_{EL} en fonction de l'épaisseur d nous donne les formules théoriques, suivantes $I(d) \propto \frac{1}{d^2} \cdot \exp(-d)$ dans le régime FN, $I(d) \propto \frac{1}{d} \cdot \exp(-\frac{1}{\sqrt{d}})$ pour PF et $I(d) \propto \frac{1}{d^3}$ pour SCLC.

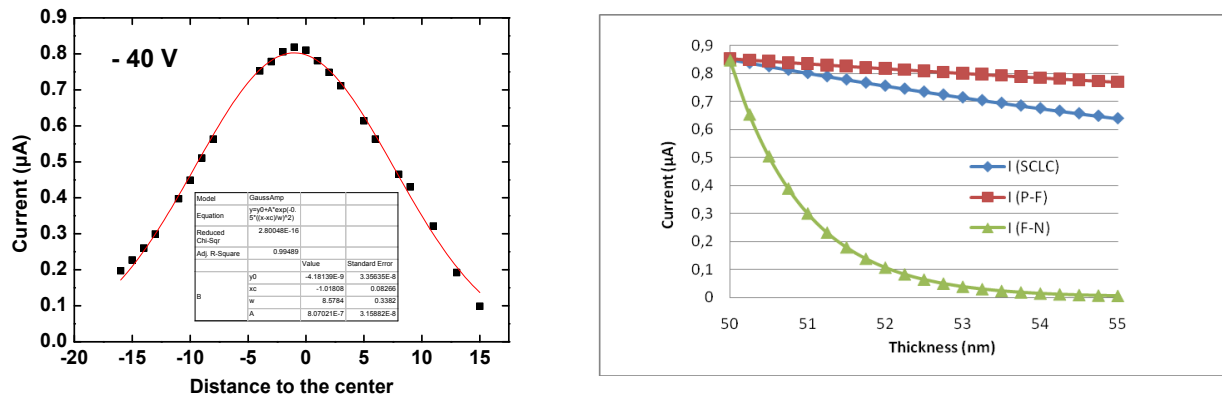


Figure VI.7: *A gauche : Intensité du courant pour une tension constante de 40 Volts en fonction de la distance au centre du wafer. A droite : estimation de l'influence de l'épaisseur sur le courant résultant pour trois mécanismes différents de conduction. (les courbes ont été normalisées à 0.85 μA pour 50 nm d'épaisseur pour une meilleure présentation).*

Notons au passage que certaines études mentionnent le 'Trap-Assisted Tunneling' (TAT), mais ce mécanisme s'exprime de la même manière que le FN. Nous calculons Fig VI.7 (b) la variation de I en fonction de d sur la gamme 50-55 nm soit 10% de variation d'épaisseur. D'une part seul le régime Fowler-Nordheim permet de passer d'un courant de 0,85 μA à un courant de 0,1 μA dans la gamme d'épaisseur étudiée. D'autre part nous retrouvons bien les données du constructeur puisque la variation pour passer de 0,85 μA à 0.1 μA correspond à une variation de 2 nm d'épaisseur ce qui rejoint les données du constructeur (environ 2-3% de variation).

A noter que les deux autres mécanismes de conduction sont bien loin de provoquer une telle variation de courant dans cette gamme d'épaisseur, puisque le modèle SCLC nécessiterait une différence d'épaisseur de 100 nm pour engendrer une telle variation de courant et le PF, quant à lui, nécessiterait plus de 300 nm. Grâce à ces calculs simples, nous avons identifié un mécanisme de conduction dominant à 40 V et estimé l'inhomogénéité d'épaisseur de la couche active déposée.

b) Inhomogénéité de composition :

Cette différence d'épaisseur, bien que faible, laisse également supposer d'éventuelles inhomogénéités de composition. Précisons toutefois que ces différences de composition ne modifieront pas l'interprétation concernant le mécanisme de conduction, les différences constatées entre SCLC, PF et FN étant bien trop importante. D'autre part, le transport de charges par FN dépend très peu de la composition du diélectrique, mais est principalement régi par l'épaisseur de la couche comme nous venons de le voir. Cette éventuelle inhomogénéité de composition peut s'examiner en analysant le signal d'EL, à courant constant, intégré autour de 1,5 μm. Pour un courant maintenu à une valeur donnée, le flux de charges à l'intérieur de la couche active est le même quelle que soit l'épaisseur. Si la composition est constante, pour un courant constant la réponse en EL (normalisée à l'épaisseur) doit donc être la même. La figure VI.8 montre que le signal d'EL est maximum sur les bords du wafer et minimum au centre. Un tel résultat confirme l'inhomogénéité de composition.

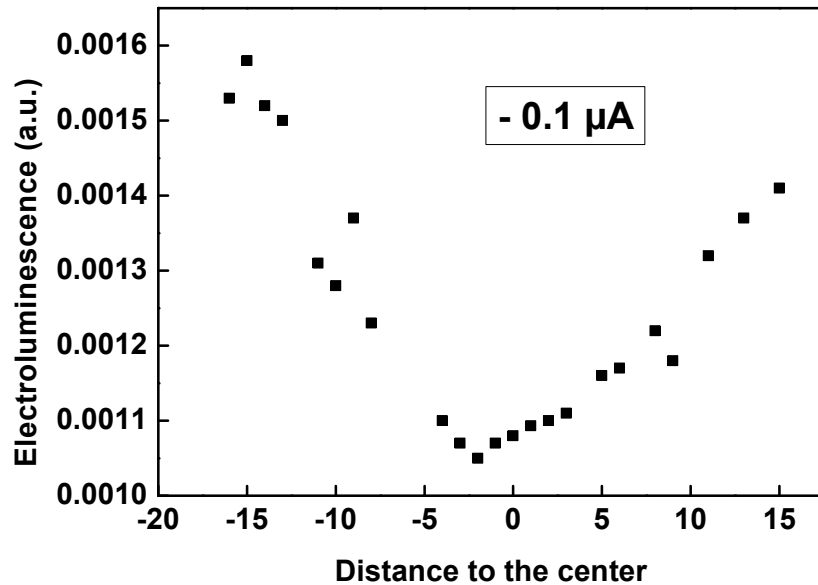


Figure VI.8: Evolution du signal EL à 1,5 μm avec la position de la diode examinée.

A ce stade, il n'est pas possible de déterminer si celle-ci est principalement due à une différence dans la teneur en silicium, en oxygène ou en erbium. Afin de s'affranchir de ce problème et d'analyser les échantillons de manière la plus rigoureuse possible, nous examinons par la suite uniquement les DELs situés au centre de la plaque, i.e. localisés sur une zone de 1 pouce. Dans cette zone, les inhomogénéités sont négligeables.

Nous avons donc examiné l'impact des inhomogénéités d'épaisseur et de composition sur l'émission des diodes élaborées sur un wafer de 4 pouces. Les variations peuvent être négligées en analysant uniquement les DELs localisées près du centre du wafer. D'autre part, nous avons vu que le mécanisme de conduction à tension constante de 40 V peut être décrit par un mécanisme du type Fowler-Nordheim. Examinons maintenant l'évolution du mécanisme de conduction et du comportement de l'émission lorsque l'on fait varier la tension appliquée.

VI.4 MÉCANISMES DE CONDUCTION ET ÉLECTROLUMINESCENCE.

Nous analysons ici le transport de courant et l'EL d'un échantillon de 50 nm contenant un excès de Si de 8 at.% environ et une concentration en erbium autour de 1×10^{20} at.cm⁻³. Précisons que, par la suite, nous travaillerons systématiquement en régime d'accumulation, c'est à dire que nous appliquerons une tension négative sur l'électrode du dessus (porte), pour avoir une injection d'électrons depuis la porte et de trous depuis le substrat.

VI.4.1. Transport de courant

Nous avons établi précédemment que le transport de courant à 40 V était bien décrit par un mécanisme FN. Cependant, ce mécanisme n'est pas forcément valable pour d'autres tensions. Examinons la caractéristique courant-tension (I-V) lorsque la tension appliquée est variée jusqu'à la valeur de tension de claquage. La caractéristique I-V de l'échantillon est montrée figure VI.9.

On peut constater qu'à partir de la tension seuil (~10 V), la courbe est bien décrite par un mécanisme de transport de type PF, alors que la reproduction diverge à partir de 25 V, faisant apparaître un ajustement par FN. Cependant, on remarque que l'ajustement n'est pas parfait, et même si le mécanisme FN est supposé prendre le relais, il devrait augmenter le courant et non le diminuer par rapport au mécanisme de PF [28]. Néanmoins, l'analyse précédente de l'inhomogénéité d'épaisseur nous a clairement montré que seul le mécanisme FN pouvait expliquer les différences de courant constatées figure VI.7. On peut alors supposer ici que nous avons affaire à une somme de différents mécanismes qui pondèrent l'intensité du courant mesuré. Il est fort probable qu'une contribution due au mécanisme de SCLC limite le courant total et réduit ainsi le courant induit par FN [32]. Par la suite nous nous intéressons principalement au régime PF dans lequel le transport de porteurs est assisté par le champ et par les états localisés induits par l'excès de Si.

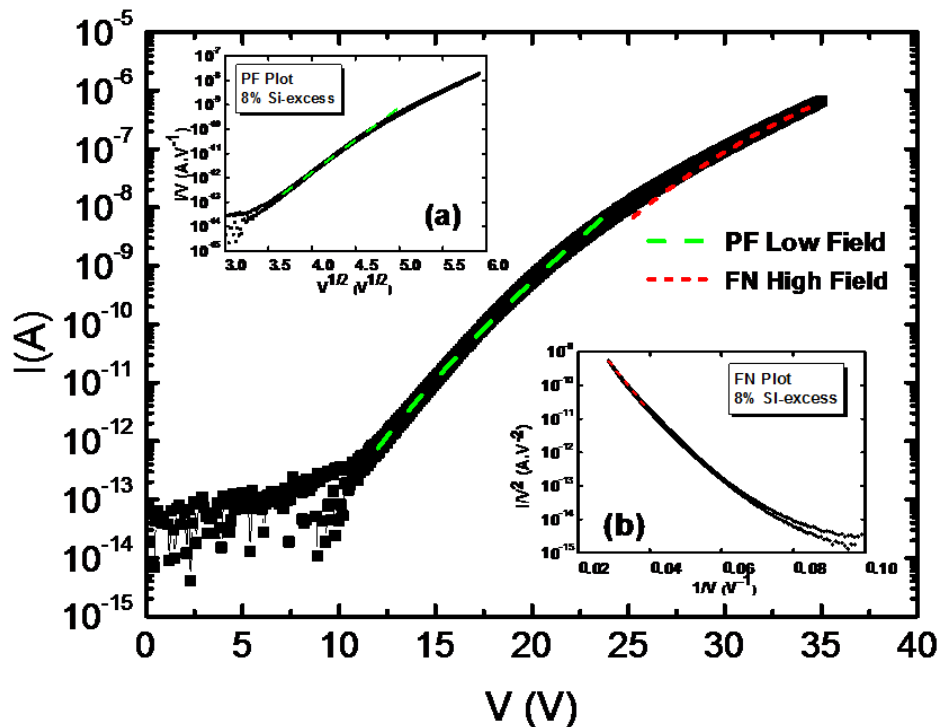


Figure VI.9: Caractéristique courant-tension (I-V) d'un échantillon de SiO_x de 50 nm contenant 8 at.% de silicium en excès. Encart : a) Tracé Poole-Frenkel des caractéristiques I-V et b) tracé Fowler-Nordheim des caractéristiques I-V.

VI.4.2. Electroluminescence

La figure VI.10 montre deux spectres d'EL caractéristiques du SiO_x:Er dans la gamme du visible a) et autour de l'émission des ions Er à 1.5 μm b). Dans le domaine visible, on distingue sept pics d'émission. Certains de ces pics sont dus, selon toute vraisemblance, aux transitions des niveaux supérieurs de l'Er³⁺ vers le niveau fondamental ⁴I_{15/2}. C'est le cas notamment du pic à ~950 nm que l'on peut attribuer à la transition du 2^{ème} niveau excité ⁴I_{11/2} vers le fondamental, bien qu'il soit légèrement décalé par rapport à la longueur attendue de 980 nm. De même, le pic centré sur ~810 nm correspond à la transition ⁴I_{9/2} => ⁴I_{15/2}. Il est, par contre, difficile de trancher sur l'origine des pics émettant à plus basses longueurs d'onde. En effet, la structure centrée autour de 600 nm ne correspond pas à une transition précise de l'erbium mais peut provenir de défauts structuraux de la matrice, tels que les NBOHC ou les SiODC, comme nous l'avons constaté dans les expériences de cathodoluminescence (cf. chapitre III). Le doublet d'émission entre 540 nm et 650 nm apparaît très similaire au spectre de CL du SiO₂ pur montré au chapitre III. Il est également possible que ces pics proviennent de défauts localisés aux interfaces SiO_x/Si ou SiO₂/polysilicium. En ce qui concerne les transitions entre 400 et 550 nm, celles-ci peuvent être, soit des transitions de l'erbium, soit une émission caractéristique des SiODC.

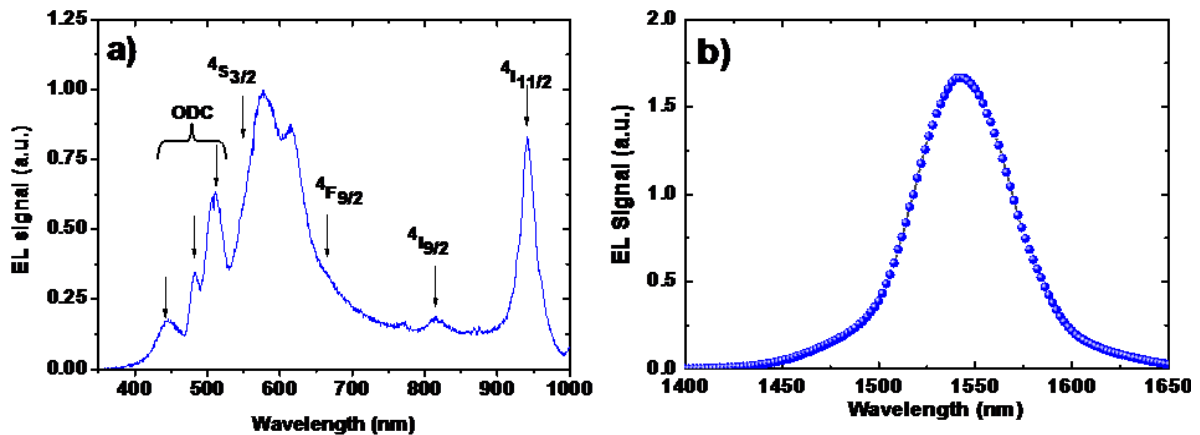


Figure VI.10: Spectres d'électroluminescence d'échantillons de SiO_x:Er contenant un excès de Si de 8 at.% (épaisseur ~50 nm) pour les gammes du visible (a) ou de l'infrarouge (b).

Dans tous les cas de figure, la détection de signaux d'EL à ces énergies élevées semble indiquer une excitation par impact. Un autre point très intéressant est qu'on ne détecte pas de signal EL des nc-Si. A cette épaisseur là (50 nm) et pour cet excès de Si (7 at.%), il est néanmoins difficile d'en détecter optiquement (cf. chapitre IV et V). Les agglomérats de Si peuvent également servir de relais pour le transport de porteurs ainsi que jouer le rôle de sensibilisateurs pour l'erbium.

VI.5 INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR

Comme démontré dans le chapitre IV, l'épaisseur de la couche active a une forte influence sur la formation des nc-Si dans la couche SiO_x:Er déposée sur Si. De plus, nous avons vu dans ce chapitre qu'une faible variation d'épaisseur a des conséquences très importantes sur le courant et sur le transport de charges. Dans cette partie, nous analysons donc en détail les effets de l'épaisseur du matériau sur le transport de courant et les propriétés d'EL.

VI.5.1. Effets de l'épaisseur sur les propriétés électriques

Le transport de courant est analysé pour des DELs dont l'épaisseur varie entre 20 nm et 170 nm. Les changements de composition éventuels d'un échantillon à l'autre sont estimés négligeables (cf. chapitre IV) et l'on peut donc supposer que l'épaisseur de la couche active est la seule différence entre les échantillons. La figure VI.11 montre l'évolution de la conductivité en fonction de la tension appliquée, pour différentes épaisseurs. On constate que la tension seuil de la conductivité (cf. encart fig. VI.11) augmente pratiquement linéairement avec l'épaisseur, passant de moins de 5 V pour $d = 20$ nm à plus de 25 V pour $d = 170$ nm. D'autre part, la conductivité diminue progressivement lorsque l'épaisseur augmente pour une tension donnée. Une épaisseur très faible paraît donc appropriée pour obtenir un matériau présentant le double avantage de conduire le courant efficacement et de posséder une tension seuil assez faible.

Les allures de la conductivité (fig VI.11) montrent des comportements remarquablement similaires pour toutes les épaisseurs. La figure VI.12 montre qu'il s'agit du mécanisme Poole-Frenkel, car les tracés sont linéaires en coordonnées caractéristiques PF, i.e. $\ln(\sigma) = \ln(J/E) \propto E^{1/2}$, (σ : conductivité) pour toutes les courbes I-V.

Après la conductivité et la tension seuil, deux autres valeurs importantes doivent être prises en compte en vue d'applications futures : la tension de claquage que nous nommerons V_{Max} et la densité de courant maximale $J_{\text{Max Exp}}$ associée, correspondant aux derniers points des courbes de la figure VI.11. La figure VI.13 présente les coordonnées de ces derniers points pour chaque épaisseur d . On peut constater que ces deux valeurs montrent des évolutions opposées : à mesure que l'épaisseur augmente, la valeur de tension de claquage augmente tandis que la densité maximale de courant diminue. En terme purement électrique il y a donc un compromis à trouver dans l'épaisseur pour le fonctionnement d'un composant entre l'équilibre de V_{Max} et $J_{\text{Max Exp}}$. À noter que ces résultats en fonction de l'épaisseur montrent bien que le mécanisme de conduction est régi par le matériau actif et non par les électrodes.

Le courant est donc limité par le transport au sein de la couche active et non par l'injection de porteurs. Le mécanisme de conduction étant identifié comme le mécanisme de PF la densité de courant est donc décrite par l'équation VI.4 et varie avec l'épaisseur comme suit :

$$J \propto \frac{V}{d} \cdot \exp\left(A \sqrt{\frac{V}{d}}\right) \quad \text{eq. VI.4}$$

avec une constante A incluant les termes de permittivité ϵ_r et de barrière de potentiel Φ_B .

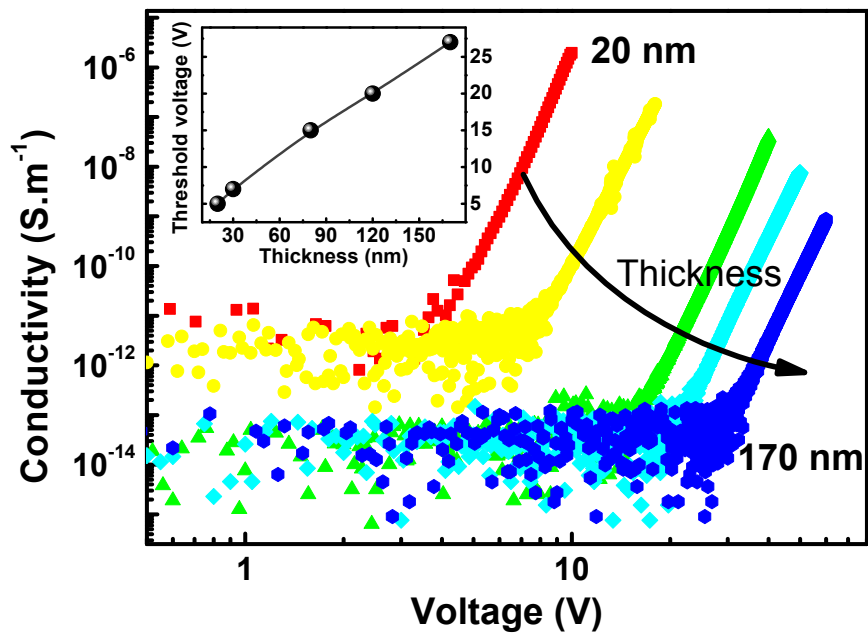


Figure VI.11: Conductivité des différentes DEL de SiO_x:Er en fonction de la tension appliquée pour la gamme d'épaisseurs étudiées (20 nm – 170 nm). Encart : Evolution de la tension seuil de conduction en fonction de l'épaisseur de la couche active.

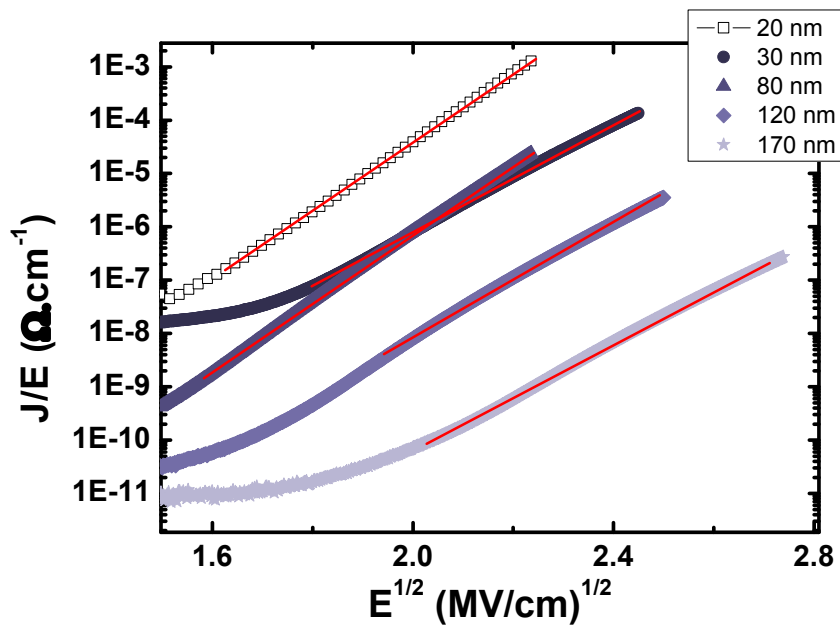


Figure VI.12: Tracés Poole-Frenkel expérimentaux des caractéristiques de conduction pour les différentes épaisseurs de couches actives. Les zones linéaires attestent d'une conduction obéissant au mécanisme de type Poole-Frenkel.

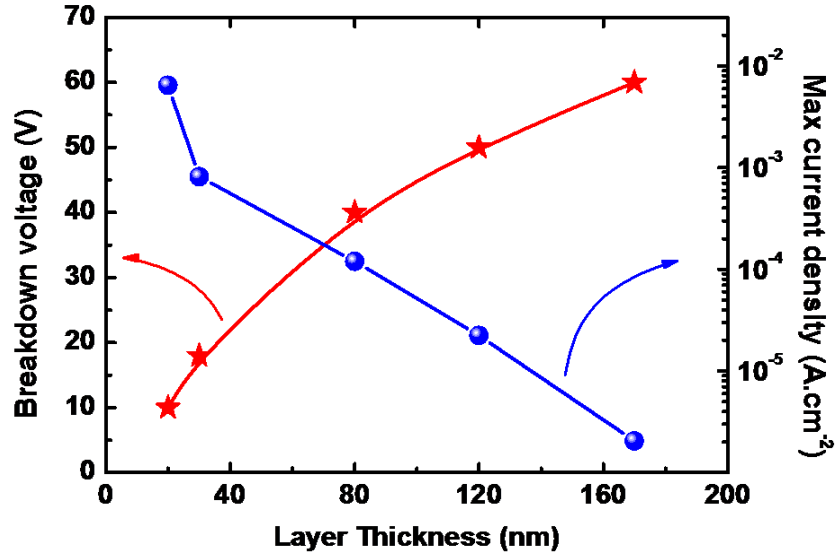


Figure VI.13: Evolutions comparées de la tension de claquage (V_{Max}) et de la densité maximale de courant correspondante (J_{Max}) en fonction de l'épaisseur de la couche active. (tirées de la courbes fig VI.11)

Afin de vérifier si l'épaisseur est le seul paramètre responsable de conductivités différentes, nous avons calculé semi-empiriquement la J_{Max} -semi-empirique à partir de l'équation VI.4 en utilisant les V_{Max} de la fig VI.11, pour chaque épaisseur. Par souci de présentation nous avons normalisé la courbes des J_{Max} -semi-empirique pour $d = 170$ nm au $J_{Max Exp}$ et le coefficient A a été appliqué sur l'ensemble des mesures. Ceci présuppose que la composition donc la permittivité ϵ_r et la barrière de potentiel Φ_B restent constants en fonction de l'épaisseur. On observe sur la figure VI.14 que la variation de $J_{Max Exp}$ en fonction de l'épaisseur est plus importante (presque 4 ordres de grandeur) que ce que prévoit le calcul (moins d'un ordre de grandeur).

Cette simple analyse montre que l'augmentation de la densité de courant pour les plus faibles épaisseurs ne semble pas provenir de la diminution d'épaisseur. Les autres paramètres pouvant jouer un rôle sont la permittivité relative ϵ_r et la barrière de potentiel Φ_B ,

- La permittivité relative ϵ_r est reliée à l'indice de réfraction et donc à l'excès de Si. Or, nous avons vu au chapitre IV que la diminution d'épaisseur n'affectait pas la composition de la couche. Bien que notre analyse n'a pas exploré des couches inférieures à 40 nm, ce qui concerne deux épaisseurs dans nos mesures (20 et 30 nm), pour lesquelles un phénomène de sous-stœchiométrie existe [33, 34] ceci n'explique pas la différence de valeur entre les J à 80 nm.
- L'autre paramètre pertinent est la barrière de potentiel Φ_B qui dépend principalement de la nature de l'électrode et de la composition de la couche. Il a été, en effet, démontré que Φ_B décroît avec l'excès de Si dans les couches de SiN_x [35], cependant dans notre cas l'excès de Si ne change pas avec l'épaisseur.

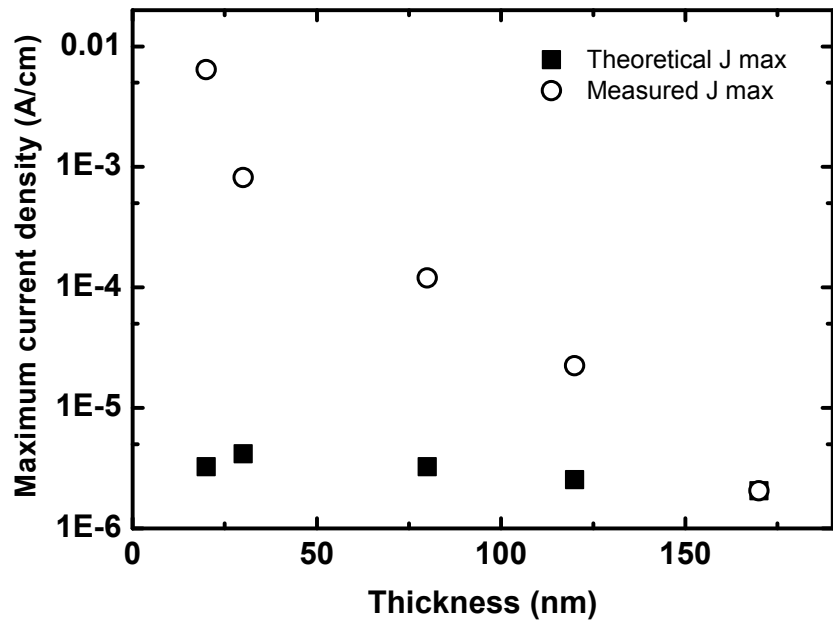


Figure VI.14: *Comparaison entre la mesure du courant maximum atteint en fonction de l'épaisseur de la couche active et le calcul de densité de courant théorique si l'on ne considère que l'épaisseur comme paramètre variable. Les différences constatées entre valeurs mesurées et calculées montrent que l'augmentation de la densité de courant lorsque l'épaisseur diminue ne peut être expliquée uniquement par la diminution d'épaisseur.*

Une des explications possibles à cette différence réside dans une augmentation du nombre de relais pour le transport des porteurs. En effet, de nombreux travaux étudiant l'influence de l'excès de Silicium sur la conduction au sein de matrices de SiO_x ou SiN_x, ont montré que l'augmentation de l'excès de Si résulterait en une augmentation du nombre d'états pièges jouant le rôle de relais pour la conduction électrique et augmentant ainsi le transport de porteurs [36,14]. Dans notre cas, l'excès total de Si n'augmente pas. Par contre, nous avons vu au chapitre IV que, plus la couche active est mince, moins l'agglomération des atomes de Si en excès est favorisée, en raison de la contrainte prévalant dans ces couches très minces. Dans ce cas, les atomes de Si en excès sont répartis dans la matrice sous forme d'atomes isolés ou d'agrégats de quelques atomes, ce qui augmente la densité d'états localisés et de niveaux pièges dans la bande de conduction du SiO_x. Cette plus forte densité de relais pour le transport de porteurs augmente donc fortement la probabilité du mécanisme d'émission P-F et par la même occasion la conduction.

En fonction de l'épaisseur nous avons donc deux cas de figures pour le transport de porteurs (cf. fig. VI.15):

- i) pour les faibles épaisseurs les atomes de Si en excès s'agglomèrent peu et on a donc un très grand nombre d'états localisés proches dans la bande de conduction ce qui facilite le transport de porteurs par Poole Frenkel.
- ii) pour les plus fortes épaisseurs on a des nc-Si bien formés et plus éloignés les uns des autres, le transport de porteurs de l'un à l'autre est donc plus difficile.

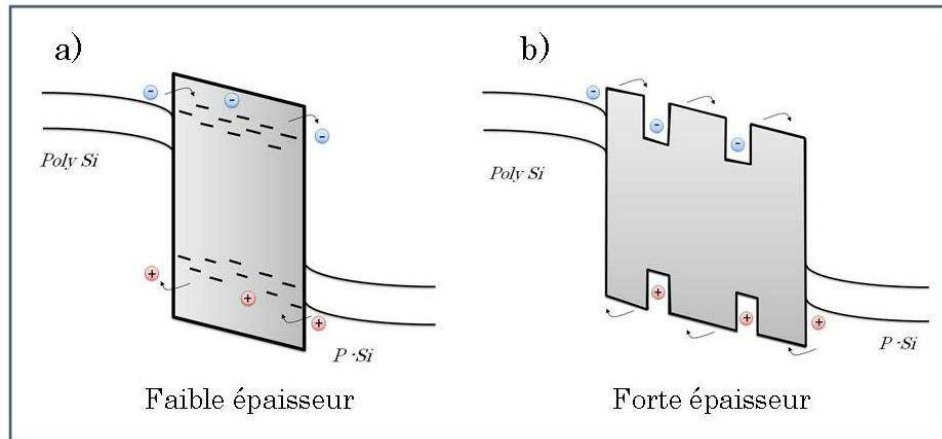


Figure VI.15: Schéma illustrant les différences dans les diagrammes de bandes entre échantillons de 'faible' et 'forte' épaisseur.

VI.5.2. Impact de l'épaisseur sur le signal d'électroluminescence

Nous examinons ici le comportement du signal d'EL des couches de différentes épaisseurs en fonction de la tension de polarisation. Le signal d'EL est intégré à travers un filtre passe-haut dont la longueur d'onde de coupure est de $\sim 1.4 \mu\text{m}$. Les résultats sont montrés en figure VI.16.

D'après la figure VI.13, le maximum de densité de courant est atteint pour une épaisseur de 20 nm, alors que le maximum d'EL intégrée est ici observé pour 120 nm. L'optimum de signal d'EL intégrée ne correspond donc pas aux épaisseurs permettant une densité de courant maximale. La seule explication qui nous paraît plausible réside donc dans la distribution et l'arrangement des atomes de Si en excès.

En effet, pour qu'un ion Er^{3+} soit excité, il faut qu'il bénéficie, soit du transfert d'énergie d'un sensibilisateur à base de Si (similairement à la PL), soit de l'impact d'un électron chaud injecté dans l'oxyde. Rappelons que les couches très minces de SiO_x déposées sur Si ne présentent pas d'émission de nc-Si (voir chap. IV), indiquant une faible densité de nc-Si contrairement aux couches épaisses. Nous avons expliqué précédemment que l'augmentation de l'épaisseur permettait la formation d'un nombre croissant de nc-Si, et donc de sensibilisateurs pour les ions Er^{3+} . L'encart de la figure VI.16 montre en effet l'augmentation de l'intensité de PL à $1,5 \mu\text{m}$ des ions excités indirectement en fonction de l'épaisseur. D'autre part, quel que soit le mécanisme d'excitation des Er^{3+} , la matrice hôte doit présenter de bonnes propriétés de conduction pour permettre un flux suffisant de porteurs pour l'excitation des ions Er^{3+} . On peut donc supposer que l'optimum d'EL autour de 80-120 nm est le résultat d'une double exigence : sensibilisation des ions Er^{3+} par des nc-Si et flux important de porteurs dans la matrice hôte. Si cette double exigence est vraiment nécessaire, il devrait donc être possible d'augmenter l'EL des couches les plus minces en augmentant l'excès de Si.

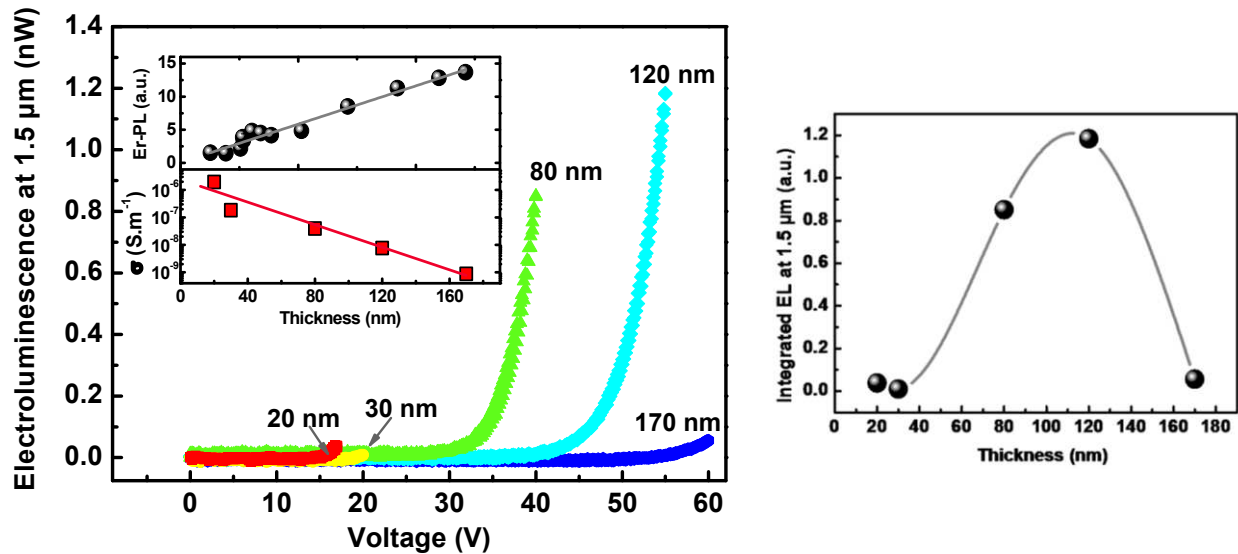


Figure VI.16: *A gauche : Signal d'électroluminescence détecté à 1,5 μm en fonction de la tension appliquée sur les DEL de SiO_x:Er pour différentes épaisseurs de matériau. Encart : En haut, évolution du signal de photoluminescence détecté à 1,5 μm (normalisé à l'épaisseur) en fonction de l'épaisseur en bas : évolution de la conductivité; A droite : Evolution du signal intégré d'EL avec l'épaisseur de la couche active.*

VI.6. INFLUENCE DE L'EXCÈS DE SILICIUM

Nous analysons ici l'effet produit par un accroissement de l'excès de Si, tout d'abord pour une faible épaisseur type de SiO_x:Er (~50 nm) puis nous examinons l'EL d'échantillons à fort excès de Si pour différentes épaisseurs.

VI.6.1. Pour une faible épaisseur donnée

Nous utilisons ici les mêmes paramètres de dépôt que pour le chapitre V. Trois échantillons de ~50 nm d'épaisseur contenant 8 at.%, 11at.% et 15 at.% d'excès de Si. L'échantillon possédant un excès de Si de 8 at.% est un échantillon qui a été fabriqué auparavant dans le cadre du projet européen LANCER et dans lequel plus de 20% de la population totale d'Er a pu être excitée [37]. La présente série d'échantillons est différente de celle précédemment étudiée, de par son électrode de contrôle (ITO pour l'échantillon LANCER et PolySi pour la série de la fig. VI.17).

Mais comme le transport de courant est limité dans notre cas par la conduction au sein de l'oxyde et non par l'injection de porteurs (voir plus haut), la nature de l'électrode a donc peu d'influence sur les propriétés électriques du système. La figure VI.16 compare l'EL intégrée autour de 1,5 μm des trois échantillons, en fonction du courant de conduction.

Les réponses en EL peuvent être comparées pour un même flux de charges i.e. pour une même "intensité d'excitation".

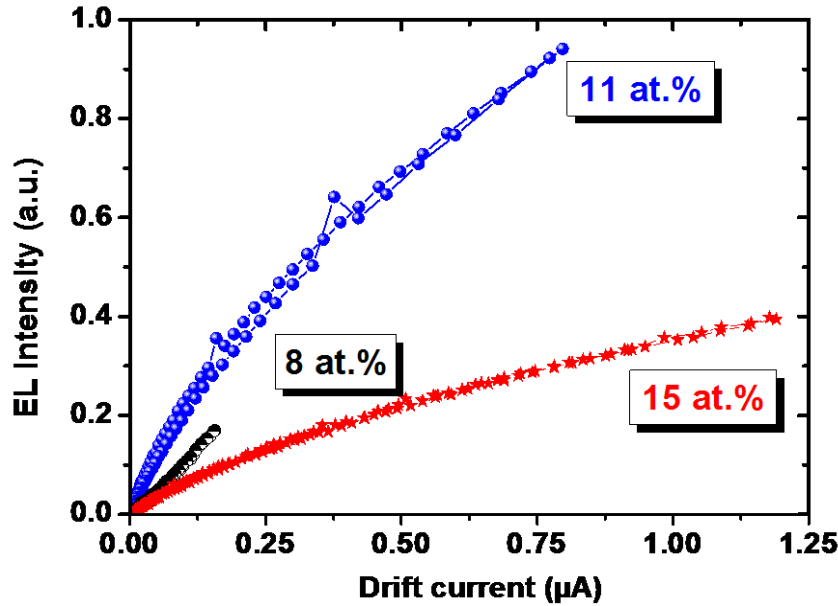


Figure VI.17: Evolution de l'intensité d'électroluminescence à 1,5 μm en fonction du flux de courant pour trois excès de Si (épaisseur ~50 nm)

On constate que, lorsque l'excès de Si passe de 8 at.% à 11 at.%, le signal d'EL augmente mais diminue fortement lorsque l'excès de Si atteint 15 at.%. Ce résultat montre bien qu'il est possible d'optimiser les couches minces en augmentant l'excès de Si. Un excès de Si plus important augmente non seulement les propriétés conductrices mais permet également d'accroître la sensibilisation des Er³⁺. En effet, on constate ici que pour un même flux de porteurs (i.e. I constant) l'échantillon de 11 at.% de Si en excès montre un signal d'EL ~2 fois plus intense, suggérant une meilleure efficacité d'excitation dans cette couche du même flux de porteurs. En ce qui concerne la chute de l'EL pour un excès de Si de 15 at.%, on peut supposer que cet important excès de Si accroît les canaux non radiatifs avec des sensibilisateurs probablement plus gros et non nécessairement plus denses. D'autres pertes peuvent être également associées à un accroissement des LDOS. Il serait intéressant par la suite d'étudier les temps de vie de l'erbium à 1,5 μm pour ces différents échantillons afin d'avoir plus d'information sur les mécanismes de désexcitation de l'erbium.

Ces derniers résultats suggèrent que les couches les plus minces nécessitent un nombre de sensibilisateurs plus importants, comme observé pour la PL au chapitre V. L'on s'attend alors à une EL plus intense des couches les plus minces enrichies avec plus de Si. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé une série d'échantillons à fort excès de Si pour différentes épaisseurs allant de ~15 nm à 95 nm.

VI.6.2. Influence de l'épaisseur pour un fort excès de silicium

L'excès de Si dans tous ces échantillons est porté à 18 at.% environ, ce qui représente plus du double de l'excès de Si étudié pour la précédente série (figure VI.15). On peut voir sur la figure VI.18 que le signal d'EL augmente progressivement lorsque l'épaisseur passe de 15 nm à 42 nm puis chute fortement pour des épaisseurs plus grandes. L'optimum d'EL est cette fois obtenu pour une épaisseur de 42 nm. On peut

également noter deux différences importantes par rapport à la série possédant un excès de Si de 8 at.% : (i) les tensions seuil d'EL sont plus faibles, du fait de l'excès de Si plus fort et (ii) le signal d'EL est relativement élevé, même pour une épaisseur de 15 nm.

Ces résultats confirment notre hypothèse concernant le rôle des nc-Si : l'augmentation de l'excès de Si augmente le nombre de nc-Si sensibilisateurs des ions Er au sein des couches les plus minces, permettant ainsi l'augmentation du signal d'EL à 1,5 μm. L'optimum est atteint pour une épaisseur de 42 nm environ.

Pour des épaisseurs plus élevées, l'agglomération du Si est favorisée, résultant en la formation de larges nc-Si au détriment de leur densité, réduisant ainsi le signal d'EL. Il faut noter également que l'augmentation de l'excès de Si a pour conséquence la réduction de la barrière de potentiel Φ_B , augmentant ainsi la conductivité comme démontré par Habermehl et al. pour le SiN_x [35].

Ce fort excès de Si permet donc de cumuler les deux avantages de bonnes propriétés de conduction dans les films très minces et de meilleure sensibilisation des ions Er³⁺. Les résultats nous paraissent prometteurs, notamment pour la couche de 15 nm qui présente une faible tension seuil (~5 V), très utile pour de futures applications. Des travaux sont envisagés pour estimer le nombre d'Er³⁺ excités.

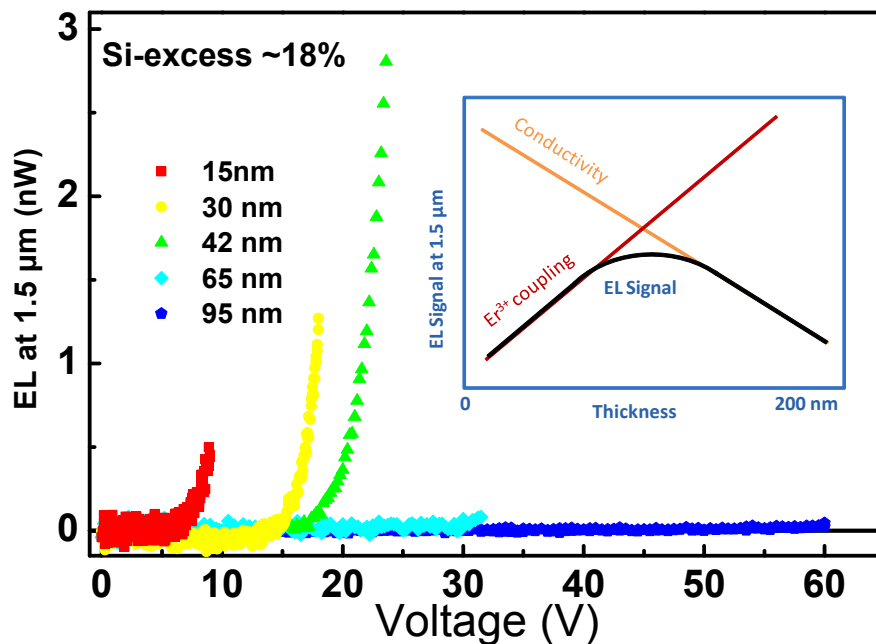


Figure VI.18: Signal d'électroluminescence détecté à 1,5 μm en fonction de la tension appliquée sur les DEL de SiO_x:Er pour différentes épaisseurs de matériau contenant un excès de Si de ~18 at.%. Encart : Illustration du comportement de la conductivité et de la proportion d'ions Er³⁺ couplés, en fonction de l'épaisseur de la couche,⁺ suggérant un compromis pour une épaisseur intermédiaire permettant d'optimiser le signal EL.

VI.7. RENDEMENT QUANTIQUE EXTERNE

Afin de conclure sur les influences respectives de l'épaisseur et de l'excès de Si sur l'EL à 1,5 μm des couches de SiO_x:Er, nous cherchons à comparer les rendements quantiques externes de tous les échantillons analysés. Le rendement quantique externe (External Quantum Efficiency – EQE) représente le ratio entre la quantité de signal d'EL et la quantité de porteurs injectés dans la structure. Il peut être plus simplement décrit par le nombre de photons émis (et détectés) par porteurs injectés.

Les valeurs de EQE sont montrées figure VI.19 pour les différentes épaisseurs des deux séries d'échantillons contenant respectivement des excès de Si de 7 at.% et 18 at.%. On constate que les deux séries ne présentent pas les mêmes tendances en fonction de l'épaisseur.

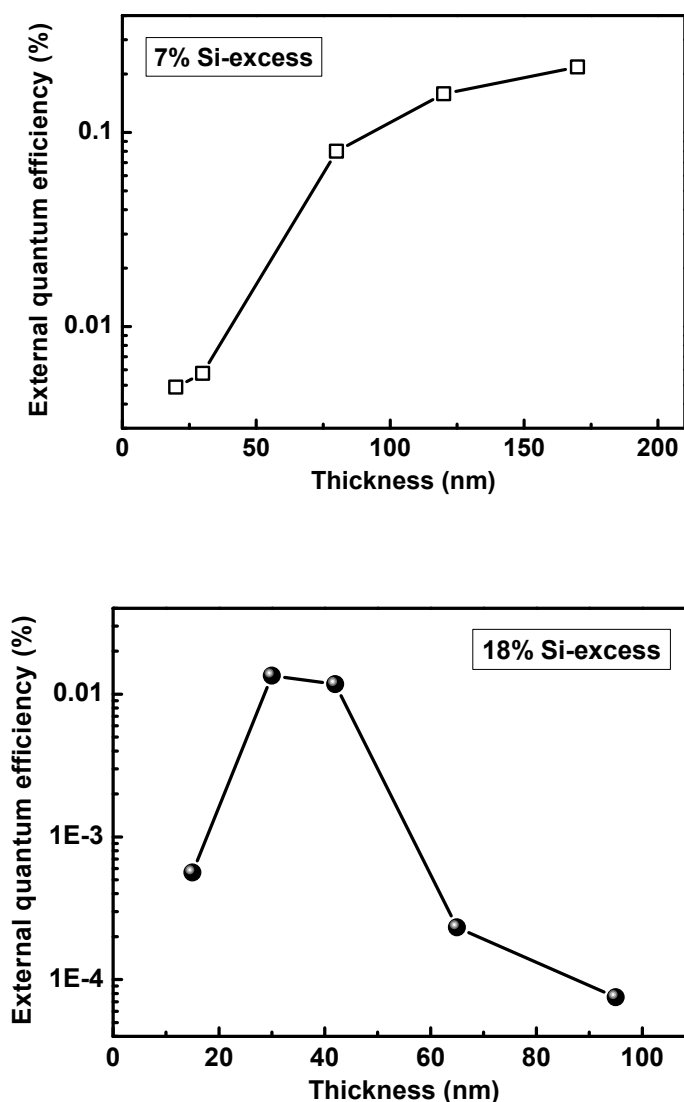


Figure VI.19: Evolution du rendement quantique externe avec l'épaisseur pour : a) 7 at.% et b) 18 at.% d'excès de Si

La série contenant 7 at.% de Si en excès augmente continuellement jusqu'à une valeur de quasi saturation de EQE ~0.3% à 170 nm. La série contenant un excès de Si de 18 at.% montre, par contre, un optimum d'EQE aux alentours de 40 nm puis décroît pour de plus fortes épaisseurs.

Un tel comportement s'explique encore une fois par la manière dont s'arrangent les atomes de Si en excès en fonction de l'épaisseur et de l'excès de Si. Pour la série contenant 7 at.% de Si en excès, les couches les plus minces souffrent d'un manque de sensibilisateurs pour l'erbium. Ces sensibilisateurs se forment progressivement en augmentant l'épaisseur. Par contre, pour la série contenant 18 at.% de Si, il y a déjà une quantité suffisante de sensibilisateurs pour les faibles épaisseurs. Lorsque l'épaisseur augmente, les nc-Si augmentent en nombre et en taille jusqu'à devenir gros et moins dense pour ne sensibiliser qu'une fraction décroissante des ions Er³⁺, ce qui réduit l'EQE. De même, on constate que l'EQE est plus faible pour toute la série 18 at.% que celle à 7 at.%. Ce résultat s'explique par le fait que pour cette dernière série, une fraction non négligeable des atomes de Si en excès non agglomérés sont dispersés dans la matrice et constituent probablement des canaux non-radiatifs à l'émission des Er³⁺.

A travers les différents résultats de ce chapitre nous avons montré l'influence de l'épaisseur et de l'excès de Si sur les propriétés de conduction et d'EL de diodes de SiO_x:Er. Les propriétés de transport et d'EL sont toutes deux fortement liées à la manière dont sont organisés les atomes de Si en excès. Pour obtenir une bonne conduction, il est préférable que les atomes de Si en excès soient dispersés dans la matrice, afin qu'il existe un grand nombre d'états localisés qui sont des relais pour le transport de porteurs. A l'inverse, la sensibilisation des ions Er³⁺ nécessite elle la présence de nc-Si et donc une agglomération des atomes de Si en excès. Ces deux nécessités sont ne peuvent être remplies en même temps dans ce type d'échantillons. C'est une des raisons pour laquelle le rendement quantique externe est relativement faible au sein du SiO_x:Er.

Nous cherchons donc par la suite à étudier des matrices hôtes alternatives pour l'erbium. Notamment les matrices nitrures de silicium et oxynitrures de silicium, qui sont intéressantes pour leurs meilleures conduction que le SiO₂.

RÉFÉRENCES

- [1] Y. H. Xie, E. A. Fitzgerald, and Y. J. Mii, *J. Appl. Phys.* **70**, 3223 (1991).
- [2] J. Palm, F. Gan, B. Zheng, J. Mitchel, L.C. Kimerling: *Phys. Rev. B* **54**, 17603 (1996)
- [3] F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa, A. Polman, S. Libertino, R. Barklie, and D. Carey, *J. Appl. Phys.* **78**, 3874 (1995)
- [4] I. Izeddin, M. A. J. Klik, N. Q. Vinh, M. S. Bresler, and T. Gregorkiewicz, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 077401 (2007)
- [5] S. Coffa, F. Priolo, G. Franzo, V. Bellani, A. Carnera, and C. Spinella, *Phys. Rev. B* **48**, 11782 (1993)
- [6] G. Franzò, F. Priolo, S. Coffa, A. Polman, A. Carnera: *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2235 (1994)
- [7] S. Lombardo, S. U. Campisano, G. N. van den Hoven, A. Cacciato, and A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1942 (1993)
- [8] J. Stimmer, A. Reittinger, J. F. Nu'tzel, G. Abstreiter, H. Holzbrecher, and Ch. Buchal, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3290 (1996)
- [9] W.J. Miniscalco, *J. Lightwave Techn.* **9**, 234 (1991)
- [10] A.J. Kenyon, *Progr. Quantum Electron.* **26** (2002).
- [11] F. Iacona, D. Pacifici, A. Irrera, M. Miritello, G. Franzò, F. Priolo, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, and P. G. Fallica, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3242 (2002)
- [12] A. Nazarov, J. M. Sun, W. Skorupa, R. A. Yankov, I. N. Osiyuk, I. P. Tjagulskii, V. S. Lysenko, and T. Gebel, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 151914 (2005)
- [13] K. Sun, W. J. Xu, B. Zhang, L. P. You, G. Z. Ran, and G. G. Qin, *Nanotechnology* **19**, 105708 (2008)
- [14] O. Jambois, Y. Berencen, K. Hijazi, M. Wojdak, A. J. Kenyon, F. Goubilleau, R. Rizk, and B. Garrido, *J. Appl. Phys.* **106**(6), 063526 (2009).
- [15] N.F. Mott and E.A. Davis ; *Electronic Process in Non-crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1979
- [16] R. Fowler and L. Nordheim *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **119** 173-181 (1928)
- [17] Z.A. Weinberg, *J. Appl. Phys.* **53**, 552(1982)
- [18] M.P. Houg, Y.H. Wang and W.J. Chang, *J. Appl. Phys.* **86**, 1488, (1999);
- [19] D. J. DiMaria and E. Cartier, *Journal of Applied Physics*, **78**, 3883, (1995)
- [20] J. Frenkel, *Phys. Rev.*, **54**, pp. 647-648, (1938)
- [21] H.C. de Graaf and M. Huybers, *Solid State Electron.* **25**, 67 (1982)
- [22] M. A. Lampert, *Phys. Rev.* **103**, 1648 (1956).
- [23] M. Fuji, Y. Inoue, S. Hayashi and K. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **68** (26), (1996)
- [24] M. A. Rafiq, Y. Tsuchiya, H. Mizuta, S. Oda, S. Uno, Z. A. K. Durrani, and W. I. Milne, *J. Appl. Phys.* **100**, 014303 (2006) ;
- [25] G. Franzo, A. Irrera, E. C. Moreira, M. Miritello, F. Iacona, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, P. G. Fallica, and F. Priolo, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **A74**, (2002)
- [26] J. Carreras, O. Jambois, S. Lombardo and B. Garrido, *Nanotechnology* **20**, 155201 (2009);

- [27] A. Irrera, F. Iacona, I. Crupi, C. D. Presti, G. Franzò, C. Bongiorno, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, A. Piana, P. G. Fallica, A. Canino, and F. Priolo, *Nanotechnology* **17**, 1428 (2006)
- [28] S. Prezioso, A. Anopchenko, Z. Gaburro, L. Pavesi, G. Pucker, L. Vanzetti, and P. Bellutti, *J. Appl. Phys.* **104**, 063103 (2008)
- [29] C. Busseret, A. Souifi, T. Baron, S. Monfray, N. Buffet, E. Gautier, M.N. Semeria, *Mat. Sci. Eng. C* **19**, 237 (2002).
- [30] F. Priolo, C. D. Presti, G. Franzò, A. Irrera, I. Crupi, F. Iacona, G. Di Stefano, A. Piana, D. Sanfilippo, and P. G. Fallica, *Phys. Rev. B* **73**, 113302 (2006)
- [31] A. Irrera, D. Pacifici, M. Miritello, G. Franzò, F. Priolo, F. Iacona, D. Sanfilippo, G. DiStefano, P.G. Fallica: *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1866 (2002)
- [32] Y. Berencén, J. Carreras, O. Jambois, J.M. Ramírez, J.A. Rodríguez, C. Domínguez, C.E. Hunt and B. Garrido, *Opt. Exp.* **19**, pp. A234-A244 (2011).
- [33] A. R. Chowdhuri, D.-U. Jin, J. Rosado, and C. G. Takoudis, *Phys. Rev. B* **67**, 245305 (2003);
- [34] I. W. Boyd and J. I. B. Wilson, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 320 (1987);
- [35] S. Habermehl and C. Carmignani, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 261 (2002);
- [36] T.Z. Lu, M. Alexe, R. Scholz, V. Talalaev and M. Zacharias, *J. Appl. Phys.* **100**, 014310 (2006) ;
- [37] O. Jambois, F. Gourbilleau, A. J. Kenyon, J. Montserrat, R. Rizk, and B. Garrido, *Opt. Express* **18**, 2230 (2010)

Chapitre VII

Erbium dans des matrices de nitrures et d'oxynitrures de silicium

Ce chapitre décrit la fabrication et la caractérisation de matrices hôtes nitrures et oxynitrures pour l'erbium. Une première partie expose l'intérêt de ces matrices et décrit certains résultats importants reportés dans la littérature. Nous nous focalisons ensuite sur l'optimisation de la fabrication de ces matrices par différentes approches de pulvérisation. Nous montrons que selon l'approche de pulvérisation utilisée, les matrices hôtes optimales pour l'émission de l'erbium présentent des compositions différentes. L'attention est portée ensuite sur les mécanismes d'excitation des ions Er^{3+} au sein de ces matrices. Nous utilisons notamment des résultats de photoluminescence à basse température et des résultats de cathodoluminescence pour analyser les mécanismes d'excitation et les centres luminescents. Pour finir, nous comparons les résultats d'électroluminescence de l'erbium introduit dans des DELs de composition différentes (SiO_2 , SiO_x , SiO_xN_y , SiN_x et Si_3N_4) et montrons ainsi le caractère prometteur des DELs $SiN_x:Er$

VII.1. INTRODUCTION

L'utilisation de matrices de nitrures ou d'oxynitrures de silicium s'est largement répandue ces derniers temps parmi les groupes de recherche travaillant sur les propriétés luminescentes des matériaux compatibles CMOS. De tels matériaux sont très intéressants pour de futures applications : l'introduction d'azote permet un meilleur confinement optique via l'augmentation de l'indice, tout en favorisant notablement l'injection et le transport des porteurs lors d'une excitation électrique. Cela est dû au

rétrécissement du gap en fonction de l'incorporation de l'azote dans le SiO_2 , jusqu'à une taille de gap de 5.6 eV pour le nitrure de silicium Si_3N_4 . Nous décrivons dans ce qui suit, et de manière non-exhaustive, quelques travaux réalisés sur les propriétés des matrices de nitrures et d'oxynitrures de silicium en tant que couches hôtes et/ou émettrices.

Plusieurs publications récentes démontrent l'intérêt de l'utilisation de matrices SiN_x et SiO_xN_y pour l'émission de PL dans le visible [1-3] et pour la sensibilisation de l'erbium [4-8]. Un phénomène d'émission stimulé a notamment été démontré à 1,5 μm au sein d'un guide d'ondes de $\text{SiN}_x\text{:Er}$ [9] et à 1,1 μm pour des micro-disques de $\text{SiN}_x\text{:Nd}$ [10]. Il a aussi été reporté récemment une inversion de population (d'une valeur de 0.75) au sein de guides d'ondes de $\text{SiN}_x\text{:Er}$ [11]. Cette inversion de population a cependant été obtenue par l'utilisation d'un laser de pompe de 1480 nm, résonant avec le premier niveau d'énergie de l'erbium. Une inversion de population des ions Er^{3+} par excitation indirecte via les sensibilisateurs Si, reste donc à démontrer dans ces matrices. Ces matériaux présentent également de bonnes propriétés d'électroluminescence (EL), que ce soit dans le visible pour le SiN_x [12-14] ou à 1.5 μm pour le $\text{SiN}_x\text{:Er}$ [15].

L'utilisation de matrices de nitrures et d'oxynitrures de silicium pour la sensibilisation de terres rares est donc un domaine en plein développement, car la plupart des études décrites plus haut datent de 2007 à ce jour. Nous cherchons donc dans cette partie à fabriquer des matrices hôtes riches en azote adaptées à l'excitation et la luminescence des ions Er^{3+} .

VII.2. DIFFERENTES APPROCHES DE FABRICATION

Le dispositif de pulvérisation magnétron disponible au laboratoire, nous permet d'envisager différentes approches pour l'élaboration d'échantillons de nitrures et d'oxynitrures de silicium. En effet, nous avons vu au premier chapitre que, pour incorporer de l'azote au sein d'un film fabriqué par la technique de pulvérisation, on peut : i) soit pulvériser directement une cible contenant de l'azote (par exemple Si_3N_4) sous plasma neutre d'Ar ou ii) soit procéder à la pulvérisation réactive d'une cible de Si sous un mélange d'argon et d'azote dans le plasma. Nous disposons donc d'un certain nombre de combinaisons pour fabriquer des couches minces à base de silicium et d'azote. Nous testons ici les possibilités offertes par ces combinaisons, dans le but d'optimiser le signal de PL pour chacune des approches utilisées et de les comparer.

VII.2.1. Pulvérisation non réactive (3 cathodes)

Cette configuration est très similaire à la méthode utilisée précédemment pour déposer du $\text{SiO}_x\text{:Er}$, avec pour seule différence le remplacement de la cible de silicium par une cible de nitrure de silicium (Si_3N_4). L'inconvénient d'une telle méthode est que l'on ne peut varier indépendamment les quantités de Si en excès, d'oxygène et d'azote. Nous avons d'abord varié la puissance appliquée sur la cathode SiO_2 , tous paramètres étant gardés constants par ailleurs. De cette manière, nous obtenons une série d'échantillons de teneur variable en Si, O et N. En ce qui concerne la teneur en erbium, les mesures SIMS montrent qu'elle n'est quasiment pas affectée par la variation de puissance sur la cathode SiO_2 . Les résultats d'analyse XPS en fonction de la puissance appliquée sur la cathode de SiO_2 ainsi que la variation de l'indice de réfraction sont

montrés sur la figure VII.1. Sur la figure de gauche, les profils XPS attestent d'une composition homogène sur toute la profondeur des films. Sur la figure de droite, on constate que l'accroissement de la puissance appliquée sur la cible SiO_2 , nommée P_{SiO_2} , se traduit par une diminution progressive de la teneur en azote au bénéfice de celle de l'oxygène, comme attendu. D'autre part, la teneur totale en silicium évolue peu. Le silicium est apporté par les deux cathodes, Si_3N_4 et SiO_2 , il est donc intéressant d'examiner l'excès de Si contenu dans les échantillons déposés.

Cet excès de Si est défini par le pourcentage de Si introduit en plus de la concentration qui existerait dans un mélange 1:1 entre SiO_2 et Si_3N_4 . Parmi le nombre total d'atomes de Si présents dans l'échantillon, une partie se lie à deux atomes d'oxygène et une autre à $4/3$ d'atomes d'azote (composé stœchiométrique), le reste est donc considéré comme un excès estimé par :

$$x = \frac{[\text{Si}] - \frac{[\text{O}]}{2} - 3 \cdot \frac{[\text{N}]}{4}}{[\text{Si}] + [\text{O}] + [\text{N}]} \quad \text{eq. VII.1}$$

L'évolution des valeurs de Si en excès avec P_{SiO_2} est montrée sur la figure VII.1 (côté droit). On peut voir que celles-ci diminuent (légèrement) à mesure que P_{SiO_2} augmente. Nous ne disposons pas des mesures XPS pour les valeurs de P_{SiO_2} supérieures à 4 W.cm^{-2} , mais nous constatons une certaine tendance à la baisse des teneurs en azote et en excès de Si, tout à fait compatible avec la décroissance de l'indice de réfraction. Etant donné la diminution constante de l'indice de réfraction avec P_{SiO_2} , nous supposons que la teneur en azote et l'excès de Si vont tous deux continuer à baisser, et la teneur en oxygène augmenter.

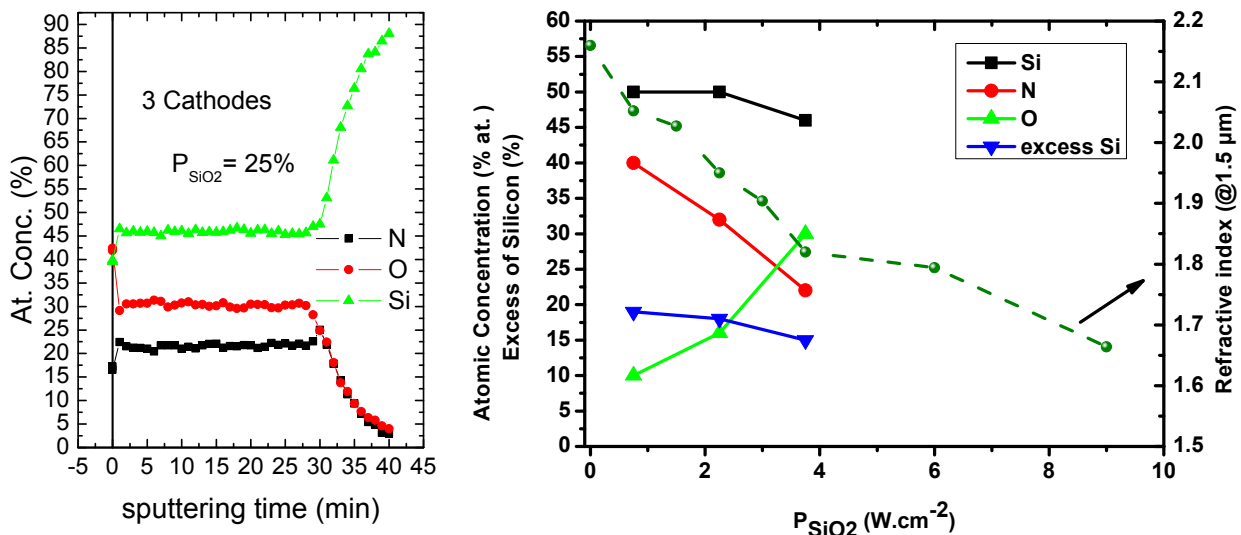


Figure VII.1 : A gauche : profils type de Si, O et N. A droite : Evolution des concentrations en Silicium, Azote et Oxygène en fonction de la puissance appliquée sur la cathode SiO_2 . Nous montrons également l'évolution de l'excès de Si par rapport à la stœchiométrie, ainsi que la variation de l'indice de réfraction mesuré à $1,5 \mu\text{m}$.

Concernant l'évolution du signal de PL avec P_{SiO_2} , les figures VII.2 a) et b) montrent les variations des intensités à $1,5 \mu\text{m}$ et autour de 725 nm (échantillons recuits à $900 \text{ }^\circ\text{C}$). Pour l'émission à $1,5 \mu\text{m}$ dont un spectre type est montré dans l'encart, elle est attribuée à la transition ${}^4I_{13/2} \Rightarrow {}^4I_{15/2}$ des ions Er^{3+} . Celle-ci augmente progressivement jusqu'à $P_{SiO_2} \approx 4 \text{ W.cm}^{-2}$ puis diminue ensuite pour de plus fortes valeurs de P_{SiO_2} . Notons ici que l'optimum est atteint pour des concentrations de $[\text{Si}] = 46\%$, $[\text{O}] = 30\%$ et $[\text{N}] = 22\%$, ce qui nous donne $\text{SiO}_{0,65}\text{N}_{0,48}$. L'évolution de l'intensité de PL dans le visible (autour de 725 nm) est également montrée figure VII.2 b). Pour la PL visible, on observe une évolution similaire à celle de l'intensité de PL à $1,5 \mu\text{m}$.

Dans la gamme de variation de P_{SiO_2} ($0\text{-}4 \text{ W.cm}^{-2}$), l'excès de Si varie peu tandis que la concentration en azote diminue progressivement au profit de celle de l'oxygène (Fig VII.1). On peut donc supposer, à ce stade, que le facteur important est la teneur en oxygène. Les études de différents groupes de recherche portant sur l'environnement local de l' Er^{3+} [16,17] et montrant le rôle crucial de l'oxygène dans l'accroissement de la concentration d'ions Er^{3+} optiquement actifs, nous incitent à considérer que l'optimum de PL est atteint pour une teneur notable en O, procurée par $P_{SiO_2} \approx 4 \text{ W.cm}^{-2}$, et correspondant à un environnement local optimal pour l'émission de l' Er^{3+} . Néanmoins, on constate que l'intensité de PL diminue pour $P_{SiO_2} > 4 \text{ W.cm}^{-2}$, où la teneur en oxygène n'a aucune raison de diminuer.

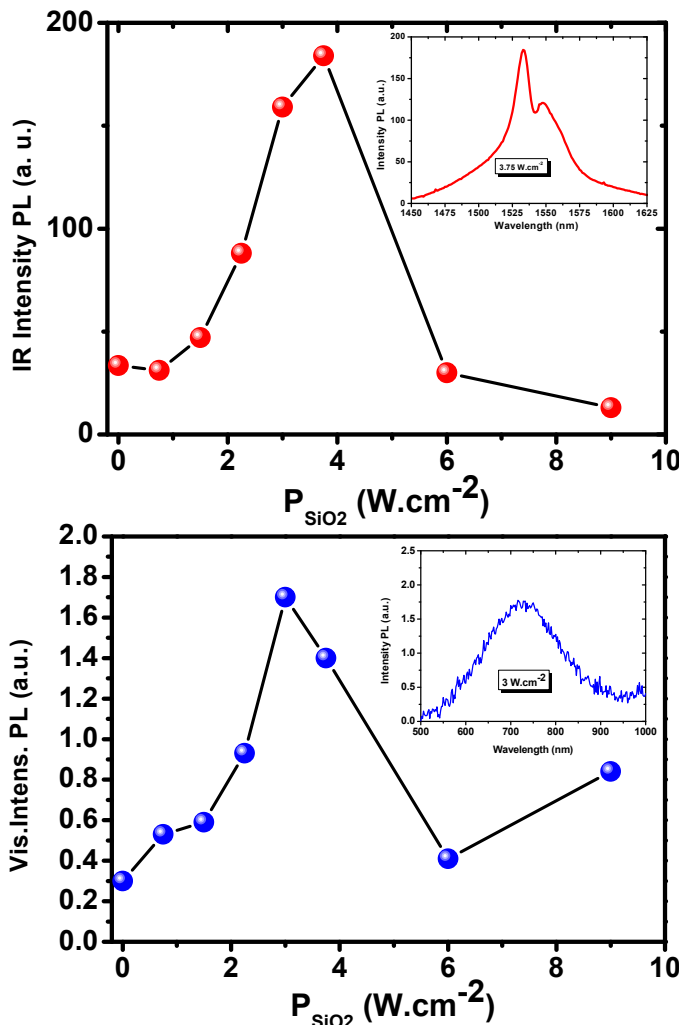


Figure VII.2 : Evolution des intensités de PL intégrées en fonction de la puissance appliquée sur la cathode SiO_2 , à $1,5 \mu\text{m}$ (en haut) et à 725 nm (en bas). Des spectres type correspondants sont montrés dans l'encart de chaque figure, tels qu'obtenus pour $P_{SiO_2} = 3,75 \text{ W.cm}^{-2}$.

Cela signifie qu'une quantité d'oxygène trop importante n'est pas non plus bénéfique pour la PL de l'erbium. On peut donc avancé que l'optimum de PL à $1,5 \mu\text{m}$ pour ce genre de dépôt est un compromis obtenu entre la quantité d'azote et la quantité d'oxygène.

La bande de PL observée dans le visible, est située entre 700 et 750 nm (voir spectre type dans l'encart). Ces bandes d'émission paraissent éloignées des longueurs d'onde d'émission des états localisés décrits par Yerci *et al.* [15] émettant entre 500 et 700 nm. Il est donc fort probable que cette bande d'émission ait pour origine les nc-Si, comme c'est le cas pour les couches de SiO_x . D'autre part, on observe (non montré) que les bandes de PL ne se translatent quasiment pas en longueur d'onde avec P_{SiO_2} . Ceci est cohérent avec le fait que l'excès de Si évolue peu (cf. fig. VII.2).

VII.2.2. Pulvérisation réactive sous $\text{Ar}+\text{N}_2$

L'autre approche utilisée pour le dépôt de films nitrurés est la pulvérisation réactive. Elle consiste à introduire dans le plasma un gaz interagissant avec les espèces pulvérisées. Nous mélangeons ici des proportions variables d'azote à l'Ar du plasma.

Nous explorons dans un premier temps l'influence de la présence de N_2 dans le plasma, lors de la co-pulvérisation des trois cathodes confocales (SiO_2 , Si, Er_2O_3), comme pour le dépôt du $\text{SiO}_x:\text{Er}$. L'azote est introduit avec un flux constant de $F_{\text{N}_2} = 1 \text{ sccm}$ et nous faisons varier la puissance appliquée sur la cathode de SiO_2 , les autres paramètres étant gardés constants. Comme montré sur la figure VII.3, l'accroissement de la puissance appliquée sur la cathode de SiO_2 conduit à une décroissance très importante de l'intensité de PL à $1,5 \mu\text{m}$. Par conséquent, l'introduction d'oxygène via la pulvérisation de SiO_2 dans le cas de pulvérisation réactive est préjudiciable à l'émission de l'erbium, contrairement au cas de la pulvérisation non réactive où une certaine quantité d'oxygène est nécessaire à l'optimisation. Ce constat nous a conduit à abandonner l'usage de la cathode SiO_2 pour la pulvérisation réactive et à n'utiliser que les deux cathodes Si et Er_2O_3 sous atmosphère $\text{Ar}+\text{N}_2$.

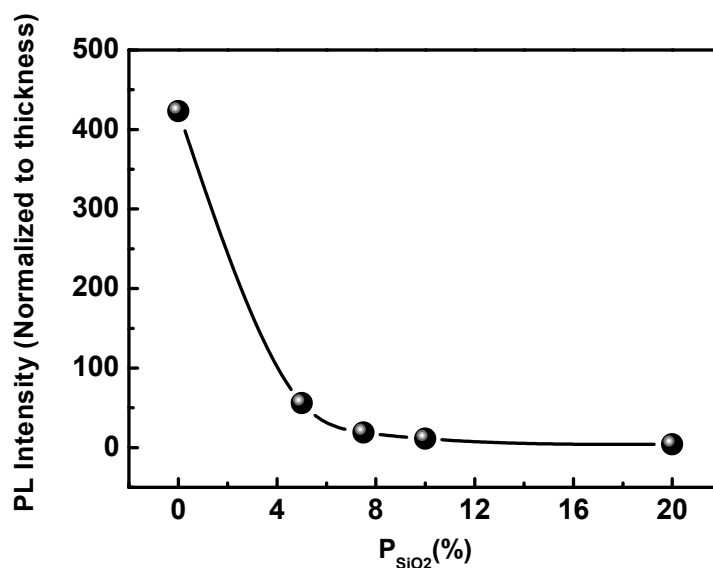


Figure VII.3. : Evolution de l'intensité de PL à $1,5 \mu\text{m}$ en fonction de la puissance appliquée sur la cathode SiO_2 sous un flux d'azote ($F_{\text{N}_2} = 1 \text{ SCCM}$) mélangé à l'Ar du plasma.

Nous avons ainsi élaboré une série d'échantillons en faisant varier le flux d'azote, F_{N_2} , de 0,5 à 2 sccm. Les résultats de mesures de composition par XPS sont montrés sur la figure VII.4 : à gauche les profils type attestant d'une composition très homogène sur toute la couche déposée, à droite, l'évolution de la concentration des éléments et celle de l'indice de réfraction. Comme attendu, la teneur en oxygène est très faible ($\sim 3\%$) car la seule source est dorénavant la cible d' Er_2O_3 . On constate également que lorsque F_{N_2} passe de 0,5 à 1 SCCM, la teneur en azote augmente progressivement au détriment de celle du silicium. Les deux concentrations tendent vers une même valeur (50%). D'autre part, l'excès de Si calculé selon la relation VII.1 décroît continuellement, du fait de l'incorporation progressive d'azote. Notons que l'excès de Si et l'indice de réfraction évoluent de manière identique, ce dernier tendant d'ailleurs vers l'indice de réfraction du Si_3N_4 stœchiométrique pour les plus fortes valeurs de F_{N_2} .

On peut donc suggérer que l'augmentation progressive de F_{N_2} se traduit par une évolution progressive de la composition du matériau, partant d'une composition proche du silicium pour tendre vers une composition proche du Si_3N_4 .

Cette technique de dépôt nous permet donc de faire varier à la fois la quantité de Si et celle de N. A noter que le caractère réactif du dépôt est très sensible à la quantité d'azote introduit dans le plasma : la quantité d'azote dans le dépôt a presque doublée lorsque l'on passe de $F_{N_2} = 0,5$ SCCM à $F_{N_2} = 1,00$ SCCM.

Les spectres de PL à $1,5 \mu m$ sont montrés sur la figure VII.5 pour différentes valeurs de F_{N_2} . Aucun des échantillons fabriqués par pulvérisation réactive ne présente de signal de PL dans la gamme du visible. Dans l'encart, nous montrons l'évolution de la PL intégrée à $1,5 \mu m$ en fonction de F_{N_2} . L'émission à $1,5 \mu m$ augmente subitement, de plus d'un ordre de grandeur, pour une teneur donnée d'azote correspondant à $F_{N_2} = 0,75$ SCCM. Aucune émission n'est détectée pour les échantillons dépourvus d'azote ($F_{N_2} = 0$) dont la présence apparaît donc comme nécessaire pour rendre actifs les ions Er^{3+} .

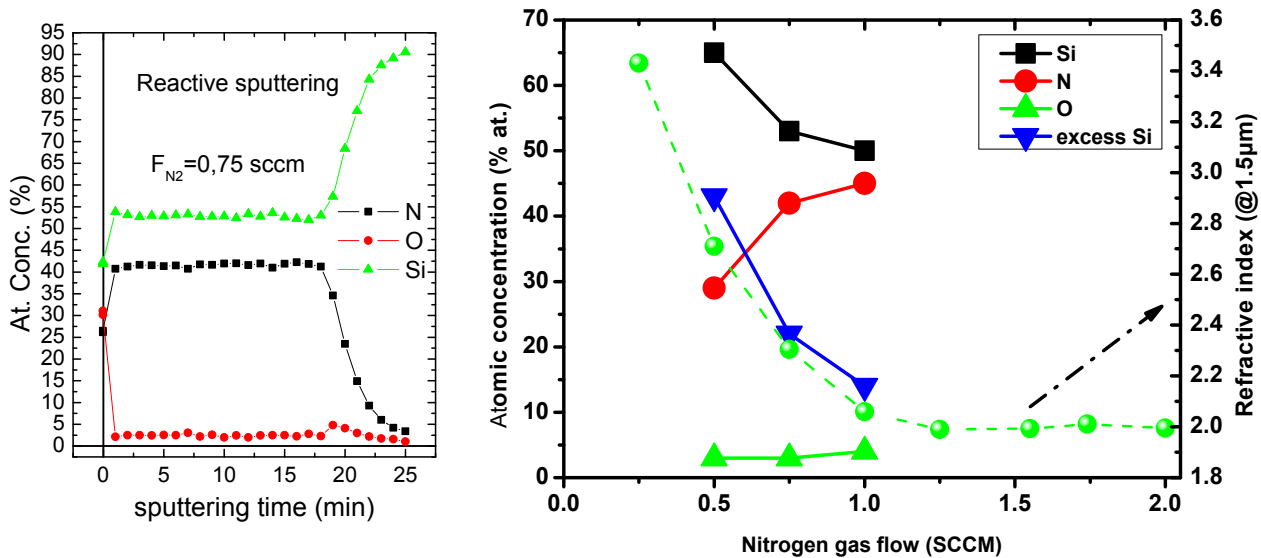


Figure VII.4 : A gauche : profils type de Si, O et N. A droite : Evolution des concentrations de Si, N et O en fonction du flux d'azote introduit dans la chambre de pulvérisation. Nous montrons également l'évolution de l'excès de Si par rapport à la stœchiométrie, ainsi que la variation de l'indice de réfraction mesuré à $1,5 \mu m$.

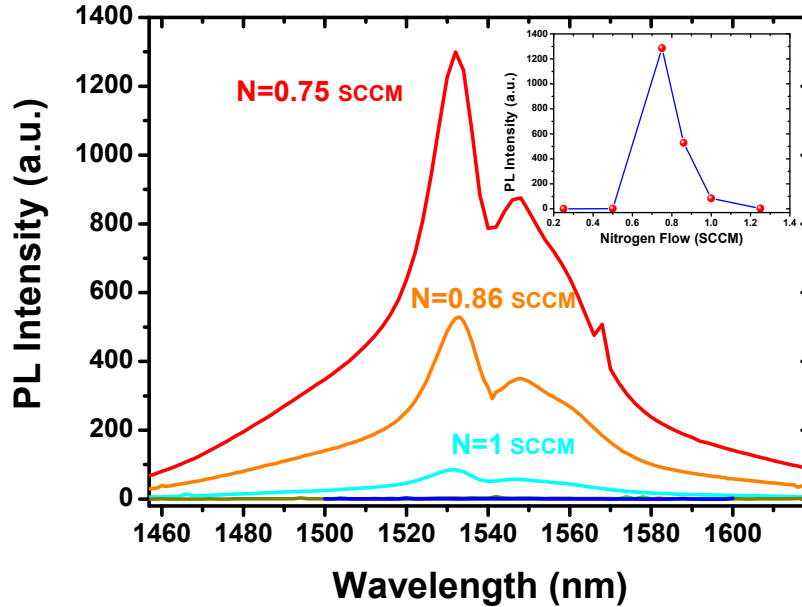


Figure VII.5 : Spectres de PL des échantillons de $\text{SiN}_x\text{:Er}$ pour différentes valeurs du flux d'azote introduit au sein de l'enceinte. Encart : évolution de la PL intégrée en fonction de F_{N_2} .

VII.2.3. Comparaison entre les matrices

L'intérêt de cette première partie réside dans la comparaison des différentes matrices hôtes des ions Er^{3+} obtenues par deux approches de dépôt (réactif et non-réactif). Ces matrices vont du Silicium pur ($\text{Si}:\text{Er}$, aucun signal de PL à l'ambiante) au $\text{SiN}_x\text{:Er}$ (contenant quelques % d'oxygène), en passant par diverses compositions de SiO_xN_y . La figure VII.6 compare les émissions des ions Er^{3+} à $1,5 \mu\text{m}$ introduits dans ces différentes matrices ainsi que dans un échantillon référence $\text{SiO}_x\text{:Er}$. On constate que l'échantillon déposé sous plasma réactif avec deux cibles, Si et Er_2O_3 , est le seul dont l'intensité PL est comparable à la référence $\text{SiO}_x\text{:Er}$. Les deux autres types d'échantillons, c'est-à-dire celui fabriqué par pulvérisation réactive avec 3 cathodes incluant SiO_2 et celui réalisé par pulvérisation non réactive présentent un signal de PL inférieur d'au moins un ordre de grandeur. Bien que l'intensité de PL ne renseigne que partiellement sur l'efficacité de transfert et le nombre d'ions Er^{3+} excités, un écart d'un ordre de grandeur nous paraît significatif. Cela démontre que les matrices hôtes SiO_x et SiN_x (peu riche en O) sont plus appropriées, quant à l'excitation et l'émission de l'erbium.

Une autre conclusion est que l'intensité de PL de l' Er^{3+} au sein du SiN_x est comparable à celle obtenue sur le meilleur échantillon de $\text{SiO}_x\text{:Er}$. Etant donné que c'est un premier travail d'investigation, il manque par exemple une optimisation de la concentration en erbium et de la température de dépôt, mais toutefois, ce résultat est très prometteur pour l'avenir.

Dans la partie qui suit nous examinons les mécanismes d'excitation des ions Er dans les matrices nitrurées, ainsi le temps de déclin des émissions.

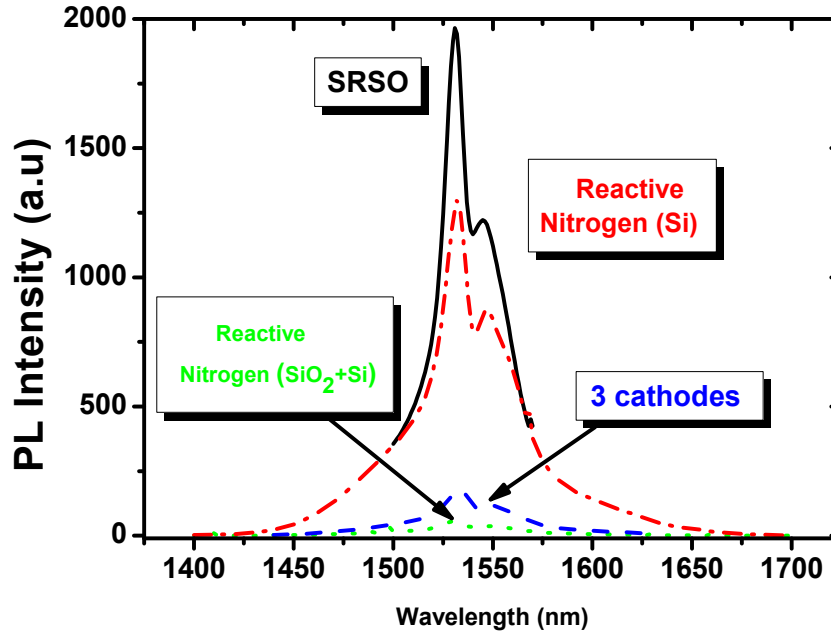


Figure VII.6 : Comparaison des spectres de PL infrarouge pour des échantillons de $\text{SiO}_x\text{:Er}$, $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:Er}$ et $\text{SiN}_x\text{:Er}$.

VII.3. MECANISMES D'EXCITATION ET CENTRES LUMINESCENTS

Nous avons vu que l'optimisation de la composition de la matrice était différente s'il s'agit d'une pulvérisation réactive ou non réactive. Les compositions optimales différentes, trouvées pour les deux cas, ont pour origine leurs teneurs bien différentes en oxygène et en azote. Nous nous proposons ici d'analyser les variations de la PL intégrée de l' Er^{3+} à 1,5 μm en fonction du rapport $[\text{N}]/[\text{O}]$ pour les deux sortes de pulvérisation, comme montrées sur la figure VII.7.

Dans le cas du *dépôt non-réactif*, le ratio $[\text{N}]/[\text{O}]$ varie avec la puissance appliquée sur la cathode SiO_2 , tout en maintenant presque inchangé l'excès de Si. On observe une nette augmentation de la PL intégrée jusqu'à un optimum pour $[\text{N}]/[\text{O}] \approx 1$, suivie d'une diminution progressive pour de plus fortes valeurs de $[\text{N}]/[\text{O}]$. Ce compromis entre $[\text{N}]$ et $[\text{O}]$ semble donc nécessaire pour optimiser le signal de PL. Il est atteint lorsque les concentrations d'azote et d'oxygène sont égales, i.e. pour une composition $\text{SiO}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ soit Si_2ON . On observe une différence d'intensité d'un facteur dix entre la PL optimale et les intensités les plus faibles.

Rappelons ici que tous les spectres de PL à 1,5 μm sont obtenus par une excitation non-résonante pour les ions Er^{3+} , indiquant une excitation indirecte de l'erbium. Il est fort probable que l'excitation des ions Er^{3+} se produise par le biais des centres luminescents détectés dans la gamme du visible par un mécanisme de transfert similaire à celui rencontré dans le système $\text{SiO}_x\text{:Er}$. Nous continuerons à appeler ces centres luminescents des nc-Si par confort. Cependant, il reste difficile à savoir si nous avons augmenté le transfert entre nc-Si et Er^{3+} ou si nous avons tout simplement amélioré le caractère optiquement actif des nc-Si via l'augmentation de la teneur en oxygène, ou encore l'environnement local de ions Erbium.

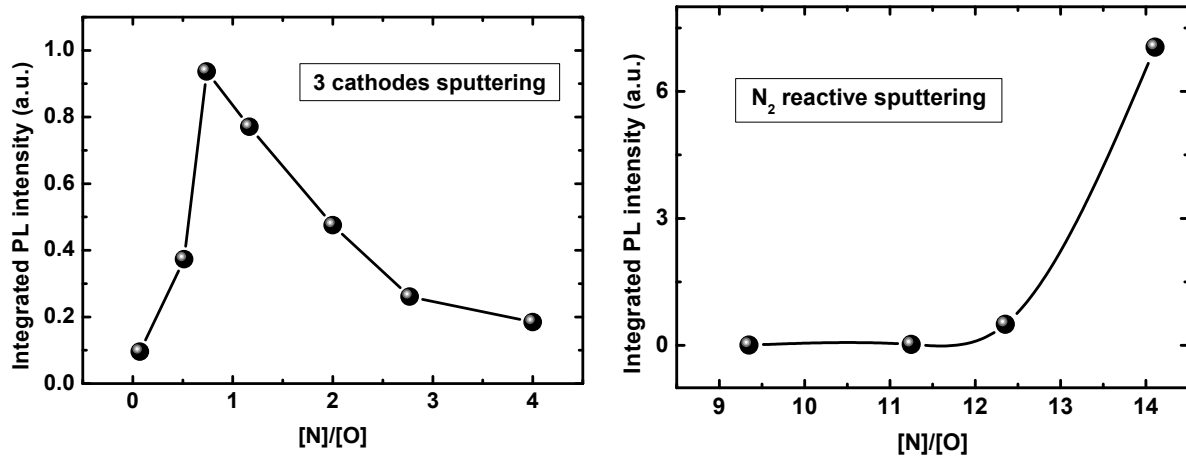


Figure VII.7 : Evolution de l'intensité PL intégrée à 1.5µm avec le rapport $[N]/[O]$, sur la gamme de mesure XPS obtenues pour la pulvérisation non réactive (côté gauche) et réactive (côté droit).

Pour cela, nous avons analysé le temps de déclin à 1,5 µm des différentes couches de SiO_xN_y . Ce temps varie de ~ 40 µs pour les plus faibles intensités de PL à ~ 80 µs pour les intensités les plus élevées. L'augmentation de l'intensité de PL d'un ordre de grandeur n'est donc pas due uniquement à l'amélioration de l'environnement local des ions Er^{3+} , mais surtout à une amélioration du couplage sensibilisateurs – Er^{3+} . D'autre part, il serait surprenant que l'augmentation de la quantité d'azote permette d'augmenter le nombre d' Er^{3+} optiquement actifs. Pour vérifier cette hypothèse, intéressons nous à la littérature existante.

En analysant des situations plus ou moins analogues reportées dans un certain nombre d'études, on note que ces dernières montrent que les atomes d'azote incorporés dans le SiO_x ont tendance à se positionner dans la zone interfaciale nc-Si/ SiO_2 . L'étude de Matsumoto *et al.* [18], par exemple, a corrélé l'amélioration de l'intensité de PL visible intégrée des SiO_xN_y à l'augmentation du temps de vie d'émission des nc-Si. Wojdak *et al.* [19] ont proposé que la présence d'azote donne lieu à des terminaisons Si-N tout autour des nc-Si en remplacement des liaisons Si=O usuelles. Hiller *et al.* ont démontré les mêmes conclusions avec une étude plus approfondie: les atomes d'azote permettent la passivation des liaisons pendantes à l'interface nc-Si/ SiO_2 [20].

Pour bien comprendre l'apport de ces études [18-20] sur nos résultats revenons d'abord sur les mesures de l'influence de l'azote sur la PL visible (fig. VII.2). En effet, ces différentes études expliquent bien l'évolution de la PL visible obtenue sur les couches SiO_xN_y . L'excès de Si augmentant peu, c'est la passivation croissante des nc-Si par des atomes d'azote qui peut expliquer l'augmentation de l'intensité de PL des nc-Si. D'autre part, la diminution constatée de l'intensité de PL des nc-Si lorsque [N] devient supérieur à [O] est probablement due à la création de défauts non-radiatifs. L'origine peut-être due à la contrainte induite par le désaccord de maille entre les liaisons Si-Si et les liaisons Si-N [18] : 7,8 Å pour Si_3N_4 contre 5,4 Å pour SiO_2 . Les études disponibles permettent donc d'expliquer l'évolution de l'intensité de PL dans le visible.

En ce qui concerne l'augmentation de l'intensité de PL des ions Er^{3+} à 1,5 µm, nous avons vu que l'augmentation du temps de vie ne suffisait pas à expliquer

totale de l'amélioration de l'intensité d'un ordre de grandeur. Il est donc possible qu'une amélioration du transfert nc-Si – Er³⁺ se produise, et qui serait due au rôle passivant de l'azote pour les liaisons pendantes à la surface des nc-Si. La réduction des canaux non-radiatifs qui en résulterait permettrait d'augmenter la probabilité de transfert d'énergie d'un nc-Si à un Er³⁺ voisin. La composition stœchiométrique Si₂ON:Er serait donc ici celle qui assure une passivation suffisante ou optimale des nc-Si. Cette hypothèse est corroborée par les travaux de Sandland *et al* [21] qui ont montré une corrélation entre la baisse du temps de vie d'émission de l'erbium et la proportion de liaisons pendantes du silicium dans le SiO_xN_y.

En ce qui concerne les couches déposées par *pulvérisation réactive*, on observe une nette amélioration de l'intensité de PL de l'Er lorsque le rapport [N]/[O] dépasse la valeur de 12. Un tel comportement est donc totalement différent de celui observé précédemment pour le SiO_xN_y, et il suggère un rôle préjudiciable de l'oxygène. Le mécanisme d'excitation est probablement différent dans le cas des couches de SiN_x. Les travaux récents réalisés sur les couches de SiN_x:Er [8,10,15] ont montré que les ions Er³⁺ au sein de ce matériau étaient excités indirectement par transfert d'énergie via des états localisés dans le gap du SiN_x. Dans ce cas de figure, la présence d'oxygène générerait des défauts non-radiatifs néfastes pour le transfert et/ou à la luminescence de l'Er³⁺. Précisons également que pour cette approche de pulvérisation réactive, le temps de déclin à 1,5 μm est supérieur d'environ un ordre de grandeur à celui obtenu pour le SiO_xN_y (τ_{tot} ~500 μs).

Pour analyser plus finement les mécanismes d'excitation, nous allons examiner le comportement de la PL à très basse température.

VII.3.1. Propriétés de PL à basse température

Nous analysons ici la dépendance en température de l'intensité de PL intégrée des ions Er³⁺ pour trois types de matrices hôtes : SiO_x, SiO_xN_y et SiN_x. La dépendance en température de l'émission de l'erbium à 1,5 μm se décompose généralement en deux domaines principaux :

- (i) de ~150 K à 300 K, se produit un phénomène d'extinction thermique de l'émission, généralement attribué à un processus de relaxation non-radiative de l'Er³⁺ par transfert inverse de l'énergie vers la matrice hôte, comme pour le cas du Si massif dopé Er [22], ou par un mécanisme Auger assisté par des pièges [23], l'ensemble étant assisté par phonons. Le transfert inverse est réduit dans le SiO_x car le désaccord est grand entre le gap de nc-Si et l'écart entre les niveaux ⁴I_{13/2} et ⁴I_{15/2}.
- (ii) pour T < ~150 K, différents processus dépendant de la température coexistent et sont principalement liés à la matrice hôte. Par exemple, pour l'erbium dans le Si massif, il existe un effet Auger entre les porteurs libres et les impuretés [24]. A l'inverse, lorsque l'Er³⁺ est inséré dans du SiO_x, l'extinction thermique pour T < 150 K est beaucoup moins prononcée du fait du confinement spatial des porteurs au sein des nc-Si.

Nous montrons sur la figure VII.8 la dépendance en température de l'intensité de PL à 1,5 μm pour les couches de SiO_x , SiO_xN_y et SiN_x dopés Er. Dans l'encart de chaque figure sont montrés les spectres de PL autour de 1,5 μm aux températures de 12 K et 300 K.

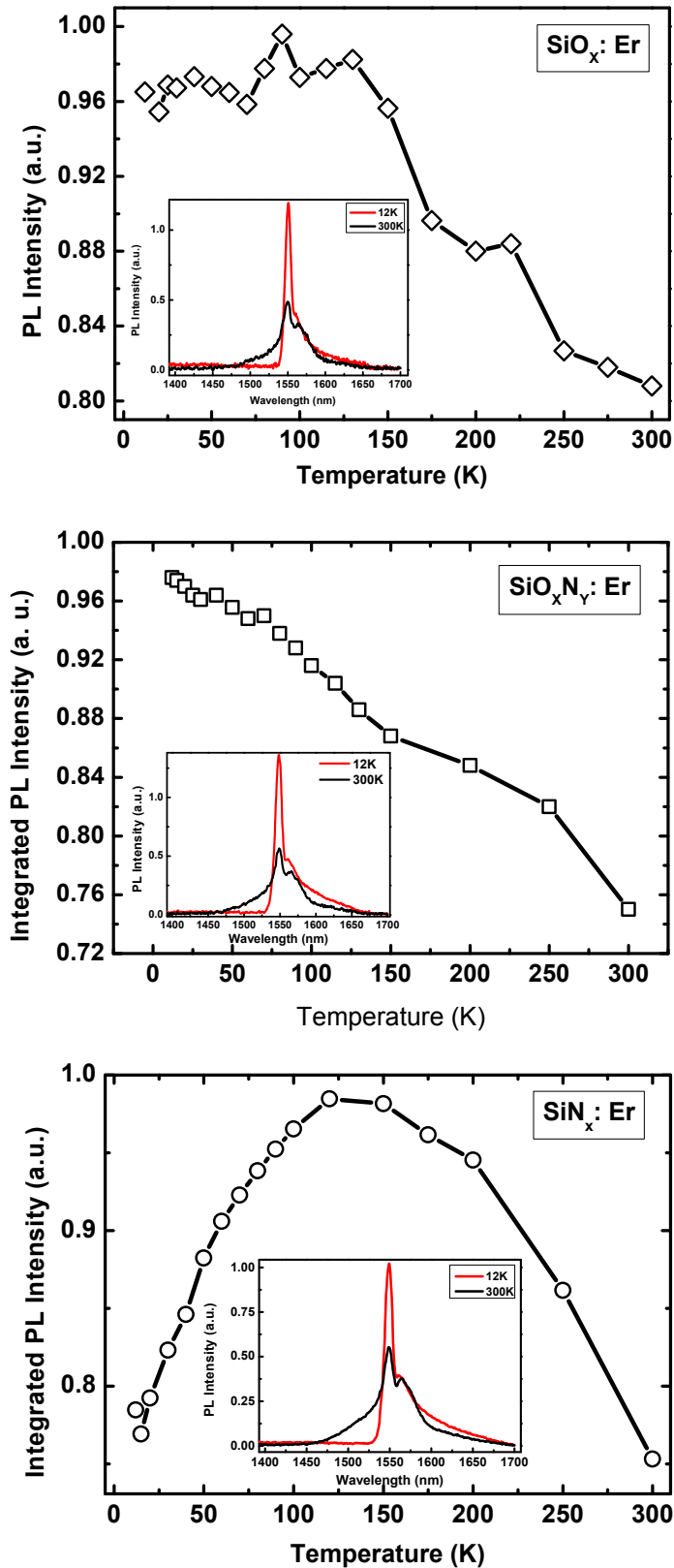


Figure VII.8 : Evolution de l'intensité de PL intégrée à 1,5 μm en fonction de la température pour SiO_x :Er, SiO_xN_y :Er et SiN_x :Er. Dans l'encart, des spectres type à 12K et 300K.

On constate que l'augmentation de température élargit les spectres d'émission mais ne change pas la position des pics. Cet élargissement est généralement attribué à une augmentation de la population des niveaux supérieurs du multiplet $^4I_{13/2}$ par thermalisation [25,26]. D'autre part, les spectres de PL de l'erbium sont similaires pour les trois types de matrices, suggérant l'appartenance des ions Er^{3+} émetteurs à une même classe de site [27].

L'évolution de l'intensité PL avec la température pour $SiO_x:Er$, présente un comportement similaire à celui reporté dans la littérature, avec notamment une intensité de PL quasi-constante de 12 K à ~ 150 K suivi d'une diminution d'environ 20% de 150 K à 300 K. Nous sommes donc ici devant un cas classique d'extinction thermique pour $T > 150$ K.

En ce qui concerne la matrice hôte SiO_xN_y , on peut observer que le comportement vis-à-vis de la température est qualitativement différent du précédent, avec une baisse progressive et continue l'intensité PL de l' Er^{3+} (quasi linéaire). Une telle évolution rappelle celle de l' Er^{3+} dans une matrice de Silicium massif [24]. Il est donc raisonnable d'attribuer ce comportement à une ensemble de recombinaisons non-radiatives thermiquement activées (pièges, défauts, transfert inverse de l'énergie, ...). Notons donc que la présence d'azote influence les mécanismes d'excitation et de désexcitation de l'erbium qui diffèrent de ceux observés pour $SiO_x:Er$.

Pour l'échantillon $SiN_x:Er$, le comportement est radicalement différent avec une courbe en cloche dont le sommet est situé entre 125 et 150 K. L'extinction thermique pour $T > 150$ K peut être mise sur le compte du transfert inverse classiquement observé dans les autres cas, mais l'extinction pour $T < 125$ K est rarement observée. Celle-ci ne peut être le fait de l'augmentation des recombinaisons non-radiatives puisque la diminution de PL persiste malgré la baisse de température. On pourrait alors supposer un mécanisme de transfert efficace des états localisés du SiN_x vers l' Er^{3+} requérant l'intervention d'un ou de plusieurs phonons qui s'active avec l'augmentation de température jusqu'à 125K. A partir de 150 K l'extinction thermique domine.

De tels résultats préliminaires laissent supposer que ces trois matrices contiennent différents centres luminescents. Afin d'en savoir plus, nous effectuons des expériences de cathodoluminescence.

VII.3.2. Cathodoluminescence

A l'instar des expériences décrites au chapitre III, nous examinons la réponse des échantillons excités par un faisceau d'électrons. La figure VII.9 a) montre les spectres de CL des échantillons SiN_x (avec et sans erbium) et la figure VII.9 b) montre les spectres CL d'échantillons SiO_xN_y , $SiO_xN_y:Er$ et $Si_3N_4:Er$. On constate que le spectre de CL de l'échantillon SiN_x présente trois pics principaux d'émission, un pic étroit aux environs de 250 nm, un autre plus intense vers ~ 380 nm et une large bande allant de ~ 450 nm à ~ 1000 nm. Les deux premiers pics proviennent probablement de défauts ponctuels existant au sein de la matrice, tandis que la large bande entre 450 nm et 1000 nm peut être attribuée à une combinaison des défauts et nc-Si tels qu'expliqués par Tewary *et al.* [3]. Néanmoins, une telle bande d'énergie aussi étendue peut également représenter la contribution des états localisés reportés par Yerci *et al.* [15]. Lorsque des ions Er^{3+} sont introduits dans cette matrice, on constate que les transitions de l' Er se superposent aux contributions de ces défauts lesquels peuvent être des sensibilisateurs des ions Er^{3+} . Toutes les transitions de l'erbium sont détectées ici, témoignant du caractère

optiquement actif de l'erbium au sein d'une matrice SiN_x . D'autre part, on observe la présence d'une bande d'émission intense centrée vers 1300 nm, qui peut provenir de défauts profonds émettant dans l'infrarouge pouvant également jouer le rôle de sensibilisateurs pour l'erbium.

En ce qui concerne les spectres de CL de l'échantillon SiO_xN_y , on constate les mêmes pics d'émission que pour le SiN_x , i.e. des pics centrés à ~ 400 nm et ~ 600 nm. Lorsque l'erbium est introduit dans cette matrice, on constate l'apparition des transitions de l'Er et la disparition simultanée du pic centré à ~ 600 nm. Le défaut responsable de cette émission à 600 nm joue donc apparemment un rôle dans la sensibilisation des ions Er^{3+} . Comme pour SiN_x (figure VII.9 a) ou pour Si_3N_4 une bande d'émission centrée à ~ 1350 nm est également observée.

Bien que l'analyse des centres luminescents présents dans les matrices de nitrures et d'oxynitrures de silicium reste incomplète, de nombreux points ont été éclaircis. Notamment la présence de pics d'émission provenant probablement de défauts ponctuels de la matrice et pouvant servir de sensibilisateurs des ions Er^{3+} .

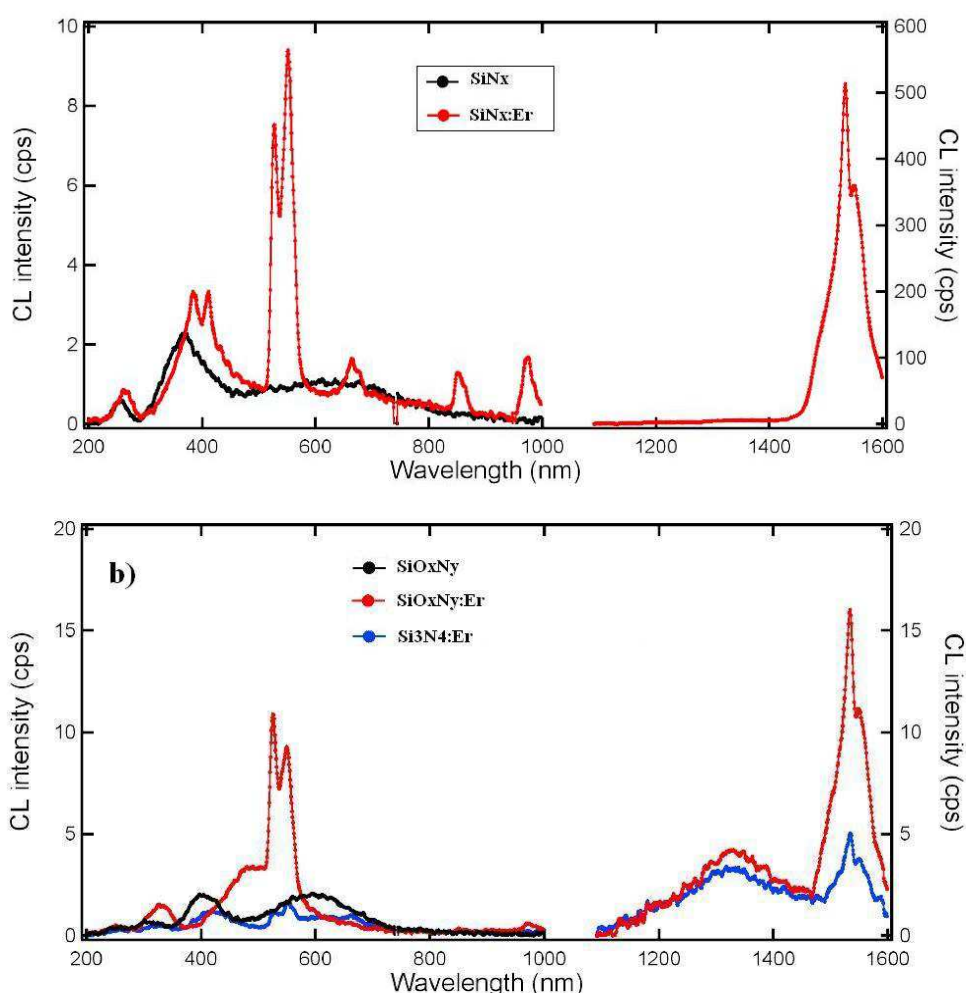


Figure VII.9 : Spectres de cathodoluminescence des échantillons SiN_x et $\text{SiN}_x:\text{Er}$ (a) et des échantillons SiO_xN_y , $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{Er}$ et $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Er}$ (b). A noter que les échelles visibles et IR sont différentes pour la figure b)

VII.4. DIODES ELECTROLUMINESCENTES CONTENANT DE L'AZOTE

Cette partie porte sur l'étude de l'électroluminescence des échantillons de nitrures de silicium et d'oxynitrures de silicium dopés Erbium. Les différentes étapes technologiques nécessaires à l'obtention de DELs sont détaillées au chapitre VI. Toutes les DELs étudiées dans cette partie sont fabriquées selon la structure et le procédé compatibles CMOS – substrat silicium de type p/couche active/électrode supérieur en silicium polycristallin dopé n^+ . Les couches actives ($\text{SiO}_x\text{:Er}$, $\text{SiO}_2\text{:Er}$, $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:Er}$, $\text{SiN}_x\text{:Er}$) déposées ont toute une épaisseur de ~ 50 nm, mais différent par leur composition, i.e. différentes concentrations en Si, O, N et Er.

VII.4.1. Propriétés de conduction

Les caractéristiques courant-tension (I-V) des différents échantillons sont montrés sur la figure VII.10. Ces caractéristiques ont toutes été obtenues en régime 'direct' (régime d'accumulation) c'est-à-dire en appliquant une tension négative sur l'électrode de type n (électrode supérieure) à travers laquelle les électrons sont injectés dans la couche active, alors que les trous sont injectés par le substrat. On constate que les caractéristiques I-V diffèrent d'un échantillon à l'autre. Partant du SiO_2 qui est le moins conducteur de courant, les échantillons deviennent de plus en plus conducteurs à mesure que du silicium en excès et/ou de l'azote est (sont) introduit(s), établissant ainsi un ordre croissant de conduction, SiO_2 , SiO_x , SiON , Si_3N_4 et SiN_x . Les mécanismes de transport de courant sont également différents.

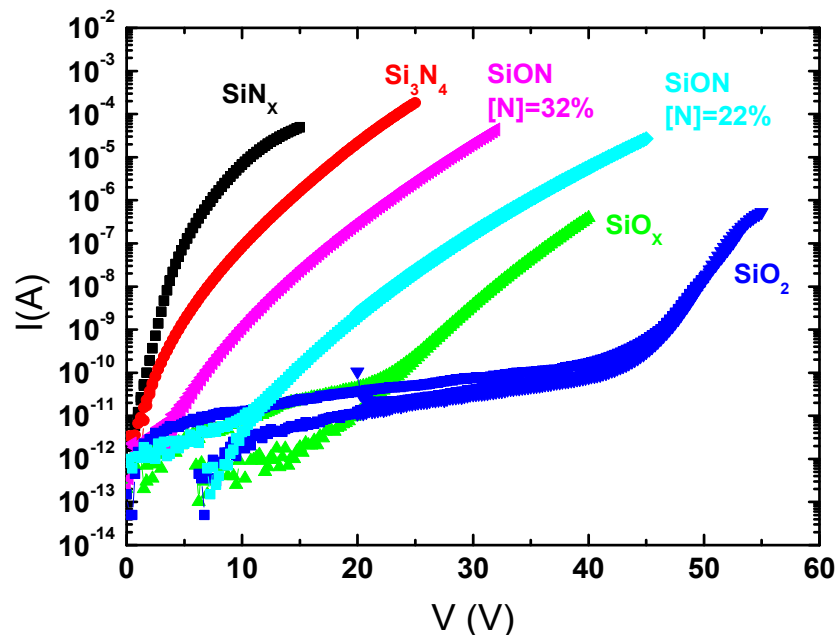


Figure VII.10 : Caractéristiques I-V des différents échantillons, SiO_2 , SiO_x , SiON , Si_3N_4 et SiN_x

Pour étudier plus en détails les mécanismes de conduction, nous examinons les caractéristiques électriques des échantillons en tracé Poole-Frenkel ($\ln(J/E) \propto E^{1/2}$), de la même manière que dans le chapitre VI. Les résultats sont montrés sur la figure VII.11. On constate que tous les échantillons, sauf un, montrent un comportement bien linéaire sur la gamme étudiée. Le transport de porteurs au sein de ces derniers est donc assuré par un mécanisme Poole-Frenkel. L'échantillon SiN_x est par contre légèrement différent des autres et montre une saturation pour les champs électriques plus élevés. Ce comportement est probablement dû à un phénomène de 'Space-Charge Limited Current' tel qu'observé par Bérencen récemment sur des DEL metal-nitrures-oxides [28].

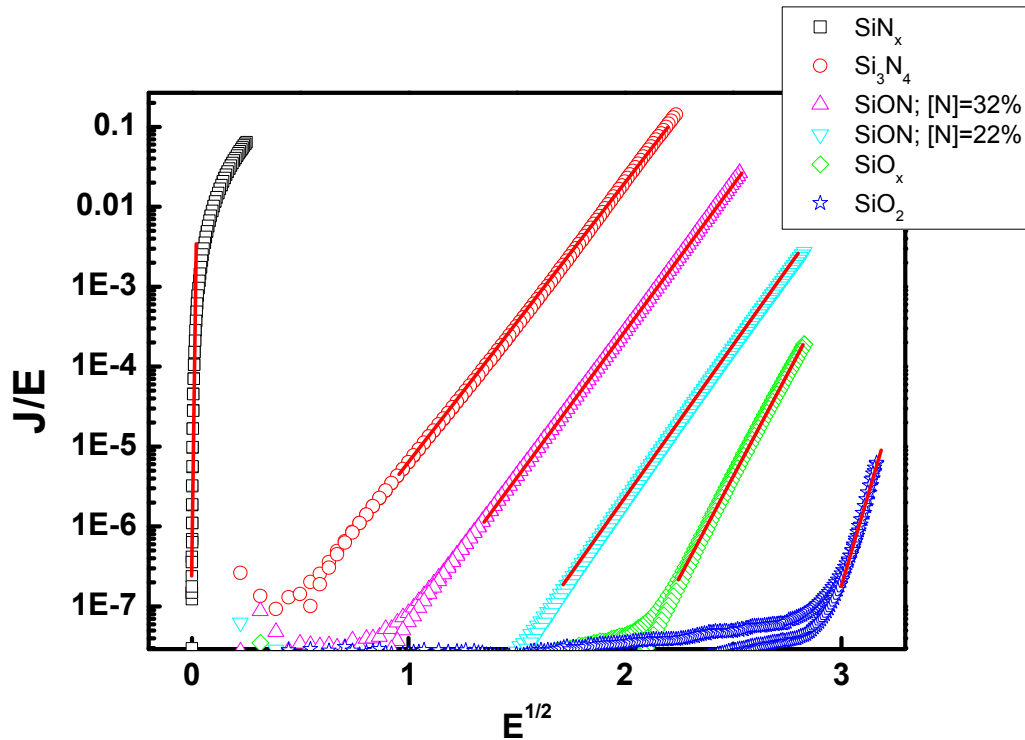


Figure VII.11 : *Tracés Poole-Frenkel expérimentaux des caractéristiques de conduction pour les différents échantillons. Les zones linéaires attestent d'une conduction obéissant au mécanisme de type Poole-Frenkel.*

VII.4.2. Electroluminescence

La figure VII.11 montre les spectres d'EL obtenus pour les différents types de couches et dans les deux cas de polarisation, i.e. en régime d'accumulation (régime direct) ($V < 0$) ou d'inversion ($V > 0$)

L'émission des ions Er^{3+} à $1,5 \mu\text{m}$ est détectée, quel que soit l'échantillon et quel que soit le régime de polarisation. On constate aussi que le régime d'accumulation provoque dans certains échantillons l'apparition d'une bande d'émission entre 1000 nm et 1200 nm, qui est considéré comme caractéristique du silicium massif et provient probablement du substrat, comme suggéré par ailleurs [29]. Cette émission du substrat semble être induite par l'incorporation d'azote. En effet, on peut noter l'absence du pic

autour de $1,14 \mu\text{m}$ pour les couches de SiO_2 et de SiO_x . De plus, elle n'est détectable que lorsque la polarisation est en régime d'accumulation. Les DELs étudiées ici sont des structures asymétriques (électrode de type n et substrat de type p) permettant ainsi l'obtention de deux régimes différents : fort champ et fort courant (accumulation) ou fort champ et faible courant (inversion). Le régime d'accumulation permet donc un flux de porteurs plus fort responsable d'une émission plus forte à $1,5 \mu\text{m}$. C'est probablement pour cette raison que l'on détecte l'émission du substrat uniquement en régime d'accumulation. D'autre part, le fait que le substrat nécessite la présence d'azote pour émettre est probablement dû à la passivation de la surface du substrat par des atomes d'azote qui viennent 'guérir' les liaisons pendantes et autres canaux non-radiatifs à la surface du substrat [18]. Une telle passivation augmenterait la probabilité de recombinaison radiative d'un exciton formé au sein du substrat [30].

Une certaine quantité d'azote est nécessaire pour que le substrat Si luminesce, car on constate que l'échantillon contenant une concentration $[\text{N}] = 22 \%$ ne présente pas de bande d'EL à $1,14 \mu\text{m}$, tandis que l'échantillon de concentration $[\text{N}] = 32 \%$ montre un pic d'EL bien défini. Il faut également noter que l'émission du substrat Si est du même ordre de grandeur que celle des ions Er^{3+} pour Si_3N_4 et SiN_x et que ces deux centres luminescents (Er^{3+} et Si) présentent la même dépendance en tension (cf. figs. VII.12 a) et b)) : un tel phénomène laisse supposer que ces deux centres sont excités de la même manière.

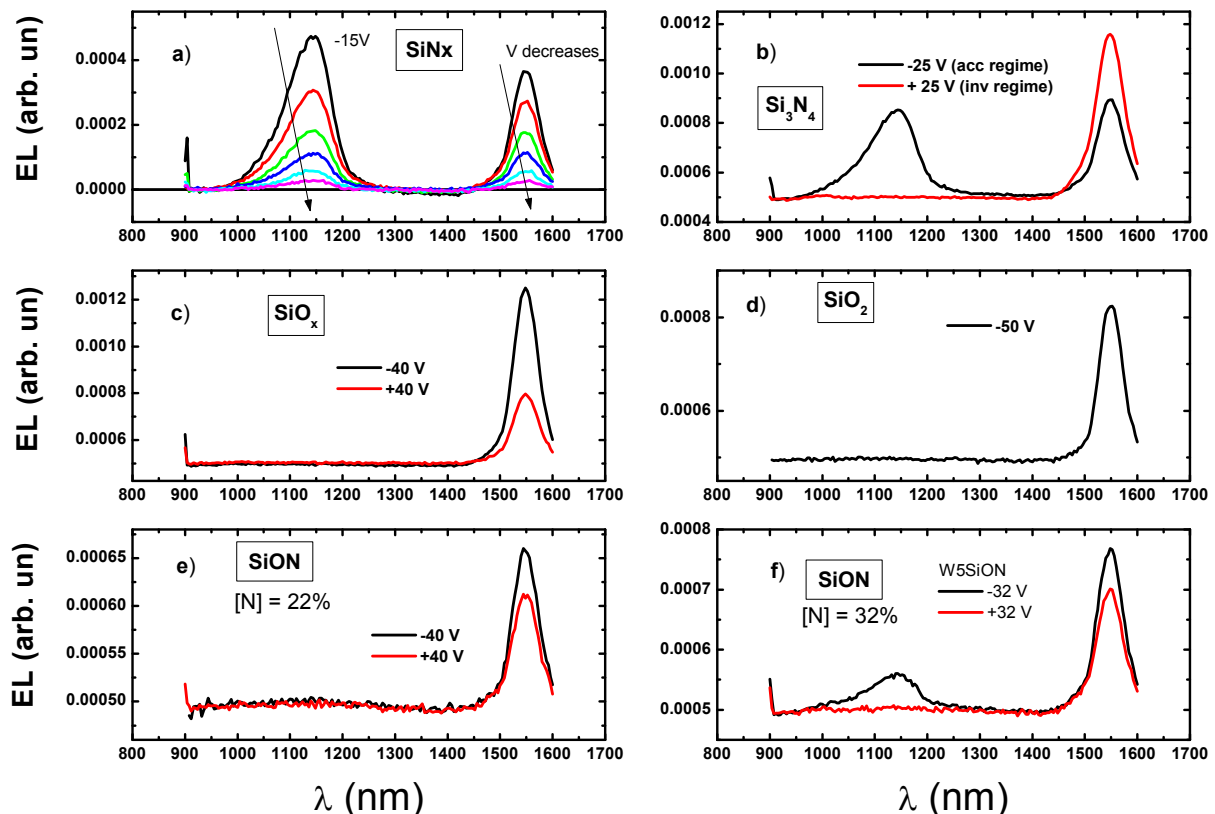


Figure VII.12. : Spectres d'électroluminescence dans la gamme infrarouges pour les DELs a) SiN_x , b) Si_3N_4 , c) SiO_x d) SiO_2 , e) SiO_xN_y (faible teneur en azote), f) SiO_xN_y (forte teneur en azote) contenant toutes de l'erbium

Le signal d'EL est détecté via un monochromateur en vue de discriminer le signal provenant des ions Er^{3+} de ceux du substrat. La figure VII.13 montre l'évolution de l'intensité d'EL des Er^{3+} et du silicium (quand il émet) en fonction de la tension appliquée. Comme pour les caractéristiques I-V, la tension seuil d'EL est d'autant plus faible que la couche active contient une quantité importante d'azote et/ou d'excès de Si. Grâce à l'incorporation d'azote, la tension seuil d'EL est abaissée de 45 V pour le $\text{SiO}_2:\text{Er}$ à ~5 V pour le $\text{SiN}_x:\text{Er}$, ce qui est encourageant pour de futures applications. D'autre part, on peut voir que les échantillons de nitrures et d'oxynitrures de silicium montrent une intensité à 1,5 μm comparable à celle de SiO_x . Cela reflète une bonne optimisation du matériau, telle que décrite au début de ce chapitre, et souligne également le caractère prometteur de SiN_x montrant une EL importante avec une tension seuil relativement faible.

Les premiers résultats sur ces DELs à base de nitrures et oxynitrures montrent donc des propriétés d'EL très intéressantes. On constate notamment qu'il est possible de modifier la tension seuil d'EL en faisant varier la quantité d'azote et/ou d'excès de Si. D'autres manipulations sont en cours, il reste notamment à analyser les valeurs d'efficacité de puissance et de rendement quantique externe de ces DELs.

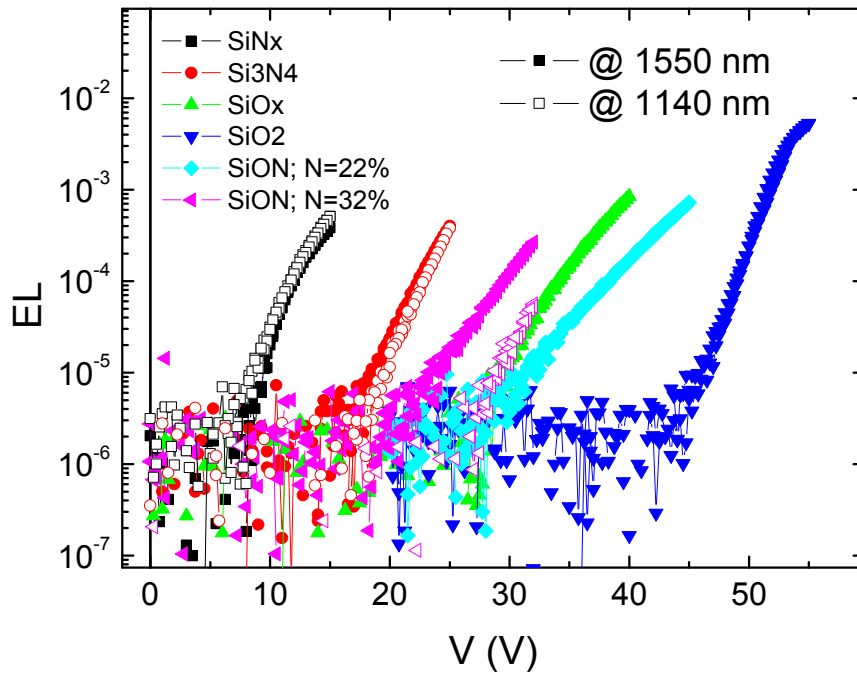


Figure VII.13 : Signal d'électroluminescence détecté à 1,5 μm et à 1,14 μm en fonction de la tension appliquée

VII.5. CONCLUSION

Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent qu'il existe différentes approches de pulvérisation pour fabriquer des matrices hôtes nitrures et oxynitrures appropriées pour l'émission de l'erbium. Cependant, nous avons pu entrevoir des différences de mécanisme d'excitation entre échantillons fabriqués par pulvérisation non-réactive et réactive. L'erbium, lorsqu'il est introduit dans des matrices oxynitrures nécessite une quantité égale d'azote et d'oxygène pour que son intensité de PL soit optimisée. Tandis que lorsqu'il est inséré dans une matrice SiN_x , nous avons constaté que sa luminescence est maximisée lorsque la concentration en azote est très supérieure à celle d'oxygène.

La comparaison de DELs contenant de l'erbium pour différentes matrices hôtes (SiO_2 , SiO_x , SiO_xN_y , SiN_x et Si_3N_4) montre le caractère prometteur de la matrice SiN_x pour l'émission de l'erbium. En effet, celle-ci permet l'obtention d'un signal d'EL efficace à une tension seuil de ~ 5 V

REFERENCES

- [1] N. M. Park, C. J. Choi, T. Y. Seong, and S. J. Park, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1355 (2001)
- [2] L. Dal Negro, J. H. Yi, J. Michel, L. C. Kimerling, T.-W. F. Chang, V. Sukhovatkin, and E. H. Sargent, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 233109 (2006)
- [3] A. Tewary, R. D. Kekatpure, and M. L. Brongersma *Appl. Phys. Lett.* **88**, 093114 (2006)
- [4] N. M. Park, T. Kim, S. Kim, G. Sung, B. Kim, K. Cho, J. H. Shin, B. Kim, S. Park, J. Lee, and M. Nastasi, *Thin Solid Films* **475**, 231 (2005)
- [5] N. M. Park, T. Kim, K. Kim, G. Sung, B. Kim, S. Park, K. Cho, J. H. Shin, J. Lee, and M. Nastasi, *J. Electrochem. Soc.* **152**, 445 (2005)
- [6] L. Dal Negro, J. H. Yi, J. Michel, L. C. Kimerling, S. Hamel, A. Williamson, and G. Galli, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **12**, 1628 (2006).
- [7] L. Dal Negro, R. Li, J. Warga, S.N. Basu, , *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 181105 (2008)
- [8] E. Steveler, H. Rinnert, X. Devaux, M. Dossot, and M. Vergnat, *App. Phys. Lett.* **97**, 221902 (2010).
- [9] D. Olaosebikan, S. Yerci, A. Gondarenko, K. Preston, R. Li, L. Dal Negro, and M. Lipson, *Opt. Lett.* **36**(1), 4–6 (2011).
- [10] R. Li, S. Yerci, S. O. Kucheyev, T. van Buuren, and L. Dal Negro, *Opt. Express* **19**, 5379-5385 (2011)
- [11] J. S. Chang, I. Y. Kim, G. Y. Sung, and J. H. Shin, *Opt. Express* **19**, 8406-8412 (2011)
- [12] J. Warga, R. Li, S. N. Basu, and L. Dal Negro, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 151116 (2008)
- [13] J. Zhou, G. R. Chen, Y. Liu, J. Xu, T. Wang, N. Wan, Z. Y. Ma, W. Li, C. Song, and K. J. Chen, *Opt. Express* **17**, 156 (2009)
- [14] G.R. Lin, Y.H. Pai, C.T. Lin and C.C. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 263514 (2010)
- [15] S. Yerci, R. Li, and L. Dal Negro, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 081109 (2010)
- [16] D. L. Adler, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, M. A. Marcus, J. L. Benton, J. M. Poate, and P. H. Citrin, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2181 (1992)
- [17] S. Coffa, F. Priolo, G. Franzo', V. Bellani, A. Carnera, and C. Spinella, *Phys. Rev. B* **48**, 11782 (1993)
- [18] K. Matsumoto, K. Imakita, M. Fujii and S. Hayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 44, No. 50 (2005)
- [19] M. Wojdak, I.I. Liaw, I. Ahmad, C.J. Oton, W.H. Loh, A.J. Kenyon, I.W. Boyd, *Mat. Sci. Eng. B* **146**, 175 (2008)
- [20] D. Hiller, S. Goetze, F. Munnik, M. Jivanescu, J. W. Gerlach, J. Vogt, E. Pippel, N. Zakharov, A. Stesmans and M. Zacharias *Phys. Rev. B* **82**, 195401 (2010)
- [21] Thèse de J. G. Sandland, « Sputtered silicon oxynitride for microphotonics » MIT (2005)
- [22] F. Priolo, G. Franzò, S. Coffa, A. Polman, S. Libertino, R. Barklie, and D. Carey, *J. Appl. Phys.* **78**, 3874 (1995)
- [23] Efeoglu, *Semicond. Sci. Technol.* **8** (1993)
- [24] C.S. Zhang et al., *Physica B* **362** (2005)
- [25] F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa, and A. Carnera, *Phys. Rev. B* **57**, 4443 (1998)
- [26] I. Izeddin, D. Timmerman, T. Gregorkiewicz, A. S. Moskalenko, A. A. Prokofiev, I. N. Yassievich, and M. Fujii, *Phys. Rev. B* **78**, 035327 (2008)

- [27] J. H. Shin, J. Jhe, S. Seo, Y. H. Ha, and D. W. Moon, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3567 (2000).
- [28] Y. Berencén, Josep Carreras, O. Jambois, J. M. Ramírez, J. A. Rodríguez, C. Domínguez, Charles E. Hunt, and B. Garrido, *Opt. Express* **19**, A234-A244 (2011)
- [29] S. G. Cloutier, P. A. Kossyrev and J. Xu, *Nature Mat.* (2005)
- [30] M.A. Vouk & E.C. Lightowers, *J. Phys. C* 10 (1977)

Conclusion générale

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit porte sur la microphotonique des matériaux à base de silicium pour applications photoniques intégrées. Ce domaine, actuellement en plein essor, tente de répondre aux besoins actuels de la microélectronique pour faire transiter les signaux optiques au sein de puces silicium et solutionner ainsi l'"Interconnect-bottleneck". Cependant, la "photonique-silicium" et ses nombreux composants déjà démontrés ne se résument pas uniquement à un potentiel apport pour la microélectronique, car ils sont susceptibles de trouver des applications dans de nombreux domaines allant de la médecine au spatial, en passant par la biophotonique. Le seul composant manquant pour compléter la "panoplie" de la photonique-silicium est le laser, ou tout au moins, un émetteur de lumière efficace.

Cette thèse s'inscrit dans ce contexte et a donc parmi ses objectifs, l'optimisation de l'émission de lumière par des matériaux à base de silicium. Le domaine de la photonique-silicium étant naturellement attrayant pour bon nombre de groupes de recherche, il existe de très nombreuses publications dans ce domaine et l'étude bibliographique était ainsi un travail à part entière. L'essentiel du travail d'analyse de la littérature effectué lors de cette thèse est résumé dans le chapitre I. Ce dernier nous permet notamment de montrer le grand intérêt que présente le système $\text{SiO}_x\text{:Er}$ pour l'émission de lumière à partir de matériaux compatibles silicium (et ses atouts par rapport aux autres matériaux). En effet, un transfert d'énergie entre nanoclusters de silicium (nc-Si) et ions Er^{3+} permet de cumuler l'avantage de la forte absorption optique et électrique des nc-Si avec la longueur d'onde de $1,5 \mu\text{m}$ de l'ion Er^{3+} , idéale pour la propagation dans la silice. Cependant, le transfert d'énergie, dépendant de la distance de séparation entre nc-Si et ions Er^{3+} , ne sensibilise qu'une faible partie de l'ensemble des ions erbium contenus dans un échantillon. La plupart des études stipulent néanmoins que le transfert serait plus efficace si le nombre de nc-Si est augmenté, sans pour autant augmenter leur taille. En d'autres termes, le système nécessite un grand nombre de très petits nc-Si ($< 2 \text{ nm}$) dispersés dans la matrice. Le travail de recherche effectué lors de cette thèse a permis d'optimiser la fabrication des matériaux afin de maximiser le transfert nc-Si – Er^{3+} .

Partant de ces constatations, les chapitres II et III sont focalisés sur les traitements thermiques nécessaires à l'optimisation du transfert et de l'émission des ions Er^{3+} . Nous avons notamment montré dans le chapitre II que la température de dépôt est un facteur déterminant, influençant la qualité de la matrice hôte, l'agglomération des atomes de Si en excès et des ions Er^{3+} et également la distribution des atomes. Ainsi, l'utilisation d'une température de dépôt élevée permet d'une part de former des nc-Si pendant le dépôt et d'autre part d'optimiser les distances nc-Si – Er^{3+} , augmentant ainsi le transfert vers les ions Er^{3+} . L'étude des recuits post-dépôt nous a ensuite permis de corréler des calculs de distance entre dopants et des calculs de diffusion de dopants avec

les résultats obtenus de microscopie électronique en transmission et de photoluminescence. Ces résultats montrent que pour optimiser l'émission de l'erbium, il faut maximiser l'agglomération des atomes de Si en excès et dans le même temps minimiser l'agglomération des ions Er^{3+} . Les calculs de diffusion développés donnent les clés pour la "nano-ingénierie" de ces agglomérations. Nous démontrons l'existence de défauts ponctuels optiquement actifs dans tous les échantillons analysés par cathodoluminescence. Ces défauts dits "Silicon-Oxygen Deficiency Center" sont localisés, entre autre, à l'interface nc-Si/SiO₂ et sont interprétés comme jouant un rôle de sensibilisateurs pour les nc-Si et les ions Er^{3+} .

Une fois que les différents traitements thermiques ont été étudiés, nous nous sommes intéressés plus en détails dans le chapitre IV à l'influence de l'épaisseur du matériau actif. En fonction de l'application visée, celle-ci peut varier de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres. Nous avons montré que lorsque l'épaisseur du matériau ($\text{SiO}_x:\text{Er}$) est réduite à moins de 150 nm, la contrainte, liée à la différence de maille avec le substrat, provoque l'inhibition de l'agglomération des atomes de Si en excès. Nous trouvons logiquement, que cette inhibition est d'autant plus prononcée que l'épaisseur est faible et réduit ainsi le nombre de sensibilisateurs pour les ions Er^{3+} . Nous montrons qu'il est possible de s'affranchir de ce manque de sensibilisateurs en augmentant considérablement l'excès de Si dans les films les plus minces. Cette solution intuitive nécessitait néanmoins d'être étudiée plus en détail, et nous avons cherché à comprendre pourquoi l'optimisation du signal de PL se produisait pour un excès de Si donné.

Cette question est le point de départ du chapitre V, dans lequel nous procédons à l'analyse de la PL résolue en temps des ions Er^{3+} à 1,5 μm en fonction de l'excès de Si contenu dans le film $\text{SiO}_x:\text{Er}$. Cela nous permet de montrer la coexistence de transferts d'énergie qui se produisent à différentes niveaux d'énergies. Il en ressort trois conclusions cruciales : (i) le transfert vers les ions Er^{3+} augmente systématiquement avec l'accroissement de l'excès de Si mais ce phénomène ne peut être détecté que quelques centaines de nanosecondes après l'excitation et ce car (ii) un phénomène de désexcitation rapide vient réduire l'émission à 1,5 μm dans les premières μs après l'excitation, (iii) un transfert vers des niveaux d'énergies supérieurs de l'erbium ($^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$) permet de "combler" les pertes dues à la désexcitation rapide et optimiser ainsi la PL intégrée.

Les conclusions de ces chapitres sont ensuite très utiles pour aborder le chapitre VI, lequel traite des mécanismes de conduction et d'électroluminescence de Diodes Electroluminescentes (DELs) dont le matériau actif est du $\text{SiO}_x:\text{Er}$. Nous montrons dans ce chapitre que la manière dont s'agglomèrent les atomes de Si en excès est un facteur clé pour la conduction et l'EL. En effet, pour les faibles épaisseurs de matériau, on constate une forte conduction due à la présence d'un grand nombre d'atomes de Si isolés et de défauts servant d'états localisés relais pour le transport de porteurs. A l'inverse, l'EL des ions Er^{3+} à 1,5 μm nécessite la présence de nc-Si et est donc optimisée pour de fortes épaisseurs et/ou de forts excès de Si. A cause de ce difficile compromis entre conduction et sensibilisation, les rendements quantiques externes ne dépassent pas 0,3%.

Nous cherchons par la suite à analyser des matrices hôtes alternatives (nitrures et oxynitrures) pour l'ion Er^{3+} dans le dernier chapitre. Après un travail d'optimisation des procédés et des approches de pulvérisation, nous étudions les mécanismes d'excitation de l'erbium et suggérons que celui-ci soit différent que l'on soit dans une matrice oxynitrures ou dans une matrice nitrure. Le premier voit la PL de l'erbium optimisée pour des concentrations d'azote et d'oxygène égales, tandis que la seconde optimise l'émission de l'erbium pour une très forte concentration d'azote conjointe à une faible teneur en oxygène. Cette dernière matrice peut être décrite comme du nitrure de silicium contenant un excès de Si. Nous montrons que celle-ci est très prometteuse pour

l'EL de l'erbium car elle présente une forte émission à 1,5 μm pour une tension seuil très faible ($< 5 \text{ V}$).

Les perspectives de ces travaux sont nombreuses, notamment dans la poursuite du travail concernant l'EL. Ces derniers résultats ne sont que l'amorce de l'étude engagée sur les matrices nitrurées. L'introduction d'azote et/ou d'excès de Si dans du SiO_2 permettant de faire varier les propriétés de conduction et d'émission dans une large gamme de tension, laissent entrevoir des résultats très prometteurs.

Publications et conférences

Ce manuscrit est en partie basé sur les travaux suivants :

Peer-Reviewed Publications

1. S. Cueff, C. Labbé, J. Cardin and R. Rizk, “Impact of the annealing temperature on the optical performances of Er-doped Si-rich Silica systems”, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **6**, 012021 (2009).
2. S. Cueff, C. Labbé, J. Cardin, J.-L. Doualan, L. Khomenkova, K. Hijazi, O. Jambois, B. Garrido and R. Rizk, “Efficient energy transfer from Si-nanoclusters to Er ions in silica induced by substrate heating during deposition” *J. Appl. Phys.* **108**, 064302 (2010).
3. S. Cueff, C. Labbé, B. Dierre, F. Fabbri, T. Sekiguchi, X. Portier and R. Rizk, “Investigation of emitting centers in SiO₂ co-doped with silicon nanoclusters and Er³⁺ ions by cathodoluminescence technique”, *J. Appl. Phys.* **108**, 113504 (2010).
4. S. Cueff, C. Labbé, J. Cardin, K. Hijazi, J.-L. Doualan, O. Jambois, B. Garrido and R. Rizk, “Effects of the thickness on the properties of Erbium-doped Silicon-rich Silicon Oxide thin films”, *Phys. Status Solidi C* **8**: 1027–1032 (2011).
5. S. Cueff, C. Labbé, B. Dierre, J. Cardin, L. Khomenkova, F. Fabbri, T. Sekiguchi and R. Rizk, “Cathodoluminescence and photoluminescence comparative study of Er-doped Si-rich silicon oxide” *J. Nanophoton.* **5**, 051504 (2011).
6. S. Cueff, C. Labbé, O. Jambois, B. Garrido and R. Rizk, “Thickness-dependent optimization of Er³⁺ light emission from silicon-rich silicon oxide thin films”, *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 395 (2011).
7. S. Cueff, C. Labbé, K. Watanabe, B. Dierre, T. Sekiguchi and R. Rizk, “Nature and role of various Si-based sensitizers for Er ions in Silicon-rich silicon oxide thin films for compact photonic devices”, *Advanced Materials Research* Vol. 324, 81 (2011)

Proceedings

1. S. Cueff, C. Labbé, B. Dierre, J. Cardin, L. Khomenkova, F. Fabbri, T. Sekiguchi and R. Rizk, “Optical and structural properties of SiO₂ co-doped with Si-nc and Er³⁺”, *Proceedings of SPIE 7766* (2010).

Présentations lors de conférences

1. S. Cueff, C. Labbé, J. Cardin, R. Rizk, “Impact of temperature growth and annealing on the optical performance of Er-doped Si-rich silica systems”, **Oral presentation**, *E-MRS – Spring meeting*, Strasbourg, France (2009).
2. S. Cueff, C. Labbé, J. Cardin, F. Gourbilleau, R. Rizk, “Influence des températures de croissance et de recuit sur les performances optiques de matrices Si-nanoclusters/SiO₂ dopées Erbium”, **Oral presentation**, *SF2M*, Rennes, France (2009).
3. S. Cueff, C. Labbé, F. Lemarie, J. Cardin, F. Gourbilleau, R. Rizk, “Influence of the temperature substrate and annealing on the coupling between Er³⁺ ions and Si nanoclusters within SiO₂ matrix”, **Oral presentation**, *Impurity Based Electroluminescent Devices and Materials (IBEDM)*, Tossa de Mar, Spain (2009).

4. S. Cueff, C. Labbé, J. Cardin, K. Hijazi, J-L. Doualan, O. Jambois, B. Garrido and R. Rizk, “Thickness-dependent optical properties of Er-doped Si-rich silica layers”, **Oral presentation**, *E-MRS – Spring meeting*, Strasbourg, France (2010).
5. S. Cueff, C. Labbé, B. Dierre, J. Cardin, L. Khomenkova, F. Fabbri, T. Sekiguchi and R. Rizk, “Optical and structural properties of SiO₂ co-doped with Si-nc and Er³⁺”, **Oral presentation**, *SPIE Optics + Photonics*, San Diego, USA, (2010).
6. S. Cueff, C. Labbé, B. Dierre, J. Cardin, F. Fabbri, T. Sekiguchi and R. Rizk, “Emission properties of SiO₂ thin films co-doped with Silicon-nanoclusters and Erbium ions for microphotonics applications”, **Poster presentation**, *Nano 2010*, Roma, Italy (2010).
7. K. Watanabe, S. Cueff, B. Dierre, C. Labbe, F. Fabbri, X. Portier, R. Rizk, and T. Sekiguchi, “Cathodoluminescence studies of Er-doped Si nanocrystals in SiO₂ film”, **Poster presentation**, *International Workshop on Nano-scale Spectroscopy and Nanotechnology (NSS6)*, Kobe, Japan (2010).
8. S. Cueff, C. Labbé, B. Dierre, J. Cardin, F. Fabbri, X. Portier, T. Sekiguchi and R. Rizk, “Nature of different Si-based sensitizers for Er³⁺ ions in SiO₂ host”, **Oral presentation**, *Conference on Innovative Materials and Applications (Cima1)*, Beirut, Lebanon (2011).
9. S. Cueff, C. Labbé, J.-L. Doualan and R. Rizk, “Influence of the Si-excess on the photoluminescence dynamics of SiO_x:Er thin films”, **Oral presentation**, *SPIE Microtechnologies*, Prague, Czech Republic (2011).
10. S. Cueff, C. Labbé, K. Watanabe, T. Sekiguchi and R. Rizk, “Light emission from Erbium-doped silicon-rich oxynitrides thin films”, **Oral presentation**, *E-MRS – Spring meeting*, Nice, France (2011).
11. S. Cueff, O. Jambois, C. Labbé, B. Garrido and R. Rizk, “Optimization of the 1.5 μm electroluminescence of SiO_x:Er LEDs”, **Oral presentation**, *E-MRS – Spring meeting*, Nice, France (2011).

Ce travail de thèse est basé sur l'analyse et l'optimisation d'un matériau alternatif aux interconnexions métalliques des circuits intégrés. Ce matériau est une matrice de SiO₂ contenant des nanoclusters de silicium (nc-Si) et des ions erbium (Er³⁺). Grâce à un transfert d'énergie entre nc-Si et Er³⁺, la forte absorption des nc-Si dans la gamme du visible permet l'excitation indirecte des ions Er³⁺ qui émettent ensuite à 1,5 µm. L'objectif est d'optimiser les propriétés d'émission de l'erbium à 1,5 µm, et pour ce faire de maximiser le transfert entre nc-Si et Er³⁺. Dans un premier temps les travaux sont axés sur les traitements thermiques pendant et après le dépôt. Ensuite, nous analysons l'effet de l'épaisseur de la couche mince sur les propriétés optiques du matériau et nous montrons que les couches très minces (< 150 nm) présentent un manque de sensibilisateurs qui réduit le nombre d'erbium excités. Nous démontrons alors que ce problème peut être résolu en augmentant la concentration en silicium, augmentant ainsi le nombre de sensibilisateurs au sein des couches les plus minces. Il est ensuite montré que les ions Er³⁺ bénéficient d'une excitation multi-niveaux par les sensibilisateurs nc-Si. Une deuxième partie du travail de thèse consiste à réaliser des diodes électroluminescentes (DELs) et à en optimiser l'émission à 1,5 µm. Nous montrons qu'épaisseur et excès de silicium doivent être choisis conjointement pour l'optimisation des propriétés optiques et électriques des DELs. Une dernière partie montre que les propriétés des DELs peuvent être améliorées par l'utilisation de matrices hôtes oxynitrides et nitrures pour les nc-Si et Er³⁺.

Energy transfer between Silicon-nanoclusters and Erbium in silicon-based oxides and nitrides matrices : applications to Light-Emitting Diodes.

This work is based on the analysis and optimization of an alternative material to replace metallic interconnections of integrated circuits. This material is an SiO₂ matrix containing Silicon-nanoclusters (Si-nc) and Erbium ions (Er³⁺). Thanks to an energy transfer between Si-nc and Er³⁺, the strong absorption of Si-nc in the visible range results in the indirect excitation of Er³⁺ ions that thus emit at 1.5 µm. The goal is to optimize the emission properties of Er³⁺ at 1.5 µm, and for that, to maximize the energy transfer between Si-nc and Er³⁺. First, the work is directed on thermal treatments during and after the deposition. Then, we analyze the influence of the film thickness on the material's optical properties and we show that thinnest films (< 150 nm) contain a low number of that reduces the number of excited erbium. We demonstrate that this problem can be overcome by increasing the silicon concentration, hence raising the number of sensitizers for Er³⁺. It is also shown that Er³⁺ ions benefit from a multilevel excitation by Si-nc sensitizers. A second part of the work consists in the realization of light-emitting diodes (LEDs) and to optimize their emission at 1.5 µm. We show that thickness and silicon excess must be chosen concomitantly to optimize optical and electrical properties of LEDs. In a last part we show that LEDs' properties can be enhanced using nitrogen-based matrices like oxynitrides or nitrides as hosts for Er³⁺.

Mots clés:

Silicium
Nanotechnologie
Erbium
Couches minces

Photoluminescence
Electroluminescence
Diodes électroluminescentes
Transfert d'énergie

Discipline: Physique

U.F.R. Sciences
6, Boulevard du Maréchal Juin 14050 Caen cedex 4