



HAL
open science

Elaboration et caractérisation de films d'oxynitride de silicium dopés cérium et ytterbium : applications aux diodes électroluminescentes et au découpage quantique pour les cellules solaires

Florian Ehré

► **To cite this version:**

Florian Ehré. Elaboration et caractérisation de films d'oxynitride de silicium dopés cérium et ytterbium : applications aux diodes électroluminescentes et au découpage quantique pour les cellules solaires. Physique [physics]. Normandie Université, 2017. Français. NNT : 2017NORMC260 . tel-01729037

HAL Id: tel-01729037

<https://theses.hal.science/tel-01729037v1>

Submitted on 12 Mar 2018

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.



Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Physique

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Elaboration et caractérisation de films d'oxynitride de silicium dopés cérium et ytterbium: applications aux diodes électroluminescentes et au découpage quantique pour les cellules solaires

Présentée et soutenue par
Florian EHRÉ

Thèse soutenue publiquement le 19/12/17
devant le jury composé de

Mme Marie-Paule BESLAND	Directrice de Recherche / Université de Nantes	Rapportrice
M. Hervé RINNERT	Professeur des Universités / Université de Lorraine	Rapporteur
Mme Odile ROBBE	Maître de Conférences HDR / Université de Lille	Examinatrice
M. Andréa BALOCCHI	Maître de Conférences HDR / Université de Toulouse III – Paul Sabatier	Examineur
M. Christophe LABBÉ	Maître de Conférences HDR / Université de Caen Normandie	Directeur de thèse
M. Christian DUFOUR	Professeur des Universités / Université de Caen Normandie	Co-directeur de thèse

Thèse dirigée par Christophe LABBÉ avec co-encadrement par Christian DUFOUR, laboratoire CIMAP



UNIVERSITÉ
CAEN
NORMANDIE

 **ENSICAEN**
ÉCOLE PUBLIQUE D'INGÉNIEURS
CENTRE DE RECHERCHE



Table des matières

Liste des abréviations	9
Introduction générale.....	11
CHAPITRE I : Étude bibliographique.....	13
I. Terres rares, ions cérium et ytterbium	13
I.1 Généralités sur les terres rares.....	13
I.2 Niveaux d'énergie 4f des terres rares.....	14
I.3 Émission des terres rares.....	15
I.3.1 Transitions intra 4f.....	15
I.3.2 Transitions 5d-4f.....	16
I.4 L'ytterbium.....	17
I.5. Configuration électronique du Cérium.....	18
I.6. Transfert d'énergie entre ions terre rares	19
II. Matrices à base de silicium.....	20
II.1 Le silicium.....	20
II.2 Les oxydes et nitrures de silicium dopés TR	21
II.2.1 Matrice SiO ₂	22
II.2.1 Matrice Oxyde de Silicium Riche en Silicium (SRSO)	24
II.2.3 Matrice SiN _x	25
II.2.4 Matrice à base d'oxynitrure de silicium: SiO _x N _y	26
II.3 Mécanismes de transfert d'énergie: matrice → TR.....	28
III. Applications avec des matrices à base de silicium	30
III.1 Dispositifs électroluminescents.....	30
III.2 Le photovoltaïque à base de Silicium.....	32
III.2.1 Le photovoltaïque silicium et ses limites.....	32
III.2.2 Comment dépasser cette limite ?	34
IV. Références.....	36
CHAPITRE II : Méthodes expérimentales.....	40
I. Fabrication de couches minces et traitements thermiques	40
I.1. Pulvérisation magnétron radiofréquence	41
I.1.1. Présentation du dispositif de pulvérisation magnétron radiofréquence.....	41

I.1.2.	Dispositif expérimental et paramètres utilisés.....	42
I.2.	Traitements thermiques.....	43
II.	Caractérisations structurales.....	45
II.1.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	45
II.1.1.	Principe du FTIR.....	45
II.1.2.	Dispositif expérimental du FTIR.....	46
II.2.	Spectroscopie de Photoémission X (XPS).....	48
II.2.1.	Principe.....	48
II.2.2.	Dispositif expérimental.....	49
II.3	Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS).....	51
II.3.1	Principe du RBS.....	51
II.3.2	Dispositif.....	52
II.4	Microscopie électronique en transmission (MET).....	53
II.4.1	Principe.....	53
II.4.2	Préparation des échantillons.....	55
II.4.3	Dispositif expérimental.....	56
III.	Caractérisations optiques.....	57
III.1.	Ellipsométrie.....	57
III.1.1	Principe.....	57
III.1.2	Dispositif expérimental.....	58
III.2	Spectroscopie de photoluminescence (PL) et excitation de photoluminescence (PLE) 60	
III.2.1	Principes.....	60
III.2.2	Dispositifs expérimentaux.....	61
III.3	Spectroscopie résolue en temps.....	63
III.3.1	Principe.....	63
III.3.2	Protocole expérimentale.....	64
III.4	Mesure du rendement d'émission externe.....	66
III.4.1	Principe.....	66
III.4.2	Protocole expérimental.....	66
IV.	Caractérisations électriques.....	68
V.	Références.....	69
Chapitre III : Élaboration et caractérisations de films minces de SiO_xN_y dopés cérium.....		70
I.	Effet de l'azote sur les propriétés structurales et optiques du système SiO _x N _y dopé Ce	
	70	

I.1	Contexte et paramètres de dépôt.....	70
I.2	Modification des propriétés structurales.....	71
I.2.1	Influence de l'azote sur la composition atomique des films (RBS et MET).....	71
I.2.2	Influence de l'azote sur la valence du cérium (XPS).....	73
I.2.3	Influence de l'azote sur les liaisons Si-O et Si-N (XPS et FTIR).....	75
I.2.4	Influence de l'azote sur l'indice de réfraction optique des films (Ellipsométrie).....	78
I.3	Modélisation des couches.....	79
I.4	Modification des propriétés de luminescence en fonction du flux d'azote.....	82
I.5	Conclusion.....	87
II.	Effet de la densité de puissance RF de la cible CeO ₂ sur les propriétés structurales et optiques du système SiO _x N _y dopé Ce.....	88
II.1.	Modification des propriétés structurales.....	88
II.2	Modification des propriétés optiques.....	91
II.3	Conclusion.....	92
III.	Effet du recuit haute température et de l'atmosphère des recuits, sur les propriétés structurales et optiques du système SiO _x N _y dopé Ce.....	92
III.1.	Modification des propriétés structurales.....	93
III.2	Modification des propriétés optiques.....	96
III.3	Conclusion.....	98
IV.	Conclusion du chapitre.....	99
V.	Références.....	99
CHAPITRE IV – Diodes électroluminescentes SiO_xN_y: Ce³⁺.....		102
I.	Étude bibliographique.....	102
I.1.	Electroluminescence dans les matrices à base de silicium dopées Erbium.....	102
I.1.1.	Er ³⁺ dans Si.....	102
I.1.2.	Er ³⁺ dans SiO ₂	103
I.1.3.	Er ³⁺ avec nc-Si (SRSO).....	103
I.1.4.	Er ³⁺ dans les nitrures et oxynitrures de silicium.....	104
I.2.	Autres TR dans les matrices à base de silicium.....	105
I.3.	Cérium dans les matrices à base de silicium.....	106
I.4.	Synthèse.....	107
II.	Présentation des différents mécanismes de conduction.....	108
II.1.	Mécanisme d'injection par effet tunnel.....	108

II.2.	Mécanisme d'injection via les états localisés liés aux défauts	110
II.3.	Mécanisme de transports dans les matrices à base de silicium : exemple avec l'ion Er ³⁺	111
III.	Dispositifs fabriqués et méthodes expérimentales	113
III.1.	Dépôt de la couche active.....	113
III.2.	Dépôts des contacts.....	114
III.3.	Dispositif de caractérisations électriques et optiques.....	115
IV.	Mécanismes de conduction et d'électroluminescence dans les oxynitrides de silicium dopés cérium.....	116
IV.1.	Influence du flux d'azote.....	116
IV.2.	Influence de la concentration en cérium.....	120
IV.3.	Influence de l'ajout d'aluminium à différentes concentrations.....	122
V.	Conclusion.....	123
VI.	Références.....	125
CHAPITRE V: Mécanisme de down-conversion dans SiO_xN_y: Ce³⁺-Yb³⁺		128
I.	Etat de l'art sur les systèmes de "down-conversion" Ce ³⁺ -Yb ³⁺	128
I.1	Le mécanisme de down-conversion.....	128
I.2.	Les efficacités interne et externe.....	132
I.2.1.	Efficacité d'émission des ions Ce ³⁺ ou Yb ³⁺ pour un monodopage	132
I.2.2.	Efficacité « de transfert » vers les ions Yb ³⁺	132
I.2.3.	Part non transférée des ions Ce ³⁺	134
I.2.4.	Définition de l'efficacité quantique « interne » (IQE : Internal Quantum Efficiency) .	134
I.2.5.	Approximation de l'efficacité quantique « interne »	135
I.2.6.	Efficacité quantique « interne » du transfert d'énergie et "externe" totale	135
I.3.	Le système Ce ³⁺ -Yb ³⁺ dans différentes matrices diélectriques et semi-conductrices 136	
II.	Films minces d'oxynitrides de silicium dopés Yb ³⁺	140
II.1	Composition des films de SiO _x N _y dopés Yb ³⁺	140
II.2	Caractérisation optique des films de SiO _x N _y dopés Yb	141
III.	Films minces d'oxynitrides co-dopés Ce-Yb.....	142
III.1	Etude de films dopés à 4% at. de Ce et co-dopés Yb métallique à différentes concentrations.....	142
III.1.1	Composition atomique des films minces.....	142

III.1.2	Propriétés optiques des films	143
III.1.3	Estimations de rendements quantiques internes	147
III.2	Etude de films dopés à 2% de Ce et co-dopés Yb métallique à différentes concentrations.....	149
III.2.1	Composition des films.....	149
III.2.2	Propriétés optiques des films	149
III.2.3	Rendement.....	151
III.3	Influence de la composition de la cible (Yb ₂ O ₃ et Yb métallique) sur les propriétés des films co-dopés Ce-Yb.....	152
III.3.1	Composition des films.....	152
III.3.2	Propriétés optiques des films.....	153
III.3.3	Rendement quantique interne	154
III.4.	Bilan des rendements quantiques externes.....	155
IV.	Rendement quantique externe	156
IV.1.	Mesure du rendement quantique externe	156
IV.2.	Hypothèses et perspectives	157
V.	Conclusion du chapitre.....	161
VI.	Références.....	162
CHAPITRE VI: Optimisation du système SiO_xN_y: Ce³⁺-Yb³⁺. Étude des miroirs de Bragg et modélisation du rendement quantique.....		164
I.	Contexte - objectif.....	164
II.	Formalisme matriciel : E, H et Poynting.....	166
III.	Mise en cavité de la couche down-convertter.....	170
III.1	Étude préliminaire sur la faisabilité de miroirs de Bragg: réalisation de Bragg sans la CDC.....	171
III.1.1	Simulation théorique des miroirs de Bragg seuls.....	171
III.1.2	Réalisation expérimentale des Bragg	174
III.1.3	Comparaison théorie/expérience.....	175
III.2	Réalisation théorique de Bragg <i>avec</i> la CDC.....	178
III.2.1	Détermination de la structure du système SiO ₂ +CDC+Bragg.....	178
III.2.2	Simulation du champ dans la CDC	183
IV.	Modélisation du rendement quantique externe	184
IV.1.	Principe du calcul du rendement quantique externe	184
IV.2.	Détermination du flux incident et calcul de η_{CDC}	185
IV.3.	Équations de population	186

IV.4. Coefficient de transfert K et calcul de η_{Ce3+}	187
IV.5. Calcul du rendement quantique interne de transfert d'énergie : η_{TE}	188
IV.6. Calcul du rendement d'émission des ions Yb^{3+} : η_{Yb3+}	191
IV.7. Estimation du rendement quantique externe.....	193
V. Conclusion du chapitre.....	194
VI. Références.....	196
Conclusion générale	197
ANNEXE 1 : Modélisation à 2 phases.....	201
ANNEXE 2 : Modélisation à 2 phases.....	205

Liste des abréviations

A → Accepteur

CDC → Couche Down Converter

Ce → Cérium

CS → Cellule solaire

DC → Down Conversion

DEL → Diode Électroluminescentes

DS → Down-shifting

EDX → Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy

EQE → Efficacité Quantique Externe

FEG → Field Emission Gun

FIB → Focus Ion Beam

FRET → Forster Resonant Energy Transfer

FTIR → Fourier transform Infrared Spectroscopy

IQE → Efficacité Quantique Interne

IR → Infrarouge

PL → Photoluminescence

PLE → Photoluminescence d'excitation

P_{RF} → densité de puissance Radio Fréquence

PV → Photovoltaïque

RBS → Rutherford Backscattering Spectroscopy

RF → Radio Fréquence

S → Sensibilisateur

TE → Transfert d'Énergie

LISTE DES ABRÉVIATIONS

TR → Terre Rare

UC → Up-conversion

UV → Ultraviolet

Yb → Ytterbium

XPS → X-ray Photoelectron Spectroscopy

Introduction générale

Le silicium est un des éléments de la croûte terrestre le plus exploité de par son abondance (2^{ème} plus abondant après l'oxygène), notamment pour l'opto-électronique. En effet, ses propriétés semi-conductrices, la possibilité de le doper avec des impuretés et son gap à 1,1 eV constituent des atouts majeurs pour le fonctionnement de dispositifs électroniques interagissant à température ambiante avec la lumière.

Suite à la découverte de l'émission du silicium poreux, les études sur des émetteurs de lumière efficaces à base de silicium n'ont cessé de se multiplier. Avoir un dispositif lumineux à base de silicium serait non seulement peu cher à fabriquer, mais aurait aussi un fort impact écologique. En effet, l'avantage d'un tel dispositif serait l'absence d'énergie perdue par effet thermique contrairement aux lampes à incandescence ou fluorescentes. De plus l'autonomie des DEL commerciales actuelles (à base de nitrure d'aluminium et phosphore de gallium) est de 100 000 heures comparées aux 1 000 heures des lampes incandescentes et 10 000 h des lampes fluorescentes. Les lumières LED les plus efficaces ont un rendement lumens/W près de 20 fois supérieur aux ampoules incandescentes. La première motivation de ce travail de thèse est donc l'élaboration de LED à base de silicium regroupant tous les avantages des LED actuellement commercialisées ainsi qu'un coût amoindri.

Les propriétés du Silicium, lui ont aussi valu d'être le matériau principal des cellules solaires. Avec le développement des énergies renouvelables comme alternatives aux énergies fossiles ces dernières années, l'utilisation des panneaux photovoltaïques à base de silicium s'est vue démultipliée. Le rayonnement solaire incident est de 340 W.m^{-2} , autrement dit, si nous pouvions récolter toute cette énergie sans pertes, nous répondrions à la demande en énergie pour toute la population mondiale. Malheureusement les cellules solaires monocristallines commercialisées actuelles ont un rendement faible (~25%) en partie dû à la thermalisation des porteurs photogénérés à haute énergie. Une grande partie du spectre solaire n'est donc pas absorbé par le gap du silicium (1,1 eV). L'objectif depuis plusieurs années est de convertir par découpage quantique (DQ) cette haute énergie néfaste, en une plus basse énergie convertissable. Le DQ des photons du spectre solaire permet de réduire cette perte par thermalisation en convertissant les photons de haute énergie, en photons de basse énergie et ainsi améliorer le rendement des cellules solaires. Au-dessus d'une cellule solaire conventionnelle est déposée une couche DQ dans laquelle a lieu le phénomène de "down-conversion". Un photon d'énergie grandement supérieure au gap du silicium peut être converti en deux photons dont l'énergie est proche de celui du gap du silicium. L'élaboration d'une couche à base de silicium exploitant ce phénomène est la deuxième motivation de ce travail de thèse, toujours dans l'optique d'élaborer des systèmes plus efficaces avec un coût amoindri et moins polluants.

Ce travail de thèse se décompose en VI chapitres.

Dans le chapitre I, le contexte de l'étude ainsi que les différents objectifs sont présentés. Tout d'abord les propriétés de luminescence des différentes terres rares sont exposées, ainsi que la particularité des transitions entre les niveaux 4f et 5d. Les avantages et inconvénients retrouvés dans les différentes matrices à base de silicium communément utilisées (SiO_2 , Si_3N_4 , SRSO, SRSN, SiO_xN_y) comme matrice hôte pour le dopage sont présentés. Ce premier chapitre se termine sur les différentes applications possibles des systèmes SiO_xN_y : Ce^{3+} et SiO_xN_y : Ce^{3+} - Yb^{3+} qui sont l'élaboration de LED et l'exploitation du mécanisme de down-conversion respectivement.

Le chapitre II se focalisera sur la technique de dépôt utilisée lors de ce travail de thèse ainsi que les différents dispositifs expérimentaux utilisés pour les caractérisations structurales et optiques de nos couches.

Le chapitre III sera dédié aux films de SiO_xN_y dopés Ce^{3+} . Après avoir étudié l'influence de l'azote sur la structure et l'émission des ions Ce^{3+} , l'effet d'un fort dopage est étudié, ainsi que la formation potentielle de clusters ou silicates de cérium après recuit à très haute température.

La première application des films de SiO_xN_y : Ce^{3+} qui est l'élaboration de LED sera détaillée au chapitre IV. Les signaux d'électroluminescence seront étudiés en fonction de divers paramètres tels que la concentration en azote de l'échantillon, la concentration en dopants ou l'ajout d'aluminium. Ce chapitre permettra de conclure sur la possibilité d'élaboration de LED bleues à base de SiO_xN_y : Ce^{3+} .

Le co-dopage de la matrice SiO_xN_y avec les ions Ce^{3+} et Yb^{3+} sera présentée au chapitre V. L'état de l'art de l'étude du mécanisme de down-conversion avec les ions Ce^{3+} et Yb^{3+} sera présenté en introduction ainsi que les différents rendements pouvant être obtenus expérimentalement et présents dans la littérature. En premier lieu, la possibilité d'émission des ions Yb^{3+} dans SiO_xN_y sera discutée. En deuxième lieu la possibilité d'un transfert d'énergie entre les ions Ce^{3+} et Yb^{3+} est étudiée. L'efficacité du transfert d'énergie entre les ions Ce^{3+} et Yb^{3+} sera calculé pour différents systèmes avec comme paramètres la concentration en cérium ainsi que la composition de la cible d'ytterbium utilisée lors du dépôt (cible d'Yb métallique et oxydée Yb_2O_3). En dernière partie, les rendements internes calculés pour ces différents systèmes seront comparés aux rendements externes mesurés par sphère intégrant. L'origine de la différence de ces rendements sera présentée en conclusion.

Enfin, Le chapitre VI traite de l'optimisation du mécanisme de down-conversion à l'aide de miroirs de Bragg. Leur rôle sera d'augmenter le flux de photons UV présents dans la couche de down conversion. Tout d'abord une étude théorique permettra de déterminer la structure idéale du miroir de Bragg et une étude expérimentale conclura sur la faisabilité technologique de ces miroirs. Ensuite, le flux UV présent dans la couche sera calculé et à l'aide des équations de population, une simulation théorique de l'émission des ions Yb^{3+} permettra d'obtenir une valeur théorique de l'efficacité du système.

CHAPITRE I : Étude bibliographique

I. Terres rares, ions cérium et ytterbium

I.1 Généralités sur les terres rares

Dans le tableau de Mendeleïev, les terres rares (TR) regroupent 17 éléments qui sont le scandium, l'yttrium et les 15 lanthanides (lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, prométhium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutécium). Contrairement à ce que suggère leur nom, ces éléments ne sont pas « rares » et peuvent être trouvés en abondance sur terre. La Figure I.1 montre l'abondance des différents éléments sur terre dont, en bleu, les éléments de terre rare. Le cérium par exemple est présent dans les mêmes quantités que le cuivre (représentés par des cercles rouges).

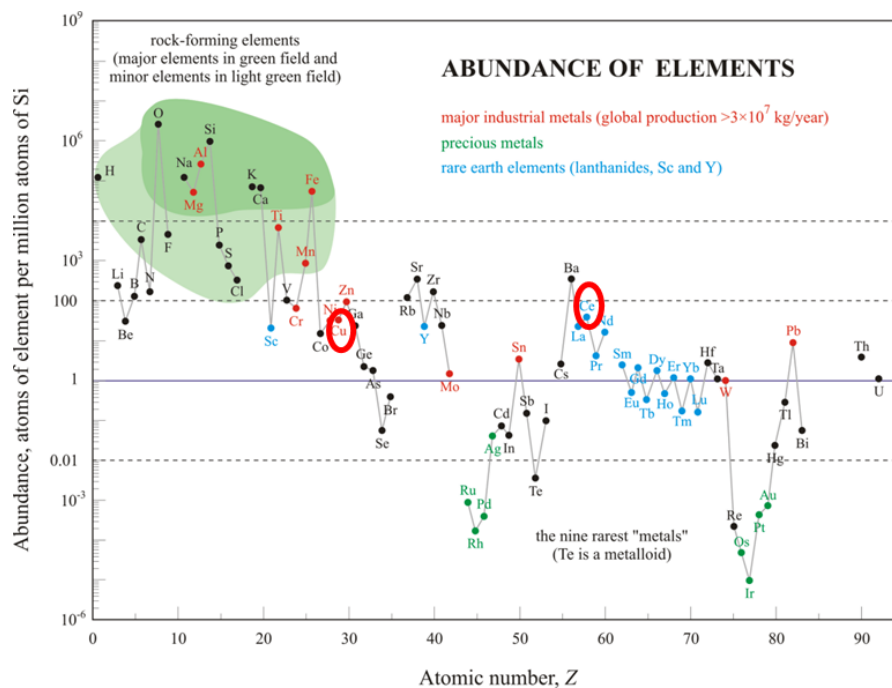


Figure I.1 : Abondance des différents éléments présents dans la croûte terrestre dont le cérium et le cuivre (en rouge) [1]

Les terres rares possèdent des propriétés physico-chimiques très particulières dues à leurs couches externes complètes ($5s$, $5p$ et $5d$) et leur couche interne $4f$ incomplète.

I.2 Niveaux d'énergie 4f des terres rares

L'équation 1 donne la dégénérescence (C_{14}^n) d'une configuration $4f^n$. Elle vaut 14 pour les ions Ce^{3+} et Yb^{3+} .

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

Les niveaux d'énergie d'une configuration $4f^n$ peuvent être caractérisés par 3 nombres quantiques représentant le moment angulaire et s'écrivent $^{2S+1}L_J$ avec le moment angulaire totale de spin (S), le moment angulaire totale orbital (L) et le moment angulaire totale ($J=L+S$). Le couplage spin-orbite (L-S) obéit au couplage de Russel-Saunders. Pour lever la dégénérescence des niveaux $4f$, plusieurs perturbations peuvent y contribuer (Figure I.2):

- L'interaction coulombienne (H_c) représente la répulsion entre les électrons et sépare le niveau 4f en plusieurs niveaux ^{2S+1}L dégénérés $(2S+1)(2L+1)$. Elle définit donc les termes L et S.
- Le couplage spin-orbite (H_{so}) représente l'interaction entre le champ magnétique interne créé par le moment orbital d'un électron et son propre moment magnétique. Cette interaction définit le terme J.
- Le champ cristallin (H_c) représente l'interaction entre l'ion et son environnement. Cette interaction divise le terme J en plusieurs sous-niveaux, les sous-niveaux Starks.

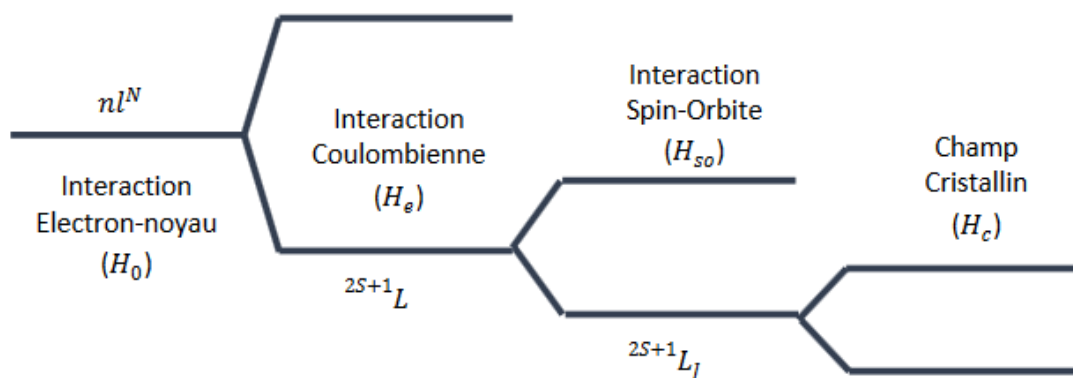


Figure I.2 : Levée de dégénérescence au sein des niveaux 4f des terres rares sous l'influence des différents champs [2]

Lors de l'introduction d'une TR dans une matrice diélectrique amorphe ou cristalline, des liaisons se forment avec les électrons des couches externes. Ces couches externes et complètes écrantent la couche 4f incomplète qui subit alors peu l'influence du champ cristallin.

Selon la règle de Laporte [3], les transitions entre niveaux de même parité comme les transitions intra 4f sont interdites pour un ion "isolé". Or des transitions radiatives ont été observées pour des TR dans des matrices et sont de type dipolaire électrique [4]. En effet, les ions de TR interagissent avec le champ cristallin permettant un recouvrement entre les fonctions d'onde de l'ion et celles d'autres configurations excitées de parité différentes rendant possibles ces transitions.

Les probabilités de transitions sont corrélées au temps de vie radiatif (τ_{rad}) de la transition et peuvent être aussi calculées en utilisant la théorie de Judd-Ofelt [5,6] que nous n'emploierons pas dans cette étude. Le temps de vie radiatif est difficilement estimable car la mesure expérimentale (τ_{tot}) comprend la contribution du terme radiatif (τ_{rad}), mais aussi du terme non-radiatif ($\tau_{\text{non rad}}$) et sont reliés par la relation 2 suivante:

$$\frac{1}{\tau_{\text{tot}}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\text{non rad}}} \quad 2$$

Il faut noter que les transitions radiatives dépendent beaucoup plus des ions TR et moins de la matrice hôte car les couches électroniques complètes protègent ces niveaux intra 4f. D'un autre côté, les transitions non-radiatives dépendent fortement de la matrice et notamment de ses défauts, rendant son choix ainsi que la qualité de dépôt cruciaux.

I.3 Émission des terres rares

I.3.1 Transitions intra 4f

Toutes les levées de dégénérescence vu au §I.2 des niveaux d'énergie intra 4f pour les différentes TR sont représentées sur le diagramme de Dieke (Figure I.3). Les différents niveaux d'énergie des TR permettent des émissions dans l'ensemble du spectre du visible, mais aussi dans les domaines de l'IR et de l'UV. Parmi l'ensemble de ces TR présentant un nombre importants de niveaux d'énergie, deux font exception, le Cérium et l'Ytterbium, qui ne possèdent que 2 niveaux d'énergie (hors champ cristallin) sous leur forme d'ion trivalent ${}^2F_{5/2}$ et ${}^2F_{7/2}$. Nous reviendrons dans les paragraphes suivants sur ces deux TR., puisqu'elles feront partie de l'objet de cette étude.

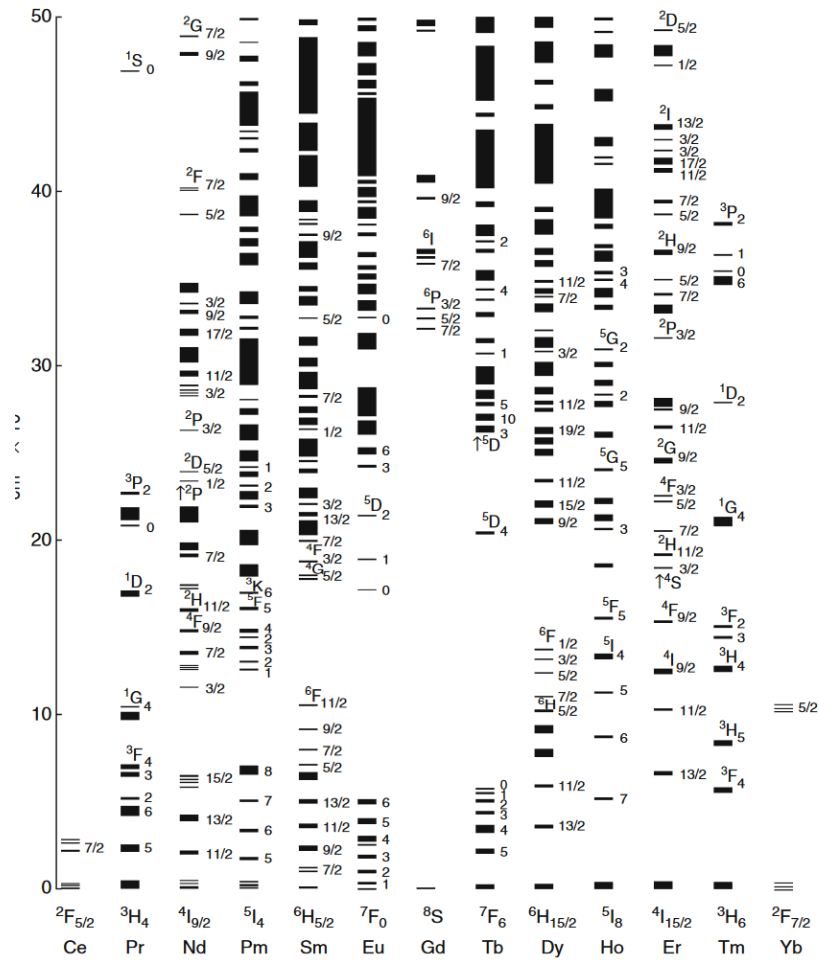


Figure I.3 : Diagramme de Dieke représentant les transitions intra 4f des différents TR, [7]

Les transitions intra 4f étant non autorisées, présentent donc un temps de déclin long de l'ordre de la milliseconde [8]. Leur section efficace d'absorption est de l'ordre de 10^{-21} - 10^{-20} cm^2 , rendant leur excitation faible par rapport à une configuration 5d-4f, mais cependant largement possible puisque de nombreuses applications et lasers ont été démontrées [9,10].

I.3.2 Transitions 5d-4f

Contrairement aux transitions intra 4f, les transitions 5d-4f sont autorisées par les règles de sélection (niveaux de parité différente), et offrant donc des temps de vie plus court indépendamment des transitions non-radiatives [11] et une section efficace d'absorption directe nettement plus importante, de l'ordre de 10^{-18} cm^2 . Ces transitions ont lieu pour les TR telles que les ions divalents Sm^{2+} , Eu^{2+} et Yb^{2+} mais aussi pour les ions trivalents comme le Ce^{3+} , Pr^{3+} ou le Tb^{3+} . La Figure I.4 présente les différences des niveaux d'énergie $4f^n$ - $4f^{n-1}$ - 5d pour les TRs [12,13].

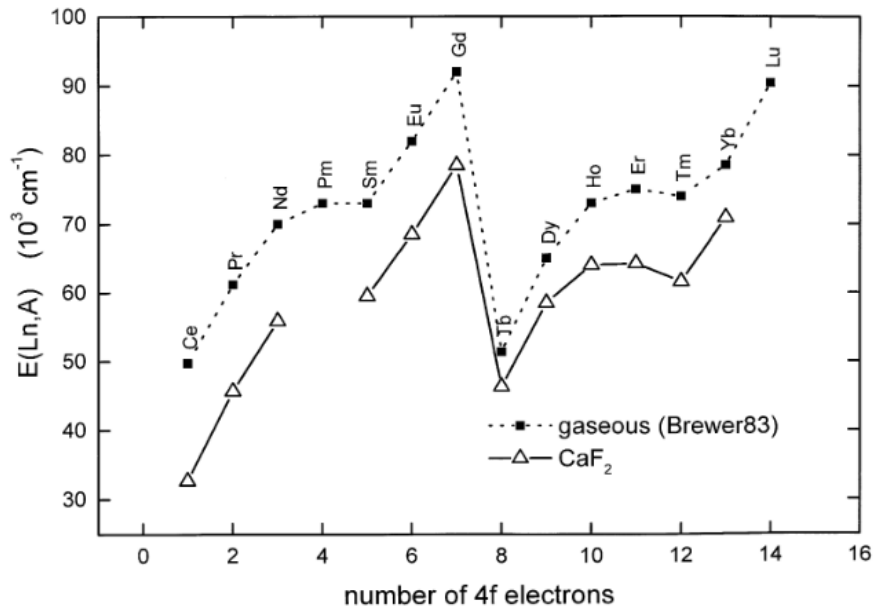


Figure I.4 : Différence d'énergie entre le niveau $4f^n$ et le niveau $4f^{n-1}5d$ le plus bas pour les ions lanthanides triplement chargés prédits par Brewster [14] et Δ Les valeurs expérimentales obtenues dans CaF_2 [12]

Ces émissions se font sur de larges bandes et dépendent de la matrice hôte contrairement aux transitions intra 4f. Les orbitales 5d ne sont pas écrantées et sont donc beaucoup plus sensibles à leur environnement. Les électrons 5d sont délocalisés de l'ion métallique vers les ligands [7] et une séparation des niveaux d'énergie de l'orbitale 5d se produit sous l'influence du champ cristallin. Cela se traduit par un décalage du centre de la bande 5d en fonction de la matrice. Ce décalage est appelé l'effet « néphélauxétique » [15] et est bien connu pour le Cérium, plus particulièrement les ions Ce^{3+} [15–19].

I.4 L'ytterbium

La structure électronique de l'ytterbium est $[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$. L'ytterbium peut être dans deux états d'oxydation, sous l'état Yb^{2+} ou Yb^{3+} . L'état d'oxydation qui nous intéresse plus particulièrement est Yb^{3+} .

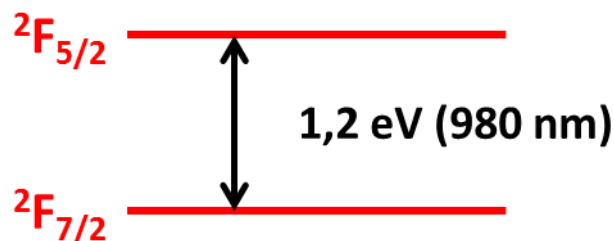


Figure I.5 : Transition intra 4f des ions Yb^{3+}

Les ions Yb^{3+} ont la particularité de n'avoir que 2 niveaux d'énergie intra 4f qui sont $^2\text{F}_{7/2}$ et $^2\text{F}_{5/2}$ représentés Figure I.5. Cette transition est particulièrement intéressante pour les applications de découpage quantique, car son énergie (1,2 eV) est proche du gap du silicium (1,1 eV). Le niveau supérieurs de cette transition à un temps de vie d'une vingtaine de μs dans les oxynitrures de silicium [20] . Dans les années 60, l'ytterbium à donner les premiers résultats d'up-conversion, qui ont été obtenus avec l'excitation des ions Er^{3+} et Tm^{3+} par les ions Yb^{3+} par F. Auzel [21].

I.5. Configuration électronique du Cérium

La deuxième TR, faisant l'objet d'une étude dans ce travail de thèse est le cérium et plus particulièrement sa transition $4f-5d$. La structure électronique de Cérium est $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$. Le Cérium possède 2 états d'oxydation Ce^{3+} (nommé Ce(III)) de structure électronique $[\text{Xe}] 4f^1 5d^0 6s^0$ et Ce^{4+} (nommé Ce(IV)) de structure électronique $[\text{Xe}] 4f^0 5d^0 6s^0$.

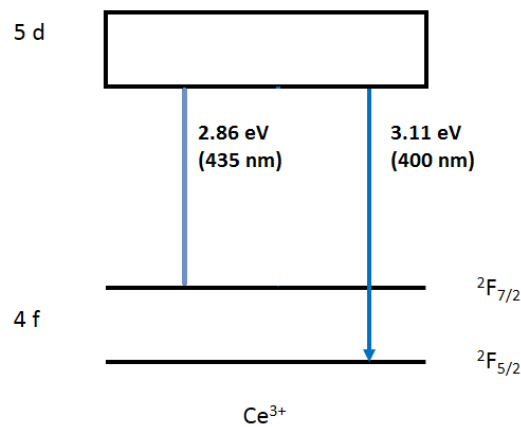


Figure I.6 : Schéma représentant la transition $5d-4f$ des ions Ce^{3+} dans la silice [2]

Les ions $\text{Ce}(\text{IV})$, ayant une couche 4f vide, ne peuvent émettre de photons. Les ions $\text{Ce}(\text{III})$ quant à eux, ont une transition autorisée $5d-4f$ du niveau le plus bas de la bande 5d vers les deux niveaux d'énergie $^2\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{F}_{7/2}$ (Figure I.6). Cette transition à un temps de vie très courts d'environ 40 ns dans SiO_2 [22] et à une section efficace plus grande que celle des transitions intra 4f, idéale pour une excitation directe. La différence d'énergie des niveaux 4f et 5d se situe entre 2,2 eV et 3,5 eV en fonction de la matrice [23] et permet d'avoir une forte absorption dans le domaine UV. La Figure I.7 présente les spectres calculés d'absorption et d'émission des ions Ce^{3+} dans une matrice YAG.

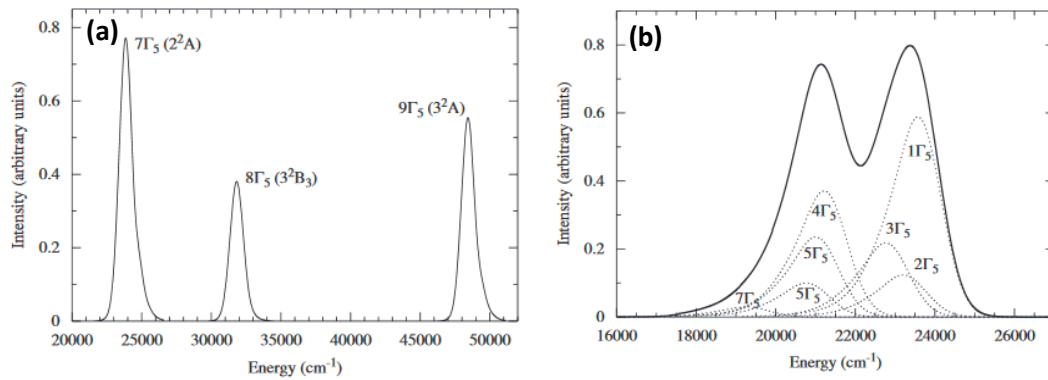


Figure I.7 : Spectres (a) d'absorption et (b) d'émission calculés du niveau 5d du cérium dans une matrice YAG [23]

Ces propriétés d'absorption et d'émission lui ont valu de nombreuses études que ce soit par exemple dans les phosphores [18], les scintillateurs pour les particules élémentaires [22], les détecteurs pour les radiations ionisantes [24], les diodes électroluminescentes [25] ou l'effet "down-converter" [26,27] que nous reverrons en introduction des chapitres 4 et 5 respectivement.

I.6. Transfert d'énergie entre ions terre rares

Si la concentration de TR est trop importante, il se produit alors des interactions entre TR que l'on appelle communément des transferts d'énergie. Ce genre d'interactions entre ions a été étudié par Förster, Dexter [28] et Auzel [29]. La Figure I.8 représente les différents types d'interactions entre un ion donneur (S) et accepteur (A) qui sont respectivement (a) le transfert radiatif résonnant, (b) le transfert non-radiatif résonnant, (c) le transfert non-radiatif non-résonnant et (d) la relaxation croisée.

- a) *Transfert radiatif résonnant* : l'ion S se désexcite en émettant un photon qui va être absorbé par l'ion A proche modifiant le spectre d'émission de l'ion S.
- b) *Transfert non radiatif résonnant* : l'ion S se désexcite vers l'ion A sans émettre de photons. Dans ce cas, la transition non-radiative contribue à dépeupler les niveaux d'énergie excités de l'ion S diminuant son temps de déclin de manière importante avec la concentration en ions A.
- c) *Transfert non radiatif non-résonnant* : le transfert est de même type que le précédent, mais dans ce cas le niveau d'énergie de l'ion A est plus bas que celui de l'ion S. Un phonon (ou plusieurs) est donc nécessaire pour assurer le transfert d'énergie. Plus la différence de niveau est grande plus la probabilité de transition sera faible.

- d) *Transfert par relaxation croisée* : les deux ions S et A identiques, dont S est dans un état excité et A à l'état fondamental, échangent leur énergie les situant tous les deux dans des états excités intermédiaires.

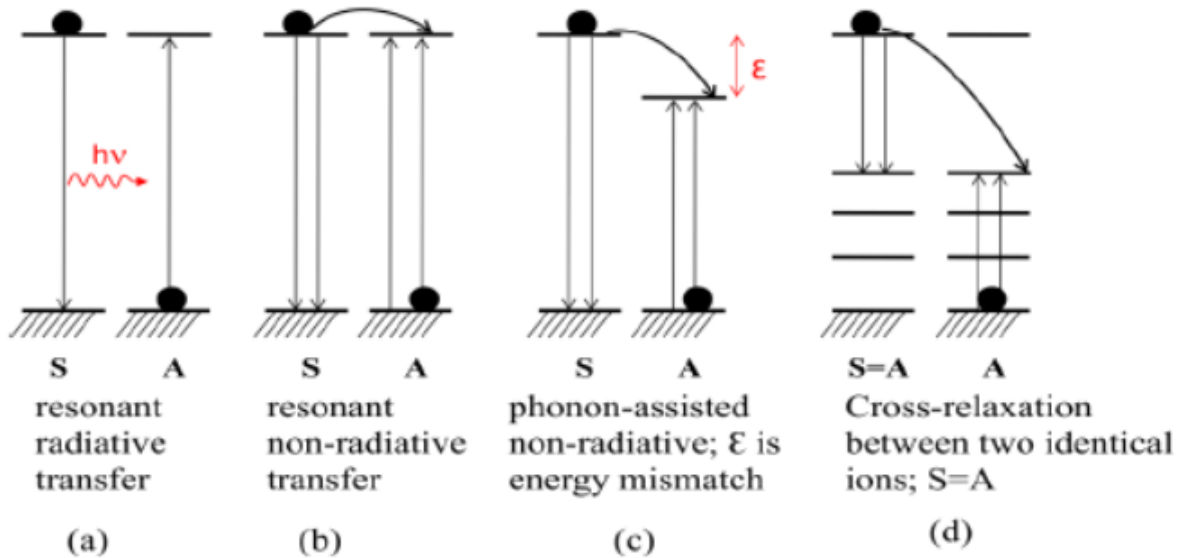


Figure I.8 : Schéma représentant les différents mécanismes de transfert avec ion donneur (S) et accepteur (A) (a) résonant radiatif (b) résonant non-radiatif (c) non-résonnant non-radiatif (d) relaxation croisée [29]

Le transfert d'énergie qui nous intéresse plus particulièrement est le transfert (b) non radiatif résonnant entre le cérium et l'ytterbium et sera développé en introduction du chapitre V concernant le mécanisme de down-conversion.

II. Matrices à base de silicium

II.1 Le silicium

Les semi-conducteurs peuvent être de 2 types selon leur gap. Il peut être de type direct, dans ce cas le minimum de la bande de conduction (BC) et le maximum de la bande de valence (BV) coïncident pour un même vecteur d'onde. En cas de recombinaison des porteurs pour un même vecteur d'onde k , un photon est émis dont l'énergie correspond à l'énergie du gap. Un exemple de gap direct (InP) est représenté sur la Figure I.9 à gauche.

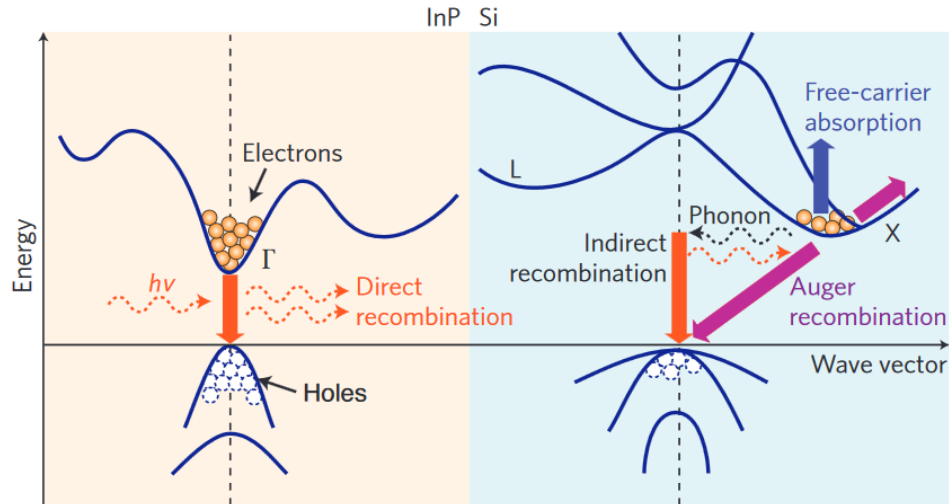


Figure I.9 : Gap direct de l'InP et indirect du silicium [30]

Le gap peut être aussi de type indirect et dans ce cas le minimum de la BC et le maximum de la BV ne coïncident pas pour un même vecteur d'onde. C'est le cas du silicium (Figure I.9 à droite). Pour obtenir une recombinaison d'une paire électron-trou, un ou plusieurs phonons sont nécessaires. Ce phénomène met donc en jeu trois particules : un électron, un trou et un phonon, engendrant une probabilité d'interaction faible. Dans ce cas, le temps de recombinaison radiatifs τ_{rad} est plus faible que le temps de recombinaisons non-radiatif τ_{nonrad} , ce qui se traduit par un rendement radiatif défini par la formule (3) très faible de l'ordre de 10^{-6} pour le Si:

$$\eta_i = \frac{\tau_{rad}}{\tau_{rad} + \tau_{nonrad}} \quad 3$$

La faible valeur de rendement obtenue pour le silicium massif met en évidence ces limites. A noter que des recombinaisons de type Auger et des absorptions de porteurs libres sont aussi en compétition avec la recombinaison. Pour augmenter la probabilité de recombinaisons radiatives dans le Si massif, des études ont été menées à basse températures, mais montrent des rendements de même ordre de grandeur [31,32].

Malheureusement le silicium n'est pas une matrice hôte favorable à l'émission des TR, car elles sont très peu solubles dans le silicium (pour exemple les ions Er^{3+} ont une solubilité d'environ 3.10^{17} at.cm³ [33]). La communauté scientifique s'est donc tournée vers des dérivés de la matrice Si ou Silicate (SiO_2) et c'est ainsi que d'autres matrices à base de silicium ont été étudiées.

II.2 Les oxydes et nitrures de silicium dopés TR

Les matrices à base de silicium les plus couramment étudiées sont les matrices d'*oxyde de silicium* telles que la silice (SiO_2) stœchiométrique ou les oxydes de silicium riches en silicium (SRSO) et les matrices à base de *nitrure de silicium* telles que les nitrures riches en silicium (SRSN) ou le Si_3N_4 stœchiométrique. Ces deux familles de matrice sont détaillées ci-dessous.

II.2.1 Matrice SiO_2

L'ajout d'oxygène dans le silicium s'est montré primordial pour l'émission de certaines TR comme l'Er. En effet, la proximité des niveaux d'énergie du silicium et de l'erbium génère un transfert d'énergie inverse néfaste de l'Er vers le Si sans émission de photons. Avec l'incorporation d'O, l'Er étant entouré d'O et non plus d'atomes de Si, la probabilité de transfert d'énergie inverse est diminuée et l'émission de l'Er augmente. Des études ont confirmé que les ions Er ont une émission optimale lorsqu'ils sont entourés de 6 atomes d'O [34]. Parmi les travaux consacrés aux autres TR dans la silice, on peut citer par exemple la luminescence d'ions Nd^{3+} dans le rouge avec deux bandes à 800-820 nm et 890-910 nm sous excitation à 587 nm obtenue par sol-gel [35] et celles des ions Eu^{3+} à 616 nm (rouge) et Tb^{3+} 542 nm (vert) [36].

Cette matrice possède néanmoins deux inconvénients majeurs. Le premier est la limite de solubilité des ions TR qui reste encore faible dans la silice (10^{18} at/cm³ pour l'Er). Ainsi, lorsque la concentration en dopants est élevée, les ions, plus proches les uns des autres, vont transférer leur énergie d'un ion à l'autre et augmenter la probabilité d'un chemin de désexcitation non-radiatif : ce phénomène est appelé « *quenching* » [37–39]. Ainsi l'intensité du signal optique obtenue par excitation optique ou électrique est donc limitée. Le deuxième inconvénient est que la matrice étant transparente de par son gap élevé (9 eV), les TR doivent être excités directement malgré leur faible section efficace d'absorption (10^{-21} - 10^{-22} cm²).

Pour pallier à cet inconvénient, le dopage par des ions Ce^{3+} est une solution intéressante de par leur large section efficace d'absorption offrant une excitation directe aisée.

- le Cérium dans la silice

Plusieurs techniques d'élaboration ont permis d'obtenir la luminescence des ions Ce^{3+} dans des matrices de silice :

La méthode sol-gel [11,24,40–42] : Malashkevich et *al.* ont obtenu deux bandes d'émission pour les ions Ce^{3+} . La première est centrée à 380 nm et correspond à des ions Ce^{3+} entourés par des ions Ce^{4+} , la deuxième centrée à 450 nm correspond à des ions Ce^{3+} entourés par des ions Ce^{3+} [11]. L'atmosphère de recuit s'est avérée jouer un rôle capital sur la valence des ions Ce. En effet, El Hamzaoui et *al.* ont observé une augmentation de la luminescence

lors d'un recuit sous hélium comparé à un recuit sous air [24], augmentant le ratio Ce^{3+}/Ce^{4+} , et réduisant le nombre d'ions Ce^{4+} optiquement inactifs. Des recuits sous hydrogène ont aussi permis d'augmenter l'intensité d'émission des ions Ce^{3+} [40]. Sous excitation de rayons X, Vedda et *al.* [43] obtiennent une émission maximale pour une concentration en Cérium de 0,1 % et mesurent le temps de vie des ions Ce^{3+} à 50 ns. Martino [44] et *al.* ont étudiés l'incorporation des TR dans les matrices de silice. Avec des concentrations de Ce allant de 0 à 5 at.%, ils observent la formation de CeO_2 dès 0.5 at. % de Ce. Encore une fois l'atmosphère de recuit joue un rôle important. Le recuit sous atmosphère oxydante permet d'augmenter la proportion de CeO_2 . Il faut souligner, que des mesures de catholuminescence (CL) ont aussi été étudiées par Kroon et *al.* [45] sur des échantillons recuits sous air contenant une forte proportion de Ce^{4+} , montrant une émission vers 490 nm. L'hypothèse étant que les ions Ce^{4+} capturent un électron durant l'excitation de CL et forment des ions Ce^{3+} qui émettent.

D'autres techniques de dépôt, autre que celle du sol gel, ont été employées pour obtenir du Ce: SiO_2 . Des dépôts chimiques en phase vapeur assistés par plasma (PECVD) ont été réalisés par Li et *al.* [46]. Ils observent notamment une émission centrée à 450 nm sous une excitation à 325 nm et peut être attribuée à la fois aux ions Ce^{3+} et aux défauts radiatifs de l'oxyde. Mais l'intensité d'émission augmente avec la température de recuit et donc avec la réduction des défauts. L'émission observée du Ce est donc la superposition de deux émissions attribuées à la transition $5d-4f$ du niveau $^2D_{3/2}$ vers les niveaux $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ respectivement des ions Ce^{3+} .

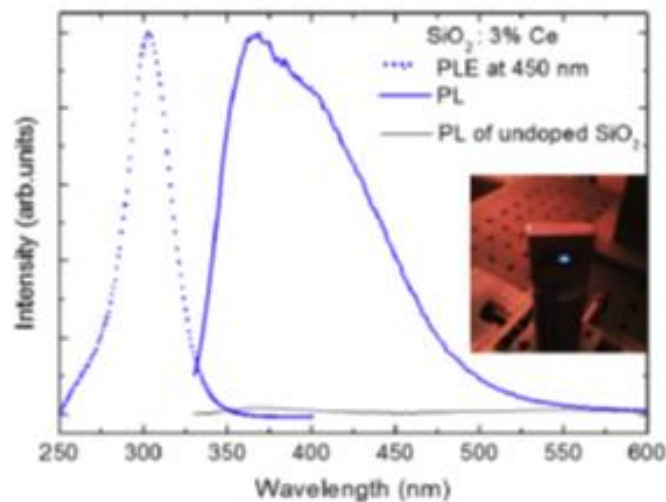


Figure I.10: Spectre de PL de SiO_2 dopé Ce sous excitation UV [47]

Une autre technique de dépôt employée est la co-évaporation de poudre de SiO_2 à l'aide d'un canon électronique et d'une cellule de Knudsen contenant du cérium. Weimmerskirch et *al.* [47] ont démontré une forte émission centrée à 380 nm sous excitation laser à 325 nm des ions Ce^{3+} avec un pic d'excitation centrée à 300 nm (Figure I.10). Comme attendu, l'intensité de

luminescence augmente avec la température de recuit entre 500°C et 900°C, jusqu'à la formation d'un silicate de cérium ($\text{Si}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$) pour de plus hautes températures. En effet, les études de TR dans la silice ont été menées principalement à basse température de recuit (700 à 900°C). A plus haute température les TR s'agglomèrent pour former des clusters et des silicates [46–50].

II.2.1 Matrice Oxyde de Silicium Riche en Silicium (SRSO)

Dans les années 90, Canham a relancé la recherche sur l'émission à base de silicium en obtenant une émission dans le rouge du silicium poreux [51]. Cette émission provient d'un effet de confinement quantique dû à la taille nanométrique des cristallites du Si poreux. Cet effet quantique s'applique lorsque la dimension de la nanostructure est inférieure ou égale à la longueur d'onde du rayon de Bohr de l'exciton (environ 5 nm pour Si). D'après le principe d'incertitude d'Heisenberg ($\Delta x \cdot \Delta k \approx \hbar$), si les porteurs sont spatialement plus localisés, leur incertitude sur l'espace des vecteurs d'onde augmente. Il est donc possible d'obtenir un recouvrement élevé plus des fonctions d'onde et ainsi une probabilité de recombinaison radiative bien plus importante qu'un matériau massif. Cet effet est schématisé Figure I.11.

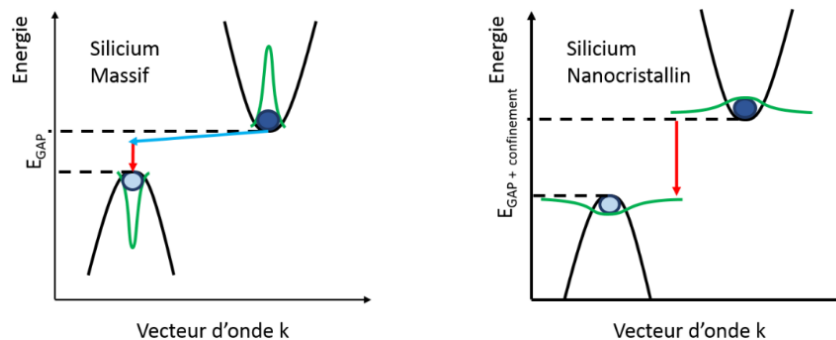


Figure I.11 : Effet du confinement quantique [2]

Pour former des nanoclusters de silicium, l'approche la plus répandue est d'introduire un excès de silicium dans une matrice d'oxyde (SRSO) ou de nitrure de silicium (SRSN) et de recuire l'échantillon à haute température. Le domaine spectral d'émission d'un tel système nanostructuré reste dans une bande de 600 à 850 nm. Le gain obtenu à l'aide des nanostructures de Silicium (100 cm^{-1} pour le gain modale) [52,53] n'était toujours pas suffisant pour compenser les pertes intrinsèques du matériau.

Afin d'améliorer ce gain, d'autres centres émetteurs, à savoir les TR, ont été employés en utilisant ces nanoclusters de Si (Si-ncs). Bien que les pics d'émission des TR soient plus fins que les Si-ncs, elles offrent la possibilité de couvrir un plus large domaine d'émission jusqu'à l'UV. Beaucoup de succès ont été obtenus, notamment avec l'ion Er^{3+} avec une émission à $1,5 \mu\text{m}$ [54], mais aussi avec de nouvelles approches pour la création de lasers silicium [30].

L'amélioration des propriétés d'émission ne se fait pas pour toutes les TR. En effet, Podhorodecky *et al.* ont conclu que la présence de Si-ncs réduit l'émission des ions Tb^{3+} comparé à un système sans nanoclusters [55,56].

- Cérium dans SRSO

L'influence des Si-ncs sur les ions Ce^{3+} a été étudiée par Weimmerskirch *et al.* [57] et malgré la diminution du temps de vie des nc-Si avec la concentration en cérium, la spectroscopie d'excitation de photoluminescence a montré que l'excitation du cérium était directe et non assistée par les nc-Si.

II.2.3 Matrice SiN_x

Le nitrure de silicium amorphe fait partie des matériaux diélectriques les plus utilisés en microélectronique. En effet, le gap de SiN_x plus faible que le Si (5 eV pour le Si_3N_4 stoechiométrique [58]) peut varier en fonction de la stoechiométrie et permet ainsi une meilleure injection et un transport plus favorable des porteurs dans les dispositifs électroluminescents comparé à une matrice de SiO_x [59]. Les nitrures de silicium sont aussi utilisés en tant que couches anti-réfléctives sur les cellules solaires [60] par exemple. Des études ont pu identifier plusieurs bandes de PL pour les nitrures de silicium amorphe centrées à 390 nm et 475 nm provenant d'une structure de "queue de bande" (QB) [61,62]. En effet, la non-stoechiométrie des matériaux semi-conducteurs amorphes peut induire des niveaux de défauts luminescents à l'intérieur du gap [63]. Ces états d'énergie forment ainsi une QB, et peuvent réduire artificiellement le gap (Figure I.12).

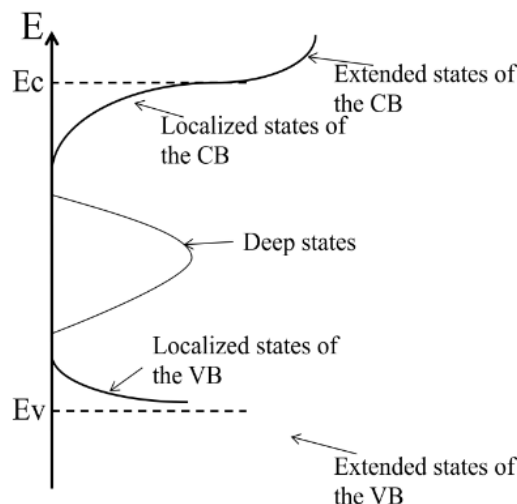


Figure I.12 : Distribution des densités d'état dans une structure amorphe

Ces QB ont été le plus étudiées dans les nitrures de silicium en excès de silicium [64–66]. Cet excès de silicium influe sur la QB [67,68], et il est donc possible de contrôler la largeur de ces

dernières en influençant sur la composition de la matrice [69]. L'incorporation d'azote en excès augmente aussi le désordre de la matrice, générant une émission plus large et des QB plus profondes dans le gap [70,71].

Le dopage TR des nitrures de silicium a montré l'émission d'ions Er^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} et Pr^{3+} à température ambiante pour des échantillons non recuits déposés par pulvérisation [72].

- le Cérium dans les matrices à base de nitrures de silicium

Peu d'émission du Ce dans les nitrures de silicium amorphes a été reportée dans la littérature. Li et *al.* [73] ont obtenu une émission à 450 nm lorsque les ions Ce étaient introduits dans une matrice cristallisée $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, mais cette émission est faible comparée à d'autres matrices telles que $\alpha\text{-SiAlON}$, à cause de la forte absorption de la matrice $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ elle-même. Pour améliorer cette faible luminescence, Ma et *al.* [74] ont étudié l'ajout d'un additif MgO et obtiennent une forte émission bleue des ions Ce^{3+} centrée à 340 nm.

Chiba et *al.* ont étudiés en revanche l'implantation d'ions Ce dans des films amorphes de nitrure de silicium, [75] afin d'améliorer la CL d'un film mince $\alpha\text{-SiN}$. Une bande d'émission du Ce a été reportée à 405 nm. Ces résultats montrent la possibilité d'atteindre des conversions d'énergies électron-photon très efficaces.

P. Wilson a étudié le dopage au Ce de films de nitrure de silicium, mais n'a obtenu aucune émission du cérium, sauf celle des nanoclusters de silicium [76]. Anstey [77] et Savidge [78] n'obtiennent aucune émission du Ce non plus dans des matrices de nitrure de silicium, mais une émission de celui-ci est observée dans le cas où la couche contient de l'oxygène. L'oxygène semble donc favorable à l'environnement du Ce et son émission a déjà été observée dans les oxydes de siliciums. Il est donc intéressant d'étudier le dopage des TR dans une matrice reprenant les caractéristiques des oxydes et nitrures de silicium : les oxynitrures de silicium.

II.2.4 Matrice à base d'oxynitrure de silicium: SiO_xN_y

Les oxynitrures de silicium (SiO_xN_y) possèdent une meilleure stabilité thermique et une meilleure résistance à la contrainte mécanique que les nitrures [79,80]. Kato et *al.* ont observé une bande de luminescence centrée à 2 eV dans des oxynitrures de silicium qui est attribuée à la QB [69]. Une émission entre 2,6 et 2,9 eV est attribuée par Noma et *al.* [81] à une liaison Si-N dans SiO_xN_y élaborée par nitruration d'un oxyde de silicium. En augmentant le ratio d'azote et d'oxygène, la bande s'élargit et se déplace vers les plus hautes énergies. Cette recombinaison se déroule en deux étapes, avec tout d'abord une recombinaison via l'exciton puis ensuite une recombinaison radiative.

En ce qui concernent les TR, les oxynitrides de silicium combinent les avantages des matrices d'oxyde et nitrure de silicium à savoir une solubilité des TR plus grande que dans une matrice de SiO₂ et possèdent une absorption plus faible qu'une matrice de nitrure de silicium limitant les pertes dues à l'absorption de la matrice. L'émission de TR dans de telles matrices amorphes a été étudiée et mises en évidence. Dans le cas du terbium par exemple, l'excitation indirecte des ions Tb³⁺ dans une matrice d'oxynitride de silicium via des états de la QB a été mise en évidence par Jeong et *al.* pour une matrice en excès d'azote [82]. Les trois pics caractéristiques des ions Tb³⁺ ont été observés à 488, 544 et 590 nm. Les travaux ont été repris par Labbé et *al.* avec des couches de SiO_xN_y:Tb³⁺ élaborés par pulvérisation magnétron [71] confirmant l'émission des ions Tb³⁺ à 545 nm correspondant à leur transition ⁵D₄ → ⁷F₅. L'émission des ions Er³⁺ à 1,5 μm a aussi été étudiée dans une telle matrice par Cueff et *al.* déposée par pulvérisation [83]. L'influence des paramètres d'élaboration y a été étudiée et montre que les meilleurs résultats sont obtenus pour un dépôt réactif sous azote.

- Cérium dans les oxynitrides de silicium

Peu d'études du Ce dans les oxynitride de silicium ont été réalisées à notre connaissance à ce jour. Dierre et *al.* ont étudié le dopage au cérium des phosphores de lanthane d'oxynitrides de silicium [84]. Sous excitation UV tous les échantillons testés présentent une émission dans le bleu centrée à 472 nm (Figure I.13) et attribuée à la transition *5d-4f* des ions Ce³⁺.

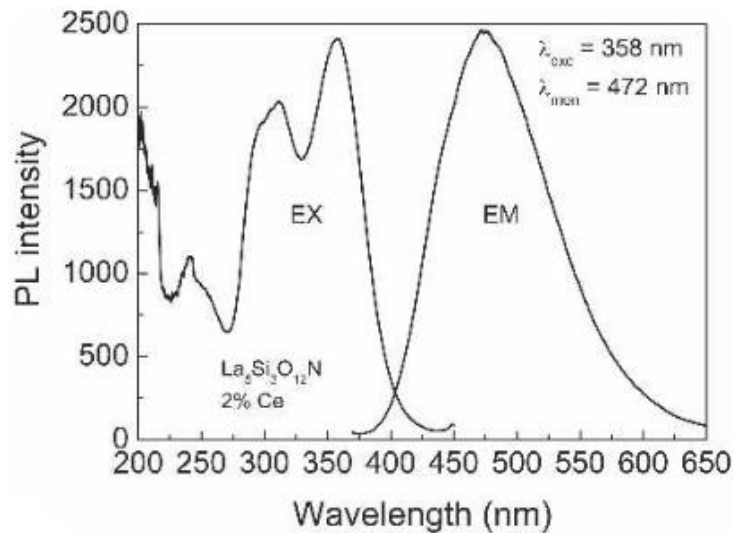


Figure I.13 : Spectre de PL de La₅Si₃O₁₂N dopé avec 2% Ce³⁺ [84]

Des concentrations de quenching de cérium pouvant aller jusqu'à 20 at.% ont été mises en évidence pour La₃Si₈O₄N₁₁. Un décalage de l'émission vers le rouge est observé avec l'augmentation de la concentration en cérium. Une autre étude portant sur le co-dopage des oxynitrides de silicium avec des ions Ce³⁺ et Tb³⁺ a été faite par Ramirez et *al.* [85]. L'émission intense des ions Ce³⁺ y a été observée ainsi que le décalage de sa bande d'émission

entre 400 et 476 nm en fonction de la concentration en azote dû à l'effet néphélauxétique. Le cérium a aussi été étudié dans des matrices SiAlON, offrant une émission centrée à 500 nm sous excitation UV [17,86–88].

II.3 Mécanismes de transfert d'énergie: matrice → TR

Comme suggéré précédemment dans les études précitées, les matrices peuvent être utilisées comme sensibilisateurs pour les TR. En effet, la faible section efficace d'absorption des transitions intra 4f rend nécessaire l'exploitation d'un transfert d'énergie entre la matrice et la TR, afin de faciliter leur excitation, ce qui, rappelons-le, n'est pas forcément le cas pour le Ce (4f-5d). Ces transferts peuvent être dus principalement via l'introduction de nc-Si, ou encore via la formation de la QB ou des défauts de la matrice.

- Les nc-Si

Les matrices SRSO ont été étudiées pour la formation de nano cristaux de Si qui émettent à une certaine longueur d'onde en fonction de leur taille [89]. Ces nc-Si sont formés, lors d'une séparation de phase après recuit à haute température, par le silicium en excès selon l'équation (4) [8,90] :



La possibilité d'une excitation indirecte des ions Er^{3+} par des nc-Si a été démontrée par Kenyon et *al.* [91,92]. La Figure I.14 illustre ce mécanisme en montrant que l'origine de l'excitation des ions Er^{3+} provient de la recombinaison d'un exciton dans le nc-Si, dont l'énergie transfère vers l' Er^{3+} [93].

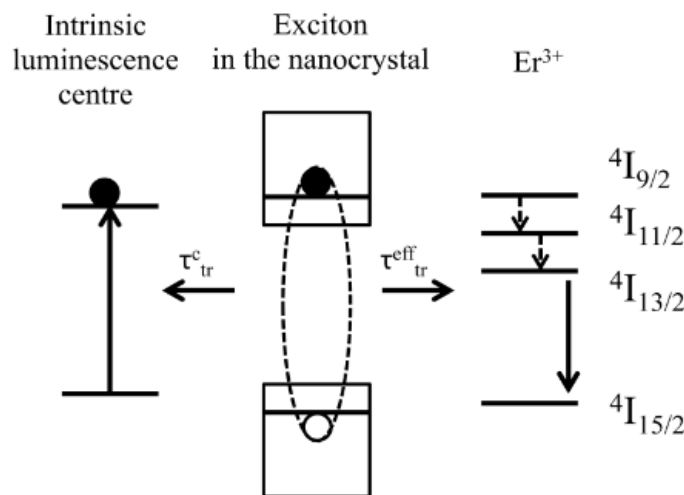


Figure I.14 : Distribution des densités d'état dans une structure amorphe [94]

- Queue de bande

Comme expliqué précédemment (II.2.3), la formation de la QB est le résultat du désordre dans une structure donnant lieu à plusieurs niveaux d'énergie distincts dans le gap (Figure I.15). Cette effet s'apparente à une "réduction" artificielle du gap et augmente la possibilité d'un transfert d'énergie avec les TR. En effet, cette QB peut occasionner des recouvrements des niveaux d'énergie de TR. A l'aide des QB, une excitation indirecte des TR via les états de la QB est donc possible. Ces états ont une section efficace d'absorption plus grande que les transitions intra 4f d'excitation des ions TR. Yerci *et al.* [54] ont mis en évidence un transfert d'énergie entre les ions Er^{3+} et les états de QB. Les ions Er^{3+} sont excités indirectement sur une large bande de 2 à 4 eV. Ce même transfert a été observé par Stevelet *et al.* [95] dans une matrice de SRSN.

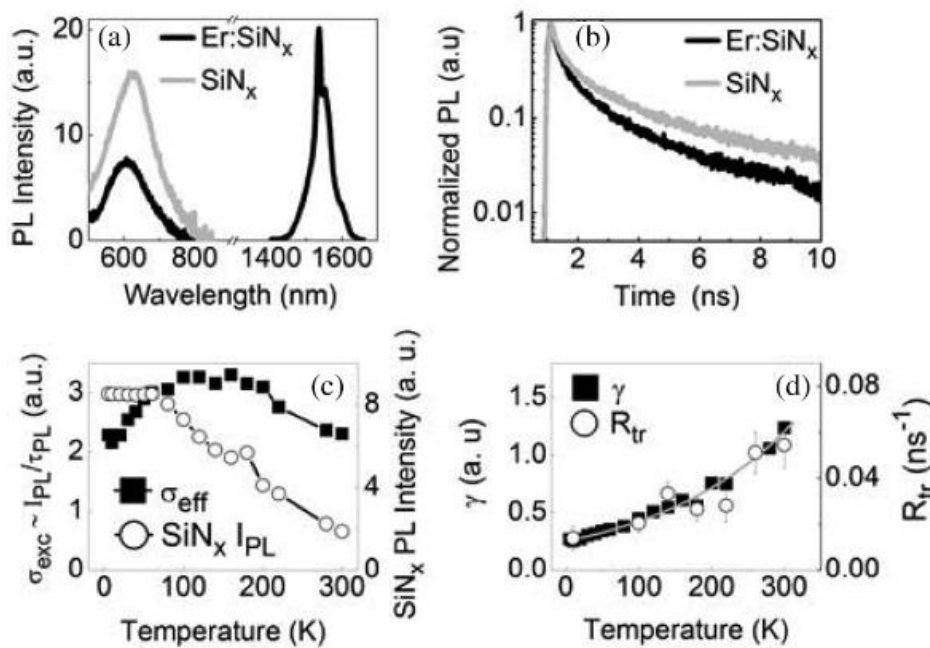


Figure I.15 : (a) Spectre PL d'un échantillon de SiN_x non dopé et dopé Er (b) Déclin de luminescence de ces mêmes échantillons (c) dépendance en température de la section efficace d'excitation effective de l'Er et PL intégrée de SiN_x (d) Coefficient de couplage et taux de transfert entre SiN_x et Er obtenus avec deux méthodes indépendantes [54]

- Défauts dans la matrice

Les transferts d'énergie matrice-TR peuvent aussi s'effectuer à l'aide de défauts radiatifs dans la matrice [96]. Lors de l'introduction d'excès de Si dans de la silice, des défauts sont générés de type "oxygènes non-pontant" (non-bridging oxygen hole centers - NBOHCs) et des "centres déficitaires en Oxygènes (oxygen-deficient centers - ODCs). Les premiers à l'avoir mis en évidence sont Kuritsyn *et al.* en obtenant l'excitation d'ions Er^{3+} via des défauts sans préciser leur nature [97]. La même observation pour les ions Tb^{3+} a été faite par Kaleli *et al.*

dans une matrice d'oxyde de silicium [98]. Cueff et *al.* [99,100] ont démontré que ce transfert peut s'effectuer de deux façons : un transfert indirect des SiODCs vers les ions Er^{3+} à l'aide des nc-Si ou en transfert direct SiODCs vers les ions Er^{3+} (Figure I.16).

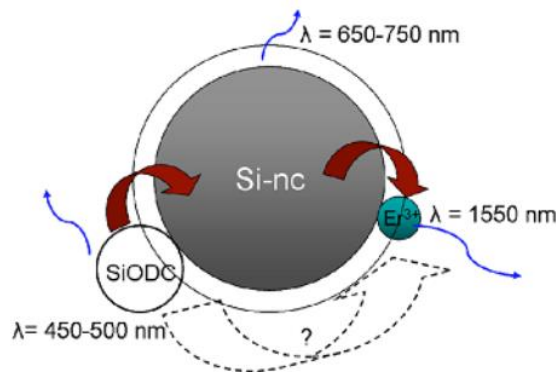


Figure I.16 :Modèle du transfert d'énergie entre SiODC, nc-Si et les ions Er^{3+} [99]

III. Applications avec des matrices à base de silicium

Les matrices à base de silicium dopées TR sont dévolues à grand nombre d'applications. La plus connue et la plus aboutie, est la fibre optique dopée erbium pour les télécoms [101]. D'autres applications sont encore à l'état de prototype comme les DEL (diode électroluminescentes) pour l'éclairage ou encore le photovoltaïque. Nous allons détailler ces deux derniers points à travers un historique des résultats obtenus et ces deux aspects seront abordés au chapitre IV et V respectivement.

III.1 Dispositifs électroluminescents

L'un des objectifs de la photonique à base de silicium reste la fabrication d'un émetteur de lumière efficace pouvant être excité électriquement et compatible « Complementary Metal Oxide Semiconductor » (CMOS). Le but est de combiner les fonctions photoniques et microélectroniques sur un même système à base de silicium. Afin d'atteindre ce but de nombreuses études ont été menées dans des matériaux compatibles CMOS.

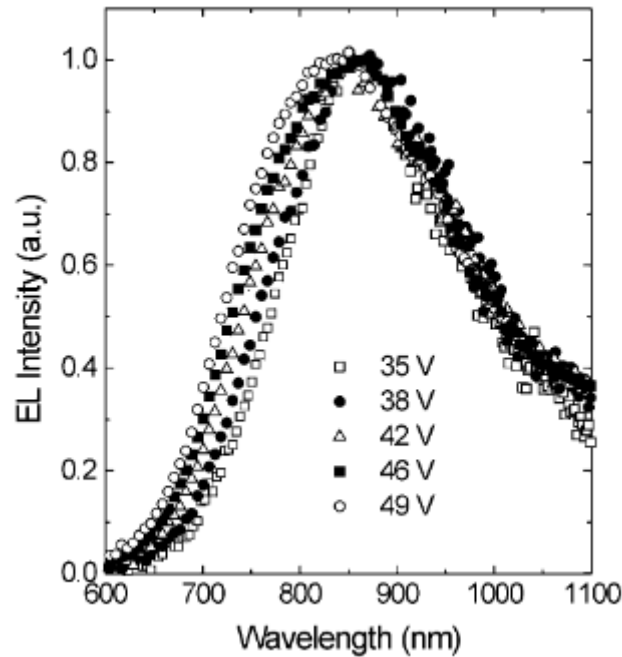


Figure I.17 : Spectre normalisé d'EL d'un nc-Si dans un film de SiO_x recuit à 1100°C [102]

Le silicium seul n'étant pas un bon émetteur de lumière à cause de son gap indirect, les groupes de recherche se sont focalisés sur les matrices oxydées ou nitrurées riches en silicium. Franzo et *al.* ont étudié une matrice SiO_x recuite à plus de 1000°C afin d'obtenir une séparation entre SiO_2 et Si [102]. Ils ont obtenu un intense signal d'électroluminescence représenté Figure I.17 centré à 850 nm qui est aussi à la même longueur d'onde que l'émission de photoluminescence et que l'on a attribué, non pas aux défauts de la matrice, mais aux recombinaisons paires électron-trou dans les nano-cristaux de silicium. Un signal d'électroluminescence orange (600 nm) a été aussi observé par Cho et *al.* et attribué à la recombinaison paire électron trou dans les nc-Si [103]. On peut aussi citer, Cen *et al.* [104], qui ont obtenu une émission blanche en implantant des ions Si dans une matrice de Si_3N_4 . Cette émission blanche résulte de la superposition de l'émission violette de la matrice de Si_3N_4 et l'émission verte-jaune des Si implantés. De nombreuses études, dont la liste n'est pas exhaustive, ont continué d'explorer les nc-Si dans les matrices à base de silicium [105–108]. Malgré l'efficacité de ce système à base de nc-Si, l'échantillon doit être recuit à 1100°C limitant le procédé de fabrication.

Pour améliorer cette émission le dopage aux ions TR a été étudié. L'historique de la démarche scientifique de l'étude des DEL à base de matrices silicium dopées TR sera présenté au chapitre IV.

III.2 Le photovoltaïque à base de Silicium

III.2.1 Le photovoltaïque silicium et ses limites

Les modules photovoltaïques à base de Si cristallin représentent aujourd'hui plus de 86 % de parts de marché des panneaux solaires. Le problème majeur de ces cellules est leur rendement qui demeure encore faible malgré les nombreuses recherches menées pour améliorer leur efficacité. Comme le présente la Figure I.18, les cellules cristallines à base de silicium ont une efficacité maximale de 22%.

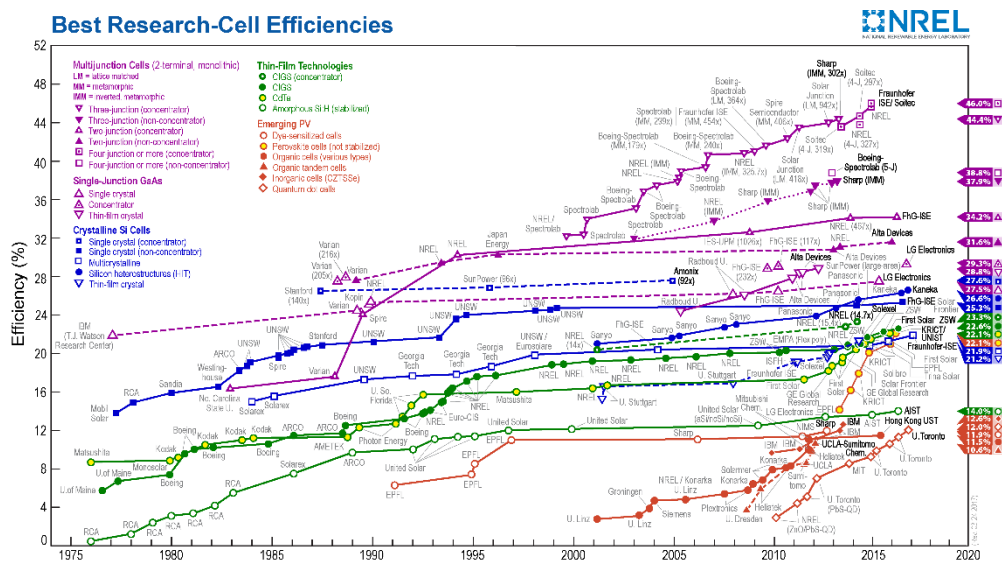


Figure I.18 : Schéma récapitulatif des différents types de cellule solaires et leurs efficacités selon le NREL (National Renewable Energy Laboratory) [109]

Nous pouvons revenir brièvement sur les raisons de cette faible efficacité. La limite théorique maximale d'efficacité d'une cellule solaire à base de silicium appelée limite de Shockley-Queisser (S-Q) a été estimée par ces auteurs en 1961 [110]. Cette limite est calculée pour une cellule solaire se basant sur une jonction p-n. Dans leur calcul, la cellule solaire a un gap de 1,1 eV et est à une température de 300K sous illumination par un corps noir à 6 000 K (le soleil).

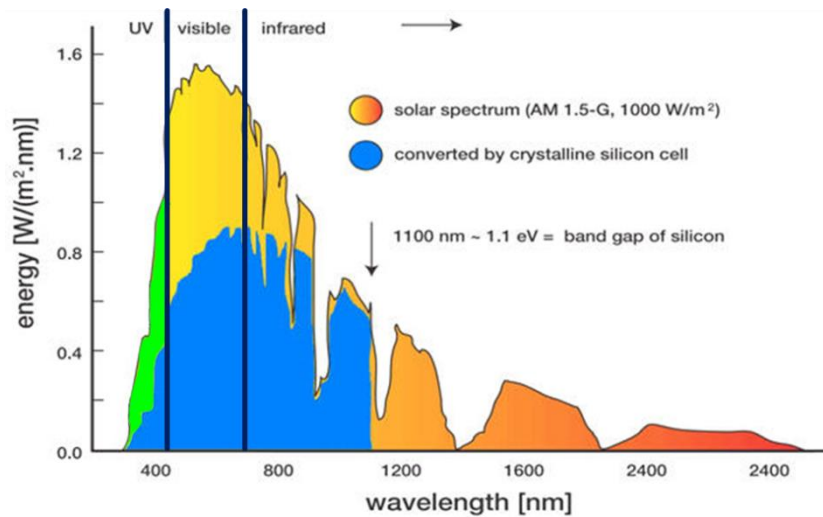
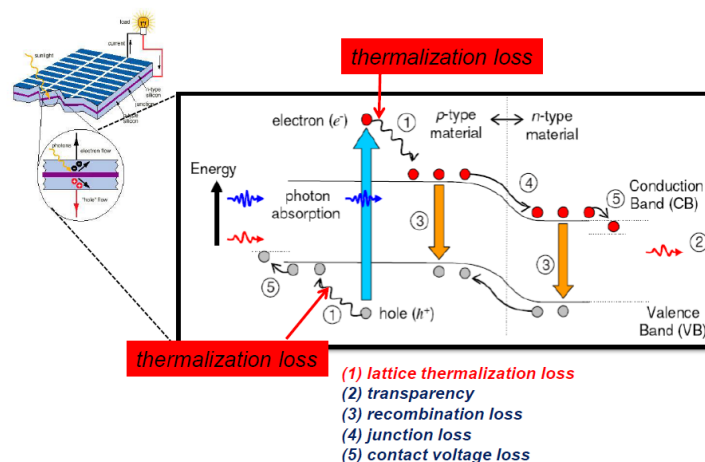


Figure I.19 : Le spectre solaire sous l'atmosphère terrestre en fonction de la longueur d'onde: la partie bleue représente le domaine converti par une cellule solaire Si et le reste représente la partie non exploitée [111]

Cette limite prend en compte deux paramètres importants. *Premièrement*, le non recouvrement total du spectre solaire et du gap de la cellule qui est représenté Figure I.19. En effet, dans le cas où un photon d'énergie inférieure au gap du silicium (1,1 eV) arrive sur la cellule, celui-ci ne sera pas absorbé et ne donnera donc pas lieu à la création d'une paire électron-trou. En revanche, si un photon d'énergie supérieure au gap du Si est absorbé par la cellule, l'électron (trou) créé va relaxer vers le bas (haut) de bande de conduction (valence) donnant ainsi lieu à des pertes d'énergie par émission de phonons. Cet effet, appelé thermalisation, occasionne une perte d'efficacité d'environ 56,2 %. *Deuxièmement*, les recombinaisons radiatives pouvant s'effectuer en dehors de la zone de charge d'espace représentent aussi une perte d'efficacité d'environ 10,0 %.



Material Today, Conibeer, NOVEMBER 2007 | VOLUME 10 | NUMBER 11

22

Figure I.20 : Processus de pertes dans une cellule solaire [112]

Au final, l'efficacité limite d'une cellule solaire est de 33,8%. Mais concrètement, en prenant en compte d'autres pertes (réflexion/transparence, recombinaison, perte électrique par

contacts) (Figure I.20) les cellules commercialisées à base de Si atteignent un rendement final de l'ordre de 22%.

III.2.2 Comment dépasser cette limite ?

Pour améliorer ce rendement deux sortes de solutions sont possibles. Soit en adaptant la cellule solaire pour améliorer la coïncidence avec le spectre solaire, en utilisant des hétérostructures de gaps différents (cellules tandem). Soit le spectre solaire est "forcé" à s'adapter à la cellule par un "découpage quantique".

a) Les *cellules tandem* consistent en un empilement de différents matériaux semi-conducteurs avec différents gaps absorbant chacun une partie différente du spectre solaire afin de limiter les pertes. Cette technique offre des rendements records de 46% d'efficacité [113]. L'inconvénient majeur des cellules tandem est leur complexité de fabrication et donc leur coût. Chaque couche composant la cellule doit avoir des structures cristallines compatibles, ainsi qu'une épaisseur et un gap optimisés afin d'absorber une quantité de photons optimaux [114]. Un exemple de cellule tandem est représenté Figure I.21.

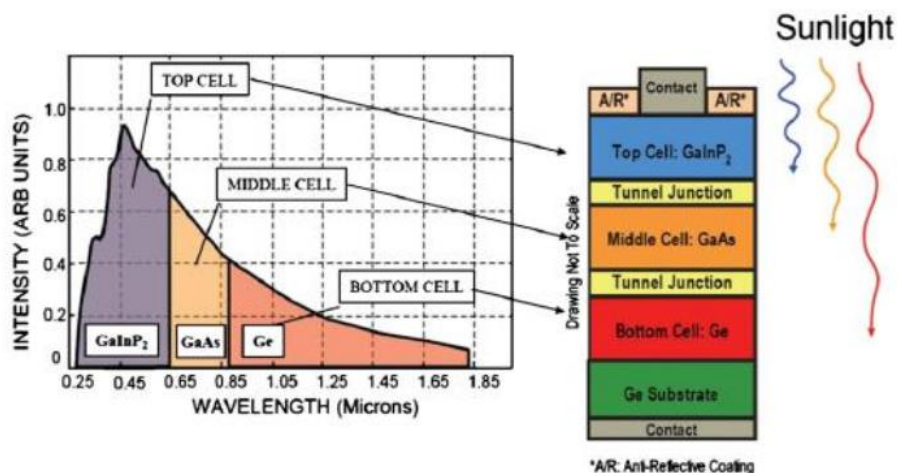


Figure I.21 : Exemple de cellule tandem avec une efficacité de 41% [115]

b) Le principe des films à "*découpage quantique*" (ou conversion de fréquence) consiste à ajouter un film mince à la cellule solaire afin de convertir des photons du spectre solaire possédant une énergie trop éloignée du gap de la cellule, en des photons ayant une énergie proche du gap du semi-conducteur. Ces photons convertis seront donc absorbés par la cellule solaire augmentant son efficacité. Les couches à conversion de fréquence englobent trois mécanismes: l'up-conversion (UC) le down-shifting (DS), le mécanisme de down-conversion (DC), représentés Figure I.22 [112,116,117].

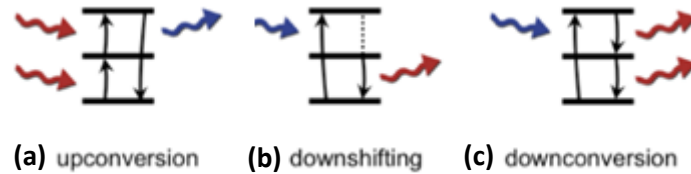


Figure I.22 : Schéma explicatif des phénomènes de UC, DS et DC [117]

L'UC [118] consiste à combiner 2 photons dont l'énergie est plus faible que le gap du silicium (1.1eV) en 1 photon dont l'énergie est équivalente ou légèrement supérieur au gap (Figure I.22.a). Cette couche se place en dessous de la cellule solaire. Cet effet présente l'avantage de n'utiliser qu'une seule TR, par exemple, l'ion Er^{3+} permet à partir de 2 photons à 980 nm d'obtenir une émission dans le visible à 550 nm [119]. En revanche, ce mécanisme présente des inconvénients majeurs puisqu'il est dépendant d'un seuil d'excitation et d'une forte puissance d'excitation.

Pour les photons ayant une énergie plus grande que le gap de la cellule PV, le phénomène de thermalisation des porteurs à lieu. Cette chaleur générée augmente la température de la cellule, mais surtout contribue à la diminution du rendement. Pour éviter cet effet de thermalisation, le DS (Figure I.22.b) consiste à absorber le photon de haute énergie, de dissiper l'énergie en excédant de façon non-radiative et à émettre un photon d'énergie proche du gap du Si. On le voit ici, même si une paire de porteur est nouvellement créée, la thermalisation n'est pas évitée. Le mécanisme de DC en revanche, augmente le nombre de photons absorbés par la cellule solaire (Figure I.22.c), tout en évitant le phénomène de thermalisation, par découpage de photons. Le mécanisme de DC consiste à absorber un photon de haute énergie à l'aide d'un dopant, une TR, qui va transmettre cette énergie à 2 autres TR dont le gap est proche de celui du Si. Ainsi un photon de haute énergie arrivant sur le film de DC va ressortir en 2 photons d'énergie plus basse. Que ce soit le DS ou le DC, le film se place au-dessus de la cellule solaire. Le mécanisme qui nous intéresse lors de cette thèse est celui-ci et sera décrit plus précisément au chapitre V.

IV. Références

- [1] A. A. Yaroshevsky, *Geochem. Int.* **44**, 48 (2006).
- [2] J. Weimmerskirch-Aubatin, *Propriétés de Luminescence et Caractérisation Structurale de Films Minces d'oxydes de Silicium Dopés Au Cérium et Codopés Cérium-Ytterbium*, Université de Lorraine, 2014.
- [3] O. Laporte, *Z. Für Phys.* **23**, 135 (1924).
- [4] J. van Vleck, *J. Phys. Chem.* **41**, 67 (1937).
- [5] B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127**, 750 (1962).
- [6] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).
- [7] R. Withnall and J. Silver, in *Handb. Vis. Disp. Technol.* (Springer, 2012), pp. 1019–1028.
- [8] P. G. Kik, M. L. Brongersma, and A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2325 (2000).
- [9] M.-F. Joubert, *Opt. Mater.* **11**, 181 (1999).
- [10] J. Petit, P. Goldner, and B. Viana, *Opt. Lett.* **30**, 1345 (2005).
- [11] G. . Malashkevich, E. . Poddenezhny, I. . Melnichenko, and A. . Boiko, *J. Non-Cryst. Solids* **188**, 107 (1995).
- [12] P. Dorenbos, *J. Lumin.* **91**, 91 (2000).
- [13] P. Dorenbos, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, 575 (2003).
- [14] W. Urland, *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* **88**, 508 (1984).
- [15] L. Pavesi and R. Turan, *Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications* (Wiley-VCH, Weinheim, 2010).
- [16] J. Wang, T. Han, T. Lang, M. Tu, and L. Peng, *Opt. Eng.* **54**, 117106 (2015).
- [17] R.-J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, Y. Yamamoto, T. Suehiro, and N. Ohashi, *J. Am. Ceram. Soc.* **87**, 1368 (2004).
- [18] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1994).
- [19] J. W. H. Van Krevel, H. T. Hintzen, R. Metselaar, and A. Meijerink, *J. Alloys Compd.* **268**, 272 (1998).
- [20] Y.-T. An, C. Labbé, J. Cardin, M. Morales, and F. Gourbilleau, *Adv. Opt. Mater.* **1**, 855 (2013).
- [21] F. AUZEL, *C R Acad Sci Paris* **262**, 1016 (1966).
- [22] N. Chiodini, M. Fasoli, M. Martini, E. Rosetta, G. Spinolo, A. Vedda, M. Nikl, N. Solovieva, A. Baraldi, and R. Capelletti, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4374 (2002).
- [23] J. Gracia, L. Seijo, Z. Barandiarán, D. Curulla, H. Niemansverdriet, and W. van Gennip, *J. Lumin.* **128**, 1248 (2008).
- [24] H. El Hamzaoui, B. Capoen, N. A. Helou, G. Bouwmans, Y. Ouerdane, A. Boukenter, S. Girard, C. Marcandella, O. Duhamel, G. Chadeyron, R. Mahiou, and M. Bouazaoui, *Mater. Res. Express* **3**, 046201 (2016).
- [25] C. Lv, C. Zhu, C. Wang, D. Li, X. Ma, and D. Yang, *AIP Adv.* **5**, 037107 (2015).
- [26] D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, P. Huang, and F. Weng, *J. Appl. Phys.* **104**, 116105 (2008).
- [27] C. L. Heng, T. Wang, W. Y. Su, H. C. Wu, P. G. Yin, and T. G. Finstad, *J. Appl. Phys.* **119**, 123105 (2016).
- [28] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21**, 836 (1953).
- [29] F. Auzel, *J. Lumin.* **45**, 341 (1990).
- [30] D. Liang and J. E. Bowers, *Nat. Photonics* **4**, 511 (2010).
- [31] J. R. Haynes, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 860 (1966).
- [32] J. R. Haynes, *Phys. Rev. Lett.* **4**, 361 (1960).
- [33] F. Priolo, G. Franzò, S. Coffa, and A. Carnera, *Phys. Rev. B* **57**, 4443 (1998).

- [34] C. Maurizio, F. Iacona, F. D'Acapito, G. Franzò, and F. Priolo, *Phys. Rev. B* **74**, (2006).
- [35] J. C. Pivin, A. Podhorodecki, R. Kudrawiec, and J. Misiewicz, *Opt. Mater.* **27**, 1467 (2005).
- [36] B. Yan, H. Zhang, S. Wang, and J. Ni, *Mater. Res. Bull.* **33**, 1517 (1998).
- [37] L. G. Van Uitert and S. Iida, *J. Chem. Phys.* **37**, 986 (1962).
- [38] L. G. Van Uitert and L. F. Johnson, *J. Chem. Phys.* **44**, 3514 (1966).
- [39] F. Benz and H. P. Strunk, *AIP Adv.* **2**, 042115 (2012).
- [40] G. . Malashkevich, G. . Semkova, and W. Strek, *J. Alloys Compd.* **341**, 244 (2002).
- [41] R. Reisfeld, A. Patra, G. Panczer, and M. Gaft, *Opt. Mater.* **13**, 81 (1999).
- [42] G. Q. Xu, Z. X. Zheng, W. M. Tang, and Y. C. Wu, *J. Lumin.* **124**, 151 (2007).
- [43] A. Vedda, A. Baraldi, C. Canevali, R. Capelletti, N. Chiodini, R. Francini, M. Martini, F. Morazzoni, M. Nikl, R. Scotti, and others, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* **486**, 259 (2002).
- [44] D. Di Martino, A. Vedda, G. Angella, M. Catti, E. Cazzini, N. Chiodini, F. Morazzoni, R. Scotti, and G. Spinolo, *Chem. Mater.* **16**, 3352 (2004).
- [45] R. E. Kroon, H. A. A. Seed Ahmed, O. M. Ntwaeaborwa, L. F. Koao, I. M. Nagpure, M. A. Gusowski, J. R. Botha, and H. C. Swart, *Phys. B Condens. Matter* **407**, 1595 (2012).
- [46] J. Li, O. Zalloum, T. Roschuk, C. Heng, J. Wojcik, and P. Mascher, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 011112 (2009).
- [47] J. Weimmerskirch-Aubatin, M. Stoffel, A. Bouché, P. Boulet, M. Vergnat, and H. Rinnert, *J. Alloys Compd.* **622**, 358 (2015).
- [48] W. C. Choi, H. N. Lee, E. K. Kim, Y. Kim, C.-Y. Park, H. S. Kim, and J. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2389 (1999).
- [49] A. H. Morshed, M. E. Moussa, S. M. Bedair, R. Leonard, S. X. Liu, and N. El-Masry, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1647 (1997).
- [50] J. Li, O. H. Y. Zalloum, T. Roschuk, C. L. Heng, J. Wojcik, and P. Mascher, *Adv. Opt. Technol.* **2008**, 1 (2008).
- [51] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- [52] L. Dal Negro, M. Cazzanelli, L. Pavesi, S. Ossicini, D. Pacifici, G. Franz?, F. Priolo, and F. Iacona, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4636 (2003).
- [53] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo, and F. Priolo, *Nature* **408**, 440 (2000).
- [54] S. Yerci, Rui Li, S. O. Kucheyev, T. van Buuren, S. N. Basu, and L. Dal Negro, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **16**, 114 (2010).
- [55] A. Podhorodecki, L. W. Golacki, G. Zatoryb, J. Misiewicz, J. Wang, W. Jadwisienczak, K. Fedus, J. Wojcik, P. R. J. Wilson, and P. Mascher, *J. Appl. Phys.* **115**, 143510 (2014).
- [56] A. Podhorodecki, G. Zatoryb, J. Misiewicz, J. Wojcik, P. R. J. Wilson, and P. Mascher, *Nanotechnology* **23**, 475707 (2012).
- [57] J. Weimmerskirch-Aubatin, M. Stoffel, X. Devaux, A. Bouché, M. Vergnat, and H. Rinnert, *Phys. Status Solidi C* **11**, 1630 (2014).
- [58] J. Bauer, *Phys. Status Solidi A* **39**, 411 (1977).
- [59] M. Wang, X. Huang, J. Xu, W. Li, Z. Liu, and K. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 722 (1998).
- [60] T. Iwahashi, M. Morishima, T. Fujibayashi, R. Yang, J. Lin, and D. Matsunaga, *J. Appl. Phys.* **118**, 145302 (2015).
- [61] V. V. Vasilev, I. P. Mikhailovskii, and K. K. Svtashev, *Phys. Status Solidi A* **95**, K37 (1986).

- [62] S. V. Deshpande, E. Gulari, S. W. Brown, and S. C. Rand, *J. Appl. Phys.* **77**, 6534 (1995).
- [63] P. Van Mieghem, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 755 (1992).
- [64] C. Mo, L. Zhang, C. Xie, and T. Wang, *J. Appl. Phys.* **73**, 5185 (1993).
- [65] M. Wang, D. Li, Z. Yuan, D. Yang, and D. Que, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 131903 (2007).
- [66] L. Dal Negro, R. Li, J. Warga, and S. N. Basu, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 181105 (2008).
- [67] M. Molinari, H. Rinnert, and M. Vergnat, *J. Appl. Phys.* **101**, 123532 (2007).
- [68] F. Giorgis, P. Mandracci, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, and L. Pavesi, *J. Non-Cryst. Solids* **266**, 588 (2000).
- [69] H. Kato, N. Kashio, Y. Ohki, K. S. Seol, and T. Noma, *J. Appl. Phys.* **93**, 239 (2003).
- [70] M. Wang, M. Xie, L. Ferraioli, Z. Yuan, D. Li, D. Yang, and L. Pavesi, *J. Appl. Phys.* **104**, 083504 (2008).
- [71] C. Labbé, Y.-T. An, G. Zatoryb, X. Portier, A. Podhorodecki, P. Marie, C. Frilay, J. Cardin, and F. Gourbilleau, *Nanotechnology* **28**, 115710 (2017).
- [72] A. R. Zanatta, C. T. M. Ribeiro, and U. Jahn, *J. Non-Cryst. Solids* **338–340**, 473 (2004).
- [73] Y. Q. Li, N. Hirosaki, R.-J. Xie, T. Takeda, and M. Mitomo, *J. Lumin.* **130**, 1147 (2010).
- [74] Y. Y. Ma, F. Xiao, S. Ye, and Q. Y. Zhang, in (IEEE, 2013), pp. 459–462.
- [75] A. Chiba, S. Tanaka, W. Inami, A. Sugita, K. Takada, and Y. Kawata, *Opt. Mater.* **35**, 1887 (2013).
- [76] P. R. Wilson, *Study of Luminescent Silicon-Rich Silicon Nitride and Cerium and Terbium Doped Silicon Oxide Thin Films*, 2013.
- [77] J. Anstey, *A Study of the Light Emission from SiNx Films*, 2011.
- [78] R. M. Savidge, *Down-Shifting of Light by Ion Implanted Samples for Photovoltaic Applications*, 2012.
- [79] W. A. P. Claassen, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 1458 (1986).
- [80] V. S. Nguyen, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 970 (1986).
- [81] T. Noma, K. S. Seol, H. Kato, M. Fujimaki, and Y. Ohki, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1995 (2001).
- [82] H. Jeong, S.-Y. Seo, and J. H. Shin, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 161910 (2006).
- [83] S. Cuff, C. Labbé, L. Khomenkova, O. Jambois, P. Pellegrino, B. Garrido, C. Frilay, and R. Rizk, *Mater. Sci. Eng. B* **177**, 725 (2012).
- [84] B. Dierre, R.-J. Xie, N. Hirosaki, and T. Sekiguchi, *J. Mater. Res.* **22**, 1933 (2007).
- [85] J. M. Ramírez, A. Ruiz-Caridad, J. Wojcik, A. M. Gutierrez, S. Estradé, F. Peiró, P. Sanchís, P. Mascher, and B. Garrido, *J. Appl. Phys.* **119**, 113108 (2016).
- [86] J. W. H. van Krevel, J. W. T. van Rutten, H. Mandal, H. T. Hintzen, and R. Metselaar, *J. Solid State Chem.* **165**, 19 (2002).
- [87] R.-J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, T. Suehiro, X. Xu, and H. Tanaka, *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 2883 (2005).
- [88] R.-J. Xie, M. Mitomo, K. Uheda, F.-F. Xu, and Y. Akimune, *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 1229 (2002).
- [89] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, and C. Delerue, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 197 (1999).
- [90] L. V. Mercaldo, P. D. Veneri, E. Esposito, E. Massera, I. Usatii, and C. Privato, *Mater. Sci. Eng. B* **159–160**, 77 (2009).
- [91] A. J. Kenyon, P. F. Trwoga, M. Federighi, and C. W. Pitt, *J. Phys. Condens. Matter* **6**, L319 (1994).
- [92] M. Fujii, M. Yoshida, Y. Kanzawa, S. Hayashi, and K. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1198 (1997).

- [93] A. Pitanti, D. Navarro-Urrios, N. Prtljaga, N. Daldosso, F. Gourbilleau, R. Rizk, B. Garrido, and L. Pavesi, *J. Appl. Phys.* **108**, 053518 (2010).
- [94] G. Franzo, V. Vinciguerra, and F. Priolo, *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.* **69**, 3 (1999).
- [95] E. Steveler, H. Rinnert, X. Devaux, M. Dossot, and M. Vergnat, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 221902 (2010).
- [96] L. Skuja, *J. NON-Cryst. Solids* **239**, 16 (1998).
- [97] D. Kuritsyn, A. Kozanecki, H. Przybylińska, and W. Jantsch, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4160 (2003).
- [98] B. Kaleli, M. Kulakci, and R. Turan, *Opt. Mater.* **34**, 1935 (2012).
- [99] S. Cuff, C. Labbé, B. Dierre, F. Fabbri, T. Sekiguchi, X. Portier, and R. Rizk, *J. Appl. Phys.* **108**, 113504 (2010).
- [100] S. Cuff, C. Labbé, K. Watanabe, B. Dierre, T. Sekiguchi, and R. Rizk, *Adv. Mater. Res.* **324**, 81 (2011).
- [101] W. J. Miniscalco, *J. Light. Technol.* **9**, 234 (1991).
- [102] G. Franzò, A. Irrera, E. C. Moreira, M. Miritello, F. Iacona, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, P. G. Fallica, and F. Priolo, *Appl. Phys. A* **74**, 1 (2002).
- [103] K. S. Cho, N.-M. Park, T.-Y. Kim, K.-H. Kim, G. Y. Sung, and J. H. Shin, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 071909 (2005).
- [104] Z. H. Cen, T. P. Chen, Z. Liu, Y. Liu, L. Ding, M. Yang, J. I. Wong, S. F. Yu, and W. P. Goh, *Opt. Express* **18**, 20439 (2010).
- [105] L. Ding, M. B. Yu, X. Tu, G. Q. Lo, S. Tripathy, and T. P. Chen, *Opt. Express* **19**, 2729 (2011).
- [106] D. Di, I. Perez-Wurfl, L. Wu, Y. Huang, A. Marconi, A. Tengattini, A. Anopchenko, L. Pavesi, and G. Conibeer, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 251113 (2011).
- [107] A. Anopchenko, A. Marconi, M. Wang, G. Pucker, P. Bellutti, and L. Pavesi, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 181108 (2011).
- [108] G.-R. Lin, Y.-H. Pai, C.-T. Lin, and C.-C. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 263514 (2010).
- [109] (<http://www.nrel.gov/ncpv/>), (n.d.).
- [110] W. Shockley and H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **32**, 510 (1961).
- [111] (n.d.).
- [112] B. S. Richards, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 2329 (2006).
- [113] <https://www.fraunhofer.de/en/press-releases/2014/new-world-record-solar-cell-efficiency-46-percent.html> (n.d.).
- [114] B. Burnett, *The Basic Physics and Design of III-V Multijunction Solar Cells* (2002).
- [115] D. J. Arent, A. Wise, and R. Gelman, *Energy Econ.* **33**, 584 (2011).
- [116] H.-Q. Wang, M. Batentschuk, A. Osvet, L. Pinna, and C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **23**, 2675 (2011).
- [117] W. G. J. H. M. van, A. Meijerink, and R. E. I. Schropp, in *Third Gener. Photovolt.*, edited by V. Fthenakis (InTech, 2012).
- [118] T. Trupke, M. A. Green, and P. Würfel, *J. Appl. Phys.* **92**, 4117 (2002).
- [119] A. Shalav, B. S. Richards, and M. A. Green, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 829 (2007).

CHAPITRE II : Méthodes expérimentales

Les différents moyens techniques de synthèse et de caractérisation utilisés lors de cette thèse, sont traités dans ce 2^{ème} chapitre. En premier lieu, l'étape du procédé de fabrication des échantillons d'oxynitride de silicium non dopés et dopés au Cérium est exposée, puis les traitements thermiques sont abordés. Dans un deuxième temps, les différentes techniques de caractérisation structurales et optiques sont détaillées. Les caractérisations électriques sont détaillées au chapitre IV.

I. Fabrication de couches minces et traitements thermiques

Les couches dites minces, d'une épaisseur d'environ 100 nm, peuvent être déposées à l'aide de différentes catégories de techniques de dépôt telle que :

- *Le dépôt par évaporation:* dans une enceinte pompée sous vide, les éléments nécessaires sont évaporés et déposés sur un substrat dont la température peut être contrôlée. On trouve par exemple dans cette catégorie, les dépôts par Physical Vapor Deposition (PVD), Chemical Vapor Deposition (CVD), Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD), Atomic Layer Deposition (ALD) et Molecular Beam Epithaxie (MBE).
- *L'implantation ionique:* le principe est d'implanter par impacts des ions dans un matériau afin d'en changer les propriétés structurales. Des ions traversent un accélérateur de particules et sont redirigés vers un substrat. Cette technique permet d'implanter sur des épaisseurs de quelques nanomètres. En effet, pour implanter plus profondément, il faut accélérer les ions avec de plus haute énergie pouvant endommager le film.
- *La pulvérisation:* un champ (Radio fréquence ou continu) accélère les ions d'un plasma et, par bombardement, arrache les atomes d'une source. Cette méthode est celle utilisée pour l'élaboration de tous les films minces traités au cours de cette étude, dont le principe du dispositif est détaillé ci-dessous.

I.1. Pulvérisation magnétron radiofréquence

I.1.1. Présentation du dispositif de pulvérisation magnétron radiofréquence

Le dispositif utilisé pour les dépôts, est un dispositif de pulvérisation magnétron radiofréquence (AJA Int.) illustré Figure II.1. Il est composé d'un sas d'introduction, qui permet de transférer les échantillons vers la chambre principale de dépôt, tout en conservant le vide dans cette chambre après chaque dépôt.

Des lampes permettent de chauffer le substrat jusqu'à 850°C, qui pour homogénéiser la couche est en constante rotation à une vitesse de 20 tour/min. L'enceinte est pompée sous vide secondaire (environ 10^0 mTorr) et un mélange de gaz neutre (argon) et réactif (azote) y est introduit. Un champ électrique radiofréquence, appliqué entre les cibles sources (cathode) contenant les éléments à déposer et le porte substrat (anode), ionise les atomes de gaz présents. Ces atomes sont accélérés vers les cathodes et bombardent ainsi leur surface. Sous l'effet du bombardement, des atomes et électrons sont expulsés des cibles sources et les atomes ionisés se déplacent "librement" (suivant les lignes de champ) dans l'enceinte alors que les électrons alimentent le plasma.

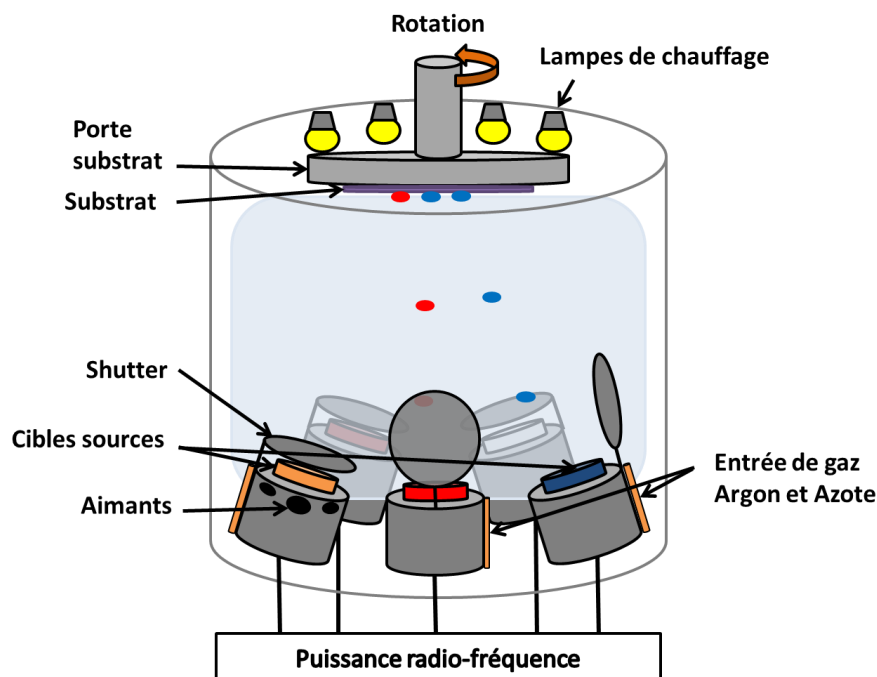


Figure II.1 : Schéma de fonctionnement de la chambre de dépôt par pulvérisation magnétron radiofréquence

Dans le cas d'un trop grand nombre de chocs avec d'autres atomes, les atomes "arrachés" à leurs cibles, perdent une grande partie de leur énergie et n'atteignent pas le

substrat. S'ils ne subissent qu'un faible nombre de collision dans l'enceinte, les atomes arrachés se déposent sur le substrat contribuant au dépôt du film. Il est donc intéressant de travailler en basse pression afin de rester en régime dit "ballistique". Afin de déterminer les caractéristiques de ce régime, il faut connaître leur libre parcours moyen λ , soit la distance moyenne entre deux collisions d'atomes (1 et 2). Le libre parcours moyen est décrit par l'équation suivante dans le cas où les deux atomes ont des énergies E_1 et E_2 très différentes [1]:

$$\lambda = \frac{kT}{\frac{p\pi(d_1 + d_2)^2}{4} \sqrt{1 + \frac{E_2}{E_1}}} \quad 5$$

avec k la constante de Boltzmann, T la température, p la pression dans l'enceinte et d_1, d_2 les diamètres des atomes 1 et 2. Pour obtenir une quantité optimale de matière déposée, il faut que la distance substrat-source soit proche de λ , et donc choisir conjointement la pression dans la chambre et cette distance cible-substrat.

Les électrons arrachés des cibles sources peuvent être captés par un ion Ar^{3+} et l'excès d'énergie sera évacué sous forme de photon expliquant la luminescence observée des plasmas. Ces électrons peuvent aussi bombarder les cathodes pouvant les endommager. Des aimants sont placés sous les cibles afin de créer un champ magnétique confinant les électrons primaires (du plasma) et secondaires (issus de la surface de la cathode) au-dessus de chaque cible augmentant la quantité de gaz ionisé et donc la vitesse de dépôt. Il s'agit de l'effet magnétron [2].

Le champ continu appliqué ne permet pas de déposer de cibles isolantes étant donné qu'aucun courant ne peut circuler dans ces cibles. La solution est d'utiliser un champ alternatif à haute fréquence : un champ radiofréquence (RF). La RF présente donc l'avantage de déposer des cibles à la fois métalliques et isolantes. [3]

I.1.2. Dispositif expérimental et paramètres utilisés

Nous avons utilisé l'appareil de pulvérisation magnétron radiofréquence ATC Orion 5 UHV d'AJA international. Il possède 5 cibles différentes, chacune pouvant recevoir une puissance RF indépendante, dont 4 peuvent être actives simultanément, permettant l'élaboration de matériaux dopés.

Comme vu précédemment (§ I.1.1), les paramètres de la pression et de la distance substrat-cible sont importants et sont donc choisis afin d'optimiser le rendement de pulvérisation. La pression a été fixée à 3mTorr pour une distance cibles-substrat de 38 cm. Le flux d'argon nécessaire au plasma est fixé à 8 sccm (standard cubic centimeters per minute).

Avant chaque série de dépôt, une pré-pulvérisation est effectuée pour retirer toute forme d'oxyde formé à la surface des cibles. Une série d'échantillons est ensuite réalisée afin d'obtenir une estimation la plus précise possible de la vitesse de dépôt pour une puissance constante sur la cible. Cet étalonnage est réalisé en mesurant l'épaisseur déposée à l'aide d'un ellipsomètre. Le plus souvent pour cette étude, les vitesses des dépôts se sont échelonnées entre 1,1 nm/min et 1,4 nm/min.

Les températures de dépôts varient entre la température ambiante et 500°C au maximum. Les dépôts à haute température provoquent un décollement de la cible (CeO_2). C'est donc pour cette raison que tous les dépôts étudiés ont été effectués à température ambiante. Toutes les couches ont été déposées sur des wafer de silicium de 2 pouces dopés Bore orientés [001] et de résistivité 5-15 $\Omega\cdot\text{cm}$.

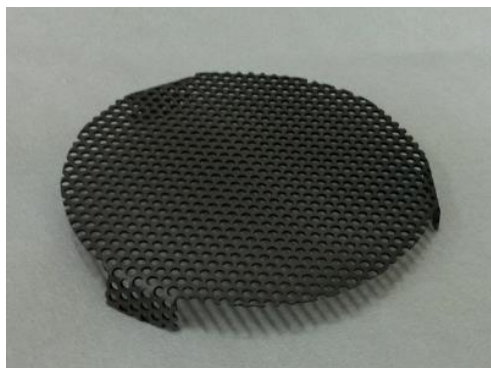


Figure II.2: Photographie de la grille utilisée pour réduire la cinétique de dépôt de la cible d'Yb métallique

Dans le cas d'un dépôt à l'aide d'une cible d'Yb métallique, nous avons observé une vitesse de dépôt trop rapide, même au minimum de densité de puissance RF (P_{RF}), qui peut potentiellement engendrer la formation de clusters d'Yb en atteignant rapidement la limite de solubilité des ions Yb^{3+} . Nous ne pouvons pas déposer à plus basse P_{RF} sans une extinction du plasma. Pour résoudre le problème, une grille faisant office de filtre (**Figure II.2**), a été placée au-dessus de la cible afin de réduire la cinétique de dépôt. Cet obturateur partiel, réduisant la "surface active" de la cible, a permis ainsi d'être largement au-dessus du seuil critique d'apparition du plasma et de faire varier la P_{RF} avec un plasma efficace pour le dépôt.

I.2. Traitements thermiques

Les défauts structuraux sont présents en grande quantité lors des dépôts et plus particulièrement pour les dépôts à température ambiante. En effet, le budget thermique apporté étant faible, la mobilité des atomes est moindre et ne permet pas une réorganisation

optimale de la couche déposées sur le substrat. Pour réduire le nombre de défauts, les échantillons sont recuits dans des fours afin d'apporter une énergie thermique suffisante pour réorganiser le dépôt. On parle alors de "passivation" des défauts. Les échantillons sont recuits à des températures de 400°C à 1200°C pendant une heure pour un recuit dit "classique".

Au-delà de 900°C, la mobilité des TR est telle qu'ils s'agglutinent et forment des clusters ou des disilicates pour les matrices à base de silicium telles que SiO_x . Les clusters de TR diminuent la luminescence du film alors que les silicates peuvent l'exalter [4].

Ainsi deux fours à recuit ont été utilisés :

- **Four "basse" température**

Ce four permet de recuire des échantillons sous vide de 200°C jusqu'à une température de 1050°C par rayonnement thermique, à une pression de 15 mTorr. Un gaz peut néanmoins être introduit dans l'enceinte du four pour contrôler l'atmosphère de recuit. Dans notre cas, nous avons introduit un flux d'azote à 48 sccm remontant la pression à 37 mTorr. Une photo illustrative du four est présentée Figure II.3.a. Une nacelle transfère l'échantillon dans le four préchauffé à l'aide d'un moteur pas à pas et l'échantillon subit une montée en température jusqu'à atteindre la température désirée. L'échantillon est placé 1h seulement après avoir atteint cette consigne. La Figure II.3.b. montre la montée en température de l'échantillon dans le four. Après recuit la nacelle retire l'échantillon du four, qui est ensuite posé sur un métal "froid" afin de lui faire subir une trempe.

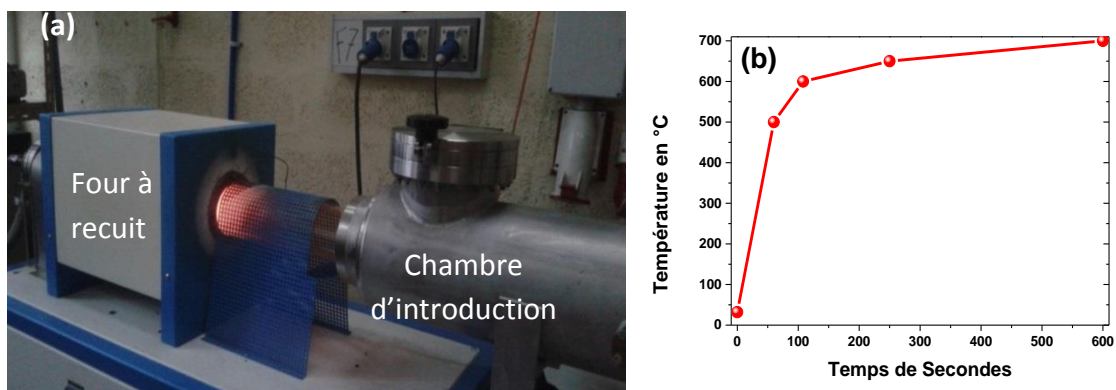


Figure II.3 : (a) Photographie du four tubulaire utilisé pour les recuits (b) Rampe de montée en température du four CTA

- **Four "haute" température sous atmosphère**

Un deuxième four (OTF-1200X de MTI Corporation) permet de faire des recuits à plus haute température, jusqu'à 1200°C. Un flux d'azote peut être introduit afin de contrôler

l'atmosphère, mais l'air ambiant, pour un mélange azote/ oxygène, peut aussi être utilisé. L'introduction de l'échantillon dans le four se fait manuellement. Des recuits d'une heure à 1200°C sous azote et air ont été étudiés. Le tableau suivant présente le temps de montée en température en fonction de la température voulue ainsi que les temps de refroidissement.

Montée en température:	Refroidissement:
15°C/sec (RT - 150°C);	15°C/sec (1000 - 950°C);
10°C/sec (150°C - 250°C);	10°C/sec (950°C - 900°C);
7°C/sec (250°C - 350°C);	7°C/sec (900°C - 850°C);
4°C/sec (350°C - 500°C);	4°C/sec (850°C - 750°C);
3°C/sec (500°C - 550°C);	2°C/sec (750°C - 600°C);
2°C/sec (550°C - 650°C);	1.5°C/sec (600°C - 500°C);
1°C/sec (650°C - 800°C);	1°C/sec (500°C - 400°C);
0.5°C/sec (800°C - 1000°C);	0.5°C/sec (400°C - 300°C);

Tableau II.1: Temps de montée et descente en température du four OTF-1200X

II. Caractérisations structurales

Les techniques de caractérisation structurales utilisées sont la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford, la spectroscopie de photoémission X, la spectroscopie d'ellipsométrie et la microscopie électronique en transmission. Nous allons passer en revue ces différentes techniques.

II.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

II.1.1. Principe du FTIR

La technique "FTIR" (Fourier Transformed Infra-Red) permet d'identifier les liaisons interatomiques d'un solide, d'un liquide ou d'un gaz, en sondant leurs liaisons à l'aide d'un faisceau IR. Soumis à ce faisceau, chaque liaison moléculaire vibre à une certaine fréquence correspondant à une énergie entre 2 états vibrationnelles.

Seules les liaisons hétéro polaires sont visibles en spectroscopie infrarouge et donnent lieu à des pics d'absorption. Les spectres donnent des informations qualitatives (nature du lien) et quantitative (concentrations en différents éléments). Il existe différents modes de vibration, qui sont l'élongation symétrique ou asymétrique, le cisaillement, le balancement, la déformation hors plan et la respiration, correspondant à la façon dont vont vibrer les atomes entre eux représentés Figure II.4.

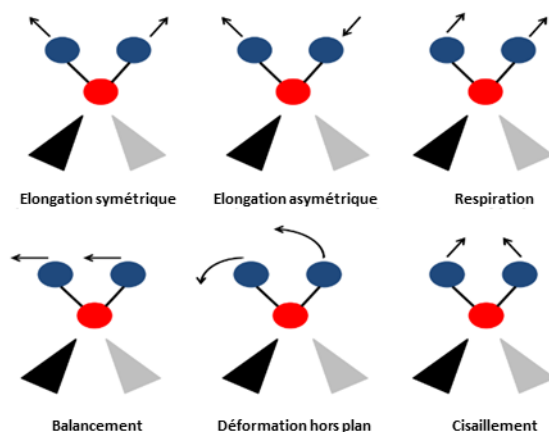


Figure II.4 : Schéma représentant les différents types de vibration des liaisons chimiques

Le rayon IR est guidé à travers un interféromètre de Michelson entre la source et le détecteur. La variation de luminosité du faisceau, qui correspond au déplacement du miroir du Michelson, est enregistrée et chaque point de données obtenu possède l'information de toutes les fréquences IR du rayon incident. Une transformation de Fourier est ensuite nécessaire pour pouvoir transformer les données obtenues discrètes du domaine temporel dans le domaine fréquentiel.

II.1.2. Dispositif expérimental du FTIR

Les spectres du laboratoire sont obtenus à l'aide d'un dispositif Thermo Nicolet Nexus750-II et sont enregistrés dans une gamme de nombre d'onde entre 450 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} à température ambiante. L'appareil, représenté Figure II.5.a, possède deux sources lumineuses, un laser He-Ne à 633 nm pour son alignement optique et une lampe de tungstène avec une bande d'émission de 2,5-23 μm qui interagit avec l'échantillon.

L'échantillon est placé dans une chambre qui est en permanence purgée avec de l'azote. Le spectre du substrat Si, la contribution de composants atmosphériques tels que le CO_2 et l'eau, sont soustraits aux spectres obtenus. Les mesures peuvent se faire en incidence normale (utile pour obtenir les modes transverses optiques : TO) ou à l'angle de Brewster (65° qui permet d'obtenir les modes transverses et longitudinaux : TO et LO).

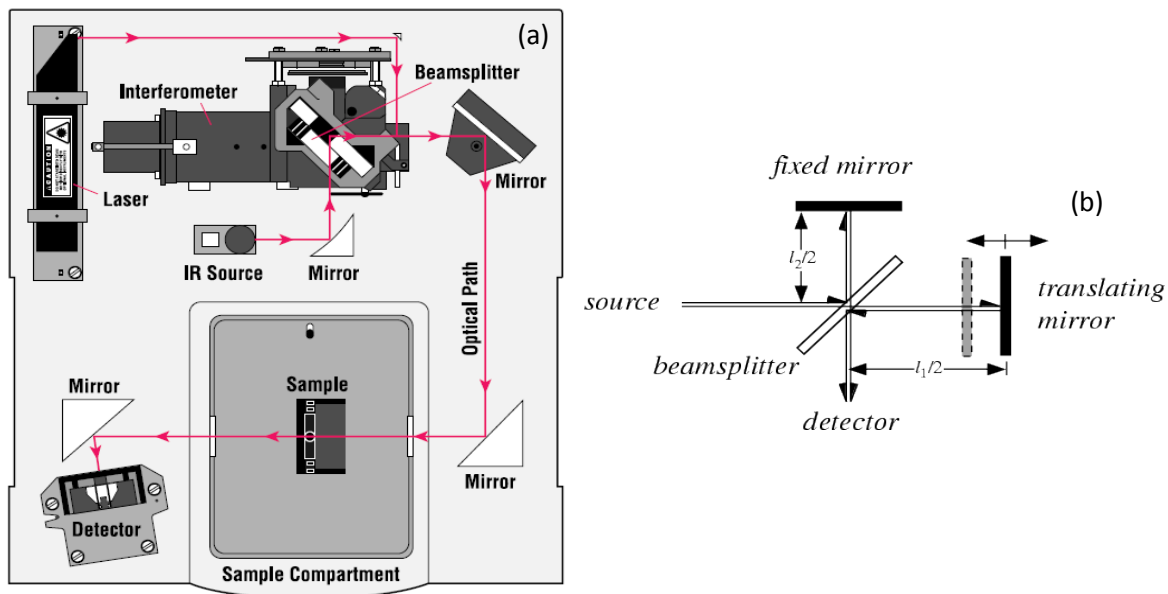


Figure II.5 : (a) Schéma de principe d'un FTIR montrant les différents lasers et leur trajet optique [5] (b) Schéma de principe d'un interféromètre de Michelson [6]

Puisque l'étude de ce manuscrit porte sur les matrices SiO_xN_y , il est intéressant de recenser les raies connues des matrices SiO_2 et SiN_x . Un spectre typique de SiO_2 obtenu sous incidence de Brewster est représenté Figure II.6. Le spectre est caractérisé par 3 bandes d'absorption TO_2 , TO_3 et TO_4 qui correspondent respectivement au mode « balancement » Si-O-Si, et aux modes d'élongation symétrique et asymétrique. Chacun de ces modes optiques transverses (TO) est associé à un mode optique longitudinal (LO). Un tableau récapitulatif des modes les plus couramment observées dans une matrice de SiO_2 est présenté ci-dessous Tableau II.2.

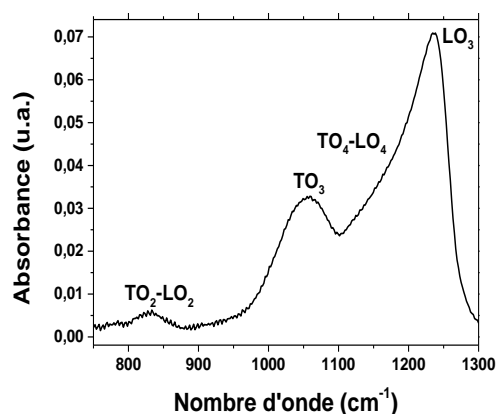


Figure II.6 : Spectre FTIR sous incidence de Brewster typique de SiO_2 obtenu au laboratoire

Tableau II.2 : Récapitulatif des différents modes de vibration des liaisons Si-O [7-13]

Liaison	Position (cm ⁻¹)	Type	Mode de vibration
Si-O-Si	1220-1256	LO ₃	Etirement asymétrique
Si-O	1030-1080	TO ₃	Etirement asymétrique
Si-O	1140-1200	LO ₄ -TO ₄	Etirement symétrique
Si-O	810-820	LO ₂ -TO ₂	Balancement

La Figure II.7 présente un spectre typique de SiN_x sous incidence de Brewster. Les modes TO et LO correspondant au mode d'étirement asymétrique sont visibles. Le Tableau II.3 résume les différents modes associés aux liaisons Si-N observés.

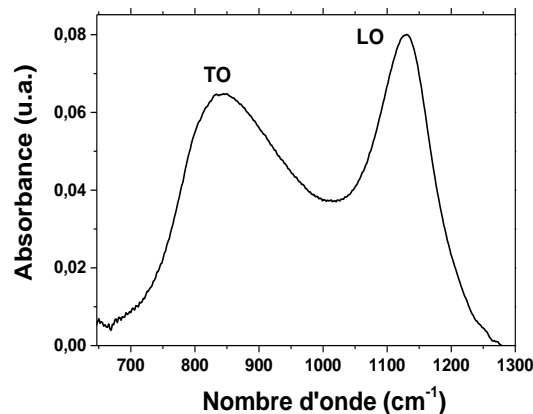


Figure II.7 : Spectre FTIR sous incidence de Brewster d'un échantillon SiN_x

Tableau II.3 : Récapitulatif des différents modes de vibration présents des liaisons Si-N [14,15]

Liaison	Position (cm ⁻¹)	Type	Mod de vibration
Si-N	1140-1200	LO	Etirement asymétrique
Si-N	960-1080	LO	Etirement symétrique
Si-N	810-860	TO	Etirement asymétrique

II.2. Spectroscopie de Photoémission X (XPS)

II.2.1. Principe

La spectroscopie de photoémission X consiste à extraire et analyser des électrons émis par effet photoélectrique sous un rayonnement de photons X monoénergétiques. Lors de l'interaction du faisceau X (fréquence ν) avec l'atome, une partie de son énergie va être utilisée pour rompre la liaison de l'électron (E_L), tandis que l'autre partie est convertie en énergie cinétique (E_c). Une illustration de ce mécanisme est présenté Figure II.8.

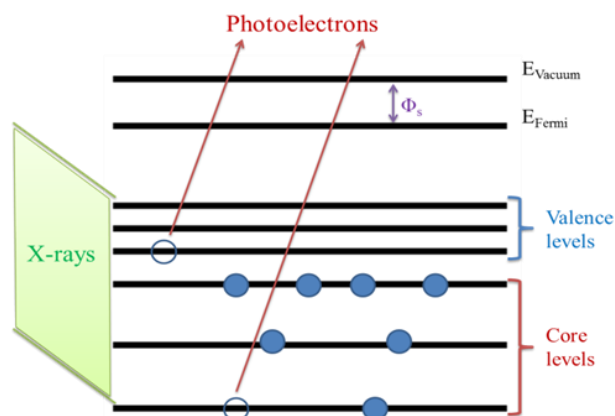


Figure II.8 : Schéma de principe de la génération de photoélectrons: un rayon X vient exciter un électron de cœur, l'expulsant lorsque l'énergie reçue est plus grande que le travail de sortie Φ [16]

Chaque ion ayant des énergies caractéristiques, il suffit d'exploiter, par des ajustements gaussiens de pics tabulés, la zone correspondant à un élément pour connaître la nature de ses liaisons et leurs valences.

Le pic énergétique correspondant à l'énergie de liaison caractéristique de l'atome sondé peut être déplacé en fonction de sa valence et de son environnement.

Cette technique permet d'analyser les échantillons sur une épaisseur d'une dizaine de nanomètres, le facteur limitant étant le libre parcours moyen des électrons dans le matériau. Il est à noter que la surface de l'échantillon est polluée par le carbone de l'air. Pour cette raison, la couche supérieure est retirée lors de la préparation de l'échantillon, à l'aide d'un faisceau d'ion argon.

II.2.2. Dispositif expérimental

Les résultats ont été obtenus avec la collaboration de Mme. Christine LABRUGERE de l'institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, qui a utilisé un spectromètre K-Alpha de THERMOFISCHER Scientific, à l'aide de la plateforme PLACAMAT

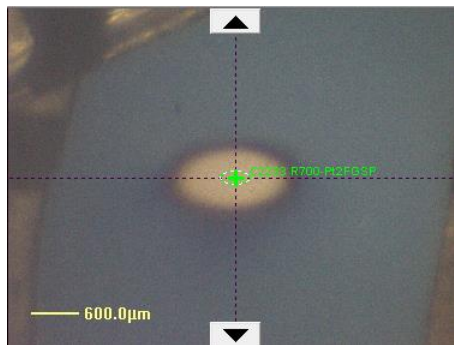


Figure II.9 : Photographie d'un échantillon de SiO_xN_y dopé Ce montrant la taille du faisceau (diamètre 200 μm - cercle vert) de photons X

L'échantillon est placé dans une enceinte sous vide atteignant 10^{-6} Pa. Les électrons sont extraits par irradiation d'un faisceau de photons de 200 μm de diamètre et de 1486,6 eV d'énergie (Figure II.9). L'analyseur permet une sélection en énergie des photoélectrons et est composé de deux électrodes. La différence de potentiel entre ces électrodes est l'énergie de passage des électrons. Seuls les électrons ayant une énergie cinétique proche de cette énergie de passage arriveront au détecteur. Le spectre entier (0 à 1150 eV) a été obtenu à énergie de passage à travers l'analyseur constante de 200eV et de 40eV pour les images en haute résolution.

Cette technique permet uniquement d'explorer les premiers nm d'épaisseur de l'échantillon. Pour une analyse en profondeur, le film est érodé à l'aide du faisceau d' Ar^+ (à une énergie de 500 eV) avec une largeur de trame de 500 μm . La vitesse d'érosion est estimée à 0,2 nm/s. Une mesure est effectuée toutes les 60 sec, donnant 16 paliers de mesure et 960s sont nécessaires pour être complètement dans le substrat. Les images hautes résolution ont été analysées avec le logiciel AVANTAGE de ThermoFisher Scientific.

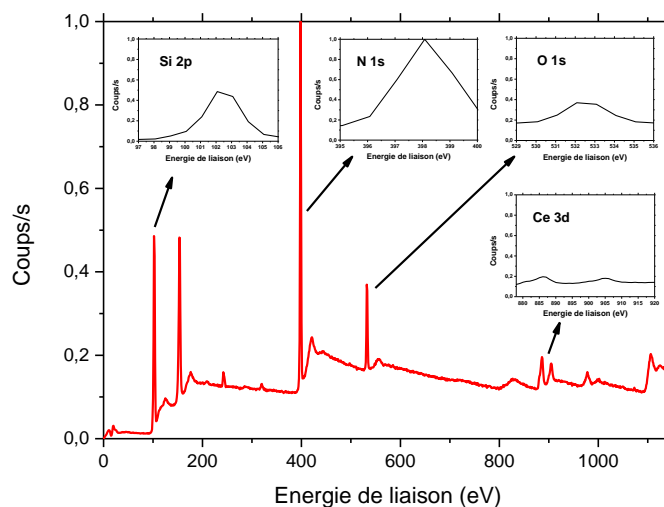


Figure II.10 : Spectre XPS entier d'un échantillon de SiO_xN_y dopé Cérium regroupant les pics caractéristiques de Si 2p, O 1s, N 1s et Ce 3d

Figure II.10 est représenté un spectre obtenu sur un échantillon de SiO_xN_y dopé Ce. Le spectre contient l'ensemble de l'information sur la composition de l'échantillon ainsi que l'état de valence des différents éléments.

II.3 Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

II.3.1 Principe du RBS

La technique RBS est non destructive et permet d'obtenir la composition chimique d'un échantillon en se basant sur le principe de collision élastique de deux particules. L'évolution de composition en fonction de la profondeur peut aussi être obtenue.

La matière à sonder est soumise à un faisceau de particules alpha (He^+) qui interagissent avec le noyau des atomes cibles. Les particules alpha sont rétrodiffusées par les noyaux cibles, détectés et analysés. Le principe est représenté Figure II.11.

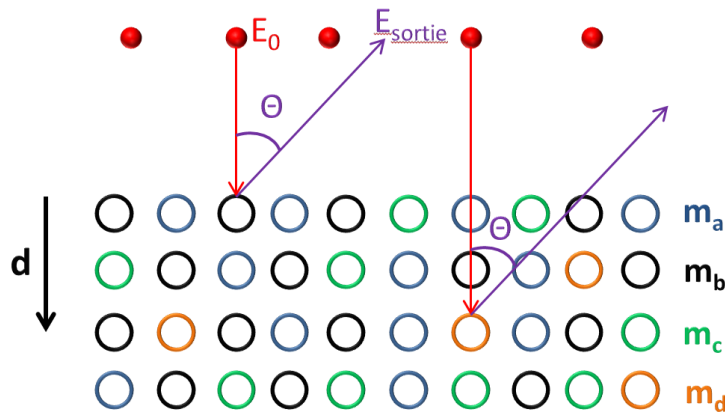


Figure II.11 : Schéma de principe de la technique RBS avec E_0 l'énergie initiale de la particule alpha, m_i les masses des différents atomes sondés, θ l'angle entre la trajectoire de l'ion incident et rétrodiffusé et E_{sortie} l'énergie finale de la particule alpha.

L'énergie mesurée à la sortie de l'échantillon (E_{sortie}) des particules alpha dépend de la nature de l'atome sondé et de sa position. En effet, la masse de l'atome ciblé influe sur la quantité d'énergie perdue lors de la collision. Lorsque l'atome analysé, et donc intervenant dans la collision, se situe en profondeur, la particule alpha abandonne de l'énergie à la fois à l'entrée et à la sortie du matériau. L'énergie mesurée s'exprime alors de la façon suivante:

$$E_{\text{sortie}} = E_0 \left(\frac{m_{\text{He}} \cos \theta \pm (m^2 - m_{\text{He}}^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}}}{m_{\text{He}} + m} \right)^2 \quad 6$$

Avec m_{He} et m respectivement la masse de la particule α et de l'atome sondé, E_0 l'énergie initiale de la particule α et θ l'angle entre le faisceau incident et rétrodiffusé. Ainsi, par mesure de l'énergie de sortie E_{sortie} , la masse m de l'atome analysée peut être connue en prenant en compte l'angle d'incidence et donc sa nature.

II.3.2 Dispositif

Les mesures RBS ont été effectuées au Laboratoire « Edwards Accelerator » à l'université d'Ohio par M. Wojciech Jadwisienczak à l'aide d'un accélérateur tandem à 4,5 MV. Les échantillons, inclinés à $7,5^\circ$ par rapport au faisceau, sont irradiés par un faisceau d'ions $^4\text{He}^+$ de 2,2 MeV. L'énergie de résolution, couvrant un domaine de 20 à 30 keV, dépend de la profondeur à laquelle l'analyse a été faite. Le schéma du dispositif utilisé est présenté Figure II.12. Les concentrations en éléments ont été calculées en simulant les données obtenues à l'aide du logiciel RUMP.

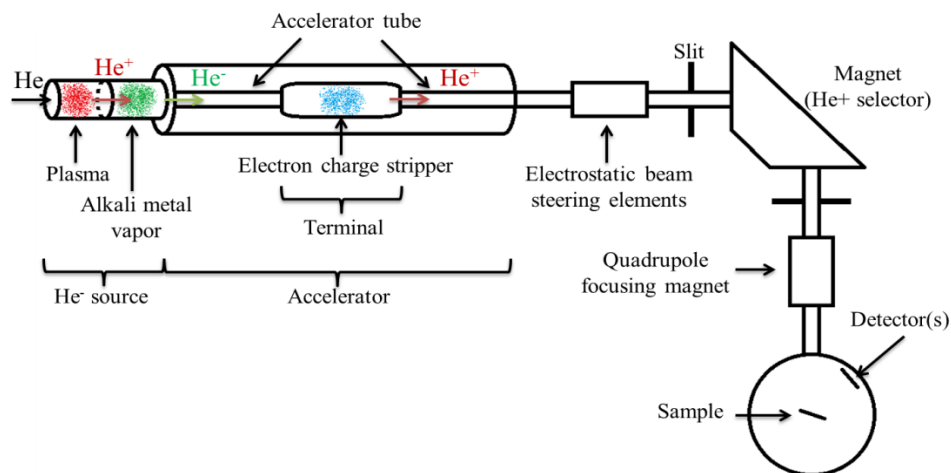


Figure II.12 : Schéma principe RBS [16]

Un spectre sur un de nos films de SiO_xN_y dopé Ce est illustré Figure II.13. L'ajustement de ce spectre permet d'obtenir la concentration des différents éléments de l'échantillon.

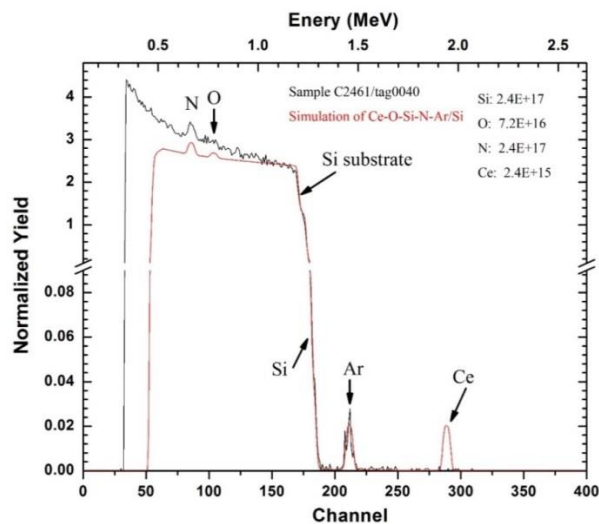


Figure II.13 : Spectre RBS typique d'un échantillon de SiO_xN_y dope Ce, en noir la courbe expérimentale et en rouge la courbe simulée

II.4 Microscopie électronique en transmission (MET)

II.4.1 Principe

La microscopie électronique en transmission est une technique d'imagerie permettant d'étudier des matériaux à l'échelle atomique en utilisant des électrons, par opposition aux photons dans les microscopes optiques. La faible longueur d'onde des électrons, permet ainsi d'atteindre de très hautes résolutions pour observer les types de croissance des films minces, leur structure atomique et leur épaisseur. Cependant, la résolution est surtout limitée par les aberrations dues aux lentilles magnétiques du MET. Un schéma montrant les différents composants d'un MET est présenté Figure II.14.

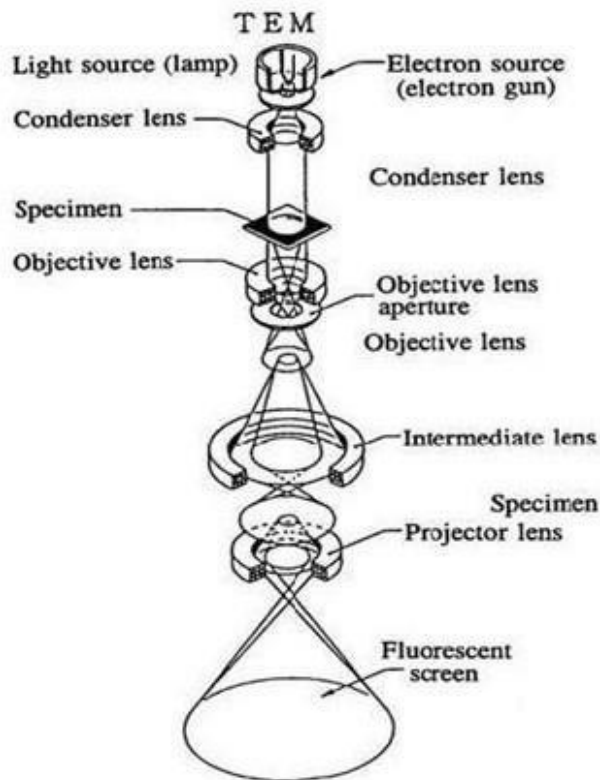


Figure II.14 : Schéma de fonctionnement d'un MET [17]

Une source à effet de champ (Field Effect Gun), qui est dans notre cas une pointe nanométrique de tungstène, émet des électrons qui sont accélérés à une énergie de 200 keV. L'ensemble des lentilles magnétique focalise les électrons incidents sur l'échantillon. Il y a deux modes d'observation de l'image de l'échantillon.

Le *mode image* permet la visualisation de l'échantillon à différents grossissement en mode champ clair et champ sombre. Le mode *champ claire* exploite le faisceau transmis. Les zones claires de l'échantillon représentent dans ce cas les zones ayant transmises le plus et diffractée le moins et les zones sombres représentent les zones diffractant le plus. Le mode *champ sombre* exploite l'un des faisceaux diffractés. Dans ce mode, seules les zones ayant diffractées ce faisceau sélectionné apparaîtront claires. Un diaphragme de contraste permet de sélectionner le faisceau voulu. Les modes champ clair et sombre permettent de détecter des particules cristallisées.

Le *mode diffraction* permet d'obtenir la diffraction des électrons par les plans atomiques de l'échantillon. La diffraction des électrons obtenue est caractéristique de la structure cristallographique de l'échantillon.

Le MET est couplé avec un dispositif d'analyse spectroscopique en énergie des rayons X (EDX, Figure II.15). Ce système permet de connaître la composition chimique de

l'échantillon. Un faisceau d'électrons interagit avec les électrons de la couche interne des atomes composant les échantillons. Ces électrons sont éjectés de la couche et les électrons des couches supérieures prennent leur place en perdant de l'énergie. Cette énergie est perdue sous forme d'émission de rayons X. L'atome a donc été ionisé. Ainsi, l'énergie du rayon X émis sera converti en tension par un détecteur de rayons X et le signal sera traité par le logiciel INCA d'Oxford.

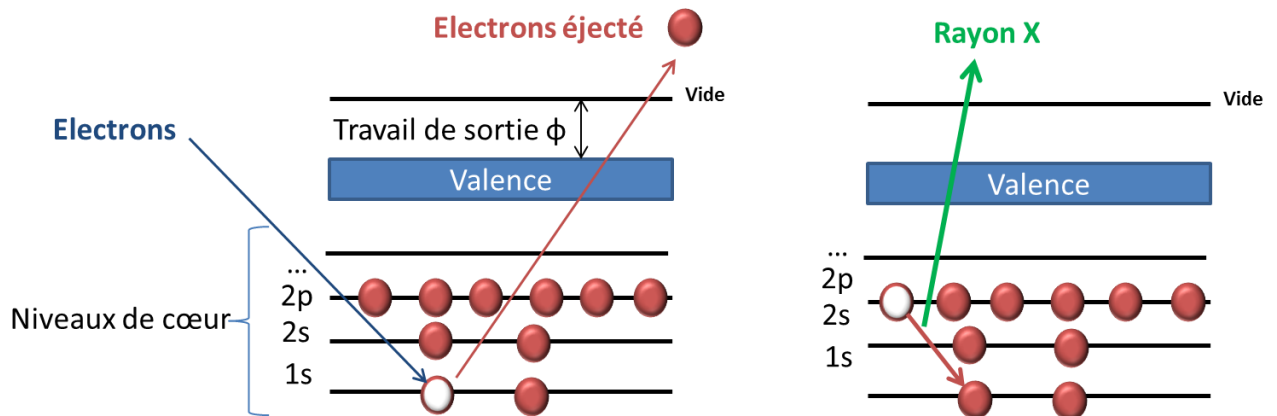


Figure II.15 : Principe de l'EDX, un faisceau d'électrons arrache les électrons de cœur provoquant la relaxation des électrons supérieurs émettant des rayons X caractéristiques de l'atome.

Avant d'être analysées, les lames sont "préparées" à l'aide d'un protocole précis

II.4.2 Préparation des échantillons

Les lames minces, observées en section transverse, à l'aide du MET ont été préparées par Focused Ion Beam (FIB). Un FIB permet d'analyser et d'amincir, à l'aide d'un faisceau d'ions de gallium, des couches minces afin de les préparer à des mesures en MET. En effet, afin de limiter l'absorption d'électrons de la couche observée, son épaisseur doit être inférieure à 100nm. Les films déposés sont donc amincis à une dizaine de nanomètres. L'amincissement se fait par le faisceau de gallium, avec un jeu d'inclinaisons (+/- 1° avec des courants de faisceau décroissants dans les premières phases et une étape de nettoyage de surface à plus forte inclinaison mais pour des courants plus faibles) répétitif de part et d'autre de la lame jusqu'à l'obtention d'une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres (50-60 nm). Afin de protéger la surface du film du faisceau d'ions gallium, un dépôt de carbone est réalisé au préalable ainsi que deux couches de platine déposées électriquement (0,3 µm) puis ioniquement (2 µm). L'appareil utilisé est un Dualbeam FEI Helios nanolab660 avec une résolution MEB de 0,6 nm à 15kV (canon FEG) et une résolution FIB de 2,54 nm à 30kV. Toutes les lames minces ont été préparées par M. F Lemarié.

II.4.3 Dispositif expérimental

Les observations MET ont été réalisées par M. X. Portier. Pour ces observations en microscopie électronique en transmission conventionnelle, nous avons utilisé un microscope JEOL 2010F équipé d'une source d'électrons de type FEG (Field Emission Gun) avec une tension d'accélération de 200kV. La résolution point à point dans le plan de focalisation est de 2 Å. Un spectromètre de rayons X (EDXS) de type EDAX (Oxford Instruments) est installé sur ce microscope permettant des analyses chimiques locales.

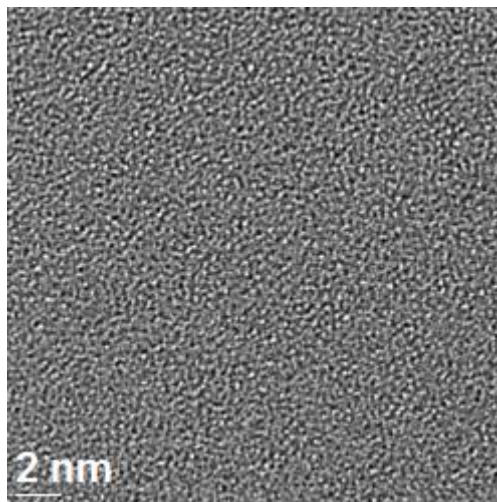


Figure II.16: Exemple d'image MET d'un échantillon de SiO_xN_y dopé Ce obtenu en champ sombre

Les observations en mode STEM-HAADF (Scanning Transmission Electron Microscopy-High Angle Annular Dark Field) ainsi que les imageries chimiques en mode STEM-EDX et EFTEM (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy) ont été réalisées avec un microscope JEOL ARM200F doté d'un canon à électrons de type « cold » FEG et ayant les doubles corrections d'aberrations en mode image et en mode sonde. La résolution point à point est de 0,078 nm. Ce microscope est équipé d'un spectromètre EDX Centurio et d'un spectromètre post colonne EELS (Electron Energy Loss Spectrometer) GIF QUANTUM 965ER (GATAN) avec une résolution spectrale de 0,1 eV et un détecteur de taille 2048x2048. Les seuils énergétiques utilisés pour les cartographies chimiques en mode EFTEM présentées dans ce document seront précisés en légende des figures. Toutes les acquisitions ont été effectuées par une caméra CCD et le logiciel DigitalMicrograph de la société GATAN a été employé pour tous les traitements d'images.

III. Caractérisations optiques

Cette partie traitera des différentes méthodes utilisées pour étudier les propriétés optiques des films minces.

III.1. Ellipsométrie

III.1.1 Principe

La spectroscopie par ellipsométrie est une méthode de caractérisation optique non destructive basée sur le changement de polarisation d'une onde lumineuse après réflexion par un film. Elle permet de connaître l'indice de réfraction \tilde{n} ($\tilde{n} = n + ik$ avec n indice optique et k le coefficient d'extinction) et l'épaisseur d'un film de quelques nm à quelques microns. Le principe de l'ellipsométrie est présenté Figure II.17.

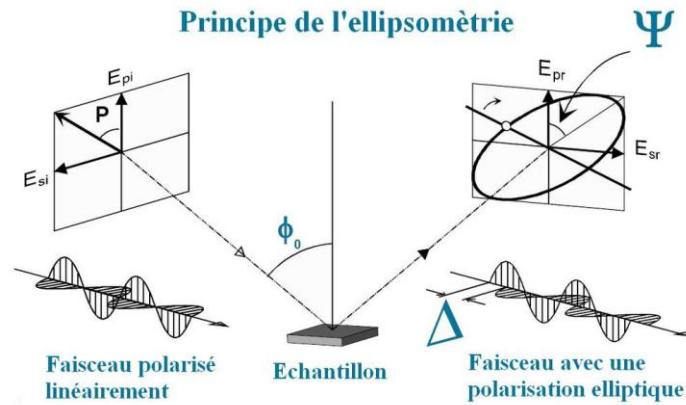


Figure II.17 : Schéma de principe de l'ellipsométrie

L'amplitude du champ électrique E_i (i pour incident) de l'onde incidente possède deux composantes, l'une parallèle au plan d'incidence E_{pi} et l'autre perpendiculaire au plan d'incidence E_{si} (la lettre "s" provenant de l'allemand *senkrecht* pour perpendiculaire). Après réflexion sur la surface, la modification des composantes du champ électrique peut être décrite par deux coefficients réflexion r_p et r_s suivants :

- pour la composante parallèle au plan d'incidence

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(j\delta_p) \quad 7$$

- pour la composante perpendiculaire au plan d'incidence

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(j\delta_s) \quad 8$$

Ces deux coefficients représentent le rapport des amplitudes des composantes parallèles et perpendiculaires. Leur phase δ_p et δ_s représentent le retard induit par la réflexion.

En pratique, l'ellipsométrie permet de mesurer le rapport de ses deux coefficients :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \exp(j\Delta) \quad 9$$

Avec $\tan \psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}$ et $\Delta = \delta_p - \delta_s$. , où ψ et Δ sont appelés les angles ellipsométriques.

III.1.2 Dispositif expérimental

L'ellipsomètre utilisé au laboratoire est un Jobin-Yvon UVISEL. Un schéma de principe est présenté Figure II.18. L'angle entre le faisceau incident et le plan de l'échantillon est de 70° . Le porte échantillon est à hauteur réglable à l'aide d'un pas de vis et une lunette d'auto-collimation avec lampe permet d'assurer l'horizontalité du porte échantillon.

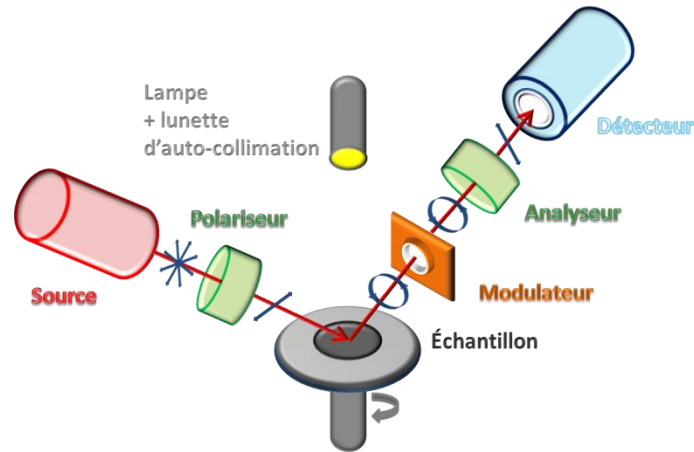


Figure II.18 : Schéma de principe du système d'ellipsométrie

Le faisceau incident non polarisé traverse un polariseur rectiligne polarisé à 45° . La lumière réfléchiée traverse un modulateur photo élastique à 0° qui induit un décalage dans la modulation de phase ($\varphi = a \sin(\omega t)$) entre les composantes parallèle et perpendiculaires du champ électrique. Le faisceau pénètre ensuite dans un polariseur analyseur à 45° et passe dans un monochromateur pour que chaque longueur d'onde soit redirigée vers le détecteur. La gamme d'énergie utilisée est de 1 à 6 eV. Des épaisseurs allant de quelques nm à la dizaine de μm peuvent être mesurées.

L'intensité arrivant sur le détecteur s'écrit sous la forme :

$$I = I_0 + I_s \sin(\varphi(t)) + I_c \sin(\varphi(t)) \quad 10$$

Avec

$$I_0 = \frac{E_0^2}{4} (|r_p|^2 + |r_s|^2) \quad 11$$

$$I_s = I_0 \sin(2\psi) \sin \Delta \quad 12$$

$$I_c = I_0 \sin(2\psi) \cos \Delta \quad 13$$

Ces paramètres sont représentatifs du système couche + substrat. Une modélisation des différentes couches du film déposé est nécessaire pour obtenir son indice de réfraction et son épaisseur. Le logiciel utilisé est deltapsi2 de JOBIN-YVON.

Le modèle utilisé pour la simulation est le modèle "new amorphous" qui dérive du modèle de Fohouri et Bloomer (modèle basé sur l'expression quantique de l'absorption) [18]. Les formules théoriques de ce modèle sont présentées ci-dessous :

$$\begin{cases} k(E) = 0 \text{ si } \omega < \omega_g \\ k(E) = \frac{f_j(\omega - \omega_g)^2}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} \\ n(E) = n_\infty + \frac{B(\omega - \omega_j) + C}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} \end{cases} \quad 14$$

Avec

$$\begin{cases} B = \frac{f_j}{\Gamma_j} [\Gamma_j^2 - (\omega_j - \omega_g)^2] \\ C = 2f_j \Gamma_j (\omega_j - \omega_g) \end{cases}$$

Où n_∞ , f_j , ω_j , ω_g and Γ_j sont des paramètres à ajuster pour obtenir la loi de dispersion du matériau et $k(E)$ le coefficient d'extinction du matériau, n_∞ est un paramètre additionnel correspondant à l'indice optique à haute fréquence.

Le logiciel, par itérations, simule une courbe la plus proche possible de la courbe expérimentale. Les paramètres du substrat sont connus et fixés, seul le film est simulé. Une couche est rajoutée dans la simulation au niveau de la surface du film contenant un mélange de matière et de vide pour prendre en compte la rugosité du dépôt, dont un exemple est donné Figure II.19.a. Les courbes des intensités détectées I_s et I_c sont ajustés par itérations (Figure II.19.b) et le logiciel fourni le graphe représentant n et k en fonction de l'énergie (Figure II.19.c).

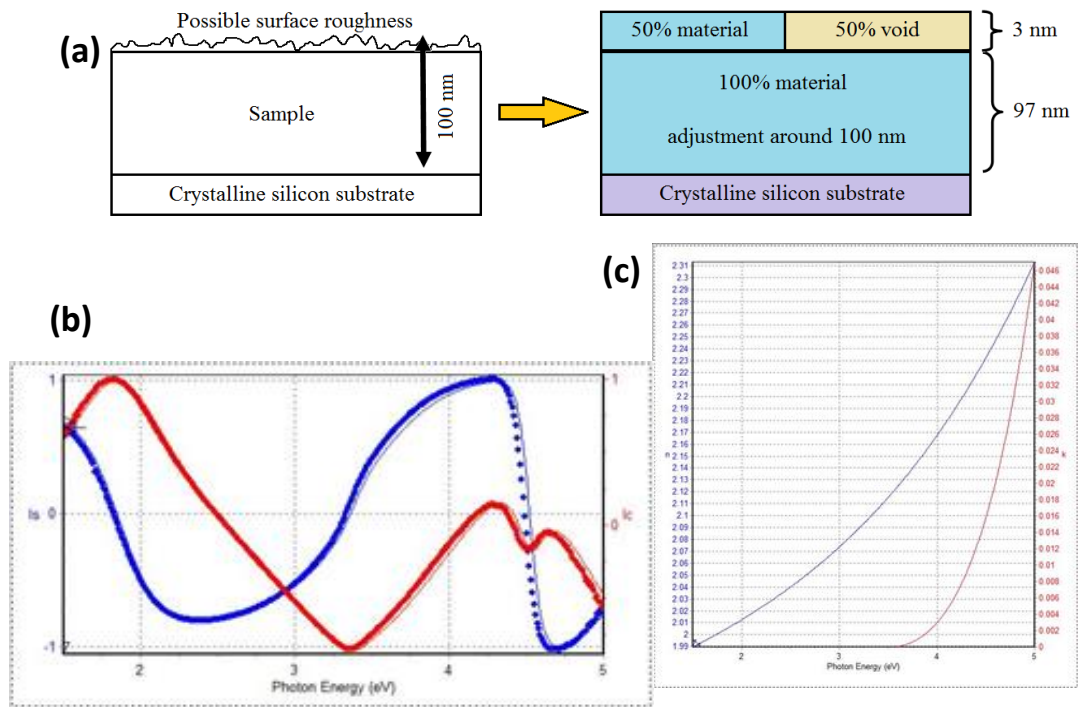


Figure II.19 : (a) Structure du modèle utilisé pour simuler les couches (b) Intensité I_s (bleu) et I_c (rouge) reçues par le détecteur (c) parties réelles (n) et imaginaires (k) de l'indice calculées par le logiciel [16]

III.2 Spectroscopie de photoluminescence (PL) et excitation de photoluminescence (PLE)

III.2.1 Principes

Cette technique permet d'observer, sous excitation optique, l'émission de "centres luminescents", comme les TRs (cf Chapitre I), ou les défauts radiatifs présents dans les films déposés. Un faisceau de photons excite les électrons de la bande de valence des atomes constituant le matériau (dopant ou TR). De façon simplifiée, lors de leur retour à l'état fondamental, leur énergie est dissipée soit par relaxation radiative (émission d'un photon) soit par relaxation non radiative (productions de phonons).

De ce principe découle deux utilisations possibles :

- Spectroscopie de photoluminescence (PL)

La PL consiste à exciter un film à une longueur d'onde fixe et observer son émission sur une large gamme spectrale. Cette expérience permet d'obtenir la position spectrale des pics d'émission de l'échantillon.

- Spectroscopie d'excitation de photoluminescence (PLE)

La PLE consiste tout d'abord à fixer la longueur d'onde de détection, notamment sur un pic détecté en PL, et d'exciter ensuite l'échantillon dans une large gamme spectrale supérieure en énergie à la longueur d'onde de détection. Ce mode expérimental permet d'obtenir la longueur d'onde optimale, à laquelle l'échantillon émettra avec la plus grande intensité. Bien souvent un deuxième spectre de PL est donc refait avec cette nouvelle longueur d'onde d'excitation optimale, pour améliorer le rapport signal sur bruit.

III.2.2 Dispositifs expérimentaux

Les deux dispositifs expérimentaux décrits ci-dessous, ont été réalisés au laboratoire par M. Cardin et M. Voivenel. Ils se situent sur la même table et sont commutables uniquement par le programme Labview qui le pilote, ce qui permet une très grande flexibilité et rapidité d'exécution.

- Photoluminescence (PL)

Le dispositif est représenté Figure II.20. La source d'excitation est une lampe blanche Xenon Lot-Oriel d'1 kW suivi d'un monochromateur OMNI300 qui permet de sélectionner la longueur d'onde d'excitation.

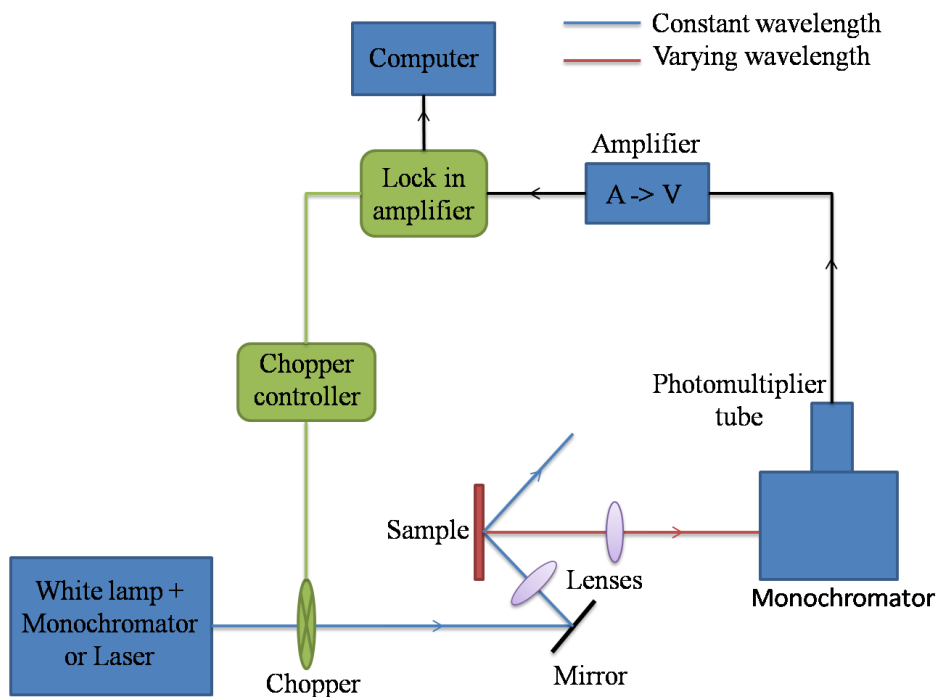


Figure II.20 : Schéma d'un montage de PL

Le faisceau d'excitation traverse un chopper à une fréquence 87Hz et est ensuite focalisée sur l'échantillon à l'aide de lentilles avec un angle d'incidence de 45°. L'intensité émise par l'échantillon est ensuite focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur MSH 300 OMNI. La lumière collectée est dispersée et ressort dans un tube photomultiplicateur Hamamatsu (R5108). Le Tableau II.4 récapitule les différentes caractéristiques techniques utilisées. L'intensité optique est ensuite convertit en signal électrique par un amplificateur trans-impédance FEMTO. Toutes les fréquences reçues sont filtrées par une détection synchrone SR830 et cette dernière sélectionne la fréquence correspondante au chopper d'entrée (87Hz). Le tout est piloté à l'aide d'un programme LABVIEW développé au sein du laboratoire CIMAP. La résolution en longueur d'onde de l'excitation étant large (20 nm pour une excitation à 350 nm par exemple), un filtre passe haut à 400 nm a été utilisé pour couper toute excitatrice résiduelle et le second ordre.

Tableau II.4 : Caractéristiques techniques des appareils utilisés

	Détection (PL)	Excitation (PLE)
Domaine	310-1050 nm (PM R5108)	250-450 nm
Résolution	1200 traits/mm – 350 nm	1200 traits/mm – 350 nm

Un spectre de PL d'un échantillon de fibre de quartz dopée Ce obtenu par *Becker et al.* est présenté Figure II.21 (en vert). Le pic observé est caractéristique de l'ion Ce^{3+} sous une excitation de 340 nm.

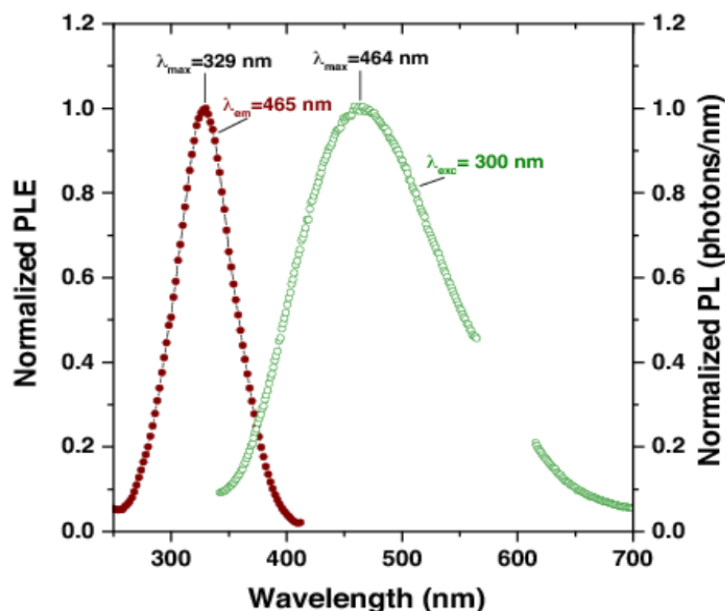


Figure II.21 : Spectres typiques de PL et PLE typique des ions Ce^{3+} sous excitation à 300 nm et la détection fixée à 465 nm [19]

- Photoluminescence d'excitation (PLE)

Le système est le même que décrit précédemment. La différence réside dans le fait que cette fois-ci la longueur d'onde d'excitation (lampe Xenon) est variable, alors que celle de la détection est fixée. Le monochromateur OMNI300 permet de faire varier l'excitation de 250 nm à 450 nm et le monochromateur de sortie est fixé sur la longueur d'onde de détection voulue. Le signal est traité avec le même programme que pour la PL. Un spectre d'excitation de photoluminescence typique est présenté Figure II.21 (rouge).

III.3 Spectroscopie résolue en temps

III.3.1 Principe

La spectroscopie de PL se base implicitement sur l'excitation continue d'un matériau afin de collecter son émission. Elle est dite aussi PL d'excitation continue ou encore PL continue. En revanche, la spectroscopie résolue en temps (PL-rt) consiste en une excitation non continue de l'échantillon, dite aussi pulsée. Après une excitation brève, la luminescence des centres émetteurs va décroître en fonction du temps. Dans le cas où ce taux de déclin est constant, l'intensité d'émission décroîtra suivant l'équation :

$$I = \exp(-tW) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad 15$$

Avec W le taux de déclin, représentant le pourcentage de centre excités et relaxés. La durée de vie du centre émetteur est donnée par $\tau = \frac{1}{W}$. Cette durée de vie, peut être décomposée dans un cas simple, en 2 termes (équation 12): un terme radiatif $\frac{1}{\tau_r}$, avec τ_r le temps de vie radiatif, et un terme non-radiatif $\frac{1}{\tau_{nr}}$.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad 16$$

Un schéma illustrant cette relaxation est proposé Figure II.22.

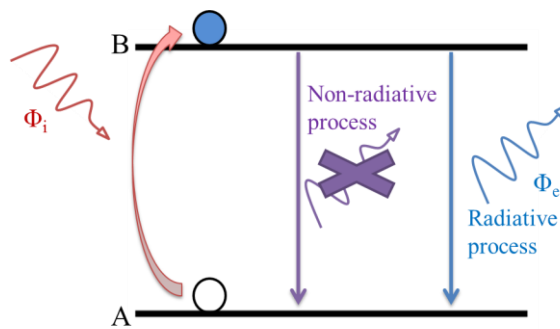


Figure II.22 : Schéma de désexcitation à deux niveaux

Dans le cas d'un co dopage, une nouvelle voie de désexcitation du centre émetteur apparaît $\frac{1}{\tau_{TE}}$, cette voie augmente le taux de déclin et fait donc décroître le temps de vie.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau_{TE}} \quad 17$$

III.3.2 Protocole expérimentale

Les mesures de durée de vie ont tout d'abord étaient réalisées au laboratoire. Mais notre dispositif expérimental ne présentait pas une résolution temporelle suffisante ($< 10\text{ns}$). Nous nous sommes donc tournés vers le laboratoire de l'INSA de Toulouse (Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-objets) dans l'équipe "Optoélectronique quantique" du Pr X. Marie et c'est Mme D. Lagarde qui a réalisé les mesures. Le dispositif utilisé est présenté Figure II.23. Un laser Ti-Sa à modes bloqués délivre des impulsions laser de 2 ps à une fréquence de répétition de 80 MHz. La longueur d'onde en sortie du Ti:Sa est réglée à 720 nm. Un pulse picker, basé sur un cristal acousto-optique, permet de réduire la fréquence de répétition à 4 MHz. Les impulsions laser sont ensuite doublées en fréquence à l'aide d'un cristal non-linéaire, pour atteindre la longueur d'onde de 360 nm.

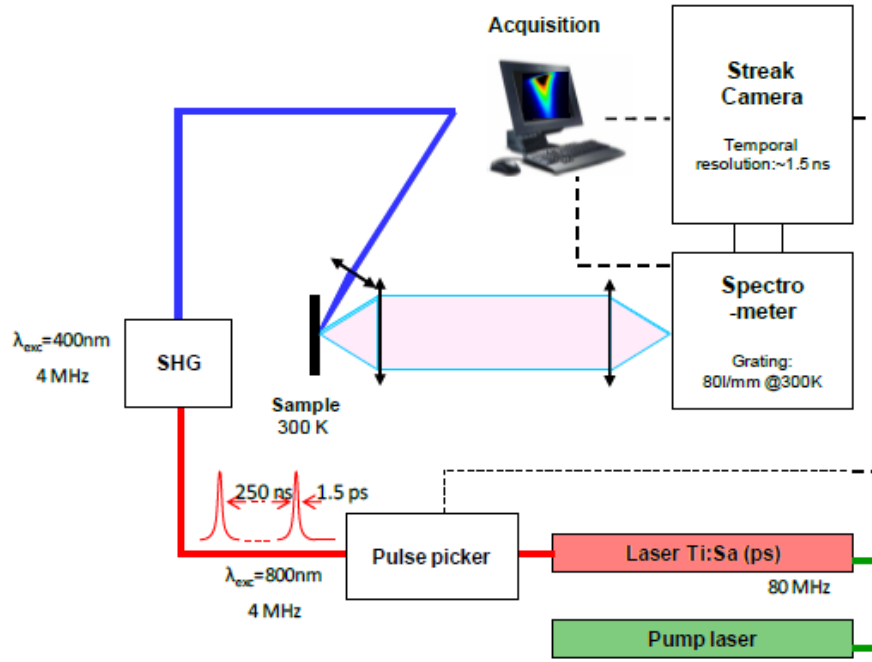


Figure II.23 : Schéma du montage de photoluminescence résolue en temps (PL-rt)

Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon avec un spot de $\sim 100 \mu\text{m}$ de diamètre et une puissance moyenne de $1 \text{ mW}@4 \text{ MHz}$. La PL est collectée et envoyée dans un spectromètre et ensuite enregistrée grâce à une caméra à balayage de fentes Hamamatsu S20. La résolution temporelle dépend de la plage temporelle observée (environ $1/50^{\text{ème}}$ de la plage temporelle observée). Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante.

Afin d'extraire le temps de vie des courbes expérimentales, un ajustement de la courbe est nécessaire, plusieurs formules sont possibles :

- Pour les cas les plus simples, le temps de vie τ peut être obtenu à l'aide d'une exponentielle décroissante :

$$y = A_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad 18$$

- Dans les cas de déclin non-monoexponentiels, le temps de vie est calculé à l'aide de la formule 13 [20] :

$$\tau = \int_0^{\infty} \frac{I(t)}{I_0} dt \quad 19$$

III.4 Mesure du rendement d'émission externe

III.4.1 Principe

Pour connaître le rendement externe de nos couches à conversion photonique (conversion de 1 photon UV en 2 photons IR), les rendements quantiques externes ont été mesurés à l'aide d'une sphère intégrante. Son principe de fonctionnement est le suivant.

Tout d'abord, une source lumineuse excite l'échantillon à une longueur d'onde fixe.

- Sous excitation d'une onde électromagnétique, l'atome ciblé réémet une onde. C'est la diffusion Rayleigh. Cette diffusion est mesurée dans le domaine UV-visible (300-400 nm) pour le substrat seul (L_a) et l'échantillon (film + substrat) (L_c). En soustrayant celle du substrat à l'échantillon elle permet d'obtenir la quantité de photons absorbés.

Les photons émis par l'échantillon, placé dans une sphère intégrante, lors de la désexcitation des ions TR sont collectés par la sphère. La sphère a des parois hautement réfléchissantes créant une émission homogène dans la sphère. Une petite ouverture sur la paroi permet de collecter une part de la lumière, qui est dirigée vers le détecteur.

- Deux spectres de photoluminescence sont ainsi mesurés dans l'IR par le détecteur, l'un pour le substrat seul (E_a) et l'autre pour l'échantillon (E_c). La soustraction du spectre d'émission du substrat seul au spectre de l'échantillon permet d'obtenir la quantité de photons émis par la couche active.

Enfin le rendement externe est calculé par l'équation suivante :

$$r(\%) = \frac{\textit{photons émis}}{\textit{photons absorbés}} \quad 20$$

$$r(\%) = \frac{E_c - E_a}{L_a - L_c} \quad 21$$

III.4.2 Protocole expérimental

Le dispositif utilisé est celui de l'équipe Nanomatériaux du département Physique de la Matière et des Matériaux de l'Institut Jean Lamour de Nancy. La mesure de rendement s'effectue avec un fluorolog modulaire HORIBA couplé à une sphère intégrante Quanta- ϕ d'HORIBA de 150 mm de diamètre. Ce système est représenté Figure II.24.

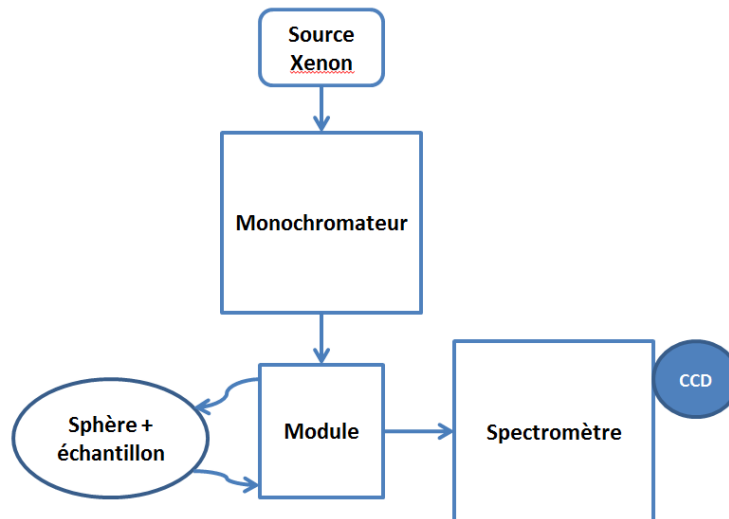


Figure II.24 : Schéma de principe du fluorolog modulaire avec sphère intégrante

L'échantillon est placé au centre de la sphère intégrante sur un porte échantillon en spectralon (un fluoropolymère ayant la plus grande réflexion diffuse de l'UV au proche IR en passant par le visible), une lampe Xénon de 450W excite l'échantillon à 350 nm à l'aide d'un monochromateur. La sphère ne pouvant être incluse dans le fluorolog du fait de sa taille, le faisceau d'excitation est transmis, via une fibre optique, dans la sphère (Figure II.25.a). Une partie de l'émission (1% de l'émission totale) est détectée à l'aide d'une deuxième fibre optique (Figure II.25.b) vers le spectromètre iHR320 d'HORIBA, puis vers une caméra CCD (Syncerity Deep cooled d'HORIBA).

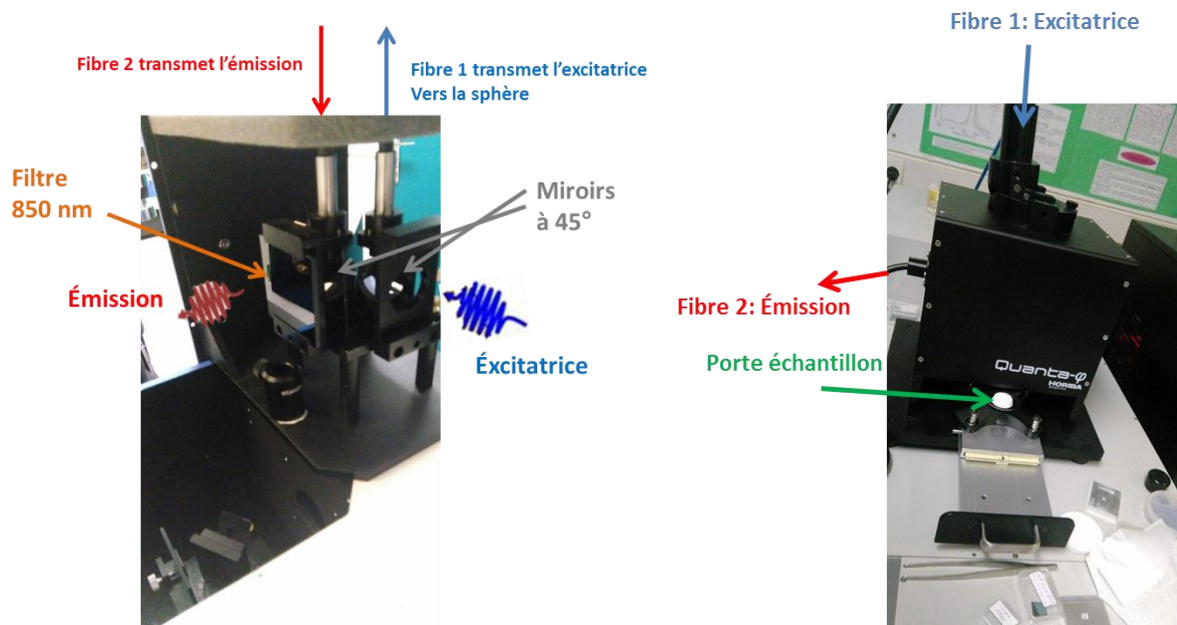


Figure II.25 : (a) Intérieur du module transmettant le signal vers la sphère (b) Extérieur de la sphère d'intégration

Des filtres optiques peuvent s'ajouter en entrée et sortie du module. Pour les mesures de la diffusion Rayleigh dans le visible, un filtre atténuateur laissant passer 10% du signal d'excitation est placé en entrée du module afin de ne pas saturer le détecteur (pour ne pas avoir un signal d'émission trop fort). Dans le domaine de l'IR, un filtre passe haut à 850 nm coupe les harmoniques de l'excitatrice et toute lumière parasite.

Les données ont été obtenues et traitées à l'aide du logiciel FluorEssence d'HORIBA.

IV. Caractérisations électriques

Les propriétés électriques du Cérium dans les films de SiO_xN_y ont été explorées par mesures $I=f(V)$ et spectroscopie d'électroluminescence. Les techniques de caractérisations seront détaillées au chapitre IV.

V. Références

- [1] G. RENO, Tech. Ing. (2006).
- [2] M. MICHIELS, S. KONSTANTINIDIS, and R. SNYDERS, Tech. Ing. (2013).
- [3] S. Swann, Phys. Technol. **19**, 67 (1988).
- [4] J. Li, O. Zalloum, T. Roschuk, C. Heng, J. Wojcik, and P. Mascher, Appl. Phys. Lett. **94**, 011112 (2009).
- [5] Introduction to Fourier Transform Spectrometer, (2007).
- [6] Fourier Transform Spectrometer, (2001).
- [7] C. T. Kirk, Phys. Rev. B **38**, 1255 (1988).
- [8] M. Firon, C. Bonnelle, and A. Mayeux, J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 2488 (1996).
- [9] P. Lange, U. Schnakenberg, S. Ullerich, and H.-J. Schliwinski, J. Appl. Phys. **68**, 3532 (1990).
- [10] P. G. Pai, J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films **4**, 689 (1986).
- [11] O. Debieu, J. Cardin, X. Portier, and F. Gourbilleau, Nanoscale Res. Lett. **6**, 1 (2011).
- [12] P. Lange, J. Appl. Phys. **66**, 201 (1989).
- [13] L. Khomenkova, Y.-T. An, D. Khomenkov, X. Portier, C. Labbé, and F. Gourbilleau, Phys. B Condens. Matter **453**, 100 (2014).
- [14] L. Dumont, J. Cardin, P. Benzo, M. Carrada, C. Labbé, A. L. Richard, D. C. Ingram, W. M. Jadwisieniczak, and F. Gourbilleau, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **145**, 84 (2016).
- [15] M. Klanjsek Gunde and M. Maček, Appl. Phys. Mater. Sci. Process. **74**, 181 (2002).
- [16] L. Dumont, Rare Earth Doped Si Based Frequency Conversion Layer for Si Solar Cell, Normandie Université, France; Université de Caen Normandie, 2016.
- [17] A. E. Becquerel, (1839).
- [18] A. R. Forouhi and I. Bloomer, Phys. Rev. B **34**, 7018 (1986).
- [19] R. Becker, G. Dissertori, A. Gendotti, Q. Huang, D. Luckey, W. Luster, S. Lutterer, F. Nessi-Tedaldi, F. Pandolfi, F. Pauss, M. Peruzzi, M. Quittnat, and R. Wallny, J. Phys. Conf. Ser. **587**, 012039 (2015).
- [20] J. C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, and R. M. Macfarlane, Phys. Rev. B **45**, 14171 (1992).

Chapitre III : Élaboration et caractérisations de films minces de SiO_xN_y dopés cérium

Ce chapitre présente l'influence des paramètres de dépôt sur les caractéristiques structurales et optiques des films de SiO_xN_y : Ce. En premier lieu, l'influence du flux d'azote sera étudiée autant sur l'incorporation en azote, sur la valence des ions cérium, sur l'indice de réfraction des films, ainsi que les propriétés d'émission des ions Ce^{3+} . Une modélisation de ces couches est proposée en deuxième lieu, utilisant la théorie de Bruggeman afin d'obtenir la composition atomique des films à partir de leurs permittivités. L'effet d'un dopage plus important est étudié et en se focalisant plus particulièrement sur les propriétés d'émission. Finalement, l'effet des conditions de recuits (atmosphères et hautes températures) sur la formation de particules cristallisées (clusters de cérium ou silicates) est présenté.

I. Effet de l'azote sur les propriétés structurales et optiques du système SiO_xN_y dopé Ce

I.1 Contexte et paramètres de dépôt

L'un des paramètres les plus importants lors d'un dépôt, est le flux d'azote réactif introduit dans la chambre de dépôt. En faisant varier ce flux, il est possible de contrôler l'incorporation d'azote dans le film et donc la composition de la matrice d'oxynitride de silicium.

Pour étudier l'effet de la composition de la matrice sur la photoluminescence du cérium quatre films minces ont été déposés par pulvérisation cathodique radio fréquence à température ambiante. Différents flux d'azote (0,5; 0,75; 1,0 et 2,0 sccm) et une densité de puissance radio fréquence (P_{RF}) fixée à 4,3 W/cm² pour la cible de silicium et 0,45 W/cm² sur la cible de CeO_2 ont été utilisés pour cette série. Le flux d'argon est fixé à 8 sccm et la pression à 3 mTorr. Aucune étude n'a été faite pour des flux d'azote de plus de 2 sccm car l'atmosphère dans la chambre de dépôt n'était plus assez plasmogène, coupant le plasma et stoppant le dépôt.

I.2 Modification des propriétés structurales

I.2.1 Influence de l'azote sur la composition atomique des films (RBS et MET)

Les spectres RBS obtenus sur les 4 échantillons non-recuits sont résumés Figure III.1.

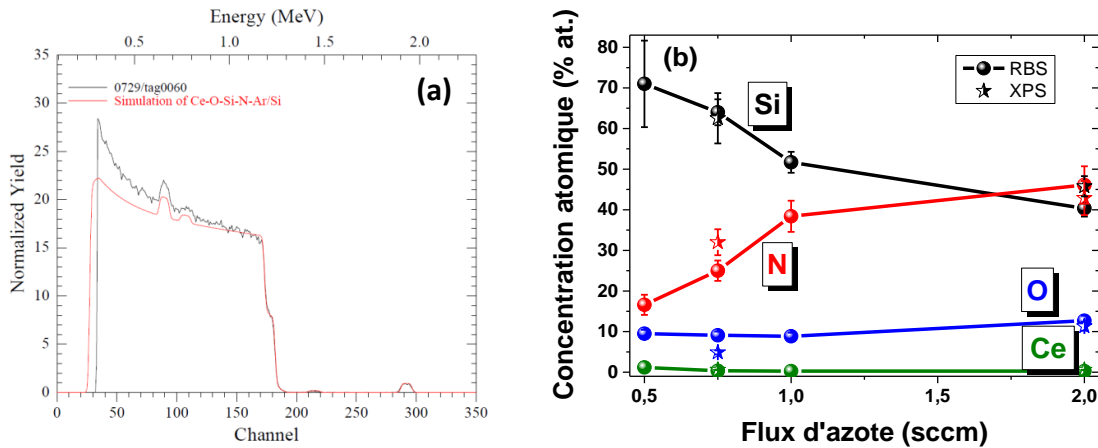


Figure III.1: (a) Spectre RBS d'un film de SiO_xN_y dopé Ce avec un flux de 2 sccm (b) Évolution de la concentration atomique en Si, N, O et Ce dans les films de SiO_xN_y dopés Ce en fonction du flux d'azote

La Figure III.1.a représente le spectre RBS d'un échantillon de SiO_xN_y dopé Ce sous flux d'azote 2 sccm. Ce spectre confirme la présence, même faible, de cérium dans le film ainsi qu'une faible quantité d'argon provenant du plasma. L'oxygène de la cible de CeO_2 est aussi détecté. La Figure III.1.b représente l'évolution des concentrations des différents éléments en fonction du flux d'azote. La teneur en oxygène est mesurée de 8,9 à 12,8 % at. et de 1,2 à 0,3% at. pour le Ce avec une même densité P_{RF} appliquée sur la cible de CeO_2 . On constate que l'incorporation d'azote est, de plus en plus importante avec le flux d'azote et se fait au détriment du silicium. L'azote passe ainsi de 16 % at. à 46 % at. tandis que le silicium varie de 70 % at. à 40 % at.. Une variation de 30 % at. est observée dans les deux cas. Pour le même dispositif expérimental, ce comportement a déjà été observé dans un système SiON:Er [1].

La Figure III.2 présente les images obtenues par MET des échantillons pour des flux de 0,75 et 2 sccm et à des températures de recuits (T_A) de 700 et 900°C. Les films recuits sont amorphes et homogènes sans séparation des phases. A noter que pour les échantillons déposés avec 0,75 sccm et 2 sccm, un zoom est présenté Figure III.2. En ce qui concerne les matrices hôtes SiO_x ($1 < x < 2$), des études ont été réalisées sur différents dopage aux TRs et pour différentes T_A . Par exemple, dans les films de SiO_2 , des clusters de terbium ou d'oxyde

d'europium ont été identifiés à une T_A de 900 °C au centre du film [2], tandis que dans le SRSO dopé Er^{3+} , les clusters d'Er apparaissent à 800 °C, limitant l'efficacité de la luminescence [3]. En ce qui concerne le dopage Ce, la même formation de clusters a été observée à 900 °C de recuit dans $\text{SiO}_{1.5}$ [4–6]. Cependant, dans notre cas, pour les deux valeurs de T_A (700 °C et 900 °C), aucune trace de cluster n'a été détectée. Nous notons également qu'aucune particule cristalline n'est présente dans les films (analyses FFT). Ceci confirme que l'introduction d'azote dans une matrice à base de Si empêche la formation de clusters de TRs [7], même à faible flux d'azote (0,75 sccm). De plus, aucun oxyde de cérium (CeO_2 [8] ou Ce_6O_{11} [9]) ou éventuellement de silicate de cérium ($\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ou $\text{Ce}_{4.667}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ [9]) n'est détecté même à 900 °C (Figure III.2.b). En résumé, les films déposés sont donc amorphes et aucun cluster ou particules cristallisées ne sont détectés.

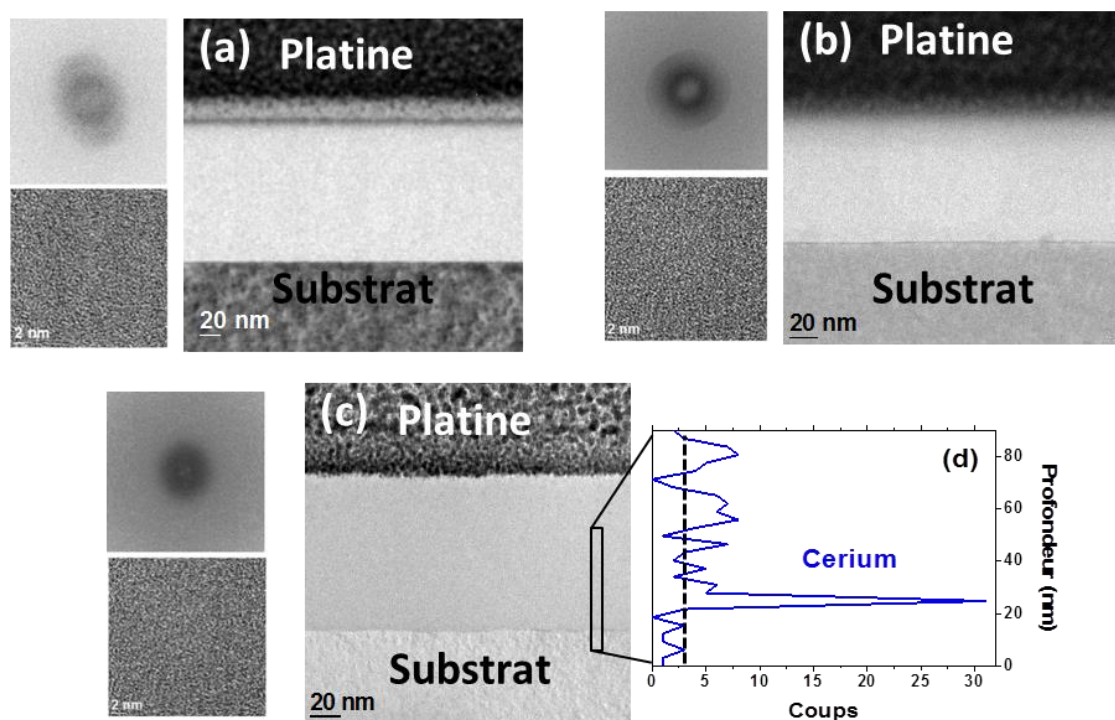


Figure III.2 : Images TEM d'un échantillon de SiO_xN_y dopé Ce avec un flux d'azote (a) de 0,75 sccm et recuit à 700°C, (b) et (c) de 2 sccm recuit à 900 et 700°C respectivement. Pour chaque image, les analyses FFT et un zoom à une échelle de 2 nm sont aussi présentés. (d) Profil de distribution des ions Ce dans la couche obtenus par mesure EDX sur l'image (c).

Pour une étude plus poussée, une analyse EDX a été effectuée en fonction de la profondeur sur l'échantillon de 2 sccm pour un recuit à 700 °C (Figure III.2.d). L'intensité EDX résultante révèle la présence d'ions Ce dans l'ensemble du film. D'autre part, cette intensité est plus grande près du substrat démontrant une migration importante du Ce vers l'interface substrat-film. Le signal EDX détecté dans le substrat représente le bruit de fond et n'est pas lié à la présence du Ce. Cette migration a déjà été observée dans d'autres systèmes après des recuits à température élevées (1200 °C) pour lesquelles la formation de silicate Ce à

l'interface a été observée [5]. Mais, dans notre cas, l'analyse sur la couche non recuite montre la même migration (non présenté), ce qui signifie que ce mécanisme n'est pas dû uniquement à l'énergie thermique de recuit. Cette migration est due probablement à la diffusion pendant le dépôt vers une région offrant une stabilité énergétique plus importante (relaxation de contraintes mécaniques, affinités électroniques, ...) près du substrat [2,7].

I.2.2 Influence de l'azote sur la valence du cérium (XPS)

La présence d'ions cérium non clustérisés dans une matrice homogène a été confirmée par microscopie EDX. Or le cérium peut exister sous deux formes de valence distinctes: une trivalence (Ce^{3+}) ou une tétravalence (Ce^{4+}). Or l'ion tétravalent Ce^{4+} est optiquement inactif. La cible utilisée pour déposer le cérium étant composée de CeO_2 , la présence potentielle d'ions Ce^{4+} est donc possible et nuisible à une application potentielle. Il est donc primordial de déterminer la valence des ions Ce dans les échantillons par des mesures XPS. Des spectres XPS à haute résolution ont donc été réalisés par Mme. Labrugère à Bordeaux à l'aide de la plateforme PLACAMAT. Ils sont présentés Figure III.3 à III.5 et correspondent à une mesure prise au milieu de l'épaisseur du film. Pour information, le carbone a été détecté à très faible taux en surface et correspond à la pollution atmosphérique. Les concentrations atomiques d'O, Si, N et Ce sont 4,9 % at., 62,6 % at., 32,0 % at. et 0,6 % at. pour l'échantillon à 0,75 sccm d'azote et 11,3 % at.; 45,8 % at.; 42,9 % at.; 0,6 % at. pour 2 sccm d'azote respectivement et sont corrélées avec les mesures RBS (Figure III.1.b-étoiles).

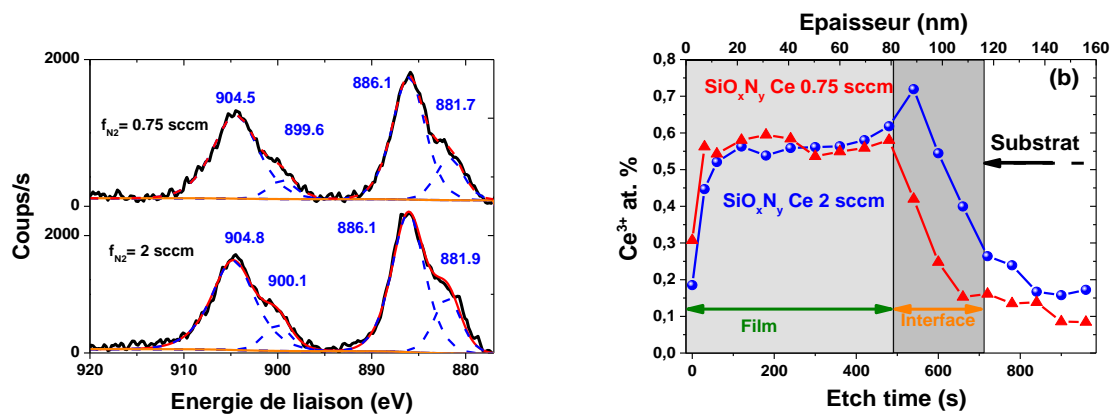


Figure III.3: (a) Signature XPS, pris au milieu du film, du niveau de cœur Ce-3d d'échantillons non recuits de SiO_xN_y dopés Ce déposés sous un flux de 0,75 et 2 sccm d'azote (b) Profil XPS de la distribution des ions Ce^{3+} dans ces deux films en fonction de la profondeur.

Les spectres XPS sur les films déposés avec un flux d'azote de 0,75 sccm et 2 sccm sont affichés sur la Figure III.3.a et sont très semblables pour les deux films. Deux pics sont détectés à environ 880-890 eV et 900-910 eV et sont décomposables avec quatre gaussiennes présentées dans le Tableau III.3. Ces pics sont attribués à la signature des ions Ce^{3+} .

Tableau III.1 : Attribution, énergies de liaisons et séparation en énergie des pics XPS du niveau Ce-3d

Désignation des pics	Énergie de liaison (eV)	Différence d'énergie (eV)	Énergie de liaison (eV)	Différence d'énergie (eV)	Énergie de liaison (eV)	Différence d'énergie (eV)
	0,75 sccm		2 sccm		[10] (Tableau 4)	
v _o	881,7	4,4	881,9	4,2	881,2	4,0
v'	886,1		886,1		885,2	
u _o	899,6	4,9	900,1	4,7	898,9	4,2
u'	904,5		904,8		903,1	

Les séparations en énergie des 4 pics caractéristiques des ions Ce³⁺ (v_o, v', u_o, u') du film avec 2 sccm d'azote, dont la composition est proche d'une matrice de Si₃N₄, sont v'-v_o = 4,2 eV et u'-u_o = 4,7 eV. Indépendamment de la correction de charge, Anandan *et al.* ont obtenu pour le spectre Ce-3d, v'-v_o = 4,0 eV et u'-u_o = 4,2 eV, où du CeO₂ a été déposé sur un substrat de Si₃N₄ avec un recuit à T_A= 600 °C (tableau 1) [10]. Les faibles écarts d'énergie observés entre ces deux systèmes (CeO₂ sur Si₃N₄ et Si₃N₄ dopés Ce) semblent cohérents.

Le pic caractéristique à 918 eV, généralement attribué à l'ion Ce⁴⁺, n'est pas détectable [10,11] et indique que l'état électronique des ions cérium est exclusivement Ce³⁺. La Figure III.3(b) donne la distribution des ions Ce³⁺ dans ces deux films en fonction de la profondeur de l'échantillon. Pour mieux comprendre les résultats obtenus, nous avons identifié, avec l'aide de l'étalonnage entre le temps de décapage et l'épaisseur de la couche, trois zones différentes: le film déposé (100 nm), le substrat et une région d'interface (35 nm) entre ces deux premières zones. Les ions Ce³⁺ sont détectés pour les deux films dans des quantités similaires d'environ 0,5-0,6 % at. D'autre part, à l'interface film-substrat, une augmentation de la concentration de Ce³⁺ est détectée pour l'échantillon déposé avec 2 sccm, indiquant une migration du cérium vers l'interface substrat-film et confirmant la conclusion de l'analyse EDX ci-dessus (Figure III.2.d). D'autre part, la migration des ions Ce³⁺ est moins prononcée et ne semble même pas avoir lieu pour le film déposé avec 0,75 sccm d'azote. En effet, en raison de la plus faible incorporation d'azote, moins de contraintes sont établies à l'interface, et une migration de TR plus faible est observée [7]. Notons que les ions Ce³⁺ sont encore détectés dans le substrat faisant penser à la diffusion du cérium dans le substrat. L'explication principale est la taille du faisceau de rayons X de 200 µm et son manque de résolution latérale pour suivre exclusivement le fond du cratère fabriqué par le décapage à l'Ar⁺.

Pour résumer, les ions Ce sous la forme tétravalente à l'intérieur des films minces ne sont pas détectés et seuls les ions Ce^{3+} sont présents.

Ce résultat est capital pour la suite de l'étude, car seuls les ions Ce^{3+} sont optiquement actifs.

I.2.3 Influence de l'azote sur les liaisons Si-O et Si-N (XPS et FTIR)

Pour les deux flux d'azote, les ions cérium sont sous la forme Ce^{3+} , sous lesquels ces ions sont optiquement actifs, ce qui permet d'envisager des applications optiques.

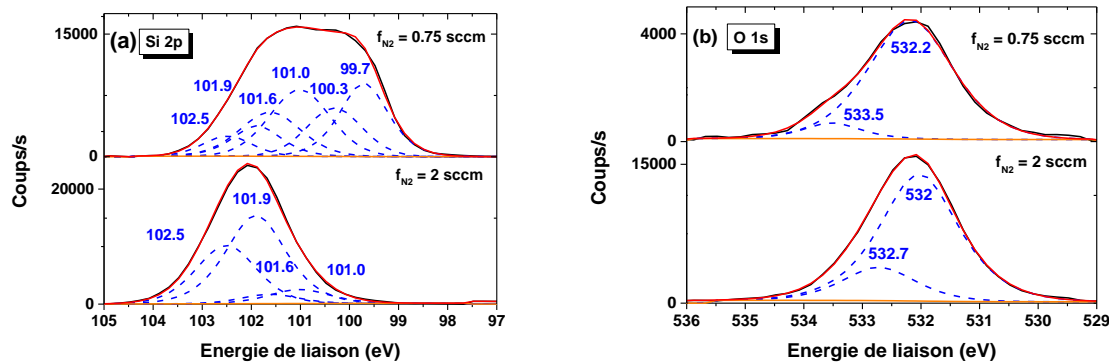


Figure III.4 : Spectres XPS ajustés des niveaux (a) Si 2p (b) O 1s d'échantillons déposés avec des flux d'azote de 0,75 et 2 sccm recuits à 700°C.

La Figure III.4.a présente les spectres Si 2p XPS des deux échantillons déposés avec un flux d'azote de 0,75 et 2 sccm ajustés à l'aide de gaussiennes. Aucune analyse sur les liaisons Ce-Si ne peut être effectuée dans les spectres Si 2p, en raison de la très faible concentration de Ce (0,6 % at.) par rapport au Si (32-46 % at.). Donc, seul l'environnement chimique du Si avec les éléments majeurs O et N peut être discuté. Compte tenu de ces deux spectres, des différences significatives apparaissent. Pour le spectre de 0,75 sccm, six composantes gaussiennes conviennent à l'ajustement, alors que seulement quatre sont trouvées pour l'échantillon produit avec un flux de 2 sccm d'azote. Pour ce dernier, le doublet majeur Si $2p_{3/2}$ -Si $2p_{1/2}$ situé à 101,9 eV-102,5 eV est typique d'un état de liaison Si_3N_4 [10,12-14] et est dominant dans le spectre. Le doublet situé à plus faible énergie (101,0 eV-101,6 eV) est attribué à un environnement moins riche azote, semblable à SiN_x ($x < 4/3$) [13] et a une contribution mineure. Ainsi, la réduction du flux d'azote (0,75 sccm) favorise le doublet 101,0 eV-101,6 eV SiN_x ($x < 4/3$) tandis que le doublet de Si_3N_4 (101,9 eV-102,5 eV) diminue. Il est à noter que le doublet à 99,3 eV-100,3 eV est typique d'un environnement Si^0 [13] et disparaît pour le flux d'azote élevé. Ainsi, ces trois types d'environnements coexistent probablement dans la couche amorphe détectée par TEM (figure 3a). Aucun silicate de cérium n'a été observé par TEM et l'état chimique Si^{4+} , généralement observé dans le silicate

de cérium ($\text{Ce}_{4.67}\text{Si}_3\text{O}_{13}$, Ce_2SiO_5 , $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) à environ 103-104 eV, n'a pas été détecté confirmant leur absence [15,16].

Pour les spectres O 1s, la composante principale est située à environ 532,1 eV pour les deux échantillons et est attribuée à un environnement SiO_xN_y comme mentionné dans la littérature (Figure III.4.b) [17].

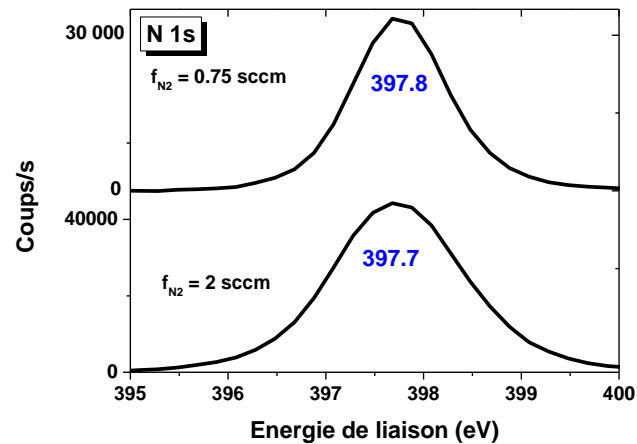


Figure III.5: spectres XPS du niveau de cœur N 1s pour des échantillons déposés avec des flux d'azote de 0,75 et 2 sccm

Les spectres N1s XPS sont présentés sur la Figure III.5 pour les deux flux d'azote. Ces spectres présentent une composante majeure centrée à environ 397,8 eV typique d'un environnement nitruré et attribuée à une liaison de nitrure de silicium avec la formation d'une phase SiN_x ($x < 4/3$) [13,18,19]. Cependant, la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) de l'échantillon à 2 sccm est plus grande (1,63 eV) que celle avec un flux de 0,75 sccm (1,21 eV). Cet agrandissement pourrait provenir de la présence de deux composantes, mais pas suffisamment séparées pour en tirer une conclusion probante (non présenté). Nous pouvons seulement supposer la présence de liaisons SiO_xN_y dans l'échantillon avec un flux de 2sccm en raison de la teneur élevée en O (10 % at. contre 4 % at.).

Pour conclure, les mesures XPS confirment qu'une matrice SiN_x ($x < 4/3$) riche en Si est obtenue pour un faible flux d'azote (0,75 sccm), tandis que pour un flux d'azote plus élevé (2 sccm), une matrice avec des liaisons Si_3N_4 et SiO_xN_y est obtenue.

Une analyse FTIR a été également réalisée pour caractériser l'influence du flux de N_2 sur les liaisons Si-N, ainsi que les liaisons Si-O résultants de l'incorporation de l'oxygène par la pulvérisation de la cible de CeO_2 . La Figure III.6 montre les spectres FTIR mesurés à l'angle de Brewster des échantillons déposés avec différents flux de N_2 .

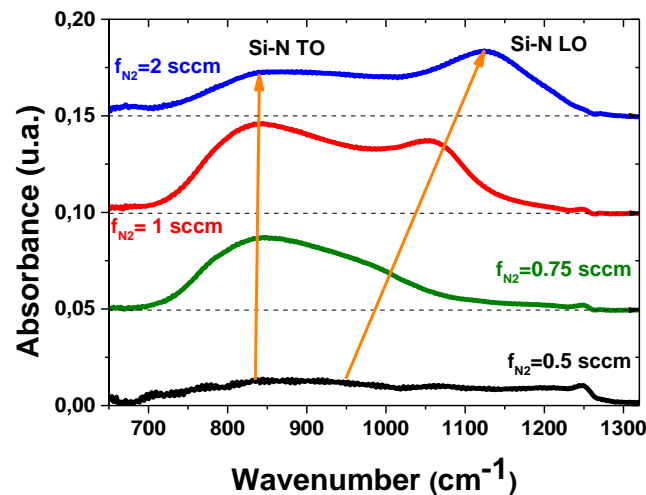


Figure III.6: Spectre infrarouge (FTIR) de 4 échantillons de SiO_xN_y dopés Ce en fonction du flux d'azote.

Pour le flux de N_2 le plus faible (0,5 sccm), un spectre sans pics réellement définis est observé. Cela confirme une très légère incorporation d'azote. Le flux de N_2 favorise l'incorporation d'azote, comme en témoigne l'apparition de deux bandes de vibration autour de 840 et 990 cm^{-1} pour un flux de 0,75 sccm. Ces deux pics correspondent au mode optique transversal $\text{TO}_{\text{Si-N}}$ et au mode optique longitudinale $\text{LO}_{\text{Si-N}}$ [20] et se déplacent vers des énergies plus élevées avec l'augmentation du flux d'azote. La bande LO se décale vers le bleu à 1060 cm^{-1} pour 1 sccm et 1125 cm^{-1} pour un flux de 2 sccm. La bande $\text{TO}_{\text{Si-N}}$ montre également ce décalage vers le bleu, mais moins prononcé (environ 15 cm^{-1} de décalage). Ces décalages vers le bleu des bandes de vibration $\text{TO}_{\text{Si-N}}$ et $\text{LO}_{\text{Si-N}}$ ont déjà été observés dans les films $\text{SiN}_x\text{:H}$ et les films SiN_x . Dans les films $\text{SiN}_x\text{:H}$, le décalage a été attribué au remplacement d'un atome N par un atome H dans une liaison Si-N [21]. Dans les films SiN_x , Debieu *et al.* [20] ont observé ce même décalage et noté également que la position de la bande $\text{TO}_{\text{Si-N}}$ est moins sensible à son environnement chimique. L'origine de ce "blueshift" est attribuée à une réorganisation de la couche.

L'échantillon élaboré avec un flux d'azote de 2 sccm présente le spectre le plus proche d'une matrice de SiO_xN_y (Figure III.6). Pour identifier d'abord les pics liés à la liaison Si-N, un échantillon de SiN_x a été déposé avec 2 sccm d'azote, sans Ce et par conséquent sans oxygène. Il possède un indice de réfraction proche de Si_3N_4 . Le spectre FTIR est donné en Figure III.7.a, où trois pics centrés à 848, 974 et 1121 cm^{-1} sont déterminés. Ces pics ont été identifiés dans des études antérieures avec les matrices SiN_x [7,22,23] et correspondent respectivement aux modes TO_{SiN} et LO_{SiN} de la liaison $\equiv\text{Si-N-Si}\equiv$ (conf chap II, §II.1.2). À l'aide de cette première étape de vérification et d'identification sur les liaisons Si-N, le spectre FTIR de l'échantillon de SiO_xN_y avec 2 sccm d'azote Figure III.6 est remis en Figure III.7.b pour une identification des pics. Trois nouveaux pics sont détectés et attribués aux liaisons

Si-O dans cette matrice SiO_xN_y (Figure III.7.b) en plus des trois liaisons Si-N observées dans la matrice Si_3N_4 . Les liaisons Si-N sont centrées à 856, 955 et 1140 cm^{-1} , toujours proches des positions retrouvées dans une matrice de Si_3N_4 . Il est à noter que le pic situé à 1140 cm^{-1} a été attribué dans d'autres études, à une liaison appelée "Out-of-phase", issue d'un couplage des modes $\text{TO}_3\text{-LO}_3$ et $\text{TO}_4\text{-LO}_4$ de la liaison Si-O [7,24,25]. Dans notre cas, ce pic augmente avec la quantité d'azote incorporée pour une même quantité d'oxygène. Il est donc attribué à une liaison Si-N et non Si-O, mais il est probable que ce pic soit une combinaison des liaisons Si-N et Si-O, de positions énergétiques trop proches et dont l'intensité de l'une est trop faible pour être discernable. Deux pics centrés à 1065 et 1211 cm^{-1} sont attribués respectivement au mode optique transversal $\text{TO}_{3\text{Si-O}}$ et au mode optique longitudinal $\text{LO}_{3\text{Si-O}}$ [24-28] confirmant l'incorporation d'oxygène dans la couche. Le pic centré à 1250 cm^{-1} correspond aux modes TO_4 de Si-O [29].

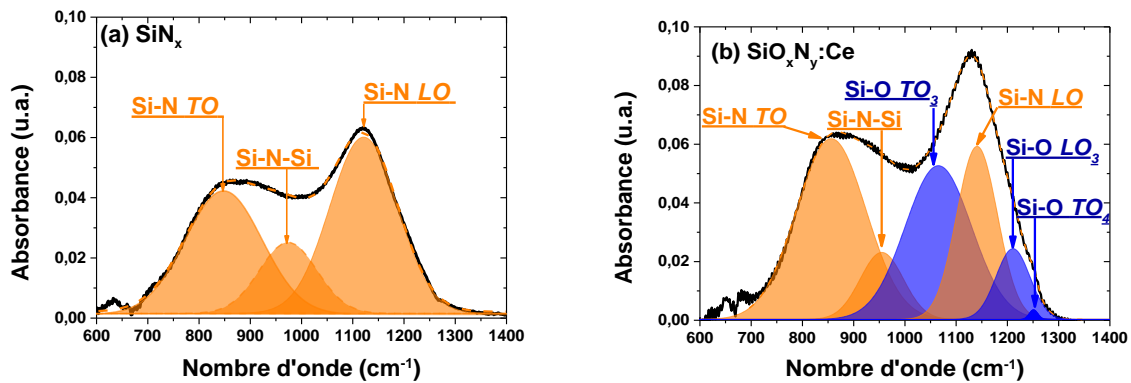


Figure III.7 : Spectres infrarouges d'un film déposé avec un flux d'azote de 2 sccm (a) de SiN_x ($x \approx 3/4$) (b) de SiO_xN_y dopé Ce

Les mesures FTIR montrent que le film a une composition proche d'un nitrure de silicium avec en plus la présence d'oxygène.

1.2.4 Influence de l'azote sur l'indice de réfraction optique des films (Ellipsométrie)

L'effet de cette forte incorporation d'azote a été étudié par spectroscopie d'ellipsométrie. La Figure III.8.a représente l'évolution de l'indice optique en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons non-recuits déposés avec différents flux d'azote (0,5 à 2 sccm) ainsi que les spectres caractéristiques des matrices de Si, Si_3N_4 et SiO_2 comme références.

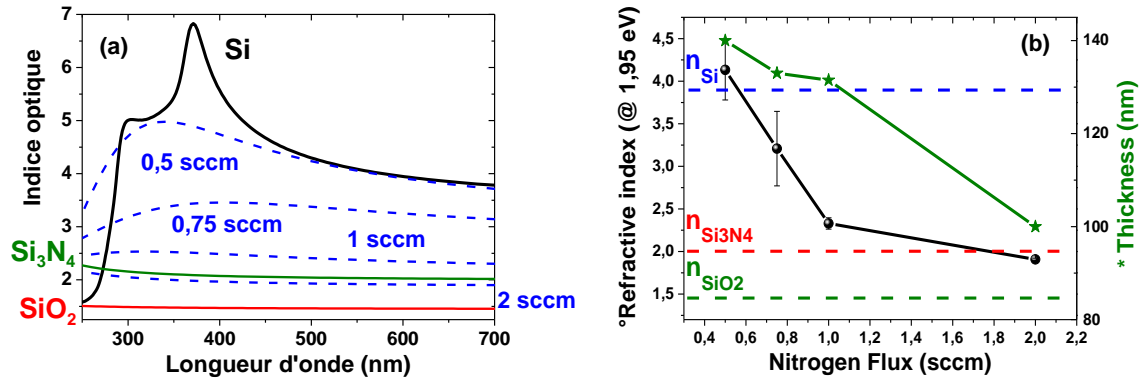


Figure III.8 : (a) Évolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour différents flux d'azote (ligne pointillée) et pour les phases stœchiométriques de Si, Si_3N_4 et SiO_2 (ligne continue) (b) Évolution de l'indice de réfraction à 1,95 eV (point) et de l'épaisseur des films (étoile) de SiO_xN_y dopés Ce en fonction du flux d'azote.

Comme attendu (Figure III.8.a), le pic caractéristique du Si centré à 375 nm n'est observé sur aucun des échantillons déposés, signifiant que le film est un mélange de phases au lieu d'une séparation de phase bien prononcée (i.e. Si, Si_3N_4 and SiO_2). Pour comparer les indices de réfraction de nos échantillons avec ceux des différentes phases, nous avons tracé figure 8b, l'évolution de l'indice à 1,95 eV (633 nm) en fonction du flux d'azote. Pour les échantillons déposés à faible flux d'azote (0,5 sccm), l'indice de réfraction est de 3,8 à 1,95 eV (636 nm), ce qui correspond à celui du Si, confirmant la faible incorporation d'azote dans la couche. L'augmentation du flux d'azote diminue l'indice de réfraction des couches jusqu'à celle du Si_3N_4 stoechiométrique ($n_{\text{Si}_3\text{N}_4} \leq 2,0$). Pour les échantillons déposés à plus haut flux d'azote (2 sccm), l'indice de réfraction est légèrement inférieur à 2,0 ($n=1,9$) ce qui correspond à une matrice de SiO_xN_y avec une faible concentration en oxygène [30].

L'épaisseur, représentée Figure III.8.b, diminue de 30% avec l'augmentation du flux d'azote. En augmentant le flux d'azote, le libre parcours moyen dans le plasma des atomes pulvérisés est diminué, réduisant la vitesse de dépôt et conduisant à une diminution de l'épaisseur des films [7,31].

I.3 Modélisation des couches

A l'aide de ces données ellipsométriques, il est possible de modéliser la composition de nos différents échantillons grâce à la théorie des milieux effectifs (EMT) [30,32]. Cette théorie permet d'assimiler nos films à un mélange de 2 phases et à partir de l'indice, de déduire la composition chimique de l'échantillon. L'équation décrivant l'EMT est la suivante :

$$V_a \left(\frac{\epsilon_a - \epsilon_h}{\epsilon_a + 2\epsilon_h} \right) + V_b \left(\frac{\epsilon_b - \epsilon_h}{\epsilon_b + 2\epsilon_h} \right) = \frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon + 2\epsilon_h} \quad 22$$

Avec V_a et V_b les fractions volumiques des phases a et b respectivement; ϵ_a et ϵ_b les permittivités diélectriques de chaque phase; ϵ_h la permittivité de la matrice hôte et ϵ celle mesurée en ellipsométrie.

Trois modèles sont généralement proposés pour définir les films d'oxynitride de silicium, le modèle de Bruggeman, Maxwell-Garnett et Lorentz-Lorenz [33–36]. Ces 3 modèles sont décrits et comparés en Annexe 1.

Une modélisation à 2 phases (Si-Si₃N₄ ou Si-SiO₂ présentée en Annexe 1) ne reflète pas la « vraie » composition de nos couches et une modélisation à 3 phases (Si, Si₃N₄ et SiO₂) est donc proposée.

Les résultats expérimentaux montrent que le pic caractéristique du silicium à 375 nm n'est pas observé dans nos couches (Figure III.8.a). La plage de longueur d'onde sélectionnée pour la modélisation doit donc exempter ce pic qui pourrait fausser les résultats. La plage de longueur d'onde choisie pour la modélisation est alors de 500 à 700 nm. Dans le cas d'un système à trois phases, l'équation de l'EMT devient la suivante :

$$V_{Si} \left(\frac{\epsilon_{Si} - \epsilon_h}{\epsilon_{Si} + 2\epsilon_h} \right) + V_{SiO_2} \left(\frac{\epsilon_{SiO_2} - \epsilon_h}{\epsilon_{SiO_2} + 2\epsilon_h} \right) + V_{Si_3N_4} \left(\frac{\epsilon_{Si_3N_4} - \epsilon_h}{\epsilon_{Si_3N_4} + 2\epsilon_h} \right) = \frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon + 2\epsilon_h} \quad 23$$

Avec V_a , V_b et V_c les fractions volumiques des phases a, b et c respectivement; ϵ_a , ϵ_b et ϵ_c les permittivités diélectriques de chaque phase; ϵ_h la permittivité de la matrice hôte et ϵ celle mesurée en ellipsométrie. Le modèle de Bruggeman [35] étant le plus proche de nos résultats expérimentaux lors de la modélisation à 2 phases (conf Annexe 1), ce modèle sera reproduit pour 3 phases : Si, Si₃N₄ et SiO₂. La somme des 3 fractions volumiques doit être égale à 1 et d'après le modèle de Bruggeman $\epsilon = \epsilon_h$. Ce qui donne les relations suivantes :

$$V_{Si} + V_{Si_3N_4} + V_{SiO_2} = 1 \quad 24$$

$$V_{Si} \cdot \left[\left(\frac{\epsilon_{Si} - \epsilon_h}{\epsilon_{Si} + 2\epsilon_h} \right) - \left(\frac{\epsilon_{SiO_2} - \epsilon_h}{\epsilon_{SiO_2} + 2\epsilon_h} \right) \right] + V_{Si_3N_4} \cdot \left[\left(\frac{\epsilon_{Si_3N_4} - \epsilon_h}{\epsilon_{Si_3N_4} + 2\epsilon_h} \right) - \left(\frac{\epsilon_{SiO_2} - \epsilon_h}{\epsilon_{SiO_2} + 2\epsilon_h} \right) \right] + \left(\frac{\epsilon_{SiO_2} - \epsilon_h}{\epsilon_{SiO_2} + 2\epsilon_h} \right) = 0 \quad 25$$

Tableau III.2: Fractions volumiques calculées par le modèle de Bruggeman pour les différentes phases en fonction du flux d'azote

Flux d'azote (sccm)	0,50	0,75	1,00	2,00	
Fraction volumique	V_{Si}	0,88	0,50	0,19	0,03
	$V_{Si_3N_4}$	0,01	0,35	0,65	0,70
	V_{SiO_2}	0,11	0,15	0,16	0,27
χ^2	0,13	0,09	0,04	0,004	

Les fractions volumiques ont été obtenues par la méthode des moindres carrés et sont présentées dans le tableau III.2. Les valeurs de ϵ_n sont celles obtenues expérimentalement à l'aide des mesures ellipsométriques (présentées Figure III.8.a) et les valeurs de ϵ_{Si} , ϵ_{SiO_2} , $\epsilon_{Si_3N_4}$ viennent d'une banque de donnée [37]. La concentration en oxygène provient des mesures RBS pour avoir une approximation de la phase v_{SiO_2} et a été injectée dans les équations pour passer d'une équation à 3 inconnues à 2 inconnues.

Le Tableau III.2 montre que pour le plus faible flux d'azote (0,5 sccm), la phase majoritaire est celle de Si, tandis que pour les flux intermédiaires (0,75 et 1 sccm) la phase Si diminue au profit de Si₃N₄. Pour le plus haut flux d'azote (2 sccm) la phase majoritaire est Si₃N₄ et celle de Si a quasiment disparu, indiquant que la quantité d'atomes de Si seuls a drastiquement diminuée. L'augmentation de la fraction volumique de SiO₂ avec le flux d'azote explique la diminution de l'indice optique représenté Figure III.8.b en dessous de celui de Si₃N₄.

Rappelons que l'étude microscopique (§ I.2.1) n'a pas permis d'observer de réelles phases distinctes dans nos échantillons, mais un mélange homogène. Ce modèle permet de donner le comportement des concentrations atomiques à l'aide de la proportion des phases obtenues. Les fractions atomiques (f_i) de chaque éléments ($i=Si, N$ and O) sont déduites des fractions volumiques, avec les formules suivantes.

$$f_{Si} = V_{Si} \cdot \frac{\rho_{Si}}{M_{Si}} + 3 \cdot V_{Si_3N_4} \cdot \frac{\rho_{Si_3N_4}}{M_{Si_3N_4}} + V_{SiO_2} \cdot \frac{\rho_{SiO_2}}{M_{SiO_2}} \quad 26$$

$$f_N = 4 \cdot V_{Si_3N_4} \cdot \frac{\rho_{Si_3N_4}}{M_{Si_3N_4}} \quad 27$$

$$f_O = 1 - (f_{Si} + f_N) \quad 28$$

Avec ρ_α la densité et M_α la masse molaire de la phase α . ($\alpha=Si, Si_3N_4$ and SiO_2)

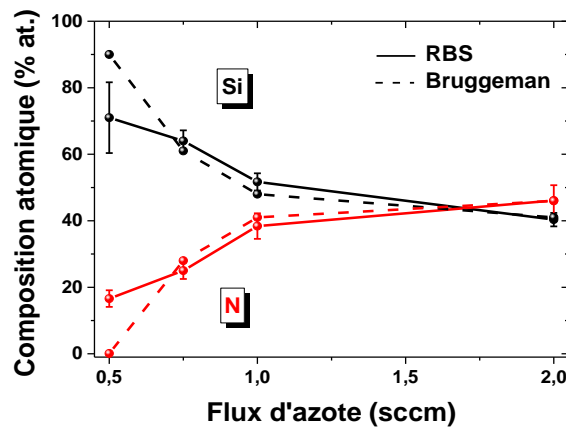


Figure III.9 : Comparaison de concentrations atomiques obtenues par RBS et par le modèle de Bruggeman

La Figure III.9 compare les concentrations obtenues par RBS et modélisation en fonction du flux d'azote de films de SiO_xN_y dopé Ce. Les concentrations obtenues par modélisation sont proches de celles obtenues par RBS. Pour 0,5 sccm, la différence est plus importante et peut être expliquée par l'incertitude sur la mesure expérimentale qui est plus grande que pour les autres flux. En effet, cet échantillon est principalement composé de silicium sur un substrat lui-même en silicium, ce qui a pour effet de diminuer le contraste d'indice entre les 2 et générer une plus grande incertitude de mesure.

I.4 Modification des propriétés de luminescence en fonction du flux d'azote

Les 4 échantillons ont été ensuite étudiés en spectroscopie de photoluminescence (PL) et en excitations de PL (PLE). Les spectres correspondants sont présentés et analysés ci-dessous.

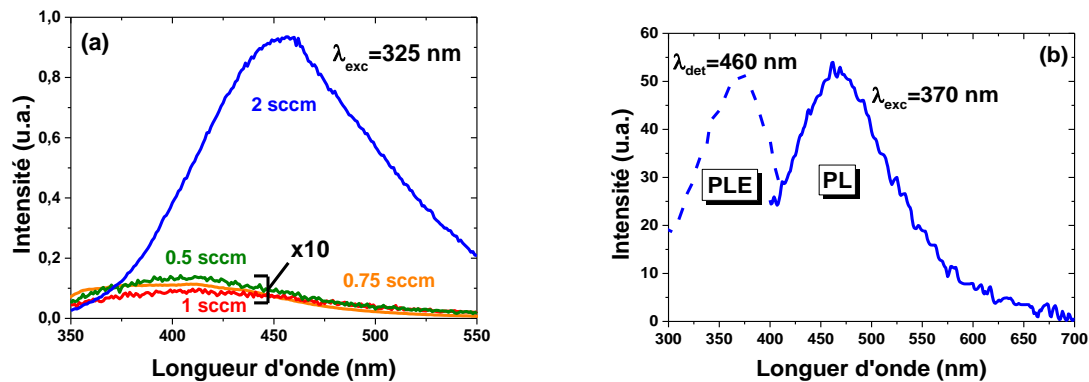


Figure III.10 : (a) spectre de PL d'échantillons de SiO_xN_y dopés Ce déposés avec différents flux d'azote et (b) spectres PL et PLE d'un échantillon de SiO_xN_y dopé Ce déposé sous 2 sccm

La Figure III.10.a présente les spectres PL sous excitation à 325 nm de la série. Un pic de PL large (100 nm) et de faible intensité, centré à environ 400 nm, est observé pour les échantillons avec de faibles flux d'azote (0,5 sccm, 0,75 et 1 sccm). Cette bande d'émission est la signature de la PL de la queue de bande ("band tails") provenant d'états localisés associés à des défauts tels que des liaisons pendants dans la matrice hôte [38–41]. Diverses études mentionnent le rôle joué par ces états localisés en tant que sensibilisateurs pour l'émission des TRs [7]. Cette bande se déplace vers le bleu avec la longueur d'onde d'excitation ($\lambda_{exc} = 500$ nm, bande centrée à 550 nm alors que pour $\lambda_{exc} = 300$ nm, bande centrée à 400 nm) [38]. La détection de cette même bande, pour les trois échantillons à faibles flux (0,5, 0,75 et 1 sccm), montre que l'émission des ions Ce^{3+} n'est pas efficace et que seule l'émission de la queue de bande est visible.

Pour le flux de 2 sccm en revanche, on observe une large et intense bande de PL centrée à 450 nm. Son intensité de PL à une valeur 50 fois plus élevée que celle de la queue de bande. Cette émission peut avoir comme origine des centres émetteurs de différentes natures:

- (i) états localisés dans la queue de bande,
- (ii) des ions Ce^{3+} activés par des défauts en oxygène dans CeO_2 impliquant des ions Ce^{4+} suivant la notation de Kroger-Vink: $4\text{Ce}^{4+} + \text{O}^{2-} \Rightarrow 2\text{Ce}^{4+} + 2\text{Ce}^{3+} + \text{V}_\text{o} + 1/2 \text{O}_2$ avec V_o représentant les défauts en oxygène [8,42],
- (iii) la formation de monocristaux d'oxyde de cérium tels que $(\text{Ce}_6\text{O}_{11})$ [42],
- (iv) des ions Ce^{3+} "isolés".

En ce qui concerne le premier point, l'augmentation du flux d'azote pourrait générer une augmentation de la densité des états localisés conduisant à une intensité de PL plus importante. Mais le décalage du maximum du pic de PL vers le rouge (surtout si la longueur d'onde d'excitation est inchangée) exclut l'émission d'une queue de bande. Des centres d'émetteurs pourraient apparaître dans les films de CeO_2 (cas (ii)) ou dans une phase cristallisée Ce_6O_{11} (cas (iii)). Cependant l'étude microscopique (§I.2.1) ne montre aucune particule cristallisée excluant cette possibilité. Concernant la possibilité d'émission d'ions Ce^{3+} (cas (iv)), le spectre de PLE de la matrice de SiO_xN_y dopée Ce déposée avec un flux d'azote de 2 sccm a été comparé à son spectre de PL (Figure III.10.b). Le spectre de PLE présente un large pic d'excitation (FWHM = 75 nm) avec un maximum à 370 nm. Ce pic de PLE est caractéristique de la transition du niveau 5d des ions Ce^{3+} vers le niveau fondamental $^2\text{F}_{5/2}$ [4] et nous avons reproduit, en Figure III.10.b, le spectre de PL des ions Ce^{3+} avec cette longueur d'onde d'excitation optimisée de 370 nm. Cette grande plage d'excitation est également cohérente avec des études antérieures. Par exemple, dans le phosphore dopé Ce^{3+} , le pic de PLE est centré à 357 nm avec une FWHM d'environ 75 nm [43], tandis que dans $\text{SiO}_{1.5}$, plus proche de notre composition matricielle, un pic de PLE centré à 300 nm, avec un FWHM de près de 50 nm, est observé [4]. En outre, un décalage de Stokes important de 90 nm (5290 cm^{-1}) est observé sur la Figure III.10.b pour SiO_xN_y . Ce déplacement Stokes est aussi observé dans SiO_2 et $\text{SiO}_{1.5}$ et est d'environ 67 nm et 80 nm respectivement. On peut simplement remarquer, que plus la matrice est non-stœchiométrique est plus le déplacement Stokes est important. Notons aussi que ce décalage est du même ordre de grandeur que celui observé dans bon nombre de matrices inorganiques dopées Ce^{3+} [44]. Enfin, l'idée que l'émission provient des ions Ce^{3+} est confortée par l'analyse XPS démontrant la présence exclusive d'ions Ce^{3+} .

Maintenant que le centre émetteur est identifié, il reste à expliquer le mécanisme d'activation optique des ions Ce^{3+} lors du passage d'un flux d'azote de 1 sccm à 2 sccm. En prenant en

compte les résultats précédents (des échantillons amorphes sans clusters avec la présence d'ions trivalent Ce³⁺ quel que soit le flux d'azote), seul le changement d'environnement des ions Ce³⁺ permet d'expliquer leur activation. Deux mécanismes sont proposés: l'effet néphélauxétique [45] et la présence d'atomes de Si seuls autour des ions Ce³⁺ empêchant leur émission sous faible flux d'azote [4]. Ces deux mécanismes sont discutés en détail ci-dessous. Comme nous l'avons vu au Chapitre 1 (§ III.2.3) le déplacement de pic de PL, appelé effet néphélauxétique, provient de l'interaction entre la bande 5d des ions Ce³⁺ et l'environnement local [46]. Cet effet est bien mis en évidence sur les Figure III.11.a et .b de la référence [47] réalisée par Ramirez *et al.*, qui montre ce déplacement en fonction de la concentration d'azote.

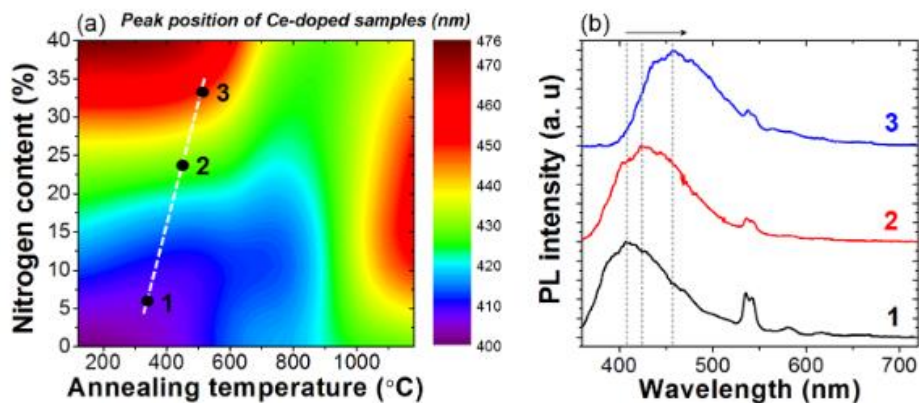


Figure III.11 : (a) Carte 2D représentant la position du pic d'émission des ions Ce³⁺ en fonction de la température de recuit et de la teneur en azote (b) Spectres de PL de 3 différentes teneur en azote des systèmes SiO_xN_y: Ce [47]

Il est donc intéressant, dans un premier temps, de regarder dans la littérature, la longueur d'onde d'émission des ions Ce³⁺ selon les matrices hôtes. Dans la plupart des études, cette émission est située dans la région UV-bleu, mais elle peut également être dans le vert et le rouge pour respectivement les matrices YSi_xO_yN_z et Y₂O₂S [48,49]. Dans SiO_xN_y, une précédente étude a montré un décalage du pic d'émission allant de 400 nm pour les échantillons sans azote, jusqu'à 476 nm pour une concentration en azote de 40% [47]. Cet effet est donc amplifié par le fait que l'azote est prédominant par rapport à l'oxygène comme souligné par Y. Li *et al.* [45,50]. Un tel effet est illustré sur la Figure III.12.

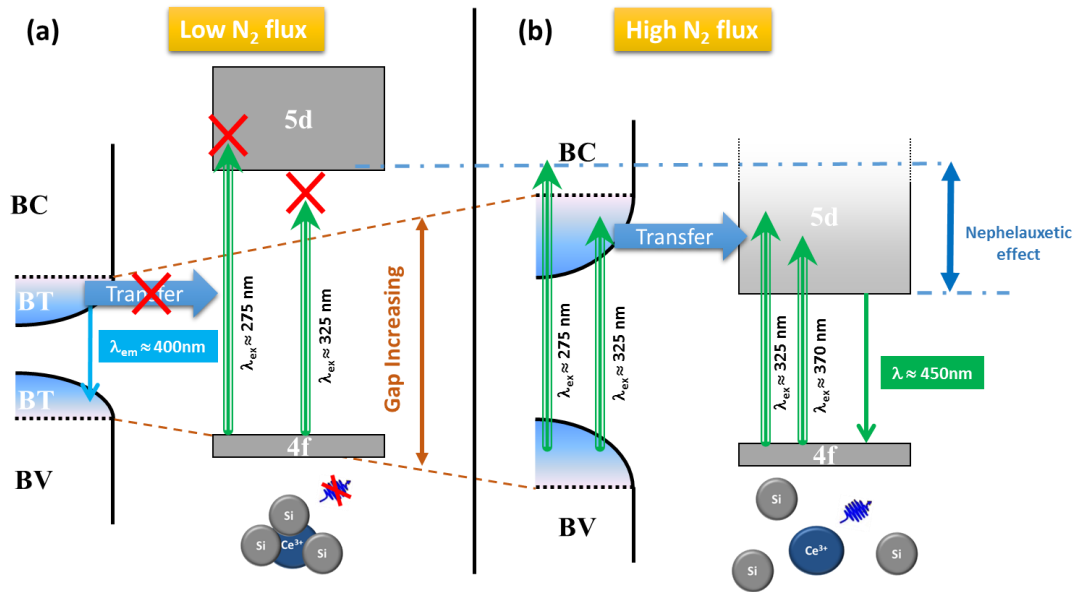


Figure III.12 : Schéma représentant l'effet néphélauxétique sur la bande 5d des ions Ce^{3+} en fonction de l'incorporation d'azote (a) faible flux (b) fort flux

Dans notre étude, pour les échantillons déposés à faible flux d'azote (0,5 à 1 sccm), la bande 5d pourrait être localisée à une "haute" énergie (longueur d'onde inférieure à 325 nm) en raison de l'effet néphélauxétique. Aucune émission des ions Ce^{3+} n'a été détectée avec une longueur d'onde d'excitation de 325 nm (Figure III.10.a) et seule l'émission de la queue de bande, centrée à 400 nm, est détectable. Si le décalage causé par l'effet néphélauxétique est trop grand, cette énergie d'excitation ne suffit pas à atteindre la bande 5d. Partant de cette hypothèse, exciter à plus haute énergie permettrait d'atteindre la bande 5d et d'obtenir une émission. Or même pour une excitation plus énergétique (275 nm-non montré), aucune émission n'a été observée, ce qui signifie que l'effet néphélauxétique n'est pas responsable de l'activation optique des ions Ce^{3+} . Dans ce cas, l'hypothèse restante est que les atomes de silicium entourant les ions Ce^{3+} empêchent leur émission. En effet, une concentration en Si élevée permet un transfert inverse d'énergie des ions Ce^{3+} vers des atomes de Si voisins [51]. Par conséquent, un tel environnement empêche l'émission des ions Ce^{3+} . Le flux d'azote élevé pourrait réduire le nombre d'atomes de Si voisins autour des ions Ce^{3+} et créer un environnement favorable à leur émission.

Un dernier point nécessite une clarification. Même si l'utilisation d'une TR comme le cérium est avantageuse en considérant leur excitation directe dans notre système, l'absorption de la matrice ne peut pas être ignorée, ni le transfert d'énergie entre la matrice et le cérium. Étant donné que l'incorporation d'azote dans la matrice peut être contrôlée, les données ellipsométriques montrent que le gap de la matrice passe d'une faible valeur autour de 1,1 eV pour une faible concentration en azote (proche du Si massif) vers la valeur de 3,3eV correspondant au gap de Si_3N_4 pour un flux d'azote plus élevé. Le gap augmente encore ($\sim 4,0$ eV) pour les échantillons déposés avec un flux d'azote de 2 sccm. Ainsi, en raison de la

variation antagoniste du niveau du gap de la matrice et du niveau 5d sous l'influence de l'effet néphélauxétique [52,53] (bande 5d située à une énergie plus basse [54,55]), un recouvrement tel que représenté sur la Figure III.12.b est attendu. Pour avoir une compréhension plus approfondie de ce chevauchement, les spectres de PLE et PL, correspondants à différentes longueurs d'onde d'excitation de l'échantillon de 2 sccm, sont représentés respectivement sur les Figure III.13a et .b. Le spectre PLE est identique à celui de la Figure III.10.b, qui montre une excitation directe du Ce³⁺ [4,43], mais sur une plage d'excitation plus importante de 250 nm à 400 nm (au lieu de 300-400 nm). Dans cette gamme, les spectres de PL (Figure III.13.b) ont la même forme que l'émission des ions Ce³⁺ observée dans la Figure III.10.a (pour l'excitation de 325 nm), quelles que soient les longueurs d'onde d'excitation entre 250 nm et 400 nm. Ceci montre que les ions Ce³⁺ peuvent être efficacement excités dans une large gamme spectrale. Mais la question que l'on peut se poser est de savoir quand l'ion Ce³⁺ est excité directement ou indirectement via la matrice.

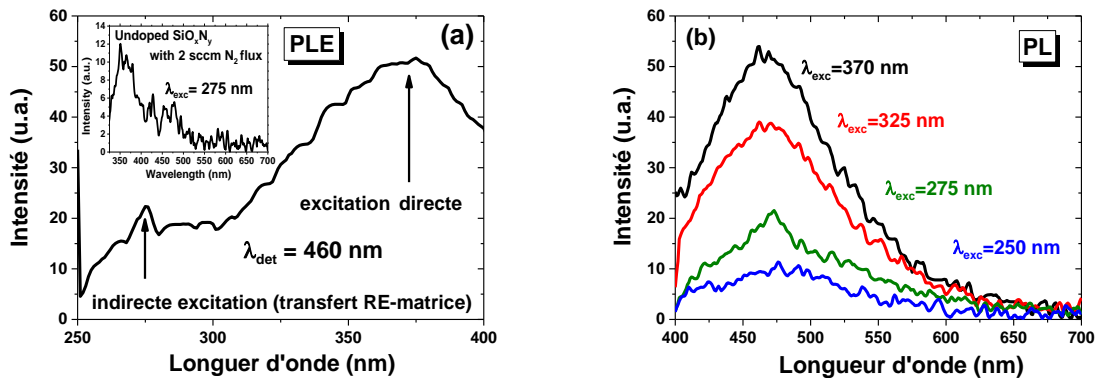


Figure III.13 : (a) Spectre de photoluminescence d'excitation (PLE) d'un échantillon de SiO_xN_y dopé Ce mesuré de 250 à 400 nm et en inset le spectre de PLE d'un échantillon de SiO_xN_y non dopé (b) Spectre de PL d'un échantillon de SiO_xN_y dopé Ce avec un flux de 2 sccm recuit à 700°C pour plusieurs excitations.

Pour cette raison, un spectre de PL a été réalisé sur un film de SiO_xN_y non dopé à un flux d'azote élevé (Figure III.13.a insert), montrant une émission maximale à 350 nm lorsqu'elle est excitée à 275 nm. Cette longueur d'onde d'émission correspond un peu près à l'excitation maximale détectée dans le spectre de PLE des ions Ce³⁺ (Figure III.13.a). Un tel chevauchement, entre l'émission de la matrice et l' "absorption" (via un spectre de PLE) du Ce³⁺, pourrait confirmer un transfert d'énergie indirect de la matrice vers les ions Ce³⁺ (Figure III.13.b), lorsque la longueur d'onde d'excitation est plus faible.

En résumé, une excitation directe des ions Ce³⁺ est prédominante entre 300 et 400 nm et une excitation indirecte, de 250 nm à 300 nm au moins, est possible via la matrice avec l'échantillon déposé à flux d'azote élevé (Figure III.12), alors qu'un tel mécanisme

d'excitation n'est pas possible pour les échantillons déposés avec un faible flux d'azote (0,5 à 1 sccm).

I.5 Conclusion

Nous avons étudié l'influence du flux d'azote lors du dépôt de films de SiO_xN_y dopés Ce sur la structure de la matrice. Quatre matrices différentes ont été déposées, en augmentant le flux d'azote. L'incorporation d'azote dans les films déposés est bien établie pendant le processus. La première matrice, à faible flux d'azote (0,5 sccm) est composée principalement de silicium, ce qui est confirmé par la concentration élevée en Si obtenue par RBS. Les deux suivantes (0,75 et 1 sccm) possèdent toujours une phase de silicium mais des phases d'oxyde et de nitrure de silicium apparaissent. Le quatrième, avec un flux d'azote plus élevé (2 sccm), est un mélange de phases de SiO_2 et Si_3N_4 sans une phase Si distincte. Les fractions volumiques des différentes phases Si, SiO_2 , Si_3N_4 ont été déduites du modèle de Bruggeman. Les données FTIR confirment la présence de phases Si_3N_4 et de liaisons interatomiques caractéristiques (Si-N et Si-O), de la matrice SiO_xN_y .

Les images TEM ne montrent la présence ni de clusters de Ce, ni de silicates après un recuit à haute température (jusqu'à 900°C), sous atmosphère d'azote. Les mesures de photoluminescence montrent une large émission de 400 nm à 650 nm sous excitation UV pour l'échantillon déposé sous fort flux d'azote (2 sccm) et aucune émission significative, pour les flux inférieurs. Après avoir examiné l'ensemble des centres photoluminescent possibles, tels que les queues de bande, les défauts dans CeO_2 , les clusters de cérium et les ions Ce^{3+} , ces derniers sont retenus comme centres émetteurs. L'analyse XPS et la spectroscopie de PLE sont en accord avec cette conclusion.

Les différents scénarios pertinents pour l'activation optique de ces ions Ce^{3+} , selon l'incorporation de N, sont également étudiés. L'effet néphélauxétique est écarté au profit de l'environnement du Ce, puisqu'une phase Si n'est présente que dans les matériaux déposés à faible teneur en azote. Le Si interagit avec des ions Ce^{3+} provoquant un transfert d'énergie non-radiatif entre l'ion Ce^{3+} et sa structure hôte environnante. Tous les résultats convergent donc pour indiquer que la modification de l'environnement des ions Ce^{3+} explique la modification des propriétés de luminescence lorsqu'il est exempt de phase Si, à fort flux d'azote.

En outre, une excitation directe et indirecte a été mise en évidence pour les ions Ce^{3+} dans la matrice hôte SiO_xN_y : une excitation directe entre 300 à 400 nm de longueur d'onde et une excitation indirecte via un transfert d'énergie matrice-terre rare à plus haute énergie (250-300 nm).

II. Effet de la densité de puissance RF de la cible CeO₂ sur les propriétés structurales et optiques du système SiO_xN_y dopé Ce

II.1. Modification des propriétés structurales

Avec un flux d'azote et une densité de puissance RF (P_{RF}) sur la cible de Si fixés respectivement à 2 sccm et 4,3W/cm², la Figure III.14 présente la composition atomique des échantillons pour des densités de puissance sur la cible de CeO₂ allant de 0,3 W/cm² à 3,0 W/cm². Une légère diminution de la concentration en Si (~ 40 à 30 % at.) et en azote (~ 46 à 30 % at.) a été observée alors que la concentration en O et Ce augmente de façon significative avec la puissance. Un facteur 35 est obtenu entre la concentration en Ce pour la puissance appliquée la plus faible et la plus élevée sur la cible CeO₂ (0,3 à 10% at. de Ce).

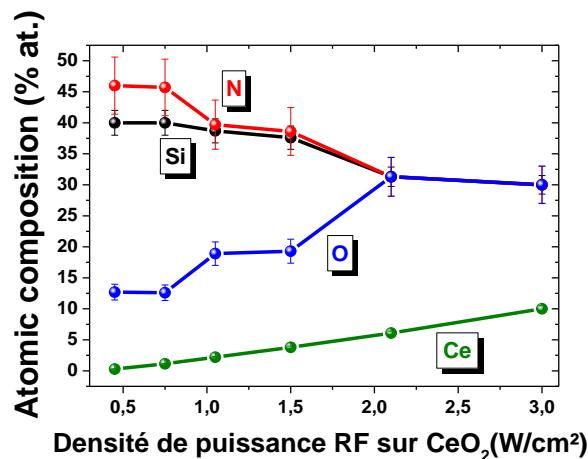


Figure III.14 : Concentrations en N, Si, O et Ce des films de SiO_xN_y dopés Ce en fonction de la puissance appliquée sur la cible obtenues par analyse RBS

Un facteur deux était attendu entre les concentrations d'oxygène et de Ce en raison de la composition de la cible (CeO₂) pour un même flux d'azote. Les mesures de RBS montrent un facteur plus élevé (40 pour une puissance de 0,45 W/cm²) qui est réduit en augmentant la puissance sur la cible de CeO₂ (3 pour une puissance de 3 W/cm²). La concentration en Ce a une augmentation quasi-linéaire avec la puissance appliquée (de 0,3 % at. à 10 % at.) sur la cible. La concentration d'oxygène a augmentée au détriment de l'azote [56] et du silicium jusqu'à atteindre la même valeur entre les différentes concentrations d'azote, d'oxygène et de silicium (environ 30 % at. pour chacun).

L'augmentation de P_{RF} , induisant une plus forte incorporation d'oxygène et une diminution du taux de Si, laisse penser que l'indice va diminuer avec l'augmentation de puissance. La

spectroscopie d'ellipsométrie montre que l'indice optique varie très légèrement autour de la valeur 1,92 (de 1,88 à 1,95 mesuré à 633 nm) pour tous les échantillons. La diminution de Si provoque la diminution de l'indice, mais cette diminution serait peut être compensée par la forte introduction du cérium, qui aurait pour effet d'augmenter l'indice de la couche. Ces deux phénomènes se compenseraient et résulteraient en un indice similaire pour tous les dépôts. Cette analyse reste à confirmer étant donné que nous n'avons pas trouvé de référence pour la confirmer.

La Figure III.15.a présente l'analyse XPS au centre de l'épaisseur d'un échantillon de SiO_xN_y dopé avec 4 % at. de Ce. Les résultats XPS montrent la présence d'ions Ce³⁺, comme au § I.2.2 (Figure III.3.a), sans la présence du pic caractéristique des ions Ce⁴⁺ à 918 eV [10,11]. La Figure III.15.b montre que l'incorporation des ions Ce³⁺ se fait tout au long de la couche avec une légère agglomération à l'interface film-substrat. La concentration en cérium obtenue par analyse XPS est 60% plus grande que celle obtenue par RBS (6,5 % at. contre 4,0 % at. respectivement). La différence de concentrations peut être expliquée par le fait que la méthode RBS prend en compte la totalité de l'épaisseur de l'échantillon déposé alors que la mesure XPS ne se fait qu'à une profondeur (au centre de la couche). Une autre explication serait que les mesures XPS et RBS ont été réalisées sur 2 échantillons différents sur le wafer et l'inhomogénéité du dépôt pourrait être la cause de cette différence, si on exclut les incertitudes de mesures. Entre un dopage au Ce à 0,3 % at. et 4 % at., les ions Ce³⁺ restent de même valence et sont potentiellement optiquement actifs.

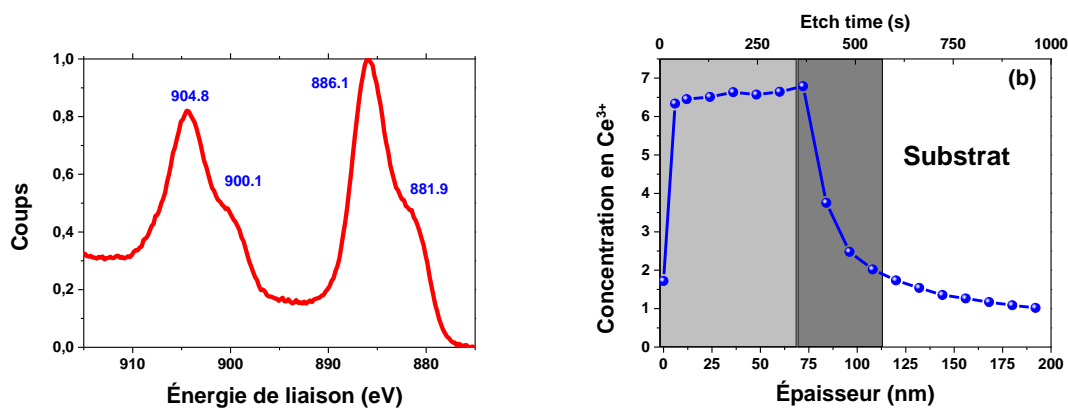


Figure III.15 : (a) signature XPS (au centre de la couche), du niveau de cœur Ce-3d d'échantillons non recuits de SiO_xN_y dopés avec 6 % at. de Ce (b) et son profil XPS de la distribution des ions Ce³⁺ en fonction de l'épaisseur

La première partie de ce chapitre était dédiée aux échantillons faiblement dopés (concentration 0,3 à 1,2 % at.) et, rappelons-le aucun cluster de cérium ou silicate n'a été détecté. Nous présentons ici des échantillons avec un dopage maximal 10 fois plus importants.

Tout d'abord un échantillon dopé avec 4 at. % de Ce est étudié pour un recuit à 900°C. La Figure III.16.a montre un film homogène. Cependant, un zoom sur le film, met en évidence un léger changement de contraste Figure III.16.b. À 900°C, pour d'autre matrice telle que SiO_2 , les ions Ce^{3+} ont tendance à former des clusters [8,9]. Dans notre cas, les images ne montrent aucun cluster. Cette absence de cluster de Ce est expliquée par la présence d'azote qui réduit leur formation [57].

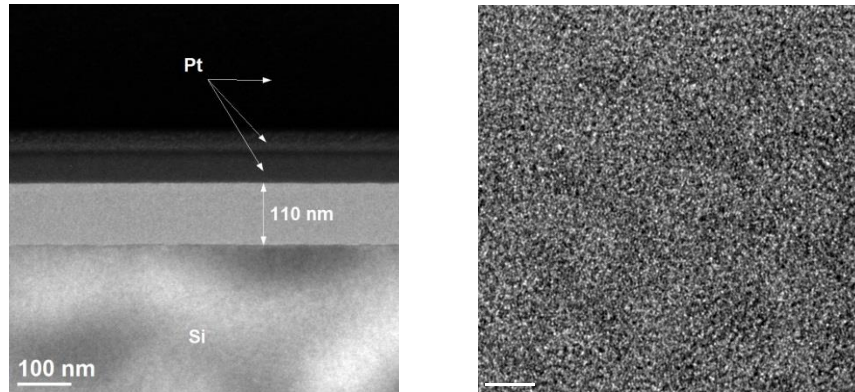


Figure III.16 : (a) Images TEM de films de SiO_xN_y dopés avec 4 % at. de Ce recuits à 900 °C (b) zoom sur la structure ne montrant aucune particule cristallisées mais des changements de contraste

Néanmoins, cette variation de contraste, marque le début d'une migration des ions Ce. L'EDX, non présentée, confirme cette observation et montre une migration des dopants vers l'interface film/substrat. Cette effet est plus prononcée à forte concentration de Ce. En effet, un échantillon dopé à très forte concentration (10 % at.) recuit à 900°C a été étudié en microscopie et les résultats sont présentés Figure III.17.

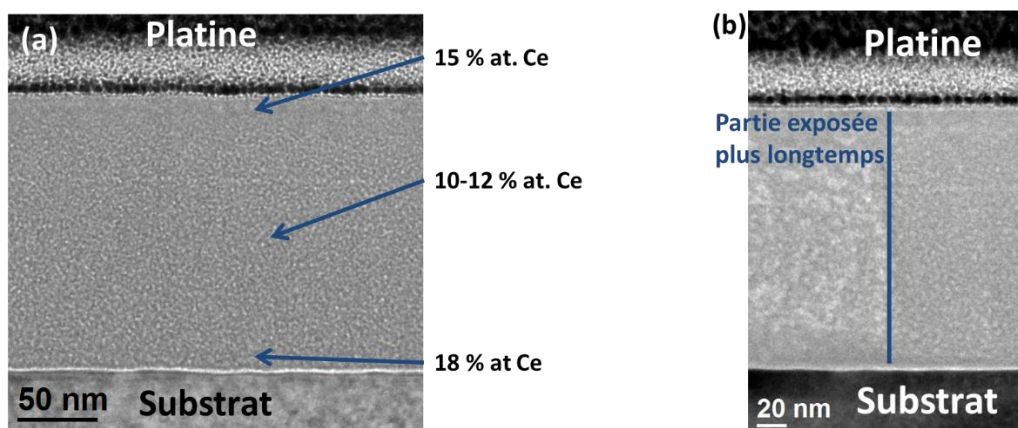


Figure III.17: Images TEM d'un film de SiO_xN_y dopé avec 10 % at. de Ce (a) recuit à 900 ° C (b) après une longue exposition sous le faisceau d'électrons

La Figure III.17 présente l'image MET d'un échantillon de SiO_xN_y avec 10 % at. de Cérium (obtenue par RBS). Le film est toujours amorphe sans trace de particules cristallisées, mais une concentration très importante en Ce (18 % at.) est détectée localement à l'aide du TEM,

à l'interface substrat-film, confirmant cette migration vers cette interface. Aucun cluster cristallisé de Ce n'est détecté à cette interface, mais cette forte migration peut laisser présager un début de clustérisation pour des recuits plus longs. Il faut noter de plus, que sous le faisceau d'électrons lors de l'observation MET, et après un certain temps d'exposition, une coalescence apparaît (Figure III.17.b). Des grains cristallisés riches en Ce se forment alors sur l'ensemble de la couche, pour ce cas expérimental particulier.

Ce résultat montre cependant, la très haute solubilité des ions Ce dans une matrice de SiO_xN_y jusqu'à au moins 10 % at. voire plus.

II.2 Modification des propriétés optiques

Les résultats précédents ont montré une forte incorporation d'ions Ce^{3+} dans la matrice sans formation de cluster jusqu'à des températures de recuit de 900°C , ce qui est encourageant pour l'obtention d'une forte émission dans le visible. La Figure III.18.a présente l'évolution de l'émission des ions Ce^{3+} en fonction de la concentration de Ce. Une augmentation de l'intensité de luminescence de 0,3 % at. à 6 % at. de Ce et une diminution pour un dopage à 10 % at. est observée. En effet, la microscopie a montré que pour ce fort dopage, la matrice est moins homogène et avec un début de clustérisations en Ce diminuant l'intensité d'émission. Un *blueshift* est notamment observé pour les dopages les plus élevés (plus de 4 % at. de Ce). En effet au-delà de cette puissance, les résultats RBS (Figure III.14) ont montré une plus forte incorporation d'oxygène dans la couche, diminuant l'effet néphélauxétique et ainsi provoquant ce *blueshift* [47,54].

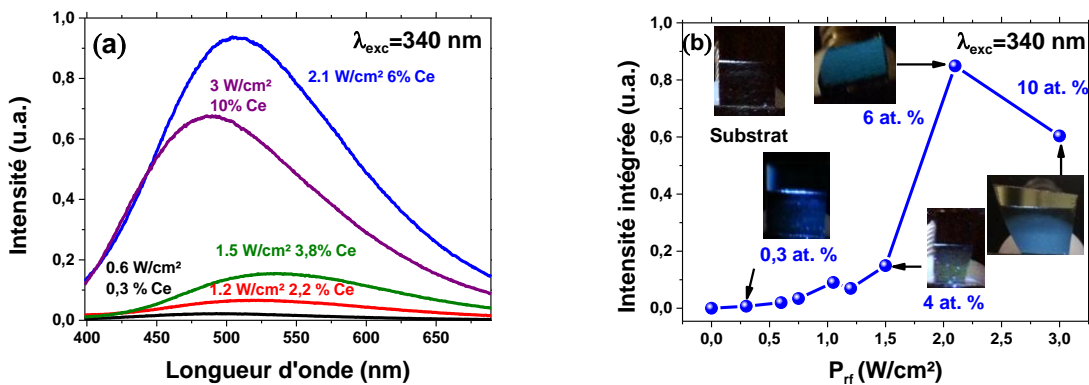


Figure III.18 : (a) Spectre de PL d'échantillons de SiO_xN_y dopés Ce pour différentes densité de puissances RF appliquées sur la cible de CeO_2 (b)

Les intensités intégrées des spectres de la figure III.18(a) sont représentées Figure III.18.b avec en insert, les photographies des échantillons pour différentes concentrations, ainsi que le substrat pour référence visuelle. On n'observe une très nette émission bleue/verte visible à l'œil nu par rapport au substrat brute, notamment pour des concentrations de 6 % at. et 10 % at.

Pour mettre en avant cet effet, sont présentées Figure III.19, les photos d'un échantillon de SiO_xN_y dopé avec 6 % at. de Ce (excité toujours sous la lampe UV à 340 nm) en fonction des températures de recuit. La Figure III.19.a présente un échantillon non recuit, où aucune émission n'est visible. La Figure III.19.b présente un échantillon recuit à 600°C, où l'émission y est déjà visible à l'œil nu et en Figure III.19.c un échantillon recuit à 900°C avec une intensité encore plus élevée. Ces photos montrent que l'émission des ions Ce^{3+} est très intense dans une matrice de SiO_xN_y et que le recuit permet d'améliorer la qualité d'émission des ions Ce^{3+} .

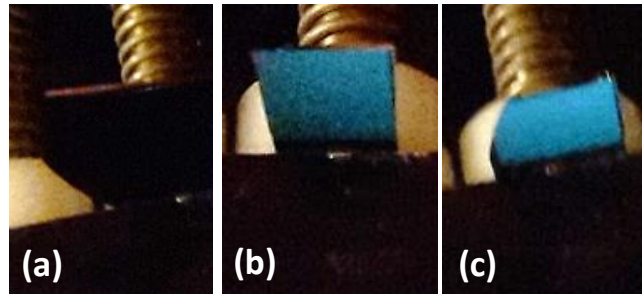


Figure III.19 : Photographies d'un échantillon de SiO_xN_y dopé avec 6 % at. Ce (a) non recuit (b) recuit à 600°C et (c) recuit à 900°C. Tous les recuits sont faits durant 1h sous atmosphère azote

II.3 Conclusion

Pour une plus forte densité de puissance appliquée sur la cible de CeO_2 , une forte incorporation de dopants (jusqu'à 10 % at.) et d'oxygène (jusqu'à 30 % at.) a été observée par RBS. L'augmentation du dopage a permis de confirmer l'effet réducteur de l'azote sur la formation de clusters. La microscopie a montré des films homogènes sans particules cristallisées quel que soit la quantité de Ce présente dans les films. L'XPS a démontré une fois de plus que les ions Cérium sont sous une forme optiquement active : Ce^{3+} . La spectroscopie de PL a mis en évidence une émission intense, visible à l'œil nu, qui augmente avec la quantité de dopants jusqu'à saturer pour des concentrations très élevées. Une nette augmentation de cette émission en fonction de la température de recuit pour de "basse" température ($\leq 900^\circ\text{C}$) est aussi démontrée.

III. Effet du recuit haute température et de l'atmosphère des recuits, sur les propriétés structurales et optiques du système SiO_xN_y dopé Ce

Le dernier paramètre étudié influençant l'intensité de luminescence est la température de recuit (T_A). Précédemment, il a été mentionné que les échantillons non recuits ne présentent aucune émission dans le visible. Cette partie présente les résultats obtenus pour un

échantillon présentant une bonne émission des ions Ce^{3+} (4 % at. de Ce en RBS) recuit à de très haute T_A ($T_A > 1000^\circ\text{C}$) afin d'étudier la formation de cluster et/ou silicates de cérium.

III.1. Modification des propriétés structurales

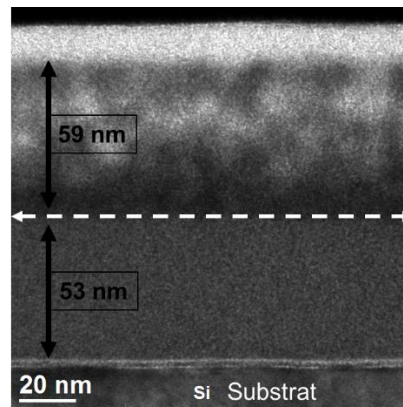


Figure III.20 : Image MET d'un échantillon de SiO_xN_y dopé avec 4 % at. Ce^{3+} recuit à 1200°C sous azote

Pour un recuit à 1200°C sous azote (Figure III.20), le film de 4 % at. de Ce, présente deux zones différentes. Le haut du film est plus pauvre en N (diminution de 35 % at. à 12 % at.) et forme une phase silice. Sous haute T_A , l'azote semble avoir dégazé. En revanche, la partie inférieure du film présente la même composition que le film recuit à des $T_A < 1200^\circ\text{C}$ (RBS Figure III.14). Le Tableau III.3 rassemble les compositions obtenues par EDX de ces 2 zones de l'échantillon. Une telle séparation avait déjà été observée pour des matrices riches en azote SiO_xN_y dopées Tb^{3+} , avec cette fois, un dégazage de l'oxygène (et non de l'azote) sur la partie supérieure, séparant aussi l'échantillon en deux zones égales suivant le plan de croissance [7].

Tableau III.3 : Composition EDX du film de SiO_xN_y dopé avec 4 % at. Ce^{3+} recuit à 1200°C sous azote

Element	N (% at.)	O (% at.)	Si (% at.)	Ce (% at.)
Partie supérieure du film	12,8	51,5	32,8	2,9
Partie inférieure du film	35,1	22,8	37,7	4,5

À l'interface de ces 2 zones, les ions Ce (représentés par le contraste plus important) sont localisés en grande quantité. Le dégazage d'azote dans la partie supérieure a permis une forte migration vers le milieu du film et cette migration semble ralentie/stoppée par la présence plus importante d'azote dans le bas du film. Pour les deux parties (qui ont une épaisseur similaire ~ 55 nm), aucune particule cristallisée n'a été observée. Les disilicates de Ce

($\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) sont habituellement observés à cette T_A montrant que même à 1200°C , la présence d'azote empêche la formation de clusters cristallisés ou de silicate [5,58].

Pour "forcer" la formation de clusters/silicates et connaître les limites du système hôte que nous étudions, un recuit à 1200°C sous air (80% N_2 , 20% O_2) est présenté Figure III.21. Nous observons la même séparation du film, en deux phases, que pour le recuit sous azote. Dans ce cas, des particules cristallisées sont détectées à la surface du film (en rouge Figure III.21).

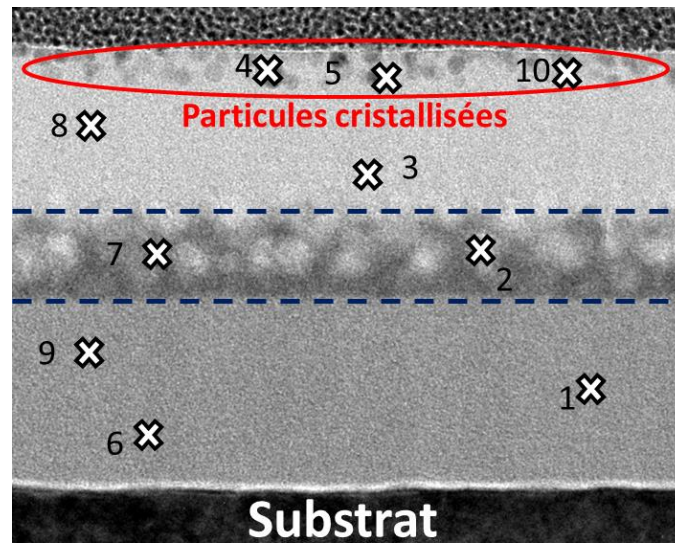


Figure III.21 : Image MET d'un échantillon de SiO_xN_y dopé avec 4 at.% Ce^{3+} recuit à 1200°C sous air. Les croix représentent la position des mesures EDX

Une analyse chimique EDX est réalisée en différents points du film et sont schématisés Figure III.21 et les résultats sont résumés en Tableau III.4. La partie inférieure correspond aux points 1, 6 et 9 et a la même composition que l'échantillon non recuit. Le milieu du film (points 2 et 7), correspondant à l'interface séparant les 2 parties du film, est riche en O (50 % at.) et très pauvre en N (≈ 8 % at.) avec une concentration élevée de Ce (≈ 13 % at.). Cette partie correspond à de la silice fortement dopée en Ce avec des traces d'azote. La partie basse de la couche supérieure (points 3 et 8) est également riche en O (60 % at.) et très pauvre en N et Ce (2 % at. et 0,2 % at. respectivement). Le recuit conduit à un dégazage d'azote important pour la couche supérieure, qui peut ensuite être assimilé à une phase majoritaire de SiO_2 . Ce dégagement d'azote a déjà été vu pour les recuits sous azote (§ II.1). Mais sous cette atmosphère, la composition d'azote a été divisée par 3 environ, tandis le recuit sous air, génère un rapport très important variant de 5 à 13. Il y a donc une plus grande quantité d'azote qui s'est dégazé. De plus, comme mentionné au début, des particules cristallisées sont détectées à la surface du film (zone rouge sur la Figure III.21 et dans le tableau 4 - points 4, 5 et 10). Une FTT montre (non présentée) que ces particules cristallisées peuvent être

assimilées à des particules de CeO₂ ou des disilicates de cérium (Si₂Ce₂O₇) selon les paramètres de maille de ces 2 derniers.

Tableau III.4 : Compositions du film de SiO_xN_y dopé avec 4 % at. Ce³⁺ recuit à 1200°C sous air à différents points de mesure EDX notés sur la Figure III.21

	Partie inférieure			Milieu du film		Partie supérieure				
	1	6	9	2	7	3	8	4	5	10
N (at.%)	33,3	30,9	31,1	7,4	8,9	2,5	2,4	6	3,5	4,8
O	25	25,6	26,6	52,1	52,9	60,2	60,2	52,8	56,8	55,3
Si	36,5	38,5	37,4	27,6	26,6	37,2	37,1	37,9	35,3	34,6
Ce	5,4	5,1	4,9	13	11,6	0,2	0,3	3,4	4,4	5,2

Le recuit sous air avec 20% d'oxygène, semble avoir un effet non négligeable sur les films par rapport aux recuits sous azote, puisqu'ils engendrent un dégazage plus important de l'azote et une oxydation en surface générant des particules cristallisées d'oxyde de cérium ou de disilicate de Ce.

Nous allons maintenant comparer les analyses FTIR des recuits hautes T_A sous flux d'azote et sous flux d'air. La Figure III.22.a compare les spectres infrarouge des échantillons de SiO_xN_y dopés Ce pour des T_A allant de 1100 à 1200°C sous azote. Dans les trois cas les 6 pics caractéristiques de la matrice SiO_xN_y sont retrouvés (Figure III.7). Les positions des liaisons Si-N et Si-O varient peu avec T_A, mais en revanche leurs amplitudes varient et leurs variations sont présentées Figure III.22.b. L'amplitude des liaisons Si-O (LO₃, LO₄ et TO₃) augmente fortement à partir de 1100°C, alors que celles des liaisons Si-N stagne ou diminue légèrement entre un recuit à 1000°C et 1200°C. La liaison représentée par le pic centré à 1140 cm⁻¹ attribuée précédemment (§I.2.3) à la liaison « out of phase » (mélange de liaisons Si-N et Si-O), a une amplitude qui croît avec la T_A. La matrice étant composée d'une phase plus riche en oxygène sur la partie supérieure pour le recuit à 1200°C, le dégazage de l'azote pourrait laisser place aux liaisons Si-O. Dans ce cas, cette liaison est majoritairement Si-O LO₄.

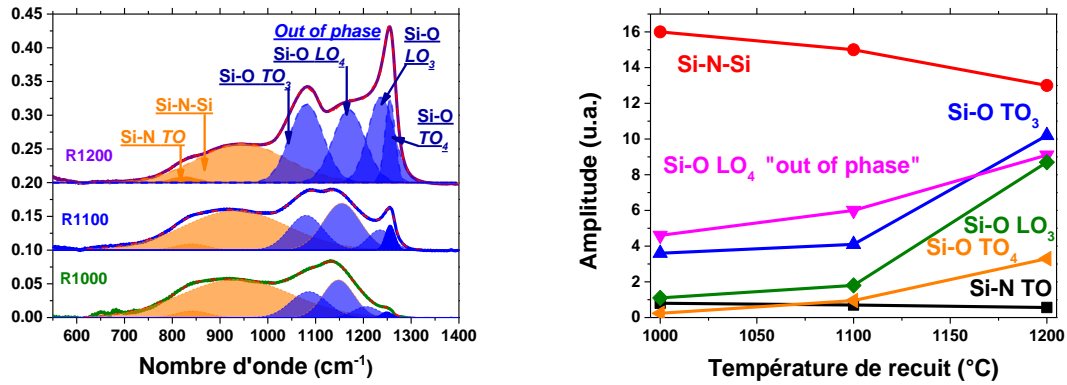


Figure III.22 : (a) Spectre infrarouge mesurés sous angle de Brewster d'un échantillon de SiO_xN_y dopé avec 4 % at. de Ce pour différentes T_A (b) Evolution de l'amplitude des différents pics de l'échantillon à différentes T_A sous azote

Pour le recuit à 1200°C sous air, le spectre infrarouge obtenu (Figure III.23) est différent de ceux recuits sous azote. Les liaisons Si-O sont nettement majoritaires, rendant les liaisons Si-N minoritaires par rapport aux liaisons Si-O dans notre film. Ce changement important de forme de spectre par rapport à un recuit sous azote, confirme la quasi absence d'azote dans la partie supérieure du film. Les quatre pics principaux sont centrés à 1081, 1169, 1235 et 1257 cm^{-1} et sont respectivement attribués aux liaisons Si-O TO_3 , Si-O LO_4 , Si-O LO_3 et Si-O TO_4 [24–28].

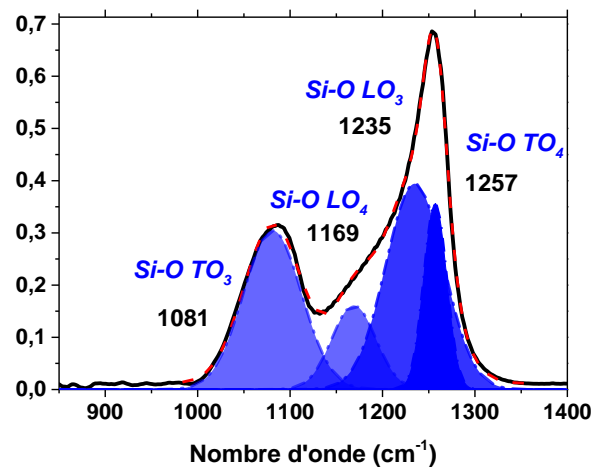


Figure III.23 : Spectre infrarouge d'un échantillon de SiO_xN_y dopé avec 4 % at. de recuit à 1200°C sous air

III.2 Modification des propriétés optiques

Nous allons comparer les modifications des propriétés optiques sous différentes T_A et d'atmosphères. La Figure III.24 présente les spectres d'émission des ions Ce^{3+} sous excitation à 350 nm après des recuits à 1000°C , 1100°C et 1200°C sous azote. L'étude structurale a

révélé un dégazement de l'azote sur la moitié supérieure du film ainsi qu'une migration du Ce^{3+} vers le milieu du film, qui se traduit optiquement par une augmentation de l'intensité d'émission des ions Ce^{3+} avec la T_A . Cette augmentation d'intensité d'émission se fait de manière croissante avec le recuit, avec un décalage en longueur d'onde du vert (500 nm - 1000°C) au bleu (460 nm - 1200°C). Ce décalage s'explique par le dégazage de l'azote. En effet, nous avons en première partie de ce chapitre résumé en Figure III.12, que moins il y a d'azote et plus l'émission du Ce^{3+} est à haute énergie. Les ions Ce^{3+} , situés dans la partie supérieure du film, subissent un effet néphélauxétique plus faible du fait du dégazage de l'azote et l'émission se situe donc à plus haute énergie. L'intensité de ces ions est très intense, assez pour être visible à l'œil nu. Une photographie de l'échantillon recuit à 1200°C sous azote est présentée en insert (Figure III.24).

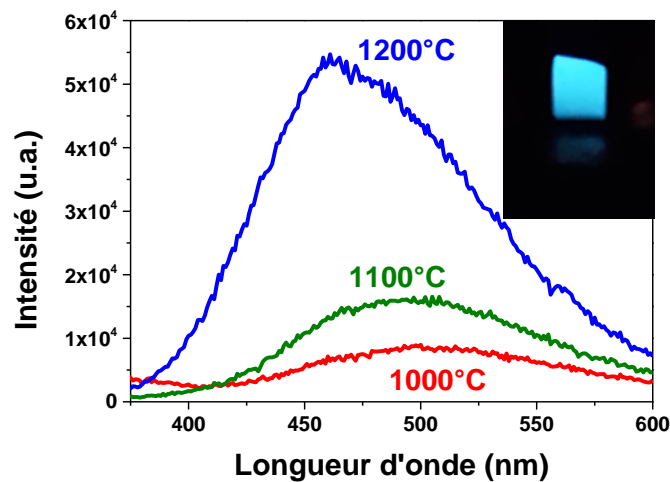


Figure III.24 : Spectres de PL d'un échantillon de SiO_xN_y dopé avec 4 at.% de Ce pour différentes T_A sous azote. En insert une photographie de l'échantillon recuit à 1200°C.

Pour le recuit à 1200°C *sous air*, l'étude structurale a montré la présence de particules cristallisées en surface du film. Le spectre de PL correspondant est présenté Figure III.25. Dans ce cas le maximum d'émission n'est pas obtenu pour une excitation d'environ 350 nm comme précédemment sous azote, mais pour une excitation à plus haute énergie : 280 nm. Ce changement du maximum d'excitation est en adéquation avec le changement de structure de la matrice. L'azote ayant fortement dégazé, l'effet néphélauxétique sur la bande 5d des ions Ce^{3+} est beaucoup moins prononcé, rendant l'excitation nécessairement plus énergétique. Un pic intense d'émission situé à 375 nm est observé. Cette position est très différente des spectres obtenus précédemment et correspond à l'émission des ions Ce^{3+} dans une matrice de SiO_2 [58]. En effet, les analyses chimiques sur la couche montrent qu'il reste que très peu d'azote (3-6 at.‰: Tableau III.4) sur la moitié supérieure du film et que cette partie est similaire à de la silice pure dopée Ce^{3+} . La Figure III.25 présente en insert, une photographie de l'échantillon recuit à 1200°C sous air. La couleur bleue précédemment observée est

retrouvée, mais des taches beaucoup plus foncées et intenses sont visibles. Ces taches correspondent au pic d'émission à 375 nm.

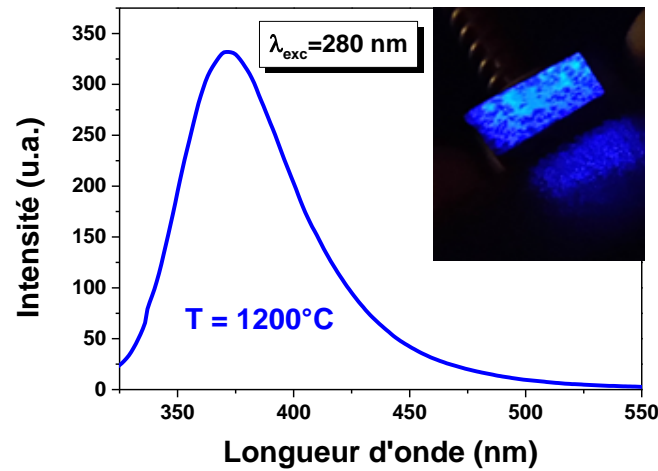


Figure III.25 : Spectre de PL d'un échantillon de SiO_xN_y dopé avec 4 % at. de Ce pour différentes T_A sous air. En insert une photographie de l'échantillon recuit à 1200°C sous excitation UV (280 nm).

En conclusion sur les propriétés optiques, nous notons un effet néphélauxétique moins prononcé sous les recuits à hautes températures, du fait du dégagement de l'azote sur la partie supérieure du film. Ce dégazage engendre un déplacement vers le bleu et ce d'autant plus que le dégazage est important, comme sous les recuits sous air.

III.3 Conclusion

Dans cette partie, l'effet du recuit à très haute température a été discuté, montrant que sous atmosphère réductrice (azote), aucun cluster ou silicate cristallisé ne peut se former. Une migration importante des ions Ce^{3+} y est observée avec une séparation du film en deux parties distinctes: l'une inférieure composée de la matrice initiale de SiO_xN_y et l'autre supérieure d'un SiO_xN_y faible en azote. L'effet sur les propriétés d'émission est visible avec une émission plus intense et un léger décalage vers le bleu dû à la diminution en azote.

Le recuit sous air pour sa part, a induit la formation de particules cristallisées pouvant être assimilées à des nanoparticules de CeO_2 ou des disilicates de cérium $\text{Si}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, les paramètres de maille de ces 2 derniers étant similaires à ceux mesurés. La formation de ces particules cristallisées donne lieu à une émission à un pic d'émission situé à plus haute énergie et très intense, encore une fois visible à l'œil nu.

IV. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis mettre en évidence une intense émission dans le bleu des ions Ce³⁺ dans une matrice de SiO_xN_y qui n'est possible que lorsque la composition de la matrice y est favorable. L'étude RBS ainsi que la modélisation ont montré qu'une trop grande quantité de silicium empêche l'émission des ions Ce³⁺. L'introduction d'azote provoque un décalage vers le rouge du pic d'émission des ions Ce³⁺ par effet néphélauxétique. Les analyses XPS ont permis de mettre en évidence la présence exclusive d'ions trivalent Ce³⁺ dans tous les films. Les ions Ce ont une large excitation directe allant de 300 à 400 nm avec une excitation indirecte possible via la matrice, pour des longueurs d'onde plus faible (250-300 nm).

Un fort dopage a été obtenu jusqu'à 10 % at. avec toujours une intense émission des ions Ce³⁺. La microscopie a montré des films amorphes avec une légère migration des dopants vers l'interface substrat-film pour des recuits jusqu'à des températures de 900°C. Au-delà de ces températures, lors d'un recuit à 1200°C sous azote, un dégazage de l'azote dans la partie supérieure du film a été observé avec une forte migration du dopant Ce³⁺ vers le milieu du film, mais surtout aucune trace de clusters de Ce n'a été détectée ou de particules cristallisées. L'émission des ions Ce³⁺ y est encore plus intense par rapport à des recuits au T_A inférieures. Par contre pour un recuit à 1200°C sous air, un très fort dégazage d'azote a été observé, ainsi que des nanoparticules de CeO₂ à la surface du film. L'émission de cet échantillon est décalée vers 380 nm, correspondant à l'émission des ions Ce³⁺ dans une matrice sans azote.

V. Références

- [1] S. Cueff, C. Labbé, L. Khomenkova, O. Jambois, P. Pellegrino, B. Garrido, C. Frilay, and R. Rizk, *Mater. Sci. Eng. B* **177**, 725 (2012).
- [2] A. N. Nazarov, S. I. Tiagulskyi, I. P. Tyagulskyy, V. S. Lysenko, L. Rebohle, J. Lehmann, S. Prucnal, M. Voelskow, and W. Skorupa, *J. Appl. Phys.* **107**, 123112 (2010).
- [3] N. Prtljaga, D. Navarro-Urrios, A. Tengattini, A. Anopchenko, J. M. Ramírez, S. Estradé, J. P. Colonna, J. M. Fedeli, B. Garrido, and L. Pavesi, *Opt. Mater. Express* **2**, 1278 (2012).
- [4] J. Weimmerskirch-Aubatin, M. Stoffel, X. Devaux, A. Bouché, G. Beainy, E. Talbot, P. Pareige, Y. Fagot-Révurat, M. Vergnat, and H. Rinnert, *J Mater Chem C* **3**, 12499 (2015).
- [5] J. Li, O. Zalloum, T. Roschuk, C. Heng, J. Wojcik, and P. Mascher, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 011112 (2009).
- [6] G. Beainy, J. Weimmerskirch-Aubatin, M. Stoffel, M. Vergnat, H. Rinnert, C. Castro, P. Pareige, and E. Talbot, *J. Appl. Phys.* **118**, 234308 (2015).
- [7] C. Labbé, Y.-T. An, G. Zatoryb, X. Portier, A. Podhorodecki, P. Marie, C. Frilay, J. Cardin, and F. Gourbilleau, *Nanotechnology* **28**, 115710 (2017).
- [8] C. Lv, C. Zhu, C. Wang, D. Li, X. Ma, and D. Yang, *AIP Adv.* **5**, 037107 (2015).
- [9] W. C. Choi, H. N. Lee, E. K. Kim, Y. Kim, C.-Y. Park, H. S. Kim, and J. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2389 (1999).

- [10] C. Anandan and P. Bera, *Appl. Surf. Sci.* **283**, 297 (2013).
- [11] T. Skála and V. Matolín, *Appl. Surf. Sci.* **265**, 817 (2013).
- [12] K. Azuma, S. Ueno, Y. Konishi, and K. Takahashi, *Thin Solid Films* **580**, 111 (2015).
- [13] C.-Y. Wu, C.-C. Chang, and J.-G. Duh, *J. Power Sources* **325**, 64 (2016).
- [14] H.-H. Lu and C.-Y. Chen, *Ceram. Int.* **42**, 12452 (2016).
- [15] V. Grosse, R. Bechstein, F. Schmidl, and P. Seidel, *J. Phys. Appl. Phys.* **40**, 1146 (2007).
- [16] H. A. M. van Hal and H. T. Hintzen, *J. Alloys Compd.* **179**, 77 (1992).
- [17] R. Mrocznyński, N. Kwietniewski, M. Ćwil, P. Hoffmann, R. B. Beck, and A. Jakubowski, *Vacuum* **82**, 1013 (2008).
- [18] J. R. Shallenberger, D. A. Cole, and S. W. Novak, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **17**, 1086 (1999).
- [19] Z. H. Lu, S. P. Tay, R. Cao, and P. Pianetta, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2836 (1995).
- [20] O. Debieu, R. P. Nalini, J. Cardin, X. Portier, J. Perrière, and F. Gourbilleau, *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 1 (2013).
- [21] E. Bustarret, M. Bensouda, M. C. Habrard, J. C. Bruyere, S. Poulin, and S. C. Gujrathi, *Phys. Rev. B* **38**, 8171 (1988).
- [22] M. Klanjsek Gunde and M. Maček, *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.* **74**, 181 (2002).
- [23] L. Dumont, J. Cardin, P. Benzo, M. Carrada, C. Labbé, A. L. Richard, D. C. Ingram, W. M. Jadwisienczak, and F. Gourbilleau, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **145**, 84 (2016).
- [24] P. G. Pai, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **4**, 689 (1986).
- [25] P. Lange, U. Schnakenberg, S. Ullerich, and H.-J. Schliwinski, *J. Appl. Phys.* **68**, 3532 (1990).
- [26] C. T. Kirk, *Phys. Rev. B* **38**, 1255 (1988).
- [27] M. Firon, C. Bonnelle, and A. Mayeux, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 2488 (1996).
- [28] O. Debieu, J. Cardin, X. Portier, and F. Gourbilleau, *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 1 (2011).
- [29] P. Lange, *J. Appl. Phys.* **66**, 201 (1989).
- [30] W. R. Knolle, *Thin Solid Films* **168**, 123 (1989).
- [31] W. Xu, B. Li, T. Fujimoto, and I. Kojima, *J. Mater. Res.* **16**, 308 (2001).
- [32] J. Viard, R. Berjoan, and J. Durand, *J. Eur. Ceram. Soc.* **17**, 2001 (1997).
- [33] G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, and O. Hunderi, *Appl. Opt.* **20**, 26 (1981).
- [34] D. S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, and R. E. Newnham, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 2187 (1990).
- [35] V. D. Bruggeman, *Ann. Phys.* **416**, 636 (1935).
- [36] O. S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films* (Dover, New York, 1991).
- [37] <http://www.filmetrics.com/refractive-index-database>, (n.d.).
- [38] Y.-T. An, C. Labbé, J. Cardin, M. Morales, and F. Gourbilleau, *Adv. Opt. Mater.* **1**, 855 (2013).
- [39] Y.-T. An, C. Labbé, M. Morales, P. Marie, and F. Gourbilleau, *Phys. Status Solidi C* **9**, 2207 (2012).
- [40] H. Jeong, S.-Y. Seo, and J. H. Shin, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 161910 (2006).
- [41] H. Kato, N. Kashio, Y. Ohki, K. S. Seol, and T. Noma, *J. Appl. Phys.* **93**, 239 (2003).
- [42] A. H. Morshed, M. E. Moussa, S. M. Bedair, R. Leonard, S. X. Liu, and N. El-Masry, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1647 (1997).
- [43] I. A. M. Ibrahim, Z. Lenčič, L. Benco, M. Hrabalová, and P. Šajgalík, *J. Eur. Ceram. Soc.* **34**, 2705 (2014).
- [44] P. Dorenbos, *J. Lumin.* **91**, 91 (2000).
- [45] L. Pavesi and R. Turan, *Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications* (Wiley-VCH, Weinheim, 2010).
- [46] A. L. Tchougréeff and R. Dronskowski, *Int. J. Quantum Chem.* **109**, 2606 (2009).
- [47] J. M. Ramírez, A. Ruiz-Caridad, J. Wojcik, A. M. Gutierrez, S. Estradé, F. Peiró, P. Sanchís, P. Mascher, and B. Garrido, *J. Appl. Phys.* **119**, 113108 (2016).
- [48] S. Yokono, T. Abe, and T. Hoshina, *J. Lumin.* **24**, 309 (1981).
- [49] J. W. H. Van Krevel, H. T. Hintzen, R. Metselaar, and A. Meijerink, *J. Alloys Compd.* **268**, 272 (1998).

- [50] Y. Q. Li, *Structure and Luminescence Properties of Novel Rare-Earth Doped Silicon Nitride Based Materials*, Technische Universiteit Eindhoven, 2005.
- [51] J. Weimmerskirch-Aubatin, *Propriétés de Luminescence et Caractérisation Structurale de Films Minces d'oxydes de Silicium Dopés Au Cérium et Codopés Cérium-Ytterbium*, Université de Lorraine, 2014.
- [52] J. Wang, T. Han, T. Lang, M. Tu, and L. Peng, *Opt. Eng.* **54**, 117106 (2015).
- [53] G. Li, Y. Tian, Y. Zhao, and J. Lin, *Chem Soc Rev* **44**, 8688 (2015).
- [54] J. Wang, T. Han, T. Lang, M. Tu, and L. Peng, *Opt. Eng.* **54**, 117106 (2015).
- [55] G. Li, Y. Tian, Y. Zhao, and J. Lin, *Chem Soc Rev* **44**, 8688 (2015).
- [56] M. . Alayo, I. Pereyra, W. . Scopel, and M. C. . Fantini, *Thin Solid Films* **402**, 154 (2002).
- [57] J. S. Chang, K. Suh, M.-S. Yang, and J. H. Shin, in *Silicon Photonics II*, edited by D. J. Lockwood and L. Pavesi (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011), pp. 95–130.
- [58] J. Weimmerskirch-Aubatin, M. Stoffel, A. Bouché, P. Boulet, M. Vergnat, and H. Rinnert, *J. Alloys Compd.* **622**, 358 (2015).

CHAPITRE IV – Diodes électroluminescentes SiO_xN_y : Ce^{3+}

Ce chapitre est consacré à une des applications possibles du système SiO_xN_y dopé Ce : la fabrication de DELs bleues. Un historique du signal d'émission électroluminescent des TR est présenté, tout d'abord sur l'ion Er^{3+} , puis sur d'autres TR. Dans un deuxième temps, les différents mécanismes d'excitation et de conduction possibles dans ces systèmes à base de silicium dopés TR sont décrits. Ensuite la technique d'élaboration des différents échantillons est détaillée, ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour les mesures électriques et optiques. Les mécanismes de conduction obtenus dans nos systèmes $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{Ce}^{3+}$ seront décrits en fonction de leurs paramètres de dépôt. L'influence de la richesse en azote dans le film est d'abord étudiée, ensuite la concentration en dopants et enfin l'ajout d'aluminium dans le système SiO_xN_y : Ce^{3+} est discuté.

I. Étude bibliographique

Dans le chapitre I, l'étude du signal d'électroluminescence dans le silicium a été développée et s'est montré peu intense, même avec des nanoclusters de Si (nc-Si) [1]. Une alternative proposée pour améliorer ce signal est le dopage de TR, puisque leurs sections efficaces d'absorption effective est exaltées grâce à ces nc-Si. L'historique de la démarche scientifique de l'étude des DEL à l'aide de matrices à base de Si dopées TR peut être vu par le prisme de l'ion Er^{3+} . L'ion Er^{3+} a été longuement étudié dans le domaine des télécommunications et plus précisément pour les transmissions par fibres optiques. En effet son émission à $1,5 \mu\text{m}$ correspond au maximum de transparence de la silice, utilisée pour les fibres optiques, et le dopage de la silice à l'erbium a permis par exemple, d'élaborer des amplificateurs optiques [2].

I.1. Electroluminescence dans les matrices à base de silicium dopées Erbium

I.1.1. Er^{3+} dans Si

Palm *et al.* [3] ont étudié le signal d'électroluminescence des ions Er^{3+} dans le silicium. Ils notent, que le mécanisme d'excitation électrique à basse température de ces ions est de façon inattendue plus efficace comparé à un pompage optique. Ce système se révèle en revanche inefficace à température ambiante, où un phénomène de transfert inverse ("*back-transfer*") d'énergie se produit des ions Er^{3+} vers le silicium, tous deux possédants des niveaux d'énergie proches. Un résumé complet de ces 5-10 ans de recherche a été effectué par A.J. Kenyon [4]. Il y est confirmé que, malgré le fait que la section efficace d'excitation de l'erbium dans le silicium est large ($3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ et $6 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ respectivement) comparé à celle dans la silice (10^{21} cm^2), d'importants effets de « *quenching* » liés à la température réduisent l'efficacité d'électroluminescence à température ambiante.

I.1.2. Er^{3+} dans SiO_2

L'ajout d'oxygène dans le système $\text{Er}^{3+}:\text{Si}$ permettrait de résoudre le problème de back-transfert d'énergie en augmentant le gap de la matrice (SiO_2 : 8 eV et Si: 1,1 eV). La présence d'oxygène autour des ions Er^{3+} permet aussi d'avoir une émission intense [5]. Ce système se révèle tout aussi inefficace, à cause de la mauvaise conduction dans les oxydes, de la faible solubilité des ions TR dans la silice, de la formation de clusters de TR [6], ainsi que la faible section efficace d'absorption des ions $\text{Er}^{3+} (\leq 10^{-20} \text{ cm}^2)$ [7]. La silice étant diélectrique, la tension de seuil est élevée et le film se dégrade sous l'injection de porteurs continue sous pompage électrique [8,9].

I.1.3. Er^{3+} avec nc-Si (SRSO)

L'étude des nc-Si a déjà été évoquée au chapitre I et leur faible efficacité limite leur application. Lorsque les nc-Si sont en revanche co-dopés avec des TR, Kenyon *et al.* [10] ont obtenu une augmentation de l'excitation effective des ions Er^{3+} dans SiO_2 . Cette excitation indirecte des ions Er^{3+} a été attribuée à un transfert d'énergie des nc-Si vers les ions Er^{3+} [11]. Cette augmentation de section efficace effective est estimée d'un facteur 10^3 - 10^4 jusqu'à atteindre la valeur de la section efficace des nc-Si [12,13].

Ran *et al.* ont observés aussi que l'introduction de nc-Si dans un système $\text{SiO}_x : \text{Er}$ permet de réduire la tension de seuil d'électroluminescence (EL) et augmente l'efficacité des ions Er^{3+} par rapport à un système $\text{SiO}_2 : \text{Er}$ [14,15]. Une autre émission à température ambiante des ions Er^{3+} a été améliorée grâce à l'ajout d'une couche nanométrique de silicium [16].

I.1.4. Er^{3+} dans les nitrures et oxynitrures de silicium

Comme expliqué aux chapitres I et III, les nitrures de silicium ont un gap plus faible (5 eV) que la silice (8 eV) offrant la possibilité d'un transfert d'énergie entre la matrice et la TR [17]. En effet, les nitrures de silicium émettent entre 500 et 600 nm en fonction de leur composition et ainsi peuvent exciter de manière indirecte les ions Er^{3+} [18]. L'avantage d'un tel système est l'absence de nc-Si qui sont formés à haute température de recuit pour exciter les ions Er^{3+} .

Berencén *et al.* se sont donc tournés vers l'EL dans les matrices de silicium nitrurées et ont obtenu des émissions à faible tension injectée ($<5\text{V}$). La section efficace d'excitation des ions Er^{3+} a été mesurée à $1,2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ [19,20].

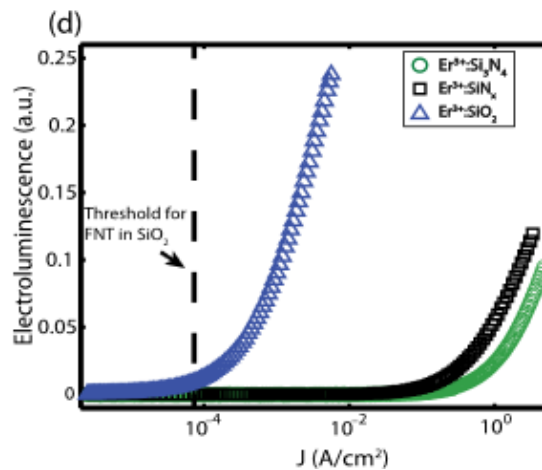


Figure IV.1 : Caractéristiques J-E de couches de SiO_2 , SiN_x et Si_3N_4 dopés Er^{3+} [5]

La comparaison, de l'ensemble de ces études entre les matrices oxydes et les nitrures, est mise en relief dans une étude sur ces matrices réalisée par Cueff *et al.* portant sur l'émission des ions Er^{3+} . [5] Ils ont observé que la présence d'azote, dans les nitrures de silicium, diminue la tension de seuil et augmente la densité de courant maximale (voir Figure IV.1). L'intensité maximale d'EL reste cependant plus intense dans les oxydes de silicium (SiO_2) que dans les nitrures. En effet bien que l'excitation optique est observée comme plus favorable dans les nitrures (ou SRSO) du fait de la queue de bande (QB) (ou des nc Si), l'excitation électrique est en revanche plus performante sur $\text{Er}:\text{SiO}_2$ du fait d'une excitation par impact au prix d'une tension de seuil plus élevée que les nitrures. Les oxynitrures de silicium représentent ainsi une matrice "idéale" ou de compromis, pouvant combiner les avantages des oxydes et nitrures de silicium tout en offrant une matrice résistante à l'oxydation et présentant peu de contraintes mécaniques [22–26].

I.2. Autres TR dans les matrices à base de silicium

Bien évidemment, l'excitation électrique d'autres TR a été aussi étudiée [27]. On peut notamment citer Sun *et al.* qui ont obtenu une émission UV (316 nm) des ions Gd^{3+} implantés dans une matrice de SiO_2 [28] ainsi que pour de ions Tb^{3+} [29]. La Figure IV.2 présente aussi le travail de Skorupa *et al.* sur des spectres d'EL obtenus pour cinq TR différentes dans SiO_2 (Eu^{2+} et Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} , Tm^{3+} et Gd^{3+}) [30].

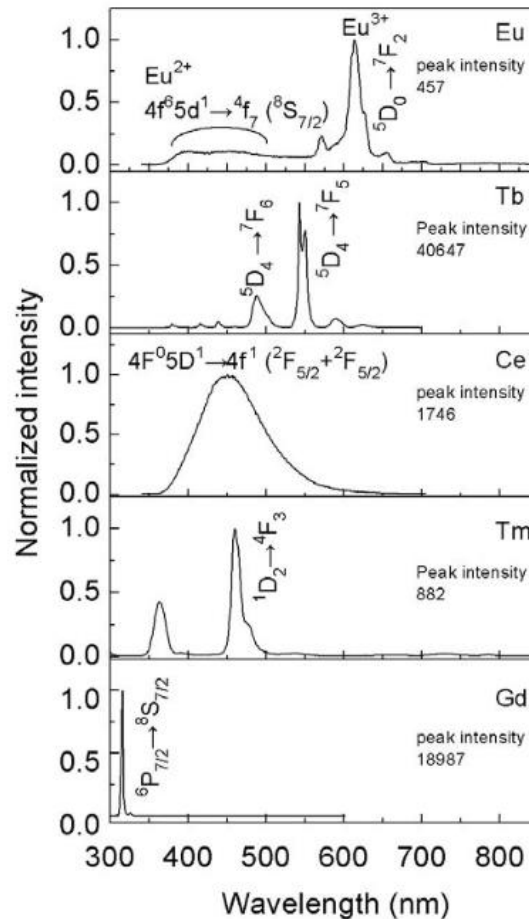


Figure IV.2 : Spectres d'EL des ions Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} , Tm^{3+} et Gd^{3+} dans un système $\text{ITO} + \text{SiO}_2\text{-RE} + \text{Si CMOS}$ [30]

Toujours dans SiO_2 , Prucnal *et al.* ont obtenu pour l'euporium cette fois ci, deux émissions distinctes en fonction de l'excitation électrique [31]. Pour des courants de 20 μA , ils démontrent que l'émission est rouge alors qu'elle est bleue pour une excitation plus faible de 1 mA. Ces couleurs viennent respectivement de la désexcitation des ions Eu^{3+} et Eu^{2+} . Pour des courants plus élevés (2,5 mA), les deux émissions se superposent et une émission violette est obtenue. Pour le même système, Rebohle *et al.* ont observés que l'émission rouge des ions Eu^{3+} est favorisée pour les faibles concentrations en dopants avec de faibles températures et temps de recuits [32].

En ce qui concerne la matrice SRSO, on peut citer par exemple le dopage au Tb^{3+} réalisé par Gao *et al.* [33], où un fort signal est enregistré sous un champ électrique de 10 mV.cm^{-1} . Dans le même système, Kulakci *et al.* [34] ont observé l'émission de ces ions suivant l'excès de silicium. Cet excès a permis de diminuer la tension de seuil en dessous de 10V afin d'obtenir un circuit intégré opérationnel à faible puissance. Il faut noter aussi, que l'implantation d'ions Tb^{3+} dans une couche de SRSN déposée sur SiO_2 par Berencén *et al.* a permis d'obtenir une section efficace d'excitation de $8,2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ [20].

L'étude de l'électroluminescence des ions Tb^{3+} et Ce^{3+} dans SiO_xN_y a été faite par Ramirez *et al.* et sera décrite dans la partie suivante [35].

I.3. Cérium dans les matrices à base de silicium

En ce qui concerne le dopage cérium, peu d'études ont été réalisées dans les matrices à base de silicium. Skorupa *et al.* ont obtenu une EL des ions Ce^{3+} dans SiO_2 déposé par impact avec des énergies de 50 et 110 keV . Le pic d'émission est centré à 450 nm avec une largeur de 100nm et correspond à la transition $4\text{F}^05\text{D}^1 \rightarrow 4\text{f}^1$ ($^2\text{F}_{5/2} + ^2\text{F}_{7/2}$) [30]. Une autre étude a été réalisée récemment en 2016 par Ramirez *et al.* dans une matrice d'oxynitride de silicium montrant une EL des ions Ce^{3+} centrée à 425 nm [35]. Dans cette étude, sous excitation laser à 325 nm , une forte émission des ions Ce^{3+} visible à l'œil nu a été observée. L'émission maximale a été obtenue soit pour une concentration en azote de moins de 20% at. et une température de recuit entre 800 et 1000°C , soit pour une concentration en azote de 42% at. et une température de recuit de 1180°C . Des mesures optoélectroniques ont données des spectres d'EL correspondant à l'émission de PL. De plus la destruction des dispositifs élaborés est dominée par la création de filaments très conducteurs qui génèrent un échauffement très important par effet joule sur des sites localisés.

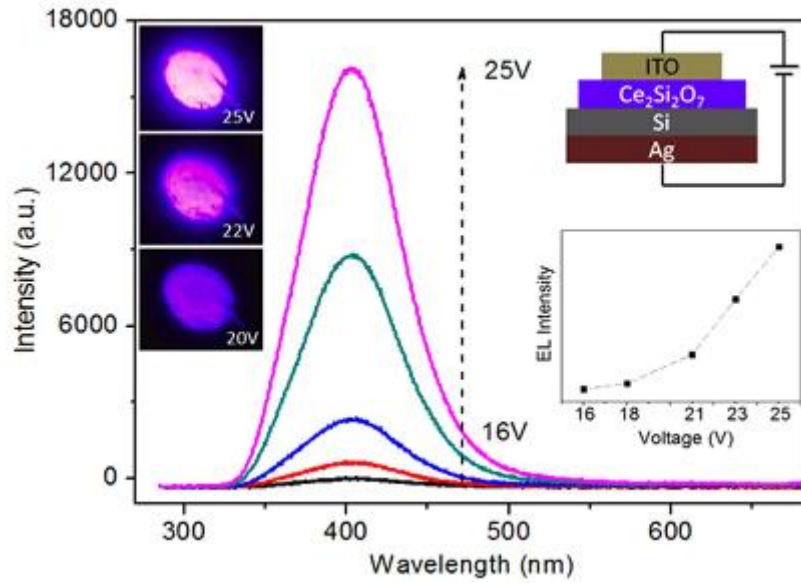


Figure IV.3 : Spectre d'EL d'une LED pour différentes tensions appliquées [36]

Il faut cependant noter que deux études ont été effectuées, non plus avec un dopage Ce^{3+} , mais directement avec des matrices d'oxyde de cérium, telles que CeSi_2O_7 [36] ou plus simplement CeO_2 [37] donnant respectivement d'intenses spectres d'EL vers 400 nm et en très large bande (400-700 nm).

I.4. Synthèse

Doper le silicium avec des TR ne permet pas d'obtenir une source d'émission efficace à température ambiante du fait des transferts d'énergie inverse possible observés notamment avec les ions Er^{3+} , mais aussi de la faible solubilité de ces derniers. Cette faible solubilité se retrouve dans les oxydes de silicium. Ils possèdent cependant une forte émission des TR à température ambiante, mais avec de faibles sections efficaces d'excitation des TR et leurs caractères isolant limitent l'injection de porteurs. Les oxydes de silicium riches en silicium ont permis, pour leur part, d'exciter indirectement les TR et d'augmenter leur émission. Les nitrures quant à eux permettent une meilleure conduction et donc un signal d'EL pour de plus faibles courants injectés. De plus, leur faible gap offre la possibilité d'un transfert d'énergie plus efficace entre la matrice et les TR, et par-dessus tout, la présence d'azote permet de réduire considérablement la formation de clusters.

Les matrices d'oxynitrures ont ensuite été étudiées, car elles permettent de combiner les avantages des matrices d'oxyde de silicium (présence d'oxygène nécessaire à certaines TR, bonne émission des TR) et ceux des matrices de nitrure de silicium (faible gap pour excitation des TR via la matrice, bonne injection de porteurs, réduction de la formation de clusters). Toutes ces raisons justifient l'élaboration de LED bleue à base d'oxynitrures de silicium dopés Ce.

II. Présentation des différents mécanismes de conduction

L'excitation électrique est bien différente de l'excitation optique et sans une conduction satisfaisante du courant dans les matériaux, ceux-ci ne sauraient présenter de propriétés électroluminescentes. C'est pour cela que cette partie sera consacrée aux différents mécanismes de transport de courant couramment observés dans les matrices à base de silicium.

II.1. Mécanisme d'injection par effet tunnel

Lorsque l'énergie de l'électron est inférieure à la barrière de potentiel diélectrique, l'électron peut pénétrer directement dans la bande de conduction (BC) du diélectrique par effet tunnel, sans aide de défauts localisés dans le gap. Selon la théorie quantique, il y a une probabilité non nulle qu'une particule traverse une barrière de potentielle à hauteur finie. Cette probabilité augmente proportionnellement avec l'inverse de l'épaisseur de la barrière. Nous allons définir 3 types d'injection par effet tunnel.

Direct tunneling (DT):

Ce mécanisme de conduction repose sur l'effet tunnel entre deux électrodes. Pour avoir lieu, l'épaisseur de la couche du matériau entre les deux électrodes doit être faible (moins de 10 nm) et le champ électrique appliqué doit être inférieur à la barrière de potentiel entre l'électrode et le matériau. Ce mécanisme est le plus probable dans des diélectriques avec une faible permittivité comme SiO_2 .

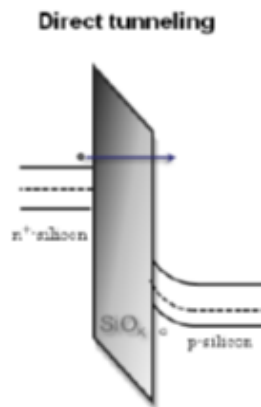
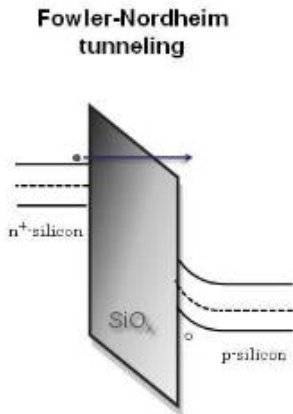


Figure IV.4 : Diagramme de bande su système $Si/SiO_2/Si$ illustrant le mécanisme de conduction par effet tunnel : l'électron doit franchir une barrière de potentiel trapézoïdale [38]

Fowler Nordheim Tunneling (FNT):

Dans ce mécanisme d'injection, la tension appliquée est plus grande que la hauteur de la barrière de potentielle [39]. La tension modifie la BC du diélectrique en l'affinant et augmente ainsi la probabilité d'avoir un effet tunnel. Ce mécanisme est observé dans des diélectriques plus épais (50 nm), où l'effet tunnel direct, sans tension appliquée, n'est pas possible. La densité de courant (J_{FN}) en fonction du champ électrique (E) s'exprime de la manière suivante (29):



$$J_{FN} = \left(\frac{q^3}{16\pi^2 \hbar m_{ox} \phi_b} \right) E^2 \cdot \exp \left(- \frac{4\sqrt{2m^*} \phi_b^{3/2}}{3\hbar q} \frac{1}{E} \right) \quad 29$$

Figure IV.5 : Diagramme de bande su système Si/SiO₂/Si illustrant le mécanisme de conduction Fowler Nordheim Tunneling: l'électron doit franchir une barrière de potentiel triangulaire [38]

où m_{ox} représente la masse effective de l'électron dans le diélectrique, ϕ_b la barrière de potentielle entre l'électrode et la bande de conduction du diélectrique et m^* la masse effective de l'électron.

Trap Assisted Tunneling (TAT):

C'est un mécanisme à plusieurs étapes qui a lieu dans des diélectriques possédant des niveaux pièges ou dans un diélectrique endommagé par de forts champs électriques créant des défauts [40,41]. Dans ce cas, les électrons vont se déplacer par effet tunnel dans les niveaux pièges ou les défauts, pour ensuite finir dans la BC par un autre effet tunnel. Les champs électriques importants peuvent donc favoriser ce mécanisme de transfert en créant de plus en plus d'états localisés où favorisant l'effet tunnel jusqu'à la destruction totale du système. Ce phénomène est appelé Stress Induced Leakage Current (SILC) [42]. A noter que ce transport de courant peut être élastique (sans pertes d'énergie) ou inélastique (avec pertes). La densité de courant (J_{TAT}) en fonction du champ électrique (E) s'exprime de la manière suivante :

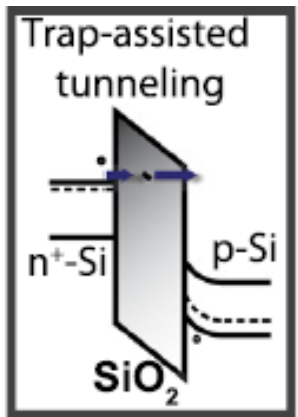


Figure IV.6 : Diagramme de bande du système $Si/SiO_2/Si$ illustrant le mécanisme de conduction Trap Assisted Tunneling : l'électron se déplace par effet tunnel de défauts à défauts [38]

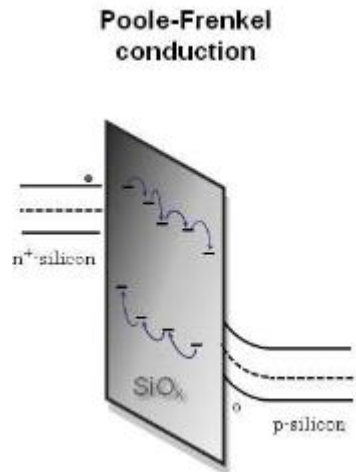
$$J_{TAT} = \left(\frac{qn_t}{2T}\right) E^2 \cdot \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m^*} \varphi_t^{3/2}}{3\hbar q E}\right) \quad 30$$

avec n_t densité de surface du piège, T le temps de relaxation entre deux effets tunnels (capture et émission) et φ_t l'énergie à laquelle est située le piège par rapport à la bande de conduction. Le mécanisme TAT est observé en générale avant le mécanisme FNT, dans le cas où la tension appliquée n'est pas assez forte pour baisser suffisamment la barrière de potentielle et permettre un effet tunnel direct, mais en revanche assez grande pour produire une succession d'effets tunnels via des états localisés.

II.2. Mécanisme d'injection via les états localisés liés aux défauts

Poole Frenkel:

Dans ce mécanisme, le transport de charge est effectué par les électrons situés dans des états localisés, par piégeage et dé-piégeage des électrons jusqu'à atteindre la BC du diélectrique [43]. Dans ce cas, la température a un rôle important car l'énergie thermique permet aux électrons d'acquérir une énergie suffisante pour atteindre la BC. La densité de courant (J_{PF}) en fonction du champ électrique (E) s'exprime de la manière suivante :



$$J_{PF} = q\mu N_c E \exp\left(-\frac{q\left(\phi_B - \sqrt{\frac{qE}{\pi\epsilon_0\epsilon_r}}\right)}{K_b T}\right) \quad 31$$

Figure IV.7 : Diagramme de bande su système $Si/SiO_2/Si$ illustrant le mécanisme de conduction de Poole-Frenkel : le transport est relayé par des états localisés dans l'oxyde [38]

où μ est la mobilité des porteurs, ϕ_B est la barrière de potentielle, K_b la constante de Boltzmann, ϵ_r la permittivité relative, T la température et N_c la densité d'état.

II.3. Mécanisme de transports dans les matrices à base de silicium : exemple avec l'ion Er^{3+}

Afin d'illustrer les différents mécanismes de transport explicités ci-dessus, l'exemple de l'ion Er^{3+} dans les matrices à base de silicium va être discuté. La Figure IV.8.a, issu de la thèse de Ramirez, compare les caractéristiques J-E d'une couche de SiO_2 dopées Er^{3+} et Si_3N_4 dopée Er^{3+} [44]. Les deux échantillons ont une épaisseur de 50 nm et une concentration en Er^{3+} de 5.10^{20} at./ cm^3 . Un courant direct est appliqué de 0V jusqu'à ce que le dispositif casse avec un pas de 50 mV/s. Pour un champ électrique entre 0 et 4,5 MV/cm, (Figure IV.8) le mécanisme d'injection n'est pas clairement identifié pour la couche de SiO_2 , du fait d'une résistivité très variable. Cependant ce matériau présente en moyenne une zone de grande résistivité alors que pour la couche de Si_3N_4 , une plus grande conduction est observée dès le début de la courbe. Pour le nitrure, la conduction est homogène tout au long du film (Figure IV.8.a).

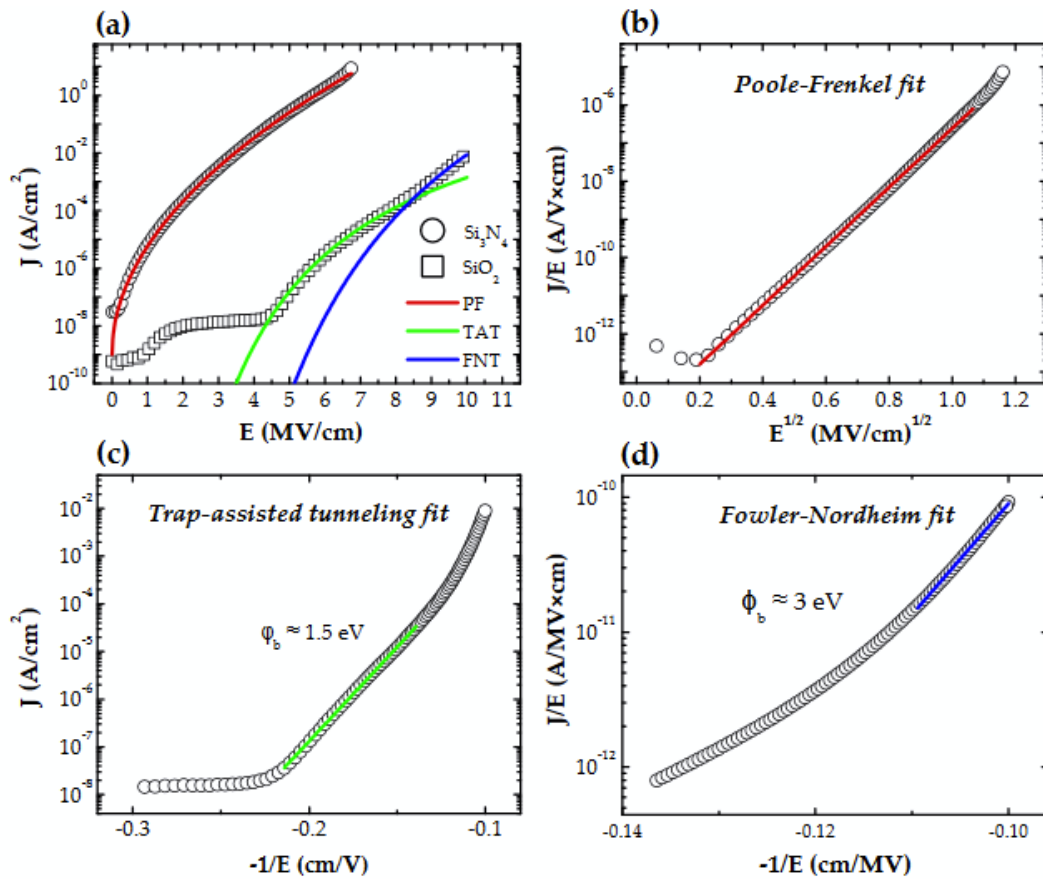


Figure IV.8 : (a) Caractéristiques J - E de couches de Si_3N_4 et SiO_2 dopées Er^{3+} (b), (c) et (d) montrent les courbes J - E modifiées en accord avec les mécanismes de PF, TAT et FNT appliqués respectivement à Si_3N_4 , SiO_2 et SiO_2 [44]

Une méthode alternative pour connaître le mécanisme de conduction dans un matériau est de présenter "élégamment" la courbe en accord avec les paramètres de modélisation. Pour le mécanisme de PF par exemple, le tracer J/E en fonction de \sqrt{E} permet d'obtenir une courbe linéaire en semi-log [28]. L'ajustement de cette courbe linéaire ainsi tracée, permet d'avoir directement la valeur de la permittivité relative (ϵ_r) du matériau grâce à la pente de la courbe (Figure IV.8.b). Dans ces travaux, la valeur de la permittivité relative de Si_3N_4 a été trouvée égale à 8,0, ce qui est en accord avec la valeur de référence du Si_3N_4 de 7,5 [45].

Pour SiO_2 , une brusque augmentation de la conduction commence à partir de 4,5 MV/cm marquant le début d'un mécanisme de conduction identifiable. Un mécanisme de TAT a montré de bon paramètres d'ajustement entre 4,5 MV/cm et 8 MV/cm et donné une valeur de 1,5 eV pour les niveaux intra bande de TAT (Figure IV..c). Pour des champs plus importants, le mécanisme le plus convaincant est celui de FNT avec une hauteur de barrière à 3,1 eV (Figure IV.8.d).

Ces résultats montrent que le mécanisme dépend du matériau utilisé, de la qualité de la couche déposée (plus de défauts donne moins d'effet tunnel direct) et que plusieurs

mécanismes peuvent avoir lieu dans un seul matériau en fonction de l'intensité du champ appliqué.

Dans cette partie, deux familles de mécanismes de conduction ont été développées :

- les mécanismes par effet tunnel (DT, FNT, TAT): ces phénomènes sont le plus souvent observés dans les oxydes de silicium qui possèdent moins de défauts que les nitrures.
- Le mécanisme assisté par défauts (PF): ce mécanisme est le plus souvent observé dans les nitrures de silicium grâce à leurs nombreux états localisés.

III. Dispositifs fabriqués et méthodes expérimentales

L'élaboration des échantillons s'est faite en plusieurs étapes. Le dépôt de la couche active s'est fait au sein du laboratoire CIMAP alors que le dépôt des contacts et les mesures électriques ont été réalisés au département d'Electronique de l'université de Barcelone à l'aide de M. Oriol Gomez et Blass Garrido.

Dépôt de la couche active :

- Dépôt de la couche mince sur le substrat de silicium
- Recuit de la couche mince

Dépôt des contacts :

- Dépôt d'ITO sur la couche mince
- Recuit du wafer (couche mince + ITO) pour homogénéiser le dépôt
- Dépôt d'aluminium sous le substrat pour le "bottom" contact

III.1. Dépôt de la couche active

Trois séries ont été élaborées, afin d'étudier la possibilité d'obtenir un signal d'EL des ions Ce^{3+} dans une matrice de SiO_xN_y . Les 3 séries sont présentées dans le Tableau IV.1.

La première série est composée de 3 échantillons de $\text{SiO}_x\text{N}_y : \text{Ce}^{3+}$ déposés sous différents flux d'azote (1; 1,5 et 2 sccm) avec une densité de P_{RF} sur les cibles de CeO_2 (2,1 W/cm²) et Si constantes (4,5 W/cm²). La deuxième série est composée de 3 échantillons dopés avec différentes concentrations de cérium (2, 4 et 6%), tandis que la troisième série consiste à introduire de l'aluminium dans la couche afin d'augmenter la conductivité du matériau.

En résumé:

- ⇒ 1^{ère} série: influence du flux d'azote
- ⇒ 2^{ème} série: influence de la concentration de cérium
- ⇒ 3^{ème} série : influence de la concentration d'aluminium

Tableau IV.1 : Paramètres utilisés lors de l'élaboration des différentes séries de $SiO_xN_y : Ce$ et $SiAlON : Ce$ Tous les échantillons ont été recuits à une T_A de 900°C durant 1h sous azote.

	Épaisseur (nm)	Flux d'azote (sccm)	Concentration en Ce (at. %)*	Concentration en Al (at. %)**
1 ^{ère} série	47	1	6	0
	49,7	1,5	6	0
1 ^{ère} , 2 ^{ème} et 3 ^{ème} série	50.8	2	6	0
2 ^{ème} série	48	2	4	0
	49	2	2	0
3 ^{ème} série	54	2	6	3
	45,5	2	6	8,5

*Concentrations estimées à l'aide des résultats RBS présentés chapitre III

** Concentrations estimée par extrapolation (détaillé en Annexe 2)

III.2. Dépôts des contacts

- 1^{ère} étape : dépôt d'ITO

Un masque est appliqué sur la couche mince active déposée préalablement, avec des cercles de rayon 0,2 mm délimitant la surface d'ITO qui sera déposée sur les films. Des granules d'un ou 2 nm de In_2O_3/SnO_2 (90%/10%) servent de cible pour le dépôt. Un flux d'oxygène est introduit dans la chambre. Sans ce flux, il apparait des défauts d'oxygène dans la couche déposée, provoquant une EL de l'ITO. Le dépôt s'effectue à l'aide d'un canon à électrons de 6kV de tension, un courant de 20 mA et à une température de 200°C, pour une pression de 10^{-4} mbar. Les électrons traversent un filament de tungstène, chauffant et émettant à son tour des électrons qui sont redirigés vers la cible via des aimants et vont ainsi chauffer la cible d'ITO jusqu'à la sublimer. Une épaisseur de 200 nm d'ITO est déposée.

- 2^{ème} étape : recuit à 600°C

L'échantillon est ensuite recuit pendant 1h sous azote à 600°C (rampe de montée en température 15°C/min) pour réduire les défauts de l'ITO déposé.

- 3^{ème} étape : dépôt d'aluminium

Pour faire le contact arrière, 200 nm d'aluminium sont déposés à température ambiante sous le substrat de silicium. La Figure IV.9 présente le dispositif complet après les différentes étapes d'élaboration.

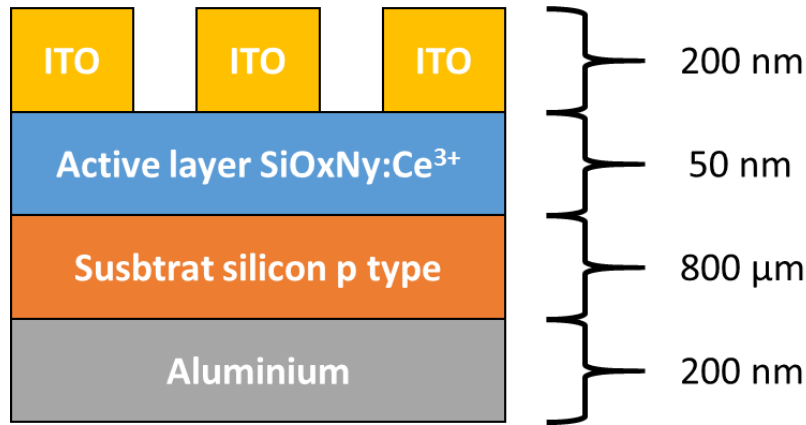


Figure IV.9 : Schéma représentant la composition du dispositif final

III.3. Dispositif de caractérisations électriques et optiques

Le dispositif utilisé pour les mesures des caractéristiques I-V est présenté Figure IV.10. Un microscope permet de visualiser les pointes pour la mise en contact du dispositif. Une pompe plaque l'échantillon contre le porte échantillon, pour le bloquer, lors de cette mise en contact avec la pointe.

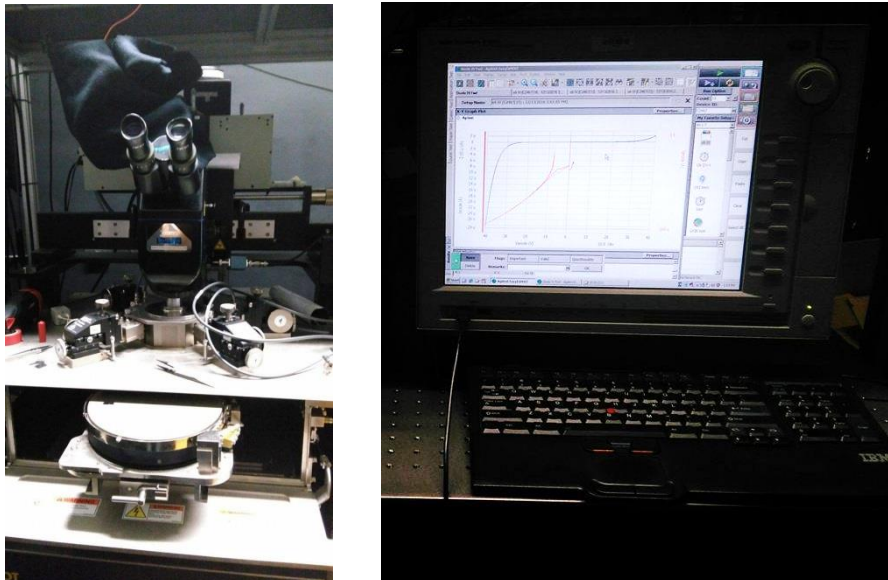


Figure IV.10: Dispositif de mesure des caractéristiques I-V

Une tension est appliquée sur les échantillons et le courant les traversant est mesuré à l'aide d'un appareil d'analyses de propriétés électriques (réalisé au sein du département

d'Electronique), photographié Figure IV.10 (SDA Agilent technologies Q1500A). Les mesures d'électroluminescence se font en basculant le microscope en mode optique, laissant passer le signal lumineux vers un analyseur de spectre (caméra CCD)

IV. Mécanismes de conduction et d'électroluminescence dans les oxynitrides de silicium dopés cérium

Il a été démontré précédemment que le flux d'azote influe sur la composition de la matrice et ses propriétés optiques (chapitre III). La première étude est donc en fonction de ce paramètre.

IV.1. Influence du flux d'azote

Le flux d'azote étant en lien direct avec la quantité de silicium déposée (chap. III), celui-ci aura un impact sur la conductivité des couches (moins d'azote donc plus de silicium procurera une meilleure conductivité). A noter que pour cette étude, la P_{RF} appliquée sur la cible de CeO_2 correspond à la densité de puissance générant le meilleur signal de PL (figure III.18.b) soit $2,1 \text{ W/cm}^2$, ou encore 6 % at. de cérium.

Avant d'explorer la présence d'un signal d'EL dans nos systèmes, une caractérisation électrique préliminaire est réalisée. Pour cela, une série de caractéristiques I-V avec une tension appliquée allant de 0 V à -30 V (ou -40 V en fonction de la résistance du dispositif) et de -30 V à 0 V, ont été faites avec un pas de 50 mV/s. Les résultats sont exprimés sous la forme J-E (densité de courant – champ électrique), à l'aide des équations suivantes : $J = I/\pi r^2$ et $E = V/e$ avec I le courant mesuré, r le rayon de la surface de contact, V la tension appliquée et e l'épaisseur des différentes couches. Comme les substrats sont dopés p, le passage du courant est facilité en polarisation négative et seule celle-ci sera présentée.

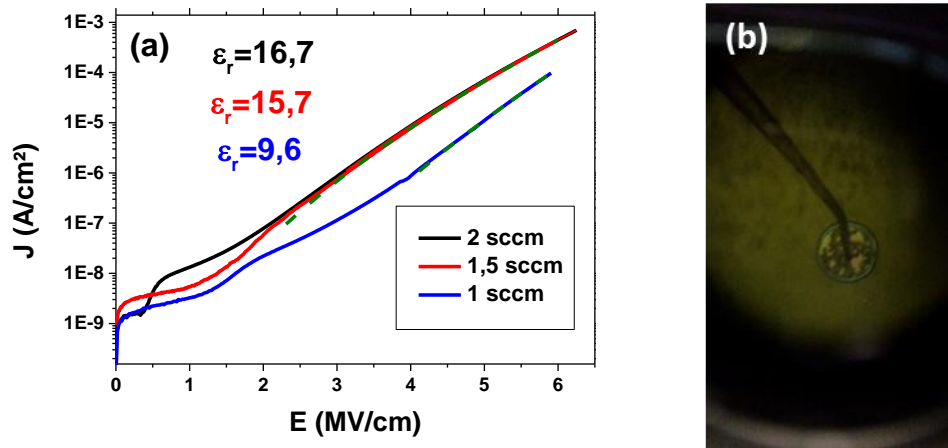


Figure IV.11 : (a) Densité de courant des échantillons de $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{Ce}$ déposés avec différents flux d'azote (1; 1,5 et 2 sccm) en fonction du champ électrique appliqué (polarisation négative) et tracés de Poole-Frenkel (vert) (b) Photo d'une destruction du dispositif après application d'une tension trop importante

La Figure IV.11.a présente les courbes J-E de 3 systèmes SiO_xN_y dopés Ce déposés avec différents flux d'azote (1; 1,5 et 2 sccm). Le comportement de la courbe du plus faible flux (1 sccm) est homogène avec une légère augmentation à partir de 1,6 MV/cm de la densité de courant alors que pour le flux de 2 sccm, une augmentation abrupte est observée à 0,5 MV/cm. La courbe, correspondant à un flux de 1,5 sccm quant à elle, présente un comportement intermédiaire entre les deux autres flux : pour un faible champ, l'augmentation de la densité de courant suit le comportement du plus faible flux, et aux alentours de 2MV/cm, son comportement suit celui de la courbe correspondant au flux de 2 sccm d'azote. Tous les systèmes sont détruits lorsque le champ appliqué est proche de 6 MV/cm, la Figure IV.11.b en présente une photographie.

Pour les plus forts flux d'azote (1,5 et 2 sccm), le modèle de transport de charge modélisant le plus proche les courbes expérimentales est celui de Poole-Frenkel (Figure IV.11.a). En effet ce modèle correspond bien à une matrice possédant des défauts comme dans les nitrures, limitant la possibilité d'effet tunnel. Ce même mécanisme a été aussi observé dans des oxynitrures de silicium dopés cérium par Ramirez et al. [44]. Leurs valeurs de permittivité relatives du matériau, déduites de la modélisation de PF, sont comprises entre 8 et 13 pour ces auteurs. Celles obtenues sur nos échantillons sont comprises entre 9,6 et 17,0 (Tableau IV.2). Nous pouvons voir que nos résultats sont légèrement supérieurs. Cette augmentation de la valeur de la permittivité relative est peut être due aux concentrations de TR dans la couche. Dit autrement, les TR influenceraient l'augmentation de cette constante diélectrique. Il est difficile de conclure sur cette hypothèse, mais B. Hajji et al. [46] ont étudié les oxynitrures de silicium non-dopés, avec sensiblement les mêmes compositions. D'une part, ils mettent en évidence le mécanisme dominant qui est le mécanisme PF, et d'autre part, leurs

valeurs de ϵ_r sur leurs couches non-dopées sont en moyenne inférieures aux nôtres, comme résumé sur le Tableau IV.2. Ainsi, l'augmentation de la concentration de TR en cérium, semble influencer la variation de la constante diélectrique. Cette hypothèse reste à confirmer, mais a déjà été évoquée dans le chapitre III (§ II.1.).

Tableau IV.2 : Constantes électriques obtenues pour un système SiO_xN_y non-dopé, et dopé $SiO_xN_y : Ce$ 1 % at. et 6 % at.

	Hajji <i>et al.</i> [46] SiO_xN_y non dopé	Ramirez <i>et al.</i> [44] SiO_xN_y dopé Ce 1 % at.	Ce travail $SiO_xN_y : Ce$ 6 % at.
ϵ_r	6,19-8,79*	8-13	9,6-16,7

* déduit par calculs de la formule 7 et figure 4 de la référence [46]

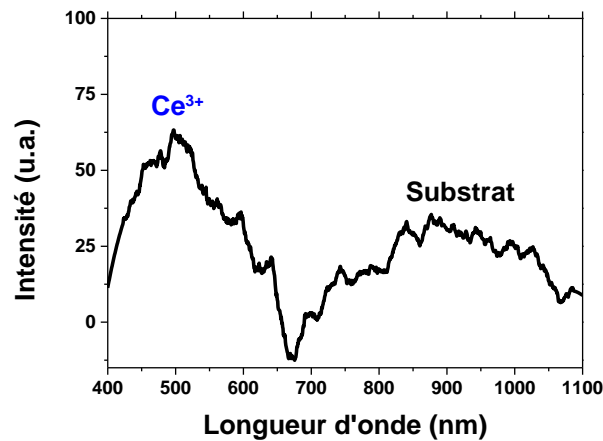


Figure IV.12 : Spectre d'EL d'un échantillon de $SiO_xN_y : Ce$ (6 % at.) déposé avec 2 sccm d'azote

Les spectres d'électroluminescence n'ont montré aucune émission pour le film déposé avec un flux de 1,5 sccm car le courant obtenu n'est pas assez élevé. Pour le flux de 2 sccm, le spectre d'électroluminescence est présenté Figure IV.12. Un très faible pic d'émission centré à 500 nm du Ce^{3+} est obtenu, mais sa faible intensité ne permet pas de le discerner totalement du bruit de fond.

Les résultats obtenus sous polarisation positive pour l'échantillon déposé avec 1 sccm d'azote sont surprenants. La Figure IV.13 présente le courant de cet échantillon en fonction de la tension appliquée. Le courant est plus important dans le cas d'une tension appliquée positive que négative. En appliquant une tension positive le courant obtenu est 7 fois supérieur que pour une tension négative (1,8 μA contre 130 nA respectivement). Or le passage du courant est facilité lors de l'application d'une tension négative car le substrat est censé être dopé p. Dans ce cas, la question se pose si cet échantillon a bien été déposé sur un substrat dopé p et non n et des mesures électriques sont en cours pour vérifier cette hypothèse.

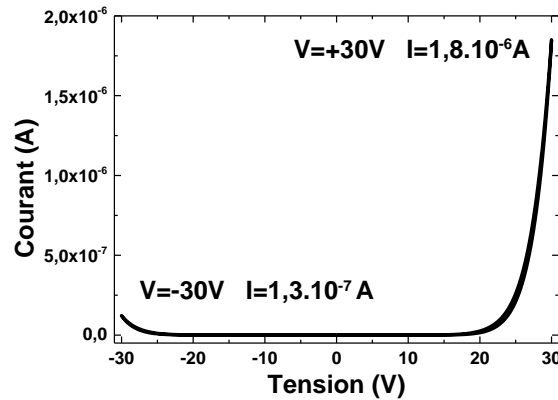


Figure IV.13 : Courant obtenu dans un échantillon de $\text{SiO}_x\text{N}_y : \text{Ce}$ déposé avec un flux d'azote de 1 sccm en fonction de la tension appliquée (polarisation positive et négative)

Lorsqu'une tension négative est appliquée sur cet échantillon déposé avec 1 sccm d'azote, aucune émission n'est détectée, mais lorsqu'une tension positive lui est appliquée, un pic d'EL centré à 600 nm est détecté (Figure IV.14.a). Aucune émission n'est obtenue pour les autres échantillons sous tension positive.

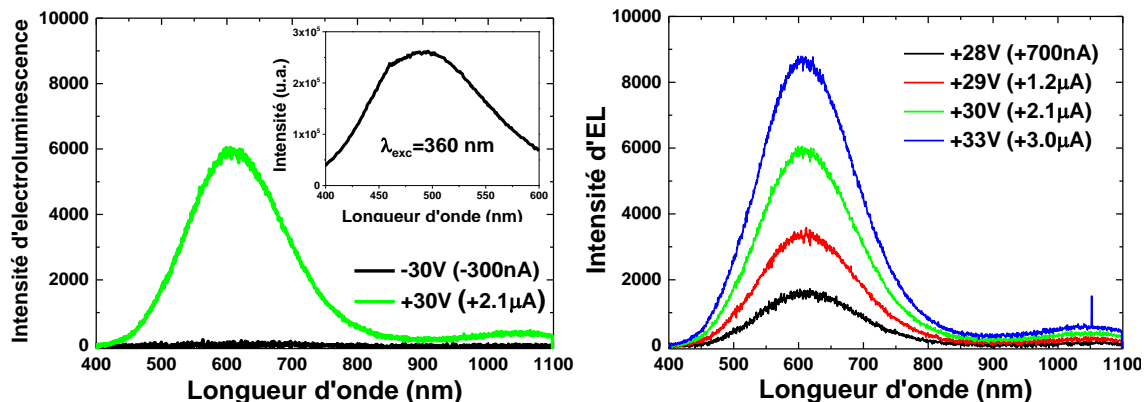


Figure IV.14 : Spectres d'EL d'un échantillon de $\text{SiO}_x\text{N}_y : \text{Ce}$ déposé avec 1 sccm d'azote (a) pour une tension appliquée positive et négative (en insert le spectre de PL correspondant sous excitation à 360 nm) (b) pour une tension positive variable en fonction de la longueur d'onde

La question de la nature de ce centre émetteur se pose, car le même échantillon observé en PL montre une émission centrée à 500 nm (en insert Figure IV.14.a) correspondant à nos ions Ce^{3+} et aucune émission à 600 nm. La position de ce pic fait penser à la présence de nc-Si. En effet, pour le faible flux d'azote, nous avons observé une forte concentration en silicium. La quantité d'azote présente dans cet échantillon pourrait ne pas suffire à réduire la formation de clusters et la température de recuit étant de 900°C favorisera la formation de nc-Si. Il est difficile de conclure sur ce point sans un recuit haute T_A avec une étude de microscopie. C'est seulement après la mise en place des contacts et le 2eme recuit à 600°C que cette émission est

observée. Une autre hypothèse serait la présence de défauts luminescents dans les bandes qui contribueraient à l'extinction du Ce au profit de ces défauts, mais les études menées sur cet échantillon ne permettent pas de conclure sur la nature de ce signal d'EL.

Différentes tensions ont été appliquées sur cet échantillon et l'intensité d'EL augmente avec la tension. La Figure IV.14.b représente cette variation d'intensité d'EL en fonction de la tension positive appliquée. Nous n'observons aucun déplacement du pic d'émission. La zone de charge d'espace ne semble pas non plus à l'origine du déplacement de longueur d'onde évoqué ci-dessus.

Pour cette série en fonction du flux d'azote, aucun résultat concluant sur l'émission des ions Ce^{3+} n'a été obtenu pour un flux de 1,5 sccm. Cependant un faible pic d'EL à 2 sccm attribué au Ce^{3+} est détecté lorsqu'une tension négative est appliquée, tandis qu'un pic intense centré à 600 nm de nature indéterminée est observé pour un flux de 1 sccm sous tension positive.

IV.2. Influence de la concentration en cérium

L'une des raisons pouvant expliquer la faible intensité d'EL est la forte concentration en TRs. La Figure IV.15 présente ainsi une étude de la série 2, des courbes J-E d'échantillons de SiO_xN_y dopés avec différentes concentrations en cérium (2, 4 et 6 % at.) pour 2 sccm d'azote. Les 3 courbes présentent la même évolution pouvant être modélisées avec un mécanisme de conduction de type Poole-Frenkel et qui permet d'obtenir la constante diélectrique (Figure IV.15). Les constantes diélectriques obtenues ont là aussi des valeurs élevées (entre 14,5 et 16,7) comparées à celle obtenues dans la littérature [44]. Là encore nous observons une augmentation (faible) de ϵ_r avec la concentration de TR (§ IV.1)

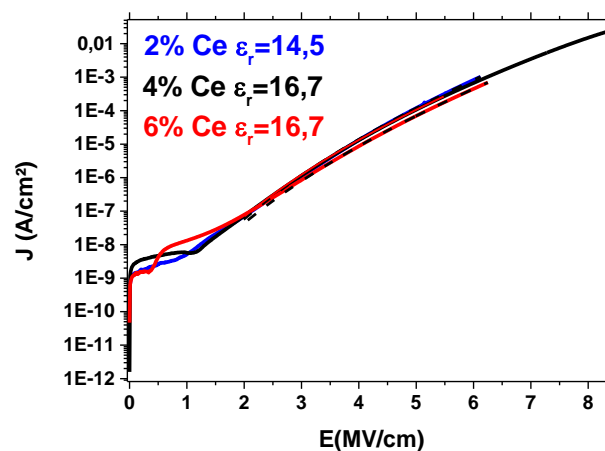


Figure IV.15 : Densité de courant des échantillons de $\text{SiO}_x\text{N}_y : \text{Ce}$ pour différentes concentrations (2, 4 et 6 % at.) en fonction du champ électrique appliqué

Le courant le plus intense est obtenu pour le dopage à 4 % at. de cérium, car seul cet échantillon a pu supporter des champs électriques supérieurs à 6 MV/cm. La rupture des autres dispositifs à 6 MV/cm peut provenir de la qualité des contacts qui, avec la méthode de dépôt utilisée au sein du laboratoire, n'est pas optimale. Les diodes se cassent avant d'avoir atteint des courants suffisants pour obtenir un fort signal d'EL. On note cependant Figure IV.16 un faible spectre d'EL pour le 6 % at. juste avant la rupture.

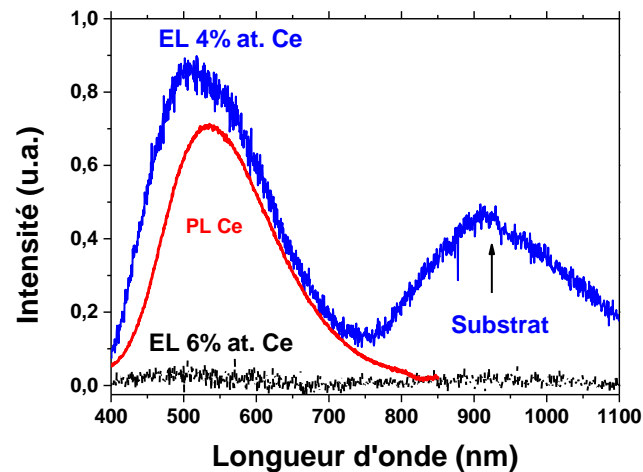


Figure IV.16 : Spectres d'EL (bleu) et (noir) d'un échantillon $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{Ce}$ 4 % at. et 6 % at. et photoluminescence (rouge) d'un échantillon $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{Ce}$ 4 % at.

L'échantillon dopé avec 4 % at. de cérium présente en revanche un signal d'EL bien défini représenté Figure IV.16 en bleu. Le signal d'EL est centré à 500 nm avec une largeur de 200 nm. Ce spectre d'EL (bleu) est comparable à celui obtenu par spectroscopie de PL (rouge) montrant que l'émission observée provient de nos ions Ce^{3+} . Ce pic d'EL se trouve à une position décalée par rapport à celles observées par Ramirez *et al.* (450 nm) [35] et Skorupa *et al.* (450 nm) [30] sur des diodes apparentées. Mais l'explication reste la même que pour les spectres de PL du chapitre III (§1.4.) : l'effet néphélauxétique provoqué par l'introduction de l'azote dans nos échantillons décale la bande d'émission des ions Ce^{3+} vers le rouge par rapports à ces études précitées que ça soit pour les spectres de PL ou d'EL.

Pour cette série, un signal d'EL bien défini des ions Ce^{3+} a été obtenu seulement pour le dopage à 4 at.% de cérium. La raison principale de l'obtention d'un signal, seulement pour ce dopage, est sans doute la qualité des dispositifs qui n'est pas optimale. Les diodes se détériorent avant d'atteindre des courants suffisamment élevés pour présenter un signal d'EL.

Néanmoins ce signal prouve la possibilité d'élaborer des DEL bleues à base de $\text{SiO}_x\text{N}_y : \text{Ce}^{3+}$.

IV.3. Influence de l'ajout d'aluminium à différentes concentrations

Afin d'améliorer la conductivité des films et la solubilité des TR [47], de l'aluminium a été ajouté dans les films de $\text{SiO}_x\text{N}_y : \text{Ce}^{3+}$ avec 2 sccm d'azote et 6 % at. de Ce^{3+} .

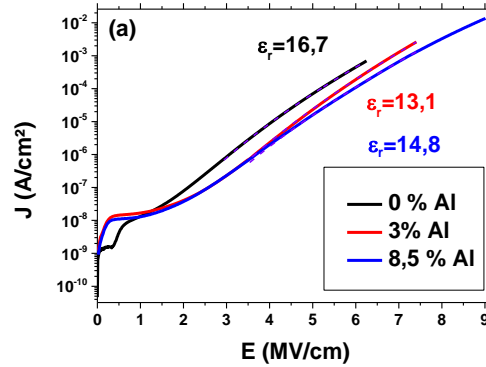


Figure IV.17 : Densité de courant des échantillons de $\text{SiAlON} : \text{Ce}^{3+}$ pour différentes concentrations en aluminium (0, 3 et 8,5 % at.) en fonction du champ électrique appliqué

La Figure IV.17 présente les caractéristiques J-E des couches de $\text{SiAlON} : \text{Ce}^{3+}$. L'ajout d'aluminium permet logiquement de réduire la tension de seuil. L'augmentation de la densité de courant se produit pratiquement dès le champ appliqué pour les couches avec de l'aluminium alors qu'un champ supérieur à 0,5 MV/cm est requis pour la couche sans aluminium. Sans aluminium (courbe noire) le champ de claquage est aussi plus faible (6 MV/cm) alors qu'avec de l'aluminium, ce seuil est atteint au-delà de 7,5 MV/cm pour un dopage à 2 % at. d'aluminium et est proche de 9 MV/cm pour la plus forte concentration (8,5 % at.). Là encore, les trois courbes peuvent être modélisées par le mécanisme de conduction de PF et les permittivités relatives obtenues sont de 16,7; 13,1 et 14,8 pour des concentrations de 0, 3 et 8,5 at.% d'aluminium respectivement.

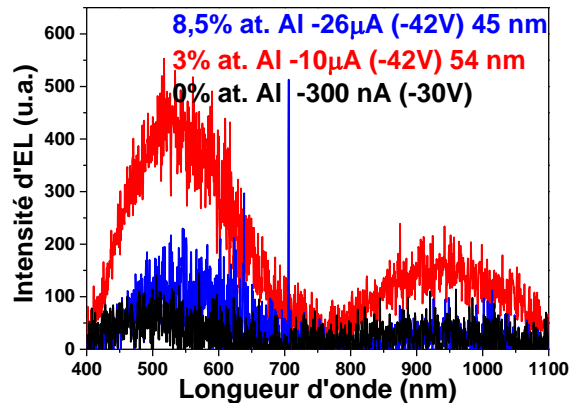


Figure IV.18 : Spectre d'EL d'une couche de $\text{SiAlON} : \text{Ce}$ (6 % at.) avec 0 % at. (noir), 3 % at. (bleu) et 8,5 % at. (rouge) d'aluminium en fonction de la longueur d'onde

La Figure IV.18 présente les spectres d'EL des couches de $\text{SiAlON}:\text{Ce}^{3+}$ en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations en Al ainsi que le spectre avec une diode sans aluminium, le même étudié dans les séries précédentes (Figure IV.11 et Figure IV.15). Le spectre le plus intense est celui contenant 3 % at. d'aluminium alors que cet échantillon présente un courant trois fois plus faible que l'échantillon contenant 8,5% at. d'aluminium. Cette différence de courant peut être expliquée par l'épaisseur des deux dispositifs, celui avec 3 % at. d'aluminium a 54 nm d'épaisseur, contre 45 nm pour 8,5 % at.. Avec une épaisseur plus élevée le courant dans la couche est amoindri.

L'ajout d'aluminium dans les couches a permis d'obtenir une émission des ions Ce^{3+} (6 % at.) alors que sans aluminium, un signal d'EL visible extrêmement faible est obtenu dans ces mêmes couches. L'aluminium a donc permis d'augmenter d'un facteur 5 environ le signal d'EL. L'aluminium a aussi augmenté la tension à laquelle les dispositifs étaient détruits.

v. Conclusion

Trois séries différentes de SiO_xN_y dopé ont été déposées et étudiées :

- Une série avec 3 flux différents d'azote lors du dépôt avec tous les autres paramètres constants (P_{RF} de CeO_2 à $2,1 \text{ W/cm}^2$ et de silicium à $4,5 \text{ W/cm}^2$).
- Une série avec 3 concentrations en cérium différentes avec tous les autres paramètres constants (flux d'azote lors du dépôt de 2 sccm et densité de puissance sur la cible de silicium $4,5 \text{ W/cm}^2$).

- Une série avec un co-dopage aluminium, en gardant tous les autres paramètres constants (densité puissance sur la cible de CeO_2 à $2,1 \text{ W/cm}^2$, de silicium à $4,5 \text{ W/cm}^2$ et flux d'azote de 2 sccm)

Les mesures effectuées permettent d'obtenir le courant traversant l'échantillon en fonction de la tension appliquée pour mettre en évidence le mécanisme de conduction dominant. Ce mécanisme est identifié comme étant celui de Poole-Frenkel. Les porteurs se déplacent de défauts en défauts, jusqu'à atteindre la bande de conduction (piégeage de porteurs dans les états localisés).

Des mesures de spectroscopie d'EL sont ensuite effectuées afin de tester l'efficacité de nos systèmes $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_x\text{N}_y : \text{Ce}^{3+}$. Parmi tous les échantillons testés, seuls les échantillons de $\text{SiO}_x\text{N}_y : \text{Ce}$ (4% at.), $\text{SiAlON} : \text{Ce}$ (6% Ce, 6% at. Al et 2% at. Al) présentent un signal avec 2 sccm d'azote. L'ajout d'aluminium a notamment amélioré d'un facteur 5 l'intensité du signal d'EL.

L'une des raisons principale de l'efficacité de ces systèmes est leur résistance à la rupture jusqu'à de forts champs électriques permettant l'obtention d'un signal d'EL. Notamment l'ajout d'aluminium a permis d'atteindre une tension de claquage plus élevée et suffisante pour obtenir un signal d'EL.

Ces résultats sont encourageants pour l'élaboration de LED bleues à base de $\text{SiO}_x\text{N}_y : \text{Ce}^{3+}$. Les paramètres de dépôt peuvent encore être optimisés pour obtenir un système plus performant avec un dopage plus faible en TR. La méthode d'élaboration des contacts peut elle aussi être grandement améliorée, celle utilisée pour ces échantillons n'étant pas optimale.

VI. Références

- [1] G. Franzò, A. Irrera, E. C. Moreira, M. Miritello, F. Iacona, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, P. G. Fallica, and F. Priolo, *Appl. Phys. A* **74**, 1 (2002).
- [2] M. Suyama, R. I. Laming, and D. N. Payne, *Electron. Lett.* **26**, 1756 (1990).
- [3] J. Palm, F. Gan, B. Zheng, J. Michel, and L. C. Kimerling, *Phys. Rev. B* **54**, 17603 (1996).
- [4] A. J. Kenyon, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, R65 (2005).
- [5] S. Cueff, J. M. Ramirez, J. A. Kurvits, Y. Berencen, R. Zia, B. Garrido, R. Rizk, and C. Labbé, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 191109 (2013).
- [6] R. S. Quimby, W. J. Miniscalco, and B. Thompson, *J. Appl. Phys.* **76**, 4472 (1994).
- [7] W. J. Miniscalco, *J. Light. Technol.* **9**, 234 (1991).
- [8] D. Arnold, E. Cartier, and D. J. DiMaria, *Phys. Rev. B* **49**, 10278 (1994).
- [9] N. Prtljaga, D. Navarro-Urrios, A. Tengattini, A. Anopchenko, J. M. Ramírez, S. Estradé, J. P. Colonna, J. M. Fedeli, B. Garrido, and L. Pavesi, *Opt. Mater. Express* **2**, 1278 (2012).
- [10] A. J. Kenyon, P. F. Trwoga, M. Federighi, and C. W. Pitt, *J. Phys. Condens. Matter* **6**, L319 (1994).
- [11] M. Fujii, M. Yoshida, Y. Kanzawa, S. Hayashi, and K. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1198 (1997).
- [12] C. Garcia, B. Garrido, P. Pellegrino, R. Ferre, J. A. Moreno, J. R. Morante, L. Pavesi, and M. Cazzanelli, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1595 (2003).
- [13] D. Kovalev, J. Diener, H. Heckler, G. Polisski, N. Künzner, and F. Koch, *Phys. Rev. B* **61**, 4485 (2000).
- [14] G. Z. Ran, Y. Chen, W. C. Qin, J. S. Fu, Z. C. Ma, W. H. Zong, H. Lu, J. Qin, and G. G. Qin, *J. Appl. Phys.* **90**, 5835 (2001).
- [15] A. Kenyon, *Prog. Quantum Electron.* **26**, 225 (2002).
- [16] Y. Chen, G. Z. Ran, L. Dai, B. R. Zhang, G. G. Qin, Z. C. Ma, and W. H. Zong, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2496 (2002).
- [17] J. Kistner, X. Chen, Y. Weng, H. P. Strunk, M. B. Schubert, and J. H. Werner, *J. Appl. Phys.* **110**, 023520 (2011).
- [18] S. Yerci, Rui Li, S. O. Kucheyev, T. van Buuren, S. N. Basu, and L. Dal Negro, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **16**, 114 (2010).
- [19] S. Yerci, R. Li, and L. Dal Negro, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 081109 (2010).
- [20] Y. Berencén, R. Wutzler, L. Rebohle, D. Hiller, J. M. Ramírez, J. A. Rodríguez, W. Skorupa, and B. Garrido, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 111102 (2013).
- [21] D. J. DiMaria and J. R. Abernathy, *J. Appl. Phys.* **60**, 1727 (1986).

- [22] D. K. T. Ng, Q. Wang, T. Wang, S.-K. Ng, Y.-T. Toh, K.-P. Lim, Y. Yang, and D. T. H. Tan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 21884 (2015).
- [23] B. Dierre, R.-J. Xie, N. Hirosaki, and T. Sekiguchi, *J. Mater. Res.* **22**, 1933 (2007).
- [24] K. Wörhoff, L. T. H. Hilderink, A. Driessen, and P. V. Lambeck, *J. Electrochem. Soc.* **149**, F85 (2002).
- [25] D. J. Moss, R. Morandotti, A. L. Gaeta, and M. Lipson, *Nat. Photonics* **7**, 597 (2013).
- [26] P. Zhang, K. Chen, Z. Lin, H. Dong, W. Li, J. Xu, and X. Huang, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 231103 (2015).
- [27] A. N. Nazarov, S. I. Tiagulskiy, I. P. Tyagulskyy, V. S. Lysenko, L. Rebohle, J. Lehmann, S. Prucnal, M. Voelskow, and W. Skorupa, *J. Appl. Phys.* **107**, 123112 (2010).
- [28] J. M. Sun, W. Skorupa, T. Dekorsy, M. Helm, L. Rebohle, and T. Gebel, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3387 (2004).
- [29] J. M. Sun, W. Skorupa, T. Dekorsy, M. Helm, L. Rebohle, and T. Gebel, *J. Appl. Phys.* **97**, 123513 (2005).
- [30] W. Skorupa, J. M. Sun, S. Prucnal, L. Rebohle, T. Gebel, A. N. Nazarov, I. N. Osiyuk, and M. Helm, *Solid State Phenom.* **108–109**, 755 (2005).
- [31] S. Prucnal, J. M. Sun, W. Skorupa, and M. Helm, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 181121 (2007).
- [32] L. Rebohle, J. Lehmann, S. Prucnal, A. Kanjilal, A. Nazarov, I. Tyagulskii, W. Skorupa, and M. Helm, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 071908 (2008).
- [33] W. Gao, T. Li, Y. Ono, and S.-T. Hsu, *J. Rare Earths* **24**, 673 (2006).
- [34] M. Kulakci and R. Turan, *J. Lumin.* **137**, 37 (2013).
- [35] J. M. Ramírez, A. Ruiz-Caridad, J. Wojcik, A. M. Gutierrez, S. Estradé, F. Peiró, P. Sanchís, P. Mascher, and B. Garrido, *J. Appl. Phys.* **119**, 113108 (2016).
- [36] L. Li, S. Wang, G. Mu, X. Yin, K. Ou, and L. Yi, *Sci. Rep.* **5**, 16659 (2015).
- [37] C. Lv, C. Zhu, C. Wang, D. Li, X. Ma, and D. Yang, *AIP Adv.* **5**, 037107 (2015).
- [38] S. Cuff, *Transfert d'énergie Entre Nanoclusters de Silicium et Erbium Dans Des Matrices Oxydes et Nitrures de Si: Applications à Des Diodes Électroluminescentes*, Université de Caen, 2011.
- [39] Z. A. Weinberg, *J. Appl. Phys.* **55**, 2 (1982).
- [40] M. P. Houng, Y. H. Wang, and W. J. Chang, *J. Appl. Phys.* **86**, 1488 (1999).
- [41] D. J. DiMaria and E. Cartier, *J. Appl. Phys.* **78**, 3883 (1995).
- [42] M. A. Lampert, *Phys Rev* **103**, 1648 (1956).
- [43] H. C. de Graaff, M. Huybers, and J. G. de Groot, *Solid-State Electron.* **25**, 67 (1982).
- [44] J. M. Ramirez, *Rare Earth-Doped Silicon-Based Light Emitting Devices: Towards New Integrated Photonic Building Blocks*, 2015.

- [45] L. Dothanh and P. Balk, *Insulating Films on Semiconductors* (Elsevier Science Publishers BV, North-Holland, 1983).
- [46] B. Hajji, P. Temple-Boyer, F. Olivié, and A. Martinez, *Thin Solid Films* **354**, 9 (1999).
- [47] Z. R. Nie, T. Jin, J. Fu, G. Xu, J. Yang, J. X. Zhou, and T. Y. Zuo, *Mater. Sci. Forum* **396–402**, 1731 (2002).

CHAPITRE V: Mécanisme de down-conversion dans SiO_xN_y : Ce^{3+} - Yb^{3+}

Ce chapitre traite de l'effet du co-dopage à l'Ytterbium dans le système $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{Ce}^{3+}$. En premier lieu, les différents transferts d'énergie possibles entre deux ions TR dans le cadre du mécanisme de down-conversion, abordé succinctement à la fin du chapitre I, seront rappelés ainsi que les systèmes déjà étudiés dans la littérature. Dans une deuxième partie, seront présentées les propriétés structurales et optiques des films de SiO_xN_y dopés Yb. Dans une autre partie, les propriétés structurales et optiques des films de SiO_xN_y codopés Ce^{3+} - Yb^{3+} obtenus via deux cibles différentes (l'une métallique (Yb) et l'autre oxydée (Yb_2O_3)) seront comparées et la possibilité d'un transfert d'énergie entre ces deux TR sera analysée. Finalement, dans une dernière partie, des mesures de rendement interne (mesure de l'efficacité du transfert d'énergie entre les 2 TR) et externe (mesure de l'efficacité totale de conversion entre les photons absorbés et émis par la couche) seront décrits, discutés et mis en relation.

I. Etat de l'art sur les systèmes de "down-conversion" Ce^{3+} - Yb^{3+}

I.1 Le mécanisme de down-conversion

Le but de ce co-dopage est de mettre en évidence un transfert d'énergie non-radiatif de type Förster [1] ou FRET (Förster Resonance Energy Transfer) entre deux TR. Dexter a repris la théorie de Förster [2] et l'a définie pour des impuretés appelées sensibilisateur (S) et accepteur (A). Cette interaction de type dipôle-dipôle est possible seulement sous certaines conditions : la distance séparant les 2 TR doit être faible afin que leurs nuages électroniques se recouvrent, S doit rester dans son état excité le temps que le transfert d'énergie puisse avoir lieu et le spectre d'absorption de A doit recouvrir le spectre d'émission de S (Figure V.1.a). Si ces conditions sont réunies, l'ion sensibilisateur (S) va transférer son énergie de manière non-radiative à un ion accepteur (A) qui, après un déplacement de Stokes (NRR: non radiative recombination Figure V.1.b), va se désexciter de manière radiative (ou non radiative). Dans ce cas, le domaine d'absorption de A peut être différent de l'excitation.

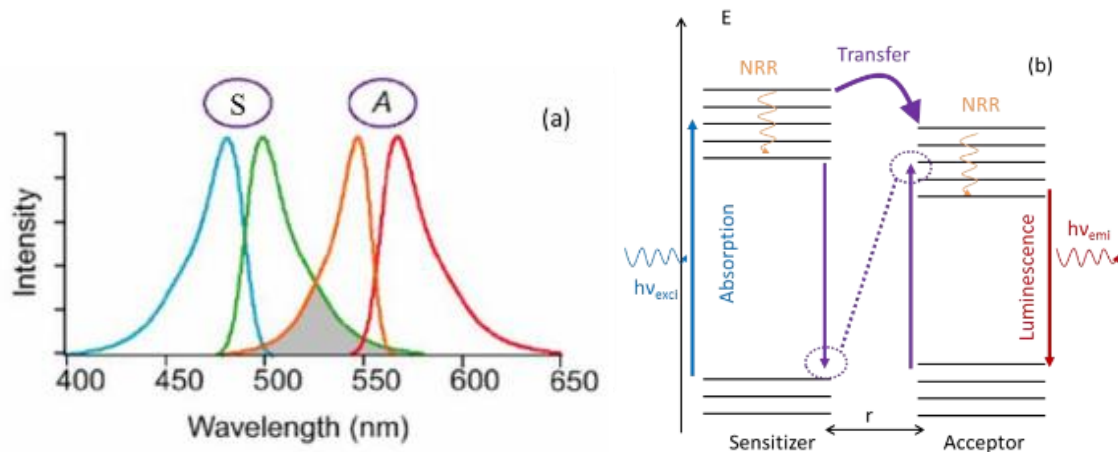


Figure V.1 : (a) Superposition du spectre d'émission d'un sensibilisateur (S) et du spectre d'absorption d'un accepteur (A) et (b) schématisation du transfert d'énergie [3]

Partant de ce principe, Dexter montra la possibilité d'atteindre un rendement quantique supérieur à 1 en utilisant 1 donneur et 2 accepteurs. Pour cela, le donneur devait avoir trois niveaux d'énergie, dont les deux intervalles énergétiques coïncident avec les niveaux d'énergie des A. Encore une fois ce mécanisme n'est possible que si la distance entre les 3 entités est faible, de l'ordre de quelques angström [4].

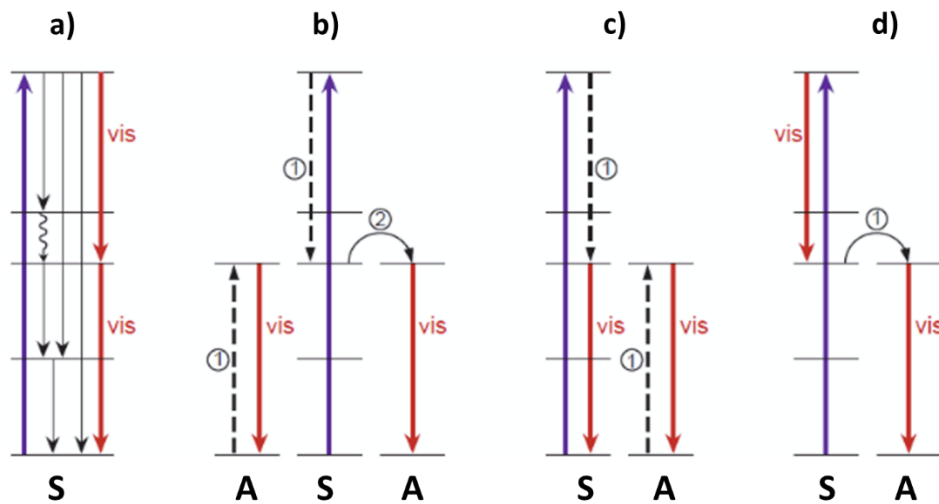


Figure V.2 : Représentation des différents mécanismes de DC pour un découpage quantique (a) Double émission par relaxation d'un seul ion (b) Down-conversion par relaxations de l'ion 1 vers l'ion 2 puis transfert d'énergie entre l'ion 1 et le 2^{ème} ion 2 (c) Relaxation de l'ion I vers l'ion 2 puis émission de l'ion I (d) Emission de l'ion I puis transfert d'énergie vers l'ion 2 [5]

La Figure V.2 présente les différents mécanismes de DC existants pour un découpage quantique. Dans le cas (a) un ion seul permettrait d'étudier le mécanisme de down conversion, en se désexcitant vers un niveau intermédiaire avant d'atteindre l'état

fondamental. Dans le cas (b) un ion S va se désexciter vers un niveau intermédiaire et transférer son énergie à un ion A proche (relaxation croisée) puis retourner à l'état fondamental via un 2^{em} transfert (transfert d'énergie résonnant) vers un autre ion A. Dans les cas (c) et (d) les deux ions A et S vont chacun émettre un *photon* par relaxation croisée.

Les premiers résultats expérimentaux de découpage quantique ont été obtenus dans une matrice de YF_3 dopée Pr^{3+} par Piper *et al.* [6] et Sommerdijk *et al.* [7,8]. L'ion Pr^{3+} absorbe les photons UV et se désexcite dans une cascade d'émission comme présentée Figure V.2.a. Plus tard, un système composé d'une matrice dopée avec deux TRs sera étudiée : $\text{LiGdF}_4 : \text{Er}^{3+}$ [5,9]. Ce système permet aussi une forte absorption dans l'UV via les ions Gd^{3+} tout en améliorant l'émission dans le visible et l'IR.

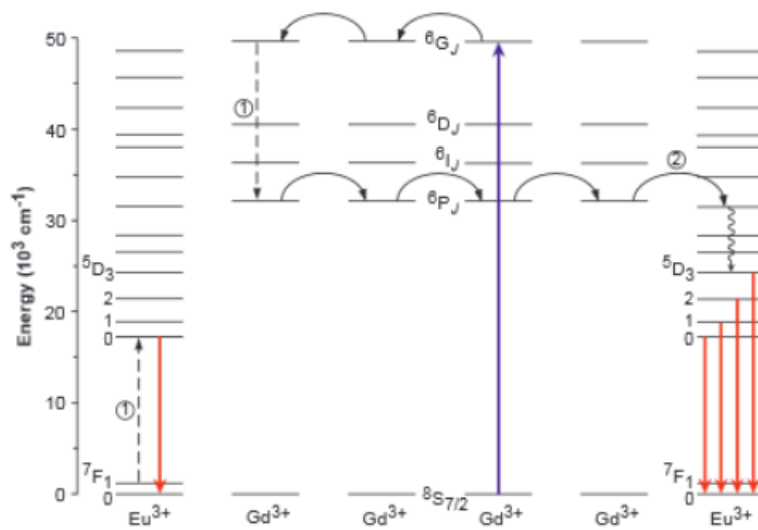


Figure V.3: Diagramme d'énergie du système $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ainsi que leur possible découpage quantique par un transfert d'énergie à 2 étapes des ions Gd^{3+} vers les ions Eu^{3+} [5]

De nombreux systèmes à base de TR ont vu le jour comme les systèmes $\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ [5,10] (Figure V.3), $\text{Er}^{3+}-\text{Ce}^{3+}$, $\text{Nd}^{3+}-\text{Ce}^{3+}$ [11] et $\text{Er}^{3+}-\text{Gd}^{3+}$ [9] pour des émissions dans le visible et l'IR lointain. Mais ces systèmes ne recouvraient pas le domaine d'absorption des cellules solaires à base de silicium. C'est pour cette raison que le co-dopage avec des ions accepteurs Er^{3+} ou Yb^{3+} ont ensuite été exploités, car ces deux TRs ont des transitions proches du gap du silicium composant les cellules solaires (1,1 eV). Le plus couramment utilisé parmi ces deux accepteurs est l'ytterbium, car il ne possède que 2 niveaux d'énergie séparés de 1,2 eV. Ainsi, il favorise le phénomène de transfert d'énergie (sans up-conversion, alors qu'il est possible avec les ions Er^{3+}) tout en réduisant les transitions non-radiatifs grâce à ce gap énergétique important entre ses deux niveaux.

Les systèmes étudiés avec de l'ytterbium sont par exemple $\text{Pr}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ [12–15], $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ [16–18], $\text{Tm}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ [19–21], $\text{Eu}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ [22] et $\text{Ho}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ [23]. La présence d'un

niveau d'énergie intermédiaire pour l'ion donneur, cette fois-ci, peut aussi induire des phénomènes de relaxation croisée inverses ("back transfert") diminuant l'efficacité du système. Dans le cas où l'ion donneur ne possède pas de niveau résonnants avec l'ytterbium, mais des niveaux non-résonnants comme pour le cas des couples $Tm^{3+}-Yb^{3+}$ [19–21], $Eu^{3+}-Yb^{3+}$ [22] et $Ho^{3+}-Yb^{3+}$ [23], les pertes d'énergie sont plus importantes car l'ajustement se fait à l'aide de désexcitation non-radiative (phonons). Le système $Tb^{3+}-Yb^{3+}$ [24–29], lui ne possède pas de niveau intermédiaire, évitant ainsi les pertes d'énergie mentionnées ci-dessus. Néanmoins tous ces systèmes utilisent des donneurs ayant des sections efficaces d'absorption faibles (10^{-21} cm^2) nécessitant une excitation indirecte via la matrice hôte. Le système $Ce^{3+}-Yb^{3+}$, quand à lui n'a pas ce désavantage car la section efficace d'absorption des ions Ce^{3+} est plus grande 10^{-18} cm^2 [30]. En ce qui concerne notre étude, l'ion donneur sera donc l'ion Ce^{3+} .

Les chapitres précédents ont démontré une large excitation possible de ces ions Ce^{3+} , ainsi qu'une émission centrée aux alentours de 2,4 eV. Cette émission est idéale pour le mécanisme de DC utiles aux cellules solaires à base de silicium, car cette énergie est proche du double du gap du silicium (1,1 eV). Aucun niveau intermédiaire physique n'existe pour les ions Ce^{3+} , mais un niveau intermédiaire « virtuel » favorisant le découpage quantique comme en témoigne la suite de ce chapitre et évitant des "back transfert". Il faut donc trouver un ion accepteur capable de capter l'énergie des ions Ce^{3+} et qui émet dans le proche infrarouge pour avoir une efficacité maximale. Les ions Yb^{3+} ont été choisis pour jouer ce rôle, car ils possèdent, comme nous l'avons dit, une seule transition intra 4f entre les niveaux $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ à une énergie de 1,26 eV, qui est très proche du gap du silicium (1,1 eV). La Figure V.4 récapitule les mécanismes de transfert d'énergie possibles pour le système $Ce^{3+}-Yb^{3+}$ étudié dans ce chapitre.

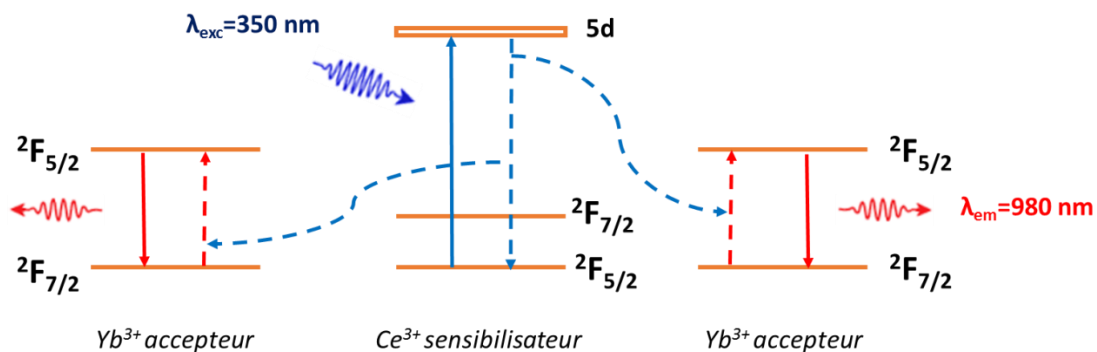


Figure V.4: Schéma du mécanisme de DC entre un ion sensibilisateur Ce^{3+} et deux ions accepteurs Yb^{3+}

I.2. Les efficacités interne et externe

Cette partie est consacrée à la définition des différentes efficacités calculées ou mesurées dans la littérature et qui constituent une base de comparaison du mécanisme de down-conversion dans les systèmes co-dopés.

I.2.1. Efficacité d'émission des ions Ce^{3+} ou Yb^{3+} pour un monodopage

La probabilité de désexcitation (taux de relaxation) du cérium dans le cas d'un monodopage s'exprime par $W_{Tot}^{Ce} = \frac{1}{\tau_{Tot}^{Ce}}$ où τ_{Tot}^{Ce} est le temps de vie du niveau supérieur de la transition considérée.

Ainsi le taux de relaxation (W_{Tot}^{Ce}), en tenant compte de ses termes radiatif et non-radiatif, s'exprime par:

$$W_{Tot}^{Ce} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nonrad}} = \frac{1}{\tau_{Tot}^{Ce}} \quad 1$$

Soit:

$$W_{Tot}^{Ce} = W_{rad}^{Ce} + W_{nonrad}^{Ce} \quad 2$$

Soit une efficacité "radiative" des ions Ce^{3+} (η_{rad}^{Ce}) sans transfert d'énergie (monodopage) de:

$$\eta_{rad}^{Ce} = \frac{W_{rad}^{Ce}}{W_{rad}^{Ce} + W_{nonrad}^{Ce}} \quad 3$$

De même, l'efficacité "radiative" des ions Yb^{3+} (η_{rad}^{Yb}) sans transfert d'énergie (monodopage) est :

$$\eta_{rad}^{Yb} = \frac{W_{rad}^{Yb}}{W_{rad}^{Yb} + W_{nonrad}^{Yb}} \quad 4$$

I.2.2. Efficacité « de transfert » vers les ions Yb^{3+} (codopage)

Dans le cas d'un codopage, l'ouverture d'un nouveau canal de désexcitation se traduit par un nouveau terme (W_{TE}) de désexcitation par transfert d'énergie (TE) coopératif en modifiant le taux de relaxation (W_{Tot}^{Ce-Yb}) et donc la durée de vie (τ_{Tot}^{Ce-Yb})

$$W_{Tot}^{Ce-Yb} = \frac{1}{\tau_{Tot}^{Ce-Yb}} = W_{rad}^{Ce} + W_{nonrad}^{Ce} + W_{TE} \quad 5$$

$$W_{Tot}^{Ce-Yb} = W_{Tot}^{Ce} + W_{TE} \quad 6$$

L'efficacité du transfert d'énergie vers les ions Yb^{3+} est donnée par [31] :

$$\eta_{TE}^{\text{Yb}} = \frac{W_{TE}}{W_{\text{rad}}^{\text{Ce}} + W_{\text{nonrad}}^{\text{Ce}} + W_{TE}} \quad 7$$

$$\eta_{TE}^{\text{Yb}} = \frac{W_{\text{Tot}}^{\text{Ce-Yb}} - W_{\text{Tot}}^{\text{Ce}}}{W_{\text{Tot}}^{\text{Ce-Yb}}} = 1 - \frac{W_{\text{Tot}}^{\text{Ce}}}{W_{\text{Tot}}^{\text{Ce-Yb}}} \quad 8$$

Or d'après les équations (1) et (6) :

$$\eta_{TE}^{\text{Yb}} = 1 - \frac{\frac{1}{\tau_{\text{Tot}}^{\text{Ce}}}}{\frac{1}{\tau_{\text{Tot}}^{\text{Ce-Yb}}}} \quad 9$$

Soit
$$\eta_{TE}^{\text{Yb}} = 1 - \frac{\tau_{\text{Tot}}^{\text{Ce-Yb}}}{\tau_{\text{Tot}}^{\text{Ce}}} \quad 10$$

Remarque :

Pour calculer la durée de vie moyenne d'un signal de déclin de luminescence qui n'est pas monoexponentiel en fonction du temps, la formule suivante est employée [32].

$$\tau = \int_0^{\infty} \frac{I(t)}{I_0} dt \quad 11$$

Dans beaucoup d'articles et notamment l'article le plus cité pour les rendements de Vergeer et al. [24], la formule de l'efficacité du TE vers l'ytterbium est donnée par:

$$\eta_{TE}^{\text{Yb}} = 1 - \frac{\int_0^{\infty} I^{\text{Ce-Yb}}(t) dt}{\int_0^{\infty} I^{\text{Ce}}(t) dt} \quad 12$$

Ceci sous-entend implicitement que les déclins d'intensité mesurés ont été normalisés à I_0 , pas seulement pour la présentation dans les articles, mais aussi pour l'analyse de la valeur des déclins, puisque les I_0 sont considérés comme égaux. En effet d'après (12) on retrouve alors l'équation (10) seulement sous cette condition implicite, puisque:

$$\eta_{TE}^{\text{Yb}} = 1 - \frac{\int_0^{\infty} I^{\text{Ce-Yb}}(t) dt}{\int_0^{\infty} I^{\text{Ce}}(t) dt} = 1 - \frac{\int_0^{\infty} \frac{I^{\text{Ce-Yb}}(t)}{I_0} dt}{\int_0^{\infty} \frac{I^{\text{Ce-Yb}}(t)}{I_0} dt} = 1 - \frac{\tau_{\text{Tot}}^{\text{Ce-Yb}}}{\tau_{\text{Tot}}^{\text{Ce}}} \quad 13$$

I.2.3. Part non transférée des ions Ce^{3+}

De la même façon, l'efficacité de « transfert » des ions Ce^{3+} , qui représente la part qui n'a pas transférée vers les ions Yb^{3+} , est définie par [31]:

$$\eta_{TE}^{Ce} = \frac{W_{rad}^{Ce} + W_{nonrad}^{Ce}}{W_{rad}^{Ce} + W_{nonrad}^{Ce} + W_{TE}} = \frac{\frac{1}{\tau_{Tot}^{Ce}}}{\frac{1}{\tau_{Tot}^{Ce-Yb}}} \quad 14$$

$$\eta_{TE}^{Ce} = \frac{\tau_{Tot}^{Ce-Yb}}{\tau_{Tot}^{Ce}} \quad 15$$

Soit aussi
$$\eta_{TE}^{Ce} = 1 - \eta_{TE}^{Yb} \quad 16$$

I.2.4. Définition de l'efficacité quantique « interne » (IQE : Internal Quantum Efficiency)

D'après Chen et al. [31] et Vergeer et al. [24], l'efficacité quantique "interne" totale (η_{IQE}) se définit par la somme des efficacités de chaque TR, soit:

$$\eta_{IQE} = \eta_{IQE}^{Ce} + \eta_{IQE}^{Yb} \quad 17$$

Où η_{IQE}^{Ce} et η_{IQE}^{Yb} sont les efficacités quantiques internes des ions Ce^{3+} et de Yb^{3+} respectivement.

Cette efficacité totale est la combinaison linéaire des efficacités du TE des ions Ce^{3+} (η_{TE}^{Ce}) et des ions Yb^{3+} (η_{TE}^{Yb}), formules (10) et (16) pondérées chacune des efficacités radiatives trouvées aux formules (3) et (4), soit:

$$\eta_{IQE} = \eta_{rad}^{Ce} \cdot \eta_{TE}^{Ce} + 2 \cdot \eta_{rad}^{Yb} \cdot \eta_{TE}^{Yb} \quad 18$$

où le facteur 2 modélise le "découpage quantique" de 1 photon UV en 2 photons IR [31] soit

avec (16) :

$$\boxed{\eta_{IQE} = \eta_{rad}^{Ce} \cdot (1 - \eta_{TE}^{Yb}) + 2 \cdot \eta_{rad}^{Yb} \cdot \eta_{TE}^{Yb}} \quad 19$$

Nous retrouvons ici la formule "classique" employée par l'ensemble des auteurs dans l'article originel de Vergeer et al. [24] pour le transfert Tb^{3+} - Yb^{3+} et plus exactement pour le transfert Ce^{3+} - Yb^{3+} avec Chen et al. [30].

I.2.5. Approximation de l'efficacité quantique « interne »

Dans plusieurs publications [30,31,33–37], les efficacités radiatives des ions Ce^{3+} (η_{rad}^{Ce}) et Yb^{3+} (η_{rad}^{Yb}) sont considérées équivalente à 1. En effet, en supposant que les énergies de transition de ces ions sont trop importantes pour générer une relaxation multiphonons conséquente, les efficacités d'émission sont supposées égales à 100%.

Par conséquent, l'efficacité quantique interne (η_{IQE}) qui est calculée par cette méthode, sera donc **une valeur limite maximale atteignable**.

Ainsi la formule (19) générale peut se simplifier en posant que $\eta_{rad}^{Ce} = 1$ et $\eta_{rad}^{Yb} = 1$, soit

$$\eta_{IQE} = (1 - \eta_{TE}^{Yb}) + 2 \cdot \eta_{TE}^{Yb} \quad 20$$

$$\eta_{IQE} = 1 + \eta_{TE}^{Yb} \quad 21$$

Et avec la formule (10)

$$\eta_{IQE} = 1 + \left(1 - \frac{\tau_{Tot}^{Ce-Yb}}{\tau_{Tot}^{Ce}}\right) \quad 22$$

$$\boxed{\eta_{IQE} = 2 - \frac{\tau_{Tot}^{Ce-Yb}}{\tau_{Tot}^{Ce}}} \quad 23$$

La formule (23) est la formule simplifiée la plus répandue dans la littérature, pour accéder à l'efficacité quantique interne maximale du transfert d'énergie en tenant compte à la fois de l'émission des ions Ce^{3+} et Yb^{3+} . Cependant, pour l'effet étudié de down-conversion, l'émission du cérium, certes utile puisqu'elle permet de récupérer un photon, n'est pas recherchée. Cette efficacité quantique η_{IQE} peut surestimer le rendement de DC puisqu'il prend en compte la part du Ce^{3+} . On peut se tourner alors vers l'efficacité quantique interne uniquement du transfert vers les ions Yb^{3+} .

I.2.6. Efficacité quantique « interne » du transfert d'énergie et "externe" totale

En partant de la formule (17), si seulement le transfert d'énergie vers les ions Yb^{3+} , suite au mécanisme de découpage quantique, est pris en compte, l'efficacité quantique interne peut être définie de la façon suivante:

$$\eta_{IQE}^{Yb} = 2 \cdot \eta_{rad}^{Yb} \eta_{TE}^{Yb} \quad 24$$

et en prenant $\eta_{rad}^{Yb} = 1$ on obtient :

$$\boxed{\eta_{IQE}^{Yb} = 2 \cdot \eta_{TE}^{Yb} = 2 \times \left(1 - \frac{\tau_{Tot}^{Ce-Yb}}{\tau_{Tot}^{Ce}}\right)} \quad 25$$

Cette efficacité quantique interne (η_{IQE}^{Yb}) semi empirique calculée est la plus proche du phénomène de down-conversion étudié, puisque que seule la contribution de l'ytterbium est prise en compte. Ainsi, l'inégalité suivante sera toujours vraie $\eta_{IQE}^{Yb} < \eta_{IQE}$. Les deux efficacités sont cependant intéressantes à estimer.

Cette efficacité interne "semi-empirique", ne prend pas en compte les transitions non-radiatives, les transferts de charge ou encore l'absorption de la matrice elle-même et est donc dans un cas idéal, loin de la réalité.

Afin de prendre en compte tous ces phénomènes, l'efficacité quantique externe totale (η_{EQE}) peut être mesurée à l'aide d'une sphère intégrante. Cette efficacité quantique externe (η_{EQE}^{Yb}) est donc plus faible que l'efficacité quantique interne (η_{IQE}^{Yb}) obtenue par une analyse semi empirique. Comme abordé à la fin du chapitre II, cette efficacité, purement expérimentale, représente le rapport entre le nombre de photons émis par les ions Yb^{3+} sur le nombre de photons absorbés par la couche DC [38].

$$\eta_{EQE}^{Yb} = \frac{\text{Nombre de photon IR emis}}{\text{Nombre d ephtons absorbés}} \quad 26$$

La formule générale obtenue au chapitre II pour cette mesure est rappelée :

$$\eta_{EQE}^{Yb} = \frac{\text{Nombre de photon IR emis}}{\text{Nombre de photons absorbés}} = \frac{E_c - E_a}{L_a - L_c} = \frac{\int I_c^{Yb} d\lambda - \int I_a d\lambda}{\int I'_a d\lambda - \int I'_c d\lambda} \quad 27$$

Avec:

I_c^{Yb} : intensité de PL émise par l'Yb centrée vers 980 nm

I_a : intensité de PL du substrat centrée vers 980 nm

I'_a : diffusion Rayleigh du substrat centré sur l'excitatrice

I'_c : diffusion Rayleigh de la couche centrée sur l'excitatrice

I.3. Le système Ce^{3+} - Yb^{3+} dans différentes matrices diélectriques et semi-conductrices

Le duo de TR Ce^{3+} - Yb^{3+} a déjà été étudié dans différentes matrices. Chen *et al.* ont prouvé un transfert d'énergie coopératif entre les ions Ce^{3+} et Yb^{3+} dans des verres de borate [30]. Le η_{IQE} maximal atteint est de 174%. (Tableau V.1) Les ions Ce^{3+} excités entre 250 et 380 nm permettent en théorie aux ions Yb^{3+} l'émission de 1,74 photon(s) à 976 nm pour un photon absorbé par l'ion Ce^{3+} , rendant ces photons UV exploitables pour une cellule solaire Si. Le

Tableau V.1, non exhaustif, résume les différents rendements quantiques du système Ce^{3+} - Yb^{3+} obtenus dans différentes matrices.

Tableau V.1 : Récapitulatif des rendements quantiques maximaux obtenus dans différentes matrices pour le système Ce^{3+} - Yb^{3+}

Matrice	η_{IQE} Efficacité quantique interne total (%)	η_{IQE}^{Yb} Efficacité quantique interne de l'Yb (%)	η_{EQE}^{Yb} Efficacité quantique (externe) mesurée par sphère intégrante (%)	Référence
Verre de borate	174	-	-	D. Chen <i>et al.</i> [30]
YAG céramique	164*	96	12,8	J. Ueda <i>et al.</i> [36]
LSCAS	154	-	-	Lit <i>et al.</i> [37]
Phosphore LuBO ₃	191	182	-	J. Chen <i>et al.</i> [35]
Verre d'oxyfluorure	191	-	-	S.F. Zou <i>et al.</i> [34]
Verre de chalcocalide	182 *	156	119	B. Gao <i>et al.</i> [38]
Poudre Y ₂ SiO ₅	194	-	-	W. Zhou <i>et al.</i> [33]
Poudre Y ₂ SiO ₅	160	-	-	N. Rakov <i>et al.</i> [39]
Phosphore de YBO ₃	179	158	-	Chen <i>et al.</i> [31]
Verre phosphate	161	-	-	J. Zhouet <i>et al.</i> [40]
SiO _x	156*	112*	-	C.L. Heng <i>et al.</i> [41]

*: les auteurs ne donnent pas directement la valeur: la valeur est calculée à partir des temps de vie donnés dans l'article

Les rendements internes (η_{IQE}) étant supérieurs à 100 %, démontrent un mécanisme de découpage quantique efficace. Seuls Ueda et Tanabe accusent un rendement quantique η_{IQE}^{Yb} lié à l'ytterbium dans le YAG inférieur à 100% (96%) et surtout un η_{EQE}^{Yb} mesuré

expérimentalement de 12,8 % [36], qui montre que le transfert du cérium vers l'ytterbium est bien moins efficace que le laissent penser les mesures de rendement interne. Si l'on compare avec Gao *et al.* [38] dans un verre chalcobalide, la différence des rendements internes η_{IQE}^{Yb} et externes η_{EQE}^{Yb} n'est que de 37%, alors qu'elle est de 83 % pour une matrice YAG.

La désexcitation des ions Ce^{3+} est, soit par voie radiative, soit par transfert d'énergie. En théorie, lorsque des ions Ce^{3+} sont introduits dans la matrice, un transfert efficace vers les ions Yb^{3+} est supposé et aucune émission des ions Ce^{3+} devrait être détectée. Mais en réalité un autre canal de transfert vers les ions Yb^{3+} existe via un transfert de charge des ions Ce^{4+} vers l' Yb^{2+} . Ces transferts de charge sont mis en évidence théoriquement par Dorenbos *et al.* [42] et évoqués expérimentalement dans ces références [43–45].

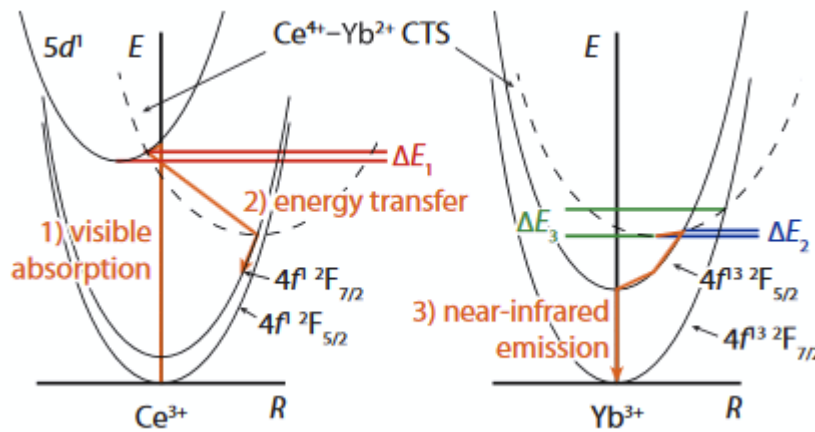


Figure V.5: Modèle présentant les états $4f$ et $5d$ des ions Ce^{3+} , les états $4f^3$ des ions Yb^{3+} (paraboles en lignes continues) et le transfert de charge entre Ce^{4+} et Yb^{2+} (paraboles en lignes discontinues) [43]

Des états de transferts de charge (CTS: charge transfert states) (Figure V.5) apparaissent lors de l'excitation UV créée par le système $\text{Ce}^{4+}\text{-Yb}^{2+}$, générant un transfert de porteur sans mécanisme de down-conversion du Ce vers l'Yb. On passe alors de 1 photon absorbé par le Ce, à 1 photon émis par l'Yb, générant davantage un effet de "down-shifting" que de "down-conversion". Cet effet est difficilement quantifiable et nous reviendrons sur ce point à la fin de ce chapitre. Dans la matrice YAG, la position des états $5d$ des ions Ce^{3+} génère ce transfert d'énergie au niveau $^2F_{5/2}$ de l' Yb^{3+} qui n'est pas résonnant, mais assisté par des transferts de charge non radiatifs entre la matrice YAG et les ions Yb^{3+} [46–48], ce qui nuit à l'efficacité.

L'influence de la position du niveau $5d$ des ions Ce^{3+} sur le rendement quantique a été étudiée par Zhou *et al.* Il y est démontré que la proximité du niveau $5d$ correspondant au double de l'énergie d'absorption des ions Yb^{3+} permet d'augmenter le rendement quantique

de 161% à 194% dans une matrice d' Y_2SiO_5 entre deux sites hôtes de l'yttrium [33]. Malheureusement la plupart de ces matrices (Tableau V.1) ne sont pas compatibles avec la technologie silicium qui est la plus utilisée pour les cellules solaires cristalline conventionnelles. Le gain obtenu en termes de photons dans ces systèmes est limité par le prix requis pour adapter la fabrication d'une nouvelle structure de cellule solaire. C'est pour cette raison que de nouvelles études ont été menées sur les matrices à base de silicium telles que $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ dans SiN_x [29], dans Zn_2SiO_4 [49] ainsi que dans les oxynitride de silicium [28].

Très peu d'études sur le co-dopage $\text{Ce}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ de matrices à base de silicium sont présentes dans la littérature que ce soit les nitrures de silicium, les oxydes ou encore les oxynitrides. Il faut souligner cependant que précédemment (tableau V.2), un rendement de 156% a été obtenu par Heng et al. dans SiO_x [44].

Synthèse :

Dans cette première partie, le mécanisme de down-conversion a été expliqué ainsi que les conditions nécessaires pour son activation (proximité des ions TR, recouvrement de l'émission de l'ion sensibilisateur et de l'absorption de l'ion accepteur, ...).

Les différents rendements de transfert d'énergie qu'il est possible de retrouver dans la littérature ont été discutés : 1) le rendement interne prenant en compte les émissions des ions Ce^{3+} et Yb^{3+} , 2) le rendement interne prenant en compte seulement l'émission des ions Yb^{3+} (ces deux premiers rendements ayant comme hypothèse de départ que les ions Ce^{3+} sont dans l'état excité) et 3) le rendement externe prenant en compte le nombre d'ions Ce^{3+} qui sont excités lorsqu'ils sont en présence d'une source d'énergie (laser, lampe blanche, soleil...) ainsi que l'émission des ions Yb^{3+} .

La présence d'un transfert d'énergie via transfert de charge des ions Ce^{4+} et Yb^{2+} est aussi discuté.

L'intérêt de l'utilisation d'ions Ce^{3+} (grande section efficace d'absorption dans l'UV, émission dans le visible) et Yb^{3+} (seulement 2 niveaux d'énergie, émission proche du gap du silicium) est mis en avant.

La suite de ce chapitre se consacrera aux résultats obtenus dans une matrice de SiO_xN_y dopée Yb dans un premier temps, sur le rendement quantique interne d'un système codopé Ce-Yb dans un deuxième temps et sur la mesure de rendement externe dans un troisième temps.

II. Films minces d'oxynitrides de silicium dopés Yb^{3+}

Le chapitre III a démontré l'activité optique des ions Ce^{3+} pour le système SiO_xN_y . La solubilité des ions Yb^{3+} dans une matrice de SiO_xN_y est maintenant étudiée, ainsi que leur potentielle activité optique, afin de réaliser un système efficace de conversion de fréquence. A cette fin, une série d'échantillons de SiO_xN_y dopés Yb^{3+} a été déposée avec une densité de puissance RF (P_{RF}) sur la cible de Si fixée à $4,2 \text{ W/cm}^2$, un flux d'azote de 2 sccm, un flux d'argon de 8 sccm et une puissance RF sur la cible d' Yb_2O_3 variable de $0,15 \text{ W/cm}^2$ à $1,05 \text{ W/cm}^2$.

II.1 Composition des films de SiO_xN_y dopés Yb^{3+}

La composition des films a été obtenue par RBS et est présentée Figure V.6. Les mesures sont faites sur des échantillons non recuits. Ces mesures confirment l'incorporation d'Yb dans nos couches, même en faible quantité. L'augmentation de la densité P_{RF} sur la cible d' Yb_2O_3 permet une incorporation plus importante d'Yb (de 0,07 à 0,32%) et d'O (de 12% à 16%). Nous pouvons cependant remarquer que la quantité de silicium dans ces échantillons est globalement plus élevée que celle obtenue dans les échantillons dopés Ce avec un même flux d'azote de 2 sccm (40% pour le dopage avec une cible de CeO_2 et ici 55% pour une cible de Yb_2O_3). La remarque inverse est faite pour l'azote qui est en quantité plus faible que dans le cas du simple dopage au Ce (45% pour le dopage avec CeO_2 et 32% en moyenne pour CeO_2 -Yb).

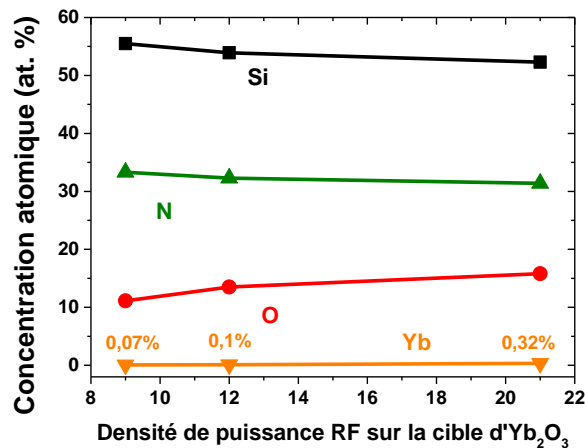


Figure V.6: Composition atomique obtenue en RBS des films de $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{Yb}^{3+}$ avec différentes densités P_{RF} sur la cible d' Yb_2O_3

II.2 Caractérisation optique des films de SiO_xN_y dopés Yb

Précédemment dans le chapitre III, nous avons vu que la matrice de SiO_xN_y pouvait avoir des défauts radiatifs centrés à 400 nm. L'émission de ces défauts ne recouvre pas l'absorption des ions Yb^{3+} (située proche de 980 nm). Par conséquent les défauts de la matrice ne peuvent pas exciter, même de manière indirecte, les ions Yb^{3+} .

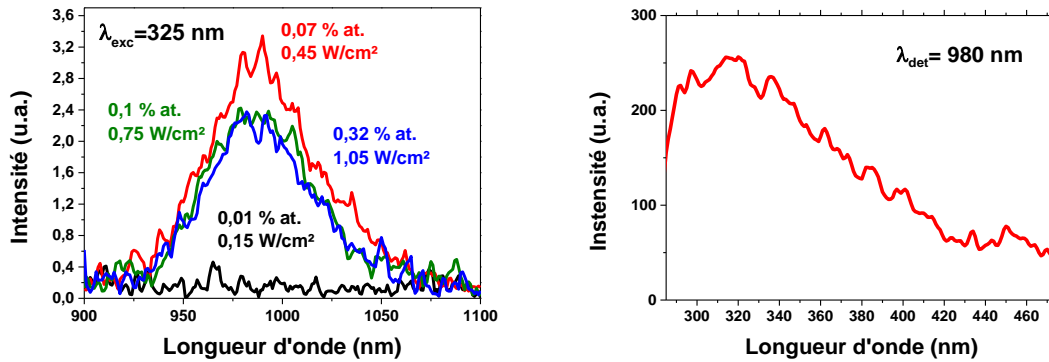


Figure V.7: (a) Spectre de PL de SiO_xN_y dopés Yb pour différentes concentrations en Yb^{3+} (Un filtre passe-haut en longueur d'onde à 630 nm a été ajouté pour supprimer le 3^{ème} ordre de l'excitation ($325 \times 3 = 975$ nm)) (b) spectre de PLE d'un échantillon $\text{SiO}_x\text{N}_y : \text{Yb}^{3+}$

La Figure V.7.a présente les spectres de PL d'échantillons de SiO_xN_y dopés Yb à différentes concentrations sous excitation à 325 nm. Pour une faible densité PRF de 0,15 W/cm² sur la cible d' Yb_2O_3 , aucune émission sur la gamme de longueur d'onde 900-1100 nm n'est détectable. En revanche de faibles pics d'émission centrés à 980 nm sont obtenus pour des concentrations plus élevées. Cette position est caractéristique des ions Yb^{3+} . Cependant, il est à noter que nous obtenons des pic assez larges qui ne reflètent pas la structure du spectre de PL (un pic intense et de faible largeur à 980 nm avec un deuxième pic beaucoup plus faible et large centré à 1030 nm (Figure V.8.b). Ceci est dû à la faible intensité de PL qui ne nous permet pas d'améliorer la résolution spectrale. La Figure V.7(b) montre le spectre de PLE de l'échantillon de $\text{SiO}_x\text{N}_y : \text{Yb}^{3+}$ avec l'émission la plus intense des ions Yb^{3+} (0,07 % at. d'Yb).

La question de la nature du mécanisme d'excitation des ions Yb^{3+} se pose ici, car la matrice ne présente aucune émission proche du domaine d'excitation des ions Yb^{3+} lorsqu'elle est excitée dans l'UV. Néanmoins, Kamenskikh *et al.* [45] ont mis en évidence la possibilité d'un transfert de charge (CT) entre les ions Yb^{2+} et Yb^{3+} permettant une excitation des ions Yb^{3+} dans l'UV ($\lambda_{\text{exc}} = 320$ nm). Le manque d'analyse XPS sur ces échantillons ne permet pas de conclure sur la présence d'ions Yb^{2+} et donc sur la possibilité d'un tel mécanisme d'excitation dans nos couches.

Cette première étude nous a permis de mettre en évidence l'incorporation d'ions Yb^{3+} dans notre matrice ainsi que leur activité optique. Une excitation indirecte est possible via les ions Yb^{2+} , mais reste très faible. Pour améliorer l'émission des ions Yb^{3+} , l'introduction d'une autre TR comme le cérium est une possibilité.

III. Films minces d'oxynitrides co-dopés Ce-Yb

Maintenant que l'incorporation d'ions Yb^{3+} optiquement actif a été démontrée, des films d'oxynitrides de silicium co-dopés $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ont été déposés afin d'étudier la possibilité d'un transfert d'énergie efficace entre ces deux TRs. Trois séries d'échantillons ont été déposées. Les deux premières avec une concentration de cérium (Ce_2O_3) constante d'environ 2 % at. et 4 % at. avec une cible d'Yb métallique, dont la densité P_{RF} a varié. Le but de ces séries est d'étudier l'influence de la concentration de cérium sur l'efficacité du transfert d'énergie ainsi que celle du dopage à l'ytterbium pour une concentration de cérium constante.

La troisième série, avec une concentration de cérium (Ce_2O_3) constante de 2 % at., mais cette fois-ci, l'ytterbium est déposé en utilisant une cible *non-métallique* (Yb_2O_3), sera comparée aux films déposés avec une cible d'ytterbium métallique.

III.1 Etude de films dopés à 4% at. de Ce et co-dopés Yb métallique à différentes concentrations

Une série d'échantillons de SiO_xN_y co-dopés Ce-Yb a été déposée avec une densité P_{RF} sur la cible de Si fixée à 4,5 W/cm², une densité P_{RF} sur la cible de CeO_2 fixée à 2,1 W/cm² et une densité P_{RF} sur la cible d'Yb variable de 0,5W/cm² à 0,9 W/cm², tandis que les flux d'azote et d'argon sont fixés respectivement à 2 et 8 sccm.

III.1.1 Composition atomique des films minces

Le Tableau V.2 présente les concentrations obtenues en RBS des différents éléments des échantillons déposés pour différentes densité P_{Yb} . Certaines valeurs sont interpolées (Annexe 2). Les barres d'erreurs pour les concentrations en Si, O et N sont de 10% et pour les concentrations en Ce et Yb de 20 % at.. La concentration en Ce reste pratiquement constante à 3,8 % at. sauf pour une forte concentration d'Yb où elle diminue de 10 %. La concentration en Yb varie en revanche de 0,06 à 0,19 % at. avec une très faible variation (0,06 à 0,07 % at.) entre 10,5 et 12,0 W.cm⁻² de P_{Yb} . L'introduction d'Yb dans la matrice semble avoir une légère influence sur l'incorporation d'oxygène puisque la concentration d'O

est passée de 25 % at. sans Yb à ≈ 29 % at. avec Yb. Mais cette différence vient plutôt du fait que l'échantillon simplement dopé Ce a été élaboré lors d'une série antérieure (Chapitre III).

Tableau V.2: Composition atomique des films de SiO_xN_y co-dopés Ce-Yb pour différentes densité de puissance RF appliquées sur la cible d'Yb (*: valeurs interpolées en Annexe 2: Figure A.)

$P_{\text{Yb}}(\text{W})$	$P(\text{RF})_{\text{Yb}}(\text{W}/\text{cm}^2)$	Si(at. %)	O(%)	N(%)	Ce(%)	Yb(%)
0	0	35,6	25	35,6	3,8	0
9,0	0,45					0,04*
10,5	0,52	42,2	27,4	26,4	3,8	0,06
12,0	0,60	42,4	28,3	25,5	3,8	0,07
13,5	0,68					0,10*
15,0	0,75					0,14*
16,5	0,83	38,3	29,5	28,4	3,4	0,19
18,0	0,90					0,25*

III.1.2 Propriétés optiques des films

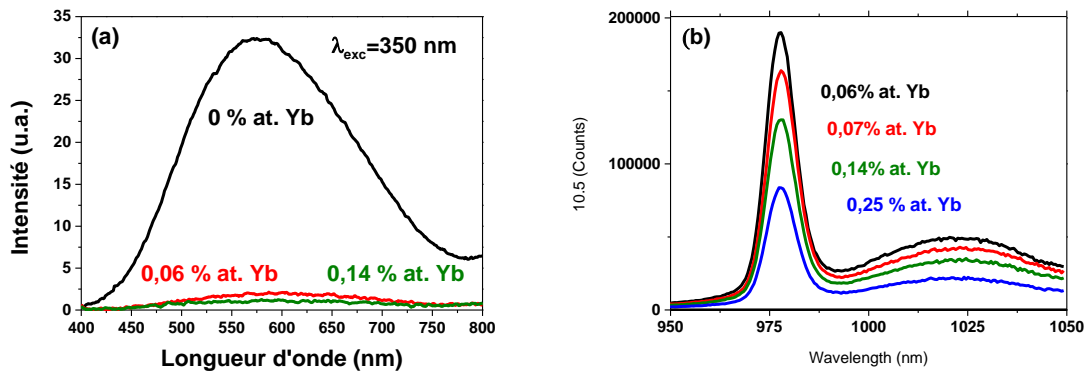


Figure V.8: Spectres de PL d'échantillons $\text{SiO}_x\text{N}_y : \text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ recuits à 900°C pour différentes concentrations en Yb (a) dans le domaine du visible (Ce^{3+}) et (b) de l'infrarouge (Yb^{3+})

Les Figure V.8.a et .b présentent les spectres de PL dans le visible et dans l'IR des échantillons de SiO_xN_y co-dopés Ce/Yb recuits à 900°C sous excitation à 350 nm. L'émission du Ce dans le visible est présentée Figure V.8.a, pour un échantillon sans Yb (courbe noire). Le pic de PL est centré à 500 nm avec une largeur à mi-hauteur de 200 nm, et correspond à la transition $5d-4f$ des ions Ce^{3+} . L'introduction d'Yb fait chuter l'intensité de PL des ions

Ce^{3+} (Figure V.8.a), et en contrepartie 2 pics émergent dans l'IR (Figure V.8.b). Ces 2 pics situés à 980 et 1030 nm sont caractéristiques de la transition ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ des ions Yb^{3+} . Les variations de l'intensité intégrée de PL en fonction de la P_{Yb} et/ou de la concentration en Yb sont réalisées Figure V.9.a et b. La brusque diminution de l'intensité de PL du Ce^{3+} au profit de l' Yb^{3+} est mis en évidence par le croisement des deux courbes.

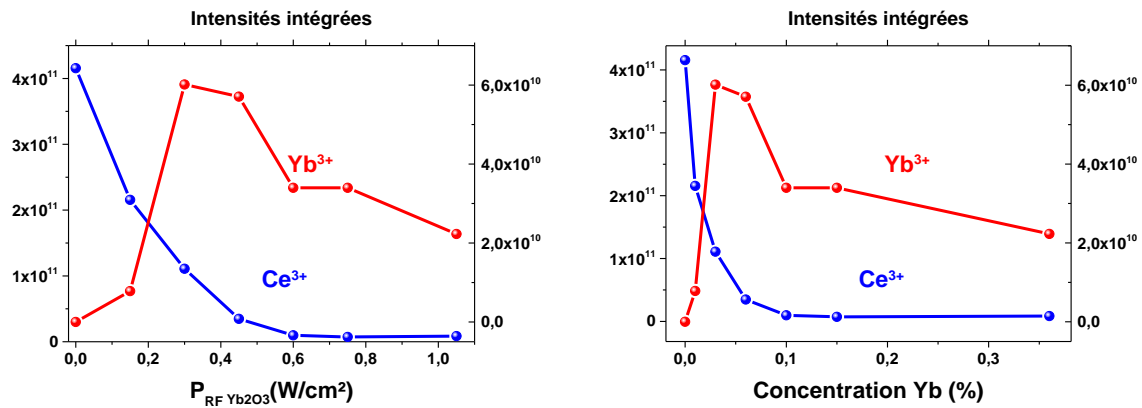


Figure V.9 : Variations des intensités intégrées des émissions des ions Ce^{3+} et Yb^{3+} en fonction de (a) la densité P_{RF} et (b) de la concentration en ytterbium

Cet "échange" d'intensité entre les spectres de PL du visible et de l'IR est la première preuve d'un transfert d'énergie coopératif possible entre les ions Ce^{3+} et Yb^{3+} . L'énergie de transition $5d \rightarrow 4f$ (500 nm = 2,53 eV) est divisée en 2 afin d'exciter deux transitions ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ (980 nm = 1,26 eV). Un comportement similaire des intensités respectives des ions Ce^{3+} et Yb^{3+} a déjà été observé dans les YAG pour Ueda *et al.* [36], où l'intensité d'émission du Ce est diminuée d'un facteur 8. D'autres matrices codopées $Ce^{3+}-Yb^{3+}$ présentent le même phénomène [31,34-36,38,43].

Dans le domaine visible Figure V.8, la chute d'intensité de luminescence des ions Ce^{3+} est brutale dès l'inclusion d'Yb. De plus, l'émission des ions Yb^{3+} est maximale dès cette petite quantité d'ions Yb^{3+} introduite. Mais, en augmentant la concentration en ions Yb^{3+} , l'intensité d'émission dans l'IR chute. Dans la plupart des études, cette diminution d'intensité est due à la concentration en Yb qui est trop élevée. Ainsi, soit les ions transfèrent leur énergie à des défauts non-radiatifs dus à cette inclusion d'Yb, soit des clusters d'Yb se sont déjà formés après un recuit à 900°C ou encore le phénomène de « quenching » apparaît (mais en principe pour plus de 10 % at. d'ions Yb^{3+}) [50]. Dans notre cas la concentration en Yb est très faible <0,5 at.% excluant la deuxième et troisième hypothèse, et ce d'autant plus que l'azote présent dans la matrice empêche la formation de cluster. Les mesures de déclin de luminescence des ions Yb^{3+} présentent une diminution de leur temps de vie avec l'augmentation de leur concentration (de 5 à 2 μ s) montrant une dégradation de la matrice (non présentés).

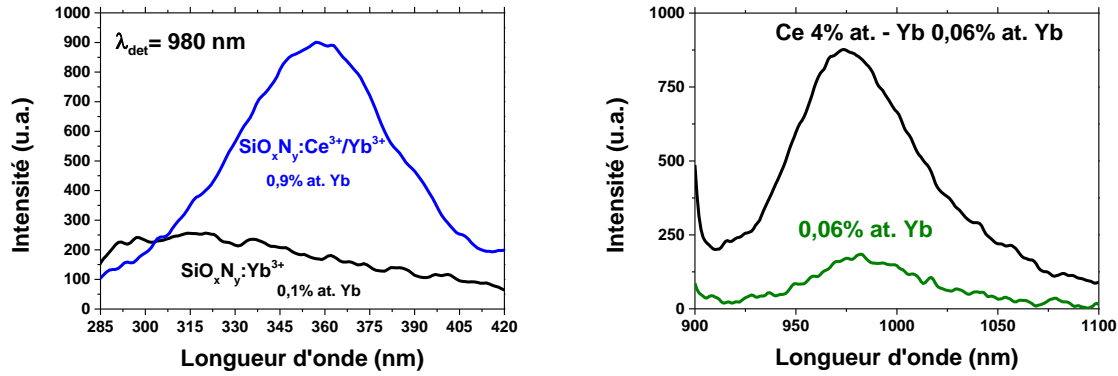


Figure V.10: (a) Spectres de PLE d'échantillons SiO_xN_y dopé Yb^{3+} (noir) et codopé Ce/Yb à une $\lambda_{\text{det}}=980 \text{ nm}$ obtenus à partir des Figure 6a et 8b (b) Spectres de PL de $\text{SiO}_x\text{N}_y : \text{Yb}^{3+}$ (vert) et $\text{SiO}_x\text{N}_y : \text{Ce}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ (en noir) pour une excitation à 360 nm

La Figure V.10.a montre les spectres de PLE d'un échantillon dopé Yb^{3+} (en noir) (vu figure V.7.b) et codopé $\text{Ce}-\text{Yb}$ (en bleu) en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour une détection de la transition ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ des ions Yb^{3+} . Le spectre de PLE montre aussi que la plage d'excitation des ions Yb^{3+} est aussi large que celle des ions Ce^{3+} (100 nm de large). L'excitation maximale des ions Yb^{3+} dans le cas du co-dopage est situé à 360 nm alors que pour le simple dopage, elle est située à 315 nm. Il est à noter que l'effondrement de la sensibilité du détecteur ne permet pas de situer précisément cette dernière, et peut donc se situer dans l'UV plus profond, mais en tout cas bien inférieure à 360 nm. Il faut aussi noter que l'excitation des ions Yb^{3+} est environ quatre fois plus efficace avec l'introduction d'ions Ce^{3+} , avec un déplacement du pic de PLE d'au moins 55 nm dans le rouge. La Figure V.10.b présente les spectres de PL dans l'IR des échantillons de SiO_xN_y dopés Yb^{3+} et co-dopés $\text{Ce}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$. Pour un échantillon sans cérium, une faible émission des ions Yb^{3+} est observée. Lorsque le cérium est incorporé dans la couche, une augmentation de l'intensité de PL d'un facteur 5 est observée. L'intérêt d'un co-dopage pour l'émission de l' Yb^{3+} est ici mis en évidence.

Ce maximum d'excitation des ions Yb^{3+} (360 nm) sur la Figure V.10, est très proche de l'excitation maximale des ions Ce^{3+} vu au chapitre III (370 nm) montrant que l'excitation des ions Yb^{3+} se fait via les ions Ce^{3+} dans le cas du co-dopage.

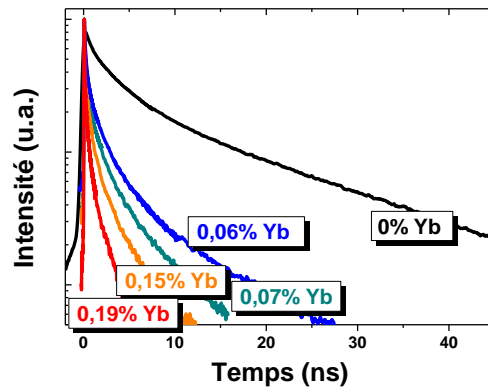


Figure V.11 : Spectre des déclin de luminescence des ions Ce^{3+} mesurés à 500 nm sous excitation à 360 nm pour différentes concentrations en Yb

Les mesures de temps de vie permettent de quantifier l'efficacité quantique de transfert de DC entre 2 TR. La Figure V.11 présente les mesures de déclin de luminescence (chap II-§III.3) des ions Ce^{3+} à 500 nm ($5d \rightarrow 4f$) sous excitation à 360 nm pour cette même série d'échantillons et pour différentes concentrations en Yb^{3+} . Pour obtenir les différents temps de vie, usuellement les courbes peuvent être simulées. Ici, ces courbes ne sont pas mono-exponentielles rendant le fit imprécis. La formule (28) permet de décomposer le spectre en deux exponentielles. Une autre méthode utilisée est de calculer le temps de vie moyen à l'aide de la formule (29) (conf. § I.2.2), qui correspond à une pondération des 2 temps de vie obtenus sur la 1^{ère} formule suivant le poids de chaque durée de vie τ_1 et τ_2 . Nous nous focaliserons sur cette valeur T_m dans les discussions et analyses.

$$y = y_0 + A_1 \exp\left(-\frac{x - x_0}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{x - x_0}{\tau_2}\right) \quad 28$$

$$T_m = \int_0^{\infty} \frac{I(t)}{I_0} dt \quad 29$$

avec $I(t)$ l'intensité du temps de vie et I_0 son maximum. Les valeurs obtenues à l'aide de cette formule et celles obtenues après ajustement de la courbe avec deux exponentielles sont présentées dans le Tableau V.3 pour les différents échantillons.

Tableau V.3 : Temps de vie des ions Ce^{3+} obtenus après ajustement des spectres de déclin de luminescence et par intégration

$P_{\text{Yb}}(\text{W}/\text{cm}^2)$	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	T_m (ns)
0	2	16	7,7
10,5	0,815	5,7	2,06
12	0,4	2,7	1,78
13,5	0,3	2,3	1,30
16,5	0,25	1,88	0,95

Le temps de vie T_m obtenu pour un échantillon simplement dopé Ce^{3+} est de 7,7 ns. Cette valeur de 7,7 ns est inférieure à celles obtenues dans la plupart des matrices, où elle se situe entre 20 et 50 ns [34,35,41]. Dans la littérature Gao *et al.* ont obtenu un temps de vie des ions Ce^{3+} de 9 ns qui est proche de celui présenté ici [38]. Ce temps de vie court peut provenir du taux de dopage élevé, puisque les ions Ce^{3+} sont proches les uns des autres facilitant un transfert d'exciton de proche en proche sans émission de photons [51] ou bien de l'environnement chimique des ions Ce^{3+} différent dans SiO_xN_y que dans d'autres matrices.

L'introduction d'Yb fait chuter le temps de vie des ions Ce^{3+} de près de 8 ns à moins d'une nanoseconde. La réduction brutale de la durée de vie de 7,7 ns à 2,06 ns, dès le 1^{er} codopage, s'apparente à la variation de l'intensité du Ce^{3+} (Figure V.8.a). Autrement dit, cette diminution d'intensité pourrait être attribuée, du moins en partie, au transfert d'énergie entre les ions Ce^{3+} et Yb^{3+} qui réduirait cette durée de vie.

III.1.3 Estimations de rendements quantiques internes

Comme expliqué en début de chapitre, l'efficacité totale du transfert d'énergie η_{IQE} entre les deux TR est calculée grâce à la relation (23) :

$$\eta_{IQE} = 2 - \frac{\tau_{Tot}^{Ce-Yb}}{\tau_{Tot}^{Ce}}$$

Mais cette efficacité surestime le rendement de DC, puisqu'il prend en compte non seulement l'efficacité des ions Yb^{3+} , mais aussi celle du Ce^{3+} . Ainsi, l'efficacité des ions Yb^{3+} est uniquement prise en compte (25).

$$\eta_{IQE}^{Yb} = 2 \cdot \eta_{TE}^{Yb} = 2 \times \left(1 - \frac{\tau_{Tot}^{Ce-Yb}}{\tau_{Tot}^{Ce}} \right)$$

avec τ_{Tot}^{Ce} et τ_{Tot}^{Ce-Yb} , les temps de vie des ions Ce^{3+} avec et sans Yb^{3+} respectivement. Rappelons le, ces calculs ne prennent pas en compte la quantité de photons absorbés par la matrice.

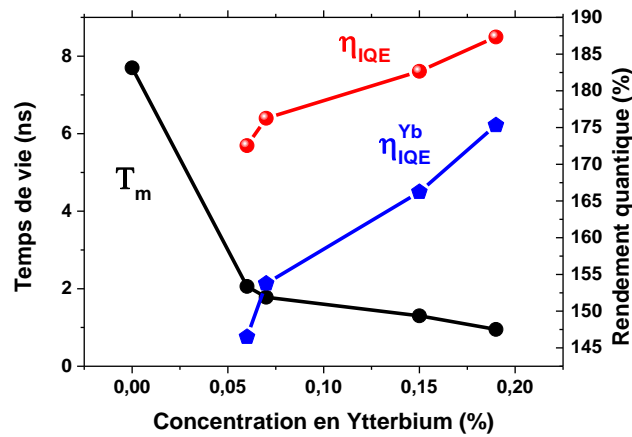


Figure V.12 : Temps de vie (T_m) des ions Ce^{3+} mesurés à 500 nm sous excitation à 360 nm et rendements quantiques internes (η_{IQE} et η_{IQE}^{Yb}) du transfert d'énergie coopératif entre les ions Ce^{3+} et Yb^{3+} en fonction de la concentration en Yb^{3+}

La Figure V.12 montre la variation de la durée de vie du Ce^{3+} (échelle de gauche) obtenue Tableau V.3, en fonction de la concentration en Yb^{3+} et les rendements internes déduits (échelle de droite). Ces calculs présupposent que la concentration en Ce^{3+} reste constante pour tous les échantillons, ce que nous avons obtenu avec une variation d'environ 10% (3,4-3,8 at.% - Tableau V.2)). L'efficacité quantique interne totale η_{IQE} obtenue varie de 170% pour une concentration faible en ytterbium (0,06 at.%) à 187% pour une concentration plus élevée (0,19 at.%). Alors que la concentration d'ytterbium est multipliée par 3, ces rendements restent proches. En effet, la variation de la durée de vie du Ce^{3+} , et donc des efficacités, apparaît dès la première inclusion d'ytterbium et fait chuter sa durée de vie de près d'un facteur 4 (Tableau V.3), pour ne varier que d'un facteur 2 par la suite avec un dopage plus important d'ytterbium. Dans le cas de l'efficacité quantique de transfert interne (η_{IQE}^{Yb}), la valeur passe de 146 % à 175 %. On peut appliquer les mêmes remarques descriptives que pour η_{IQE} .

La valeur maximale de l'efficacité quantique interne totale η_{IQE} de 187 % pourrait signifier que 1 photon issu des ions Ce^{3+} génère environ 1,9 photon provenant des ions Yb^{3+} . Mais en réalité, comme nous l'avons mentionné ci-dessus, la valeur maximale pour l'effet de down-conversion (η_{IQE}^{Yb}) est de 175 %, soit 1,7 photon d' Yb^{3+} pour 1 photon du Ce^{3+} .

Ces valeurs d'efficacité, de plus de 100% signifient bien qu'en moyenne un ion Ce^{3+} excite plus d'un ion Yb^{3+} . Des rendements aussi élevés ont déjà été approchés dans d'autres systèmes [30,34,35,38]. En effet, si l'on compare avec le Tableau V.1, le rendement le plus élevé atteint est de 194% par Zhou *et al.* [33]. Pour ce qui est des matrices à base de silicium seul Heng *et al.* présentent un rendement de 156% dans SiO_x [41], plus faible que celui obtenu ici de 187% dans SiO_xN_y .

Dans ce système la quantité d'ion Ce^{3+} est beaucoup plus élevée que celle d'ions Yb^{3+} , avec un facteur 19 entre leur concentration. Pour réduire ce facteur, il est possible soit d'augmenter le dopage ytterbium, soit diminuer le dopage cérium. Compte tenu de la limite de solubilité des ions Yb^{3+} observée en PL, la concentration en cérium sera diminuée.

III.2 Étude de films dopés à 2% de Ce et co-dopés Yb métallique à différentes concentrations

Pour cette série, les échantillons ont été déposés avec une densité P_{RF} sur la cible de Si fixée à $4,5 \text{ W/cm}^2$, une P_{RF} sur la cible de CeO_2 fixée à $1,1 \text{ W/cm}^2$ et une puissance sur la cible d'Yb variable de $0,45 \text{ W/cm}^2$ à $0,8 \text{ W/cm}^2$, tandis que les flux d'azote et d'argon sont fixés respectivement à 2 et 8 sccm.

III.2.1 Composition des films

Le Tableau V.4 présente la composition atomique des films obtenue par RBS en fonction de la densité de puissance appliquée sur la cible d'Yb. La concentration en cérium est restée globalement constante à 2,2 % at. La concentration en Yb varie de 0,1 % at à 0,9 % at, (voire même 1,8 % at. par interpolation). Cette concentration d'ytterbium est donc 3 à 4 fois plus importante que la 1^{ère} série présentée.

Tableau V.4 : Composition atomique des films de SiO_xN_y co-dopés Ce-Yb pour différentes densité de puissance RF appliquées sur la cible d'Yb

$P_{\text{Yb}}(\text{W})$	$P(\text{RF})_{\text{Yb}}(\text{W/cm}^2)$	Si(% at.)	O(% at.)	N(%)	Ce(%)	Yb(%)
0	0	38,7	18,9	39,7	2,2	0
9	0,45	40,7	16,2	40	2,17	0,1
10,5	0,52	40,3	16	40	2,2	0,9
12	0,6	40,4	16	40,4	2	0,9
16,5	0,83	40,1*	15,8*	40,4*	1,9*	1,8*

*valeurs interpolées des résultats RBS

III.2.2 Propriétés optiques des films

Les Figure V.13.a et .b compare respectivement les intensités intégrées des émissions des ions Ce^{3+} et Yb^{3+} recuits à 900°C sous excitation à 350 nm en fonction de P_{RF} appliquée sur la cible d'Yb et la concentration d' Yb^{3+} . En analysant la Figure V.13.a, le maximum d'intensité

de PL pour les ions Yb^{3+} n'est pas, là encore, obtenu pour la plus forte concentration en Yb. Deux régimes sont observés. Le premier, où l'intensité de PL des ions Ce^{3+} décroît et celle des ions Yb^{3+} en revanche croît. Ce premier régime correspond à un potentiel transfert d'énergie entre les ions TR, les ions Ce^{3+} transfèrent leur énergie aux ions Yb^{3+} et exaltent leur émission. Un deuxième régime, où les intensités de PL des deux TRs diminuent conjointement comme dans le cas précédent. Ici les ions Ce^{3+} ont transféré la totalité de leur énergie aux ions Yb^{3+} et ces derniers, se désexcitent de manière non radiative, via les défauts générés par le dopage TR.

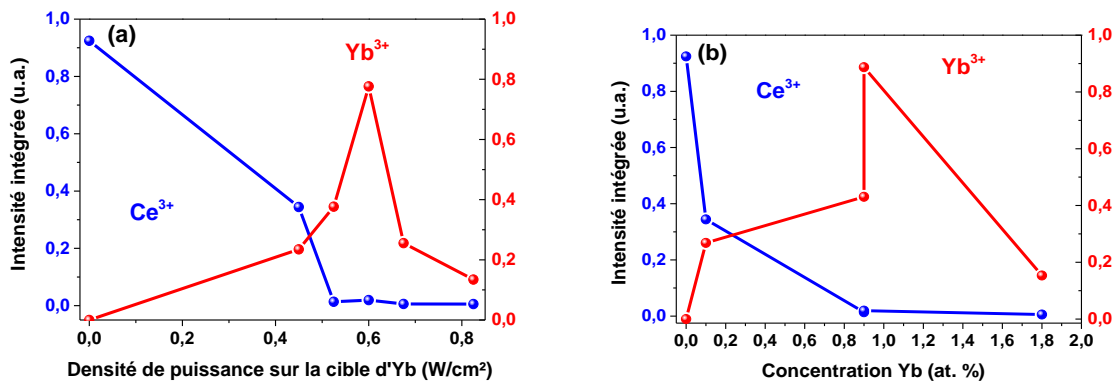


Figure V.13 : Variations des intensités intégrées des émissions des ions Ce^{3+} et Yb^{3+} en fonction de (a) la densité P_{RF} et (b) de la concentration en ytterbium

La Figure V.14 présente les mesures de déclin de luminescence des ions Ce^{3+} pour cette même série d'échantillons et pour différentes concentrations en Yb^{3+} .

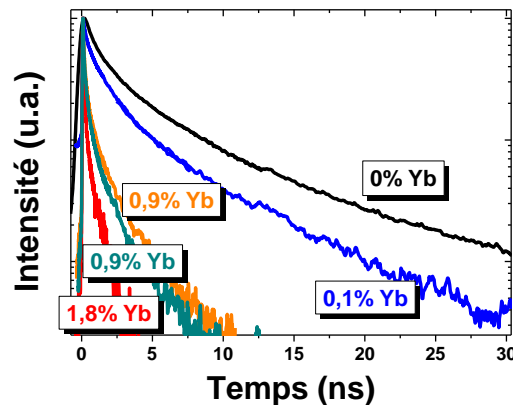


Figure V.14 : Spectre des déclin de luminescence des ions Ce^{3+} mesurés à 500 nm sous excitation à 360 nm pour différentes concentrations en Yb

Le temps de vie des ions Ce^{3+} dans l'échantillon simplement dopé cérium est de 4,1 ns (Tableau V.5). Réduire la concentration en dopants Ce (ici 2,0 at.% contre 3,8 at. % dans le § précédent), permet de diminuer la probabilité d'échange entre les ions Ce^{3+} , et augmente

ainsi le temps de vie. Dans notre cas, diminuer le dopage Ce^{3+} à l'effet inverse, puisque le temps de vie a diminué de 7,7 ns à 4,1 ns. Ceci implique, que le facteur prédominant jouant sur le temps de vie des ions Ce^{3+} est son environnement et non la concentration en TR. En effet, les échantillons dopés à 3,8.% at. de Ce^{3+} ont une matrice plus riche en oxygène (≈ 25 % at. contre $\approx 18,9$ % at.) et un temps de vie se rapprochant du temps de vie obtenu dans des matrices de SiO_x (19,39 ns [41]), alors que les échantillons de cette série dopé à 2 % at. sont plus riches en azote. De plus, Weimmerskirch *et al.* ont observé une variation du temps de vie des ions Ce^{3+} en fonction de son environnement chimique ; lorsque le nombre de défauts diminue, le temps de vie du cérium augmente (36ns à 58ns), lorsque des clusters de cérium se forment le temps de vie diminue (58 à 36 ns) et lorsque des silicates de cérium se forment le temps de vie diminue d'avantage 36 ns à 20 ns) [51]. Ces résultats mettent en évidence l'influence de l'environnement sur le temps de vie des ions Ce^{3+} .

Tableau V.5 : Temps de vie des ions Ce^{3+} obtenus après ajustement des spectres de déclûin de luminescence et par intégration

$P_{\text{Yb}}(W)$	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	T Intégration (ns)
0	1.2	7.2	4.1
10.5	1.14	5.4	2.88
12	0.8	1.9	1.23
13.5	0.3	1.64	1.24
16.5	0.27	1.65	0.765

On note ici aussi que l'introduction d'Yb fait diminuer encore le déclûin des ions Ce^{3+} (Figure V.14), preuve d'un transfert d'énergie coopératif. Les temps de vie sont calculés de la même façon que précédemment. Ici aussi l'introduction d'Yb diminue le temps de vie des ions Ce^{3+} allant de 4 ns à moins d'1 ns. Le Tableau V.5 résume les valeurs obtenues.

III.2.3 Rendement

La Figure V.15 montre les rendements quantiques calculés utilisant les formules (23) et (25). Avec la diminution du temps de vie des ions Ce^{3+} , le rendement quantique interne passe de 130% pour la concentration en Yb la plus faible à 180% pour la plus grande concentration. Dans le cas de l'efficacité quantique de transfert interne (η_{IQE}^{Yb}), la valeur passe de 60% à 160%. Ici un facteur 1 est calculé entre les concentrations maximales d'Yb et Ce donnant le meilleur rendement (160%).

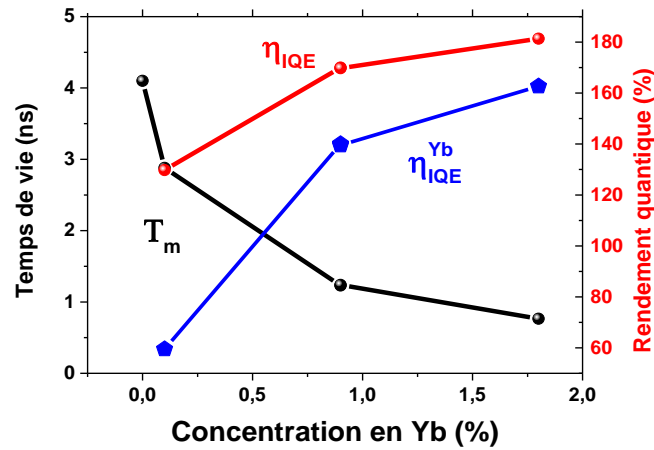


Figure V.15 : Temps de vie des ions Ce^{3+} mesurés à 500 nm sous excitation à 360 nm et rendements quantiques (η_{IQE} et η_{IQE}^{Yb}) du transfert d'énergie coopératif entre les ions Ce et Yb en fonction de la concentration en Yb

III.3 Influence de la composition de la cible (Yb_2O_3 et Yb métallique) sur les propriétés des films co-dopés Ce-Yb

Pour cette dernière série, une cible d' Yb_2O_3 a été utilisée et non une cible métallique d'Yb avec grille. Les échantillons ont été déposés avec une densité P_{RF} sur la cible de Si fixée à 4,5 W/cm^2 , une P_{RF} sur la cible de CeO_2 fixée à 1,1 W/cm^2 et une densité de P_{RF} sur la cible d' Yb_2O_3 variable de 0,45 W/cm^2 à 0,8 W/cm^2 , tandis que les flux d'azote et d'argon sont fixés respectivement à 2 et 8 sccm.

III.3.1 Composition des films

Le Tableau V.6 présente les concentrations en éléments des échantillons de SiO_xN_y co-dopés Ce/Yb déposés avec une cible d'oxyde d'Ytterbium (Yb_2O_3). L'utilisation d'une cible oxydée d'Yb diminue la concentration en oxygène (diminution de 15 % at. à 10 % at. avec la puissance) si l'on compare avec la série précédente pour une même concentration de Ce (30 % at. à 15 % at.). L'augmentation de la puissance permet d'incorporer plus d'Yb dans la couche (0,06 à 0,36 % at.), mais la concentration en ions Ce^{3+} est toujours au moins 5 fois plus grande qu'en ions Yb^{3+} .

Tableau V.6 : Composition atomique des films de SiO_xN_y co-dopés Ce-Yb pour différentes densité de puissance RF appliquées sur la cible d'Yb

$P_{\text{Yb}_2\text{O}_3}(\text{W})$	$P(\text{RF})_{\text{Yb}}(\text{W}/\text{cm}^2)$	Si(at. %)	O(%)	N(%)	Ce(%)	Yb(%)
0	0	38.7	18.9	39.7	2.2	0
9	0,45	49.9	15	33.3	1.6	0.06
12	0,6	51.6	15.49	30.9	1.8	0.10
21	1.05	54.3	10.8	32.5	1.9	0.36

III.3.2 Propriétés optiques des films

La Figure V.16 présente l'évolution des intensités de PL intégrées des ions Ce^{3+} et Yb^{3+} en fonction de la puissance appliquée sur la cible d' Yb_2O_3 . L'évolution des différentes intensités est similaire aux deux études précédentes. Celle des ions Ce^{3+} décroît avec la concentration en Yb^{3+} . Dans l'IR, deux régimes sont aussi observés, avec un premier où l'intensité des ions Yb^{3+} augmente et un deuxième où cette intensité diminue. Utiliser une cible d' Yb_2O_3 permet d'obtenir des variations de concentrations d'ytterbium plus aisément contrôlables donnant une variation de PL mieux définie.

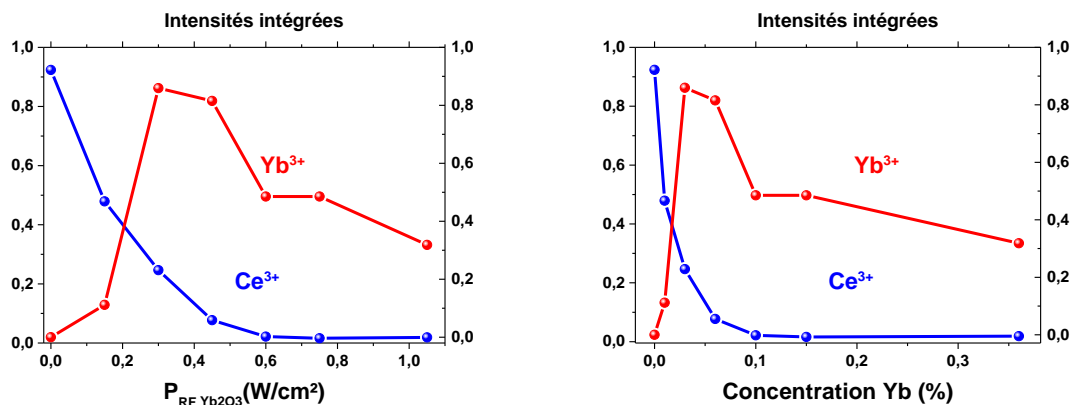


Figure V.16 : Variations des intensités intégrées des émissions des ions Ce^{3+} et Yb^{3+} en fonction de (a) la densité P_{RF} et (b) de la concentration en ytterbium

La Figure V.17 présente les spectres de déclin de luminescence des ions Ce^{3+} mesurés à 500 nm en fonction du temps pour différentes concentrations en Yb^{3+} . Le constat est le même que pour les 2 études précédentes, l'introduction d'Yb induit une diminution des courbes de déclin de luminescence des ions Ce^{3+} . Encore une fois un mécanisme de transfert d'énergie coopératif est mis en évidence.

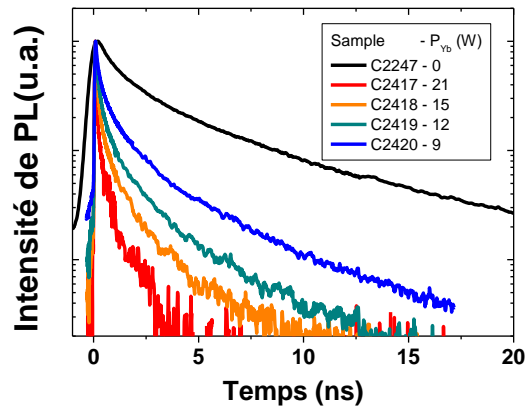


Figure V.17 : Spectre des déclin de luminescence des ions Ce^{3+} mesurés à 500 nm sous excitation à 360 nm pour différentes concentrations en Yb

Les temps de vie mesurés, toujours en utilisant les formules (28) et (30), sont résumés dans le Tableau V.7. Les valeurs trouvées sont très proches des valeurs obtenues pour la série obtenue avec une cible d'Yb métallique dopée avec 2 % at. de Ce.

Tableau V.7: Temps de vie des ions Ce^{3+} obtenus après ajustement des spectres de déclin de luminescence et par intégration

$P_{\text{Yb}}(\text{W})$	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	T_m (ns)
0	1.2	7.2	4.1
9	0.45	2.7	1.73
12	0.3	2.1	1.29
15	0.3	1.8	1
21	0.126	1.8	0.7

III.3.3 Rendement quantique interne

La Figure V.18 présente les rendements quantiques obtenus à l'aide de la formule (23) et des temps de vie présentés Tableau V.7. Pour cette série, le rendement η_{IQE} est de 150% pour la concentration en Yb la plus faible et augmente jusqu'à atteindre 183%. Dans le cas de l'efficacité quantique de transfert interne ($\eta_{\text{IQE}}^{\text{Yb}}$), la valeur passe de 115 % à 165 %.

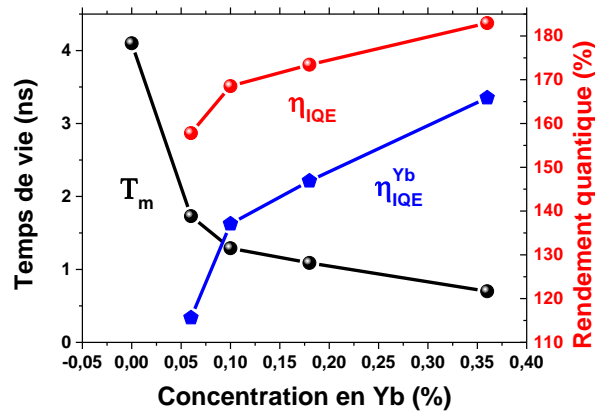


Figure V.18 : Temps de vie des ions Ce^{3+} mesurés à 500 nm sous excitation à 360 nm et rendements quantiques (η_{IQE} et η_{IQE}^{Yb}) du transfert d'énergie coopératif entre les ions Ce et Yb en fonction de la concentration en Yb

Globalement les rendements obtenus avec une cible métallique et oxydée pour une même concentration en Ce sont similaires, l'utilisation d'une cible oxydée permettant quand même d'avoir un dopage plus précis.

III.4. Bilan des rendements quantiques externes

Les rendements obtenus dans ce chapitre sont récapitulés dans le tableau ci-dessous (Tableau V.8).

Tableau V.8 : Rendements quantiques internes obtenus pour les différentes séries étudiées

Rendement quantiques internes Maximaux	η_{IQE}	η_{IQE}^{Yb}
Serie 1: Ce 4 at. % Yb métallique	187 %	175 %
Serie 2: Ce 2 at. % Yb métallique	181 %	162 %
Serie 3: Ce 2 at. % Yb_2O_3	183 %	165 %

Les valeurs de rendement quantique internes obtenues sont quasiment identiques. L'effet d'une augmentation de la concentration de Ce à un faible effet (181 % à 187 %) probablement dû au fait que le rapport de concentration entre le Ce et l'Yb sont très importants avec 5 fois plus de cérium (sauf pour un échantillon de la série 2 où le rapport est de 1).

De même pour une concentration en Ce constante (2 % at.) la diminution en oxygène observée pour la série 3 (15-10 % at.) par rapport à la série 2 (19 % at.) ne semble pas jouer sur le rendement quantique (181-183%).

La légère augmentation de rendement observée pour la 1^{ère} série peut s'expliquer par la diminution de la distance entre TR avec l'augmentation de la concentration en dopants Ce^{3+} (4% at. dans la série 1 comparé à 2% at. % dans les séries 2 et 3) et donc favorisant le transfert d'énergie coopératif.

Cette partie a démontré la possibilité d'un transfert d'énergie coopératif entre les ions Ce^{3+} et Yb^{3+} présents dans une matrice de SiO_xN_y . La diminution d'intensité de PL des ions Ce^{3+} couplés avec l'augmentation de celle des ions Yb^{3+} est la première preuve en faveur de ce transfert. Pour la première série par exemple, le temps de vie des ions Ce^{3+} diminue de 7,7 ns à moins de 1ns, avec l'introduction d'ytterbium, deuxième preuve de ce transfert d'énergie coopératif.

La concentration en ions Ce^{3+} influe peu sur le rendement quantique interne car la proportion $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ reste élevée dans tous les cas. Ces rendements quantiques internes élevés ont été calculés à partir des mesures de temps de vie (115 à 165% pour $\eta_{\text{IQE}}^{\text{Yb}}$). La seule remarque se fait pour le dopage le plus élevé en ions Ce^{3+} (4%), qui permet d'avoir des distances inter-ions plus faibles et augmente très légèrement les rendements.

IV. Rendement quantique externe

Les mesures présentées ci-dessus supposent qu'un ion Ce^{3+} est au départ dans l'état excité et quantifient le transfert vers les ions Yb^{3+} . Cette partie se focalise sur le rendement quantique externe total obtenu à l'aide d'une sphère intégrante, prenant en compte le nombre d'ions Ce^{3+} excités, après excitation optique du film déposé.

IV.1. Mesure du rendement quantique externe

La Figure V.19 présente les spectres nécessaires utilisés pour le calcul du rendement quantique externe. La Figure V.19.a présente la diffusion Rayleigh du substrat seul et de l'échantillon. La différence de ces deux spectres permet d'obtenir la quantité de photons absorbés par la couche mince. La Figure V.19.b présente l'émission dans l'infrarouge des ions Yb^{3+} , dans le cas d'un substrat seul et pour le film mince déposée. Le Tableau V.9 résume les différents rendements internes obtenus précédemment et externes en utilisant la formule (27) sur les échantillons présentant les meilleures émissions d'ytterbium. Le temps d'acquisition est aussi pris en compte dans le calcul (area balance factor).

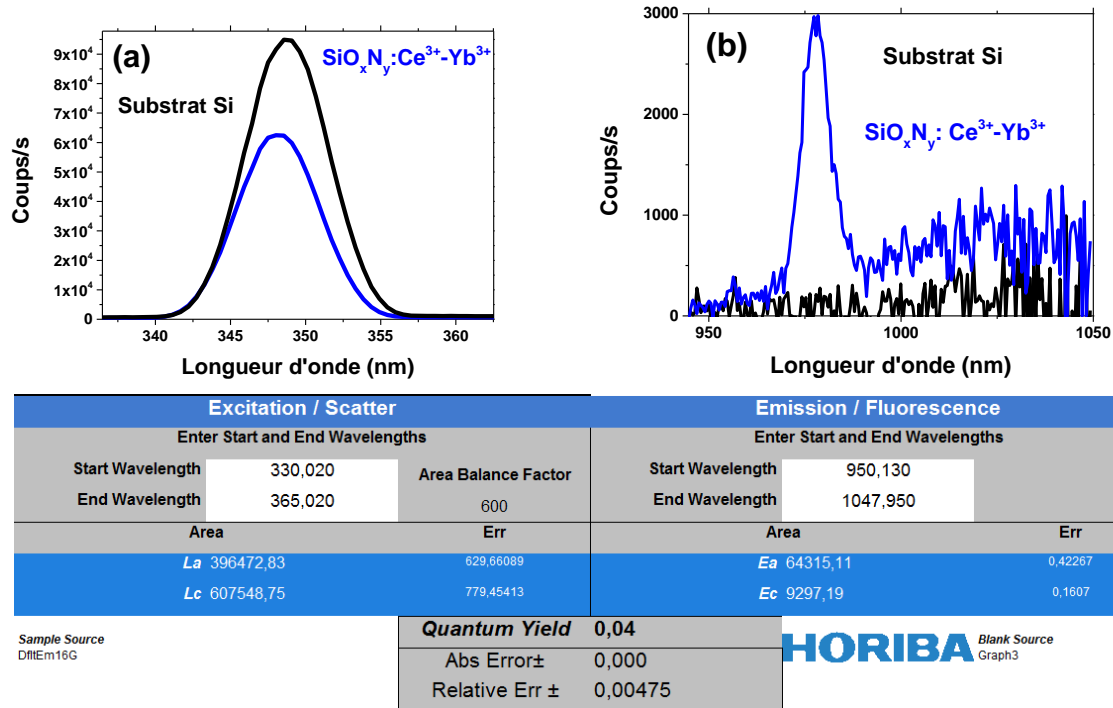


Figure V.19 : Spectres de PL utilisés pour la mesure du rendement quantique externe (a) spectres de PL de la diffusion Rayleigh dans le domaine de l'excitation d'un substrat seul et de $\text{SiO}_x\text{N}_y : \text{Ce}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ (b) spectres de PL d'un substrat seul et de la couche $\text{SiO}_x\text{N}_y : \text{Ce}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ dans le domaine IR (c) suivi des valeurs correspondantes *La*, *Lc*, *Ea* et *Ec*.

Tableau V.9 : Rendements quantique interne (η_{IQE}^{Yb}) et externe de différentes couches $\text{SiO}_x\text{N}_y : \text{Ce}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$

	η_{IQE}^{Yb}	η_{EQE}^{Yb}
C2359	172	0.04
C2361	176	0.72
C2363	182	0.06
C2365	170	0.01

Les rendements quantiques externes η_{EQE}^{Yb} obtenus ont des valeurs inférieures à 1% et sont très loin des valeurs des rendements quantiques internes η_{IQE}^{Yb} calculées. Les différentes raisons possibles expliquant ces faibles rendements sont discutées ci-dessous.

IV.2. Hypothèses et perspectives

Il faut garder à l'esprit, que dans ces mesures, la section efficace d'absorption du système $\text{SiO}_x\text{N}_y : \text{Ce}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$, ne rentre pas en jeu. C'est bien la part de photons émise par l'Yb

que l'on compare à la part de photons absorbés par la couche, quel que soit cette part, même si cette dernière est faible. C'est donc à partir de cette part absorbée que la réflexion sur les pertes des porteurs doit être envisagée.

La Figure V.20 permet de visualiser les différents processus possibles de redistribution des porteurs après absorption et les canaux de désexcitation sur l'ensemble du système SiO_xN_y : $\text{Ce}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$.

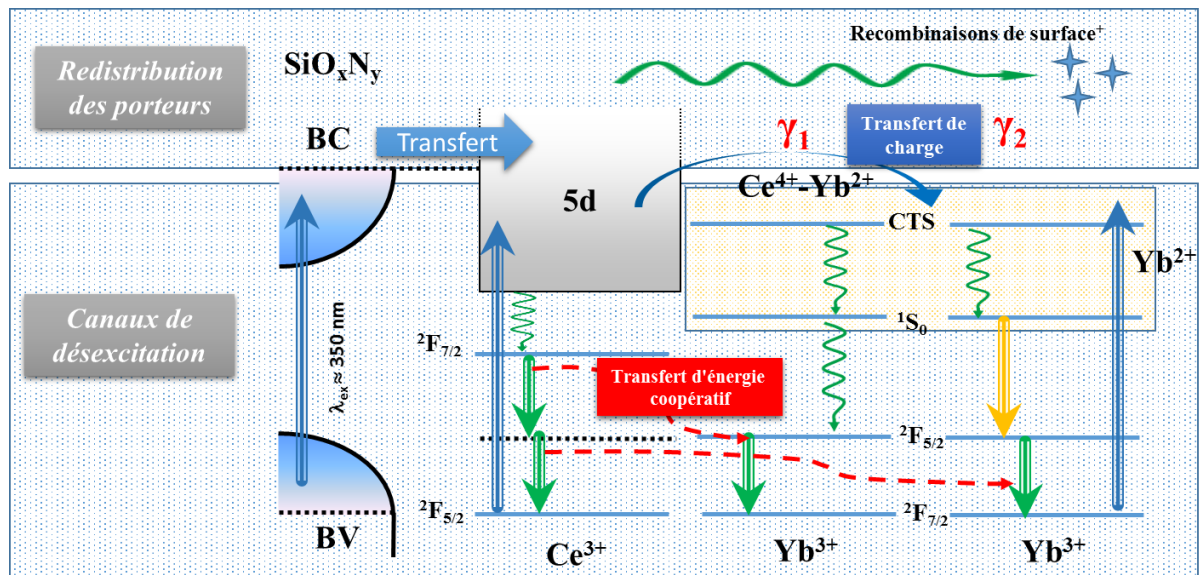


Figure V.20 : Schéma des différents processus de redistribution des porteurs possibles et des canaux de désexcitations dans le système SiO_xN_y : $\text{Ce}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$

Même si le cérium possède l'avantage d'avoir une section efficace d'absorption plus grande que les autres TR, l'absorption de la matrice ne peut être négligée et ce faible rendement pourrait être dû en majorité à la matrice. En effet, la mesure prend en compte le nombre de photons absorbés à la fois, par la matrice et par les ions Ce^{3+} . Les pertes par recombinaison de surface (liaisons pendantes) intrinsèque à la matrice hôte, induisent une faible part de photons injectés dans les TR et donc un faible rendement. Toutefois, un transfert d'énergie de la matrice vers les ions Ce^{3+} est toujours possible.

- Dans le cas où les ions Ce^{3+} se retrouvent excités, plusieurs canaux de désexcitation sont possibles (Figure V.20):

α) Un canal de désexcitation par émission des ions Ce^{3+} dans le visible peut être évoqué. Mais cette voie de désexcitation est grandement diminuée avec l'introduction d'ytterbium comme le prouve la Figure V.8.

β) Le transfert d'énergie coopératif vers deux ions Yb^{3+} présenté dans ce chapitre.

Ce mécanisme, pour être optimal, doit avoir un rapport de concentration de deux ions Yb^{3+} pour un ion Ce^{3+} , soit un rapport $[\text{Ce}^{3+}]/[\text{Yb}^{3+}]$ de 0,5. Cependant, les mesures RBS ont révélé que les concentrations atomiques de l'Yb sont très faibles au regard de celles du Ce^{3+} . En effet les rapports $[\text{Ce}^{3+}]/[\text{Yb}^{3+}]$ varient de 1 à près de 60 sur les 3 séries. C'est même lorsque ce rapport est le plus grand ($[\text{Yb}^{3+}]$ la plus faible) que l'émission de l'Yb est la plus intense, puisque l'intensité diminue ensuite avec $[\text{Yb}^{3+}]$. Ce déséquilibre ne permet pas une pleine efficacité du transfert coopératif et contribue à des pertes.

Cependant, si le transfert n'était pas efficace, les ions Ce^{3+} présenteraient une émission quasi constante avec l'introduction de l'Yb et il n'y aurait pas cette inversion des courbes d'intensité de PL intégrée constatée pour les 3 séries (Figure V.9-13-16). Ceci nous amène à considérer aussi la redistribution des porteurs dans la matrice.

γ) Un transfert de charge :

γ₁) *transferts de charge*: une relaxation non-radiative d'un état de charge (CTS: charge transfert state) vers le niveau $^4\text{F}_{5/2}$ de l' Yb^{3+} via le niveau fondamental $^1\text{S}_0$ de l' Yb^{2+} [44].

γ₂) *transferts de charge*: une relaxation radiative d'un état de charge (CTS) vers le niveau $^4\text{F}_{5/2}$ de l' Yb^{3+} via le niveau fondamental $^1\text{S}_0$ des ions Yb^{2+} . Dans ce cas il y a deux photons émis, mais d'énergies différentes.

Le transfert de charge (TC), impliquant les 2 cas (γ₁ et γ₂), a été abordé au §II.2. de ce chapitre. Nous avons mentionné que cet effet est difficilement quantifiable. Ces deux cas ont été mis en évidence surtout dans la matrice hôte diélectrique $\text{Ce}^{3+}\text{-Yb}^{3+}\text{:YAG}$. [43,44,52]. Or, comme la littérature à base de matrice Si n'est pas très importante sur ce système Ce-Yb, il est difficile de savoir si de tels transferts existent dans SiO_xN_y . Seul Heng *et al.* dans la matrice SiO_x [44] mentionnent sa possible existence, mais sans pouvoir mettre en évidence ce TC alors qu'ils trouvent une efficacité quantique interne de 112 %, bien inférieure aux nôtres. Le plus important est que ce phénomène de TC n'est pas pris en compte dans la théorie des efficacités quantiques internes explicitées au début de ce chapitre. En effet, si le transfert de charge existe, et serait même prépondérant par rapport au transfert coopératif, la chute de la durée de vie du Ce avec l'introduction de l'Yb ne serait pas due au transfert d'énergie coopératif, mais bien à ces transferts de charge. Ainsi, les calculs pourraient induire une efficacité biaisée externe via ces TC.

Nous n'avons pas les moyens de trancher sur cette hypothèse avec les caractérisations que nous avons réalisées. Cependant un point important penche du côté du transfert coopératif. En effet, Ueda *et al.* mentionnent dans la matrice YAG céramique [36] que la durée de vie des ions Ce^{3+} est de 100 ns alors que le temps de montée des ions Yb^{3+} , qui devrait être du même ordre de grandeur dans le cas d'un transfert coopératif, est de 200 μs. Soit un rapport 2000, donc 3 ordres de grandeur. Ce "long" temps de montée est plutôt dû, comme ils le

mentionnent, à un processus lent de désexcitation non-radiatif provenant des CTS. Dans notre cas, la durée de vie du Ce^{3+} est de l'ordre de 10 ns et le temps de montée de l'Yb d'environ 200 ns, soit un rapport inférieur de 20. Même si il y a encore un ordre de grandeur entre ces valeurs, le transfert d'énergie coopératif semble bien possible sans exclure pour autant le TC. Dans tous les cas, l'existence possible de ces TC procure des canaux de désexcitations supplémentaires avec des transitions non-radiatives contribuant à la diminution des efficacités.

- Les ions Yb^{3+} peuvent aussi être excités directement (§ II.2)

Pour ce cas, le dopage au Ce augmente d'un facteur 5 l'intensité de PL de l' Yb^{3+} par rapport à une excitation directe, comme en témoigne la comparaison en Figure V.10.b et donc que le dopage cérium est indispensable, ne serait-ce que pour l'effet DC recherché. Cependant cette première voie directe d'excitation est bien possible, bien que faible, et contribue à une première diminution du rendement quantique externe.

- Perspectives

Si le transfert coopératif était seul mis en jeu, nous aurions 170 % en moyenne (Tableau V.8). Si, en revanche, le transfert de charge était plébiscité, nous aurions alors un rendement maximal de 1 photon émis pour un photon absorbé, soit un rendement de 100 %.

Il est aussi intéressant de mesurer uniquement l'efficacité quantique externe du Ce^{3+} (η_{EQE}^{Ce}) monodopé en prenant en compte l'émission des ions Ce^{3+} par rapport aux photons absorbés, afin de la comparer à l'efficacité externe mesurée (η_{EQE}^{Yb}). Ceci permettra d'estimer si cette part peut-être plus importante.

- ⇒ Un rendement η_{EQE}^{Ce} supérieur à η_{EQE}^{Yb} signifierait que l'introduction d'Yb contribuerait à diminuer l'efficacité externe (niveaux dans le gap [52]).
- ⇒ Un rendement η_{EQE}^{Ce} inférieur à η_{EQE}^{Yb} signifierait, en revanche, que le transfert coopératif est efficace avec la potentialité de trouver un facteur 2: $\eta_{EQE}^{Yb} = 2 \times \eta_{EQE}^{Ce}$

Les rendements quantiques externes mesurés sont très loin des valeurs des rendements quantiques internes (moins de 1% contre 170%).

Le facteur principal limitant ce rendement est tout d'abord l'absorption de la matrice sans que cette partie absorbée n'excite de TRs. Ensuite dans le cas où les TR ont été excités, des pertes par des TC sont aussi possibles.

V. Conclusion du chapitre

Différents systèmes $\text{SiO}_x\text{N}_y : \text{Yb}$ et $\text{SiO}_x\text{N}_y : \text{Ce}/\text{Yb}$ déposés par co-pulvérisation magnétron réactive ont été étudiés et comparés.

Pour le simple dopage à l'ytterbium, une faible émission des ions Yb^{3+} a été observée pouvant provenir d'un transfert de charge via les ions Yb^{2+} .

Tous les systèmes co-dopés présentent une émission des ions Yb^{3+} et une diminution de l'émission des ions Ce^{3+} avec l'augmentation du dopage à l'Yb. Ces mesures et les mesures de temps de vie ont permis de mettre en évidence un mécanisme de transfert d'énergie coopératif entre les ions Ce^{3+} et Yb^{3+} . Ces transferts ont été quantifiés par des calculs de rendement quantique et des rendements de plus de 170% ont été obtenus pour les systèmes présentant les plus forts dopages en Ce et Yb, offrant une distance entre les TR plus faible.

Les mesures de rendement quantique externes ont aussi été présentées montrant une très faible efficacité (moins de 1%). La fin de ce chapitre est consacrée aux hypothèses pouvant expliquer l'origine de ce faible rendement externe. De nombreuses voies de désexcitations ont été énumérées comme le mécanisme de transfert de charge diminuant le rendement maximale possible de 200% à 100%, n'expliquant toujours pas des rendements si faibles. La raison principale est l'absorption de la matrice plus importante que celle des ions TRs sans qu'elle ne transfère cette énergie vers ces derniers.

Néanmoins une partie des ions TR se retrouvent excités et offrent un mécanisme de transfert d'énergie coopératif et seront étudiés au chapitre VI.

VI. Références

- [1] T. Förster, *Ann. Phys.* **437**, 55 (1948).
- [2] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21**, 836 (1953).
- [3] J. Cardin, HDR (2016).
- [4] F. Auzel, J. Dexpert-Ghys, and C. Gautier, *J. Lumin.* **27**, 1 (1982).
- [5] R. T. Wegh, H. Donker, K. D. Oskam, and A. Meijerink, *Science* **283**, 663 (1999).
- [6] W. W. Piper, J. A. DeLuca, and F. S. Ham, *J. Lumin.* **8**, 344 (1974).
- [7] J. L. Sommerdijk, A. Bril, and A. W. de Jager, *J. Lumin.* **8**, 341 (1974).
- [8] J. L. Sommerdijk, A. Bril, and A. W. de Jager, *J. Lumin.* **9**, 288 (1974).
- [9] R. . Wegh, H. Donker, K. . Oskam, and A. Meijerink, *J. Lumin.* **82**, 93 (1999).
- [10] B. Liu, Y. Chen, C. Shi, H. Tang, and Y. Tao, *J. Lumin.* **101**, 155 (2003).
- [11] T. T. Basiev, M. E. Doroshenko, and V. V. Osiko, *JETP Lett.* **71**, 8 (2000).
- [12] D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, P. Huang, and F. Weng, *Opt. Lett.* **33**, 1884 (2008).
- [13] B. M. van der Ende, L. Aarts, and A. Meijerink, *Adv. Mater.* **21**, 3073 (2009).
- [14] K. Deng, X. Wei, X. Wang, Y. Chen, and M. Yin, *Appl. Phys. B* **102**, 555 (2011).
- [15] Y.-S. Xu, F. Huang, B. Fan, C.-G. Lin, S.-X. Dai, L.-Y. Chen, Q.-H. Nie, H.-L. Ma, and X.-H. Zhang, *Opt. Lett.* **39**, 2225 (2014).
- [16] J. J. Eilers, D. Biner, J. T. van Wijngaarden, K. Krämer, H.-U. Güdel, and A. Meijerink, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 151106 (2010).
- [17] V. D. Rodríguez, V. K. Tikhomirov, J. Méndez-Ramos, A. C. Yanes, and V. V. Moshchalkov, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 1612 (2010).
- [18] V. K. Tikhomirov, V. D. Rodríguez, J. Méndez-Ramos, J. del-Castillo, D. Kirilenko, G. Van Tendeloo, and V. V. Moshchalkov, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **100**, 209 (2012).
- [19] S. Ye, B. Zhu, J. Luo, J. Chen, G. Lakshminarayana, and J. Qiu, *Opt. Express* **16**, 8989 (2008).
- [20] L. Xie, Y. Wang, and H. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 061905 (2009).
- [21] W. J. Park, S. J. Oh, J. K. Kim, J. Heo, T. Wagner, and L. Strizik, *J. Non-Cryst. Solids* **383**, 181 (2014).
- [22] Y. Tai, G. Zheng, H. Wang, and J. Bai, *J. Solid State Chem.* **226**, 250 (2015).
- [23] K. Deng, T. Gong, L. Hu, X. Wei, Y. Chen, and M. Yin, *Opt. Express* **19**, 1749 (2011).
- [24] P. Vergeer, T. J. H. Vlugt, M. H. F. Kox, M. I. den Hertog, J. P. J. M. van der Eerden, and A. Meijerink, *Phys. Rev. B* **71**, (2005).
- [25] J.-L. Yuan, X.-Y. Zeng, J.-T. Zhao, Z.-J. Zhang, H.-H. Chen, and X.-X. Yang, *J. Phys. Appl. Phys.* **41**, 105406 (2008).
- [26] Q. Duan, F. Qin, D. Wang, W. Xu, J. Cheng, Z. Zhang, and W. Cao, *J. Appl. Phys.* **110**, 113503 (2011).
- [27] Z. Pan, G. Sekar, R. Akrobetu, R. Mu, and S. H. Morgan, *J. Non-Cryst. Solids* **358**, 1814 (2012).
- [28] Y.-T. An, C. Labbé, J. Cardin, M. Morales, and F. Gourbilleau, *Adv. Opt. Mater.* **1**, 855 (2013).
- [29] L. Dumont, J. Cardin, P. Benzo, M. Carrada, C. Labbé, A. L. Richard, D. C. Ingram, W. M. Jadwisienczak, and F. Gourbilleau, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **145**, 84 (2016).
- [30] D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, P. Huang, and F. Weng, *J. Appl. Phys.* **104**, 116105 (2008).
- [31] J. C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, and R. M. Macfarlane, *Phys. Rev. B* **45**, 14171 (1992).
- [32] J. Chen, H. Guo, Z. Li, H. Zhang, and Y. Zhuang, *Opt. Mater.* **32**, 998 (2010).

- [33] W. Zhou, J. Yang, J. Wang, Y. Li, X. Kuang, J. Tang, and H. Liang, *Opt. Express* **20**, A510 (2012).
- [34] S. F. Zou, Z. L. Zhang, F. Zhang, and Y. L. Mao, *J. Alloys Compd.* **572**, 110 (2013).
- [35] J. Chen, H. Zhang, F. Li, and H. Guo, *Mater. Chem. Phys.* **128**, 191 (2011).
- [36] J. Ueda and S. Tanabe, *J. Appl. Phys.* **106**, 043101 (2009).
- [37] Z. Liu, J. Li, L. Yang, Q. Chen, Y. Chu, and N. Dai, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **122**, 46 (2014).
- [38] B. Gao, Q. Yan, Y. Tong, X. Zhang, H. Ma, J. Adam, J. Ren, and G. Chen, *J. Lumin.* **143**, 181 (2013).
- [39] N. Rakov and G. S. Maciel, *J. Appl. Phys.* **110**, 083519 (2011).
- [40] J. Zhou, Y. Teng, G. Lin, and J. Qiu, *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 2336 (2011).
- [41] C. L. Heng, J. T. Li, W. Y. Su, P. G. Yin, and T. G. Finstad, *J. Appl. Phys.* **117**, 043101 (2015).
- [42] P. Dorenbos, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, 8417 (2003).
- [43] D. C. Yu, F. T. Rabouw, W. Q. Boon, T. Kieboom, S. Ye, Q. Y. Zhang, and A. Meijerink, *Phys. Rev. B* **90**, (2014).
- [44] C. L. Heng, T. Wang, W. Y. Su, H. C. Wu, P. G. Yin, and T. G. Finstad, *J. Appl. Phys.* **119**, 123105 (2016).
- [45] I. A. Kamenskikh, N. Guerassimova, C. Dujardin, N. Garnier, G. Ledoux, C. Pedrini, M. Kirm, A. Petrosyan, and D. Spassky, *Opt. Mater.* **24**, 267 (2003).
- [46] L. van Pieterse, M. Heeroma, E. de Heer, and A. Meijerink, *J. Lumin.* **91**, 177 (2000).
- [47] N. Guerassimova, N. Garnier, C. Dujardin, A. G. Petrosyan, and C. Pedrini, *Chem. Phys. Lett.* **339**, 197 (2001).
- [48] M. Nikl, A. Yoshikawa, and T. Fukuda, *Opt. Mater.* **26**, 545 (2004).
- [49] X. Y. Huang and Q. Y. Zhang, *J. Appl. Phys.* **105**, 053521 (2009).
- [50] Q. Y. Zhang, C. H. Yang, Z. H. Jiang, and X. H. Ji, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 061914 (2007).
- [51] J. Weimmerskirch-Aubatin, *Propriétés de Luminescence et Caractérisation Structurale de Films Minces d'oxydes de Silicium Dopés Au Cérium et Codopés Cérium-Ytterbium*, Université de Lorraine, 2014.
- [52] F. Benz and H. P. Strunk, *AIP Adv.* **2**, 042115 (2012).
- [53] F. You, A. J. J. Bos, Q. Shi, S. Huang, and P. Dorenbos, *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 215502 (2011).

CHAPITRE VI: Optimisation du système $\text{SiO}_x\text{N}_y: \text{Ce}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$. Étude des miroirs de Bragg et modélisation du rendement quantique

Ce chapitre est consacré à la méthodologie de la conception d'une "cavité" à l'aide de miroirs de Bragg, afin d'optimiser l'efficacité de l'effet de down-conversion, en augmentant le nombre de photons UV piégés dans cette dernière, et en favorisant la transmission des photons infrarouges dans la cellule solaire. Il s'agit ainsi de montrer, à travers les mesures expérimentales et les résultats théoriques, le raisonnement pour concevoir ce film mince plus performant placé au-dessus de la cellule PV, afin d'en améliorer son rendement.

Dans ce chapitre les vecteurs seront écrits en **caractères gras**.

I. Contexte - objectif

Les cellules solaires commerciales sont fabriquées à base de silicium, présent en grande quantité dans la croûte terrestre, ce qui les rend peu coûteuses. Néanmoins, elles possèdent le désavantage d'avoir une faible absorption due au gap indirect du silicium. L'une des solutions est d'augmenter le nombre de photons piégés dans la cellule afin d'augmenter la probabilité d'absorption. Pour cela deux mécanismes peuvent être utilisés : premièrement, contrôler la diffusion des photons se propageant à de grands angles d'incidence afin d'augmenter leur libre parcours moyen vers la cellule et deuxièmement, de coupler les photons incidents dans la région active par un confinement de la lumière.

Yablonovitch *et al.* [1] sont les premiers à démontrer de manière analytique un confinement de photons dans des couches inhomogènes. Les premières applications consistent en des couches anti-réfléctives déposées au-dessus des cellules solaires afin de diminuer la part du rayonnement solaire réfléchi, qui est de 35% sans couche anti-réfléctive. De nombreux

systèmes ont été étudiés comme des couches à base de nitrure de silicium, du silicium poreux, de l'oxyde de zinc, de la silice et des multicouches de nitrure de silicium ou d'oxyde de silicium [2–9]. Ensuite des miroirs de Bragg ont été étudiés pour augmenter la réflexion du côté arrière de la cellule solaire et augmenter le flux de photons dans la couche d'absorption. En effet, les contacts arrières utilisés pour les cellules solaires, présentent une absorption de plasmons réduisant l'efficacité de la cellule [10]. Ces miroirs sont une structure multicouche composée de 2 couches avec des propriétés optiques différentes périodiquement alternées. Des systèmes $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, Si/SiO_2 ont été étudiés [11–18].

Nous désirons un dispositif qui absorbe les photons incidents du spectre solaire sur la plus grande plage possible (de l'UV à l'IR) pour créer, dans la cellule PV, un nombre élevé de paires électron-trou. Une couche de down-conversion (cf chapitre V) a été déposée en surface de notre substrat (représentant la cellule solaire), afin de convertir un maximum de photons UV en photons IR. Pour améliorer l'efficacité de ce système et partant des résultats du chapitre V, une couche-anti réfléchive est placée au-dessus de notre couche à down-conversion (CDC) et un miroir de Bragg est placé entre la CDC et le substrat de silicium. La couche anti-réfléchive a pour objectif d'augmenter la quantité de photons UV et IR transmis vers la couche à DC et le miroir de Bragg a un rôle double. Premièrement, il devra assurer la transmission des photons IR de la CDC vers le substrat de silicium et deuxièmement, ce Bragg devra réfléchir un maximum les photons UV vers la CDC pour augmenter leur probabilité d'être convertis en photons IR. La Figure VI.1 ci-dessous rappelle le principe du dispositif.

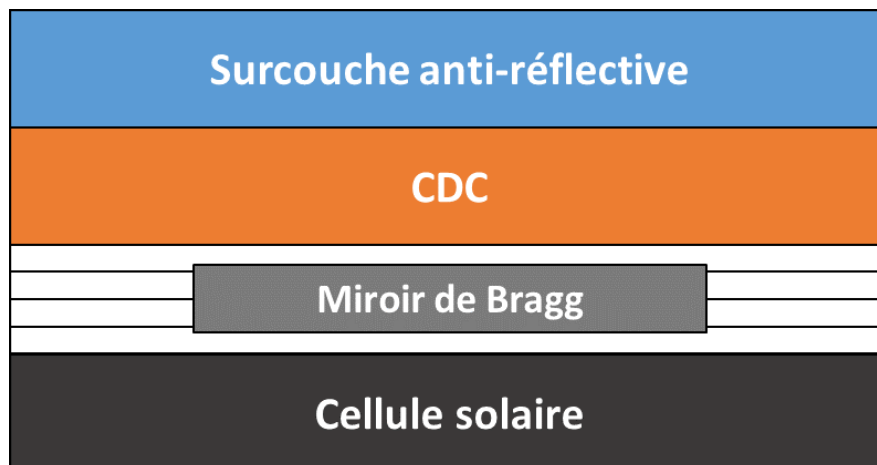


Figure VI.1 : Conception d'une mise en cavité d'une CDC

Une fois les caractéristiques du système choisies, une modélisation du *rendement quantique externe* de ce système sera proposée en 3 étapes.

- La première consiste à déterminer le flux de photons (obtenu à l'aide du vecteur de Poynting) dans la CDC sous un flux incident donné.
- Une fois qu'un flux de photons UV est présent dans la CDC, la deuxième étape consiste à obtenir le coefficient de transfert K entre les ions Ce^{3+} et Yb^{3+} , paramètres clé de l'efficacité du transfert d'énergie, permettant de remonter au nombre d'ions Yb^{3+} excités.
- La dernière étape repose sur la détermination des parts de photons émises par les ions Yb^{3+} d'une part vers le substrat, c'est-à-dire la cellule PV ("gain") et d'autre part renvoyée dans l'air ("perte").

Dans cette étude, la gamme UV correspond aux longueurs d'onde entre 300 et 450 nm et la gamme IR correspond aux longueurs d'ondes entre 800 et 1000 nm.

II. Formalisme matriciel : \mathbf{E} , \mathbf{H} et Poynting

L'étude théorique est réalisée dans le cadre du champ électromagnétique décrit par les équations de Maxwell. Le lien avec le nombre de photons sera établi grâce à la densité d'énergie représentée par le vecteur de Poynting (W.m^{-2}). Ainsi les photons du spectre solaire seront décrits par une superposition d'ondes électromagnétiques dont les longueurs d'onde λ se situent dans la plage 350nm-1000nm. On désigne par \mathbf{E} le champ électrique (V.m^{-1}) et \mathbf{H} l'excitation magnétique (A.m^{-1}). Le module du vecteur de Poynting $\Sigma = \mathbf{E} \wedge \mathbf{H}$ s'exprime en W.m^{-2} et représente le flux de photons par unité de temps et de surface. Σ est porté par le vecteur d'onde \mathbf{k} dont la norme s'écrit : $k = \frac{2\pi\tilde{n}}{\lambda}$ avec \tilde{n} l'indice complexe.

L'étude porte sur des systèmes composés d'un empilement de couches minces sur un substrat. La couche i , d'épaisseur e_i , est caractérisée par son indice complexe $\tilde{n}_i = n_i + j\kappa_i$ dépendant de la longueur d'onde.

La partie complexe κ_i de l'indice est liée à l'absorption linéique α (m^{-1}) par : $\alpha_i = \frac{2\pi\kappa_i}{\lambda}$.

Le principe de calcul est décrit ci-dessous dans l'hypothèse d'une onde transverse magnétique (TM). Dans les milieux isotropes, les trois vecteurs \mathbf{E} , \mathbf{H} et \mathbf{k} sont perpendiculaires.

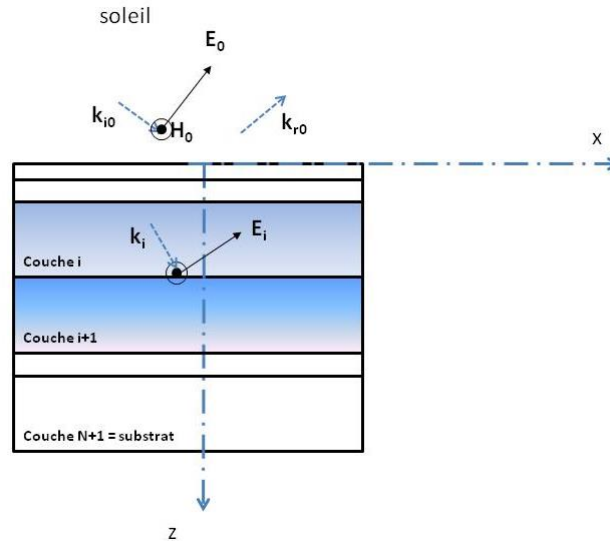


Figure VI.2 : Principe du calcul avec un système à $N+1$ couches

L'angle d'incidence à l'interface $i-1/i$ est nommé θ_i .

Dans ce cas, $k_{z_i} = k_i \cos(\theta_i)$ et $k_{x_i} = k_i \sin(\theta_i)$ (Figure VI.2).

Le champ \mathbf{H} dans la couche i est la superposition de deux champs, l'un propagatif et l'autre contre-propagatif. Dans le système de coordonnées $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$ proposé dans la figure ci-dessus, \mathbf{H} s'écrit :

$$\mathbf{H}(x, z) = e^{j\omega t} (H^+ e^{-j(k_x x + k_z z)} + H^- e^{j(-k_x x + k_z z)}) \mathbf{e}_y \quad 1$$

où H^+ et H^- sont des amplitudes complexes.

A partir de l'équation de Maxwell-Ampère [$\mathbf{rot}(\mathbf{H}) = \varepsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = j\omega \varepsilon \mathbf{E}$], l'expression de \mathbf{E} est déduite :

$$\mathbf{E}(x, z) = e^{j\omega t} \left[\frac{k_z}{\varepsilon \omega} (H^+ e^{-j(k_x x + k_z z)} - H^- e^{j(-k_x x + k_z z)}) \mathbf{e}_x - \frac{k_x}{\varepsilon \omega} (H^+ e^{-j(k_x x + k_z z)} + H^- e^{j(-k_x x + k_z z)}) \mathbf{e}_z \right] \quad 2$$

En l'absence de charges coulombiennes réelles et de densité de courant surfaciques, le point départ de la méthode dite des matrices de transfert (TMM : Transfer Matrix Method), consiste à exprimer la continuité des composantes de \mathbf{E} et \mathbf{H} parallèles aux interfaces, c'est-à-dire ici, E_x et H_y .

Pour simplifier les écritures, l'interface $i-1 / i$ sera l'origine des z pour la couche i , ce qui permet de déduire les expressions fondatrices de la méthode TMM soient les équations (3-5). Il faut noter qu'à l'interface $i-1/i$, la coordonnée z_{i-1} est égale à e_{i-1} , épaisseur de la couche $i-1$, et que la coordonnée z_i est égale à 0 du fait de la convention des origines expliquée ci-dessus.

D'où les relations 3-4 exprimées en $x=0$:

- continuité de E_x

$$\frac{k_{z_{i-1}}}{\varepsilon\omega} \left(H_{i-1}^+ e^{-j(k_{z_{i-1}} e_{i-1})} - H_{i-1}^- e^{j(k_{z_{i-1}} e_{i-1})} \right) = \frac{k_{z_i}}{\varepsilon\omega} (H_i^+ - H_i^-) \quad 3$$

- continuité de H_y

$$H_{i-1}^+ e^{-j(k_{z_{i-1}} e_{i-1})} + H_{i-1}^- e^{j(k_{z_{i-1}} e_{i-1})} = H_i^+ + H_i^- \quad 4$$

L'écriture matricielle se déduit des équations :

$$\begin{pmatrix} \frac{k_{z_{i-1}}}{\varepsilon_{i-1}\omega} e^{-j(k_{z_{i-1}} e_{i-1})} & -\frac{k_{z_{i-1}}}{\varepsilon_{i-1}\omega} e^{j(k_{z_{i-1}} e_{i-1})} \\ e^{-j(k_{z_{i-1}} e_{i-1})} & e^{j(k_{z_{i-1}} e_{i-1})} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_{i-1}^+ \\ H_{i-1}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{k_{z_i}}{\varepsilon_i\omega} & -\frac{k_{z_i}}{\varepsilon_i\omega} \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_i^+ \\ H_i^- \end{pmatrix} \quad 5$$

Soit v la vitesse de propagation d'une onde dans le milieu diélectrique de constante ε . A partir des relations : $v = \frac{\omega}{k} = \frac{c}{\tilde{n}}$, $\mu_0 \varepsilon v^2 = 1$ et $\mu_0 \varepsilon_0 c^2 = 1$ on déduit : $\frac{k}{\varepsilon\omega} = \frac{1}{\tilde{n}\varepsilon_0 c} = \frac{\mu c}{\tilde{n}}$ d'où $\frac{k_z}{\varepsilon\omega} = \frac{\mu c \cos(\theta)}{\tilde{n}}$.

L'écriture simplifiée des équations précédentes:

$$\begin{pmatrix} \frac{\mu c \cos(\theta_{i-1})}{\tilde{n}_{i-1}} e^{-j(k_{z_{i-1}} e_{i-1})} & -\frac{\mu c \cos(\theta_{i-1})}{\tilde{n}_{i-1}} e^{j(k_{z_{i-1}} e_{i-1})} \\ e^{-j(k_{z_{i-1}} e_{i-1})} & e^{j(k_{z_{i-1}} e_{i-1})} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_{i-1}^+ \\ H_{i-1}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\mu c \cos(\theta_i)}{\tilde{n}} & -\frac{\mu c \cos(\theta_i)}{\tilde{n}} \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_i^+ \\ H_i^- \end{pmatrix} \quad 6$$

L'équation s'exprime ainsi à l'aide d'une matrice de passage $[\mathbf{P}]_{i-1}$ et de transfert $[\mathbf{T}]_i$.

$$[P]_{i-1} \begin{pmatrix} H_{i-1}^+ \\ H_{i-1}^- \end{pmatrix} = [T]_i \begin{pmatrix} H_i^+ \\ H_i^- \end{pmatrix} \quad 7$$

$$\begin{pmatrix} H_{i-1}^+ \\ H_{i-1}^- \end{pmatrix} = ([P]_{i-1})^{-1} [T]_i \begin{pmatrix} H_i^+ \\ H_i^- \end{pmatrix} \quad 8$$

Ainsi de proche en proche, l'excitation magnétique H_0 dans l'air est liée à celle du substrat H_{N+1} :

$$\begin{pmatrix} H_0^+ \\ H_0^- \end{pmatrix} = [M] \begin{pmatrix} H_{N+1}^+ \\ H_{N+1}^- = 0 \end{pmatrix} \quad 9$$

Où : $[M] = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} = \prod_{i=1}^{N+1} ([P]_{i-1})^{-1} [T]_i$

H_0^+ est donnée et représente l'onde incidente, H_0^- l'onde réfléchie et H_{N+1}^+ , l'onde transmise dans le substrat supposé semi-infini, ce qui implique qu'il n'y a pas d'onde réfléchie au sein du substrat ($H_{N+1}^- = 0$).

La matrice $[M]$ étant connue, les relations donnant accès à la réflectivité R et la transmission T en énergie sont déduites : $R = \frac{\Sigma_0^-}{\Sigma_0^+} = \frac{n_0(H_0^-)^2}{n_0(H_0^+)^2}$ et $T = \frac{\Sigma_{N+1}^+}{\Sigma_0^+} = \frac{n_0(H_{N+1}^+)^2}{n_{N+1}(H_0^+)^2}$

Les relations $H_0^+ = m_{11}H_{N+1}^+$ et $H_0^- = m_{21}H_{N+1}^+$ permettent de réécrire R et T :

$$R = \frac{\Sigma_0^-}{\Sigma_0^+} = \frac{n_0(H_0^-)^2}{n_0(H_0^+)^2} = \left(\frac{m_{21}}{m_{11}} \right)^2 \quad 10$$

$$T = \frac{\Sigma_{N+1}^+}{\Sigma_0^+} = \frac{n_0(H_{N+1}^+)^2}{n_{N+1}(H_0^+)^2} = \left(\frac{1}{m_{11}} \right)^2 \quad 11$$

$R(\lambda)$ et $T(\lambda)$ sont les grandeurs accessibles par l'expérience en fonction de la longueur d'onde λ .

Nous voulons connaître l'énergie disponible dans la CDC afin d'exciter les ions Ce^{3+} . Cette grandeur est accessible par la connaissance du vecteur de Poynting grâce aux matrices ci-dessus. En effet, si \mathbf{a} est l'indice définissant les grandeurs la couche active, les composantes propagatives H_a^+ et contre-propagative H_a^- sont liées à l'excitation magnétique incidente (H_0^+) et réfléchie (H_0^-) à la surface de l'échantillon par une relation similaire à(9):

$$\begin{pmatrix} H_0^+ \\ H_0^- \end{pmatrix} = [M_a] \begin{pmatrix} H_a^+ \\ H_a^- \end{pmatrix} \quad 12$$

Où : $[M_a] = \begin{bmatrix} m_{a11} & m_{a12} \\ m_{a21} & m_{a22} \end{bmatrix} = \prod_{i=1}^a ([P]_{i-1})^{-1} [T]_i$

La densité d'énergie d'excitation (W.m^{-2}) dans la couche active est le module du vecteur de Poynting :

$$|\Sigma| = \frac{\mu c}{|\tilde{n}_a|} |H_a|^2 \quad 13$$

avec $H_a = H_a^+ e^{-j(k_x x + k_z z)} + H_a^- e^{+j(-k_x x + k_z z)}$

Les structures répondant à l'objectif annoncé en tête de chapitre peuvent être maintenant modélisées:

- Transmission maximale en surface (donc réflectivité minimale) de l'ensemble des longueurs d'ondes du spectre solaire (IR et UV).
- Transmission maximale de la partie IR (utile pour créer les paires électron-trou dans le substrat (cellule PV)).
- Absorption maximale et donc énergie maximale UV dans la CDC pour favoriser l'excitation des ions Ce^{3+} , pour un transfert vers l' Yb^{3+} .

Parmi les nombreux paramètres possibles, nous choisissons d'explorer les catégories ci-dessous :

- Types de matériaux (Si, SiO_2 , Si_3N_4) en fonction de leur indice optique.
- Nombre de couches : couche active, couche de surface, miroir de Bragg.
- Épaisseur des couches.
- Caractéristiques de la couche active : épaisseur, indice...

III. Mise en cavité de la couche down-converter

Pour réaliser les conditions citées ci-dessus, nous proposons d'insérer un miroir de Bragg entre la CDC et le substrat. En première partie (III.1) nous étudierons la faisabilité théorique et expérimentale des structures de Bragg seules (nombre de couches, épaisseurs et matériaux). Dans la partie (III.2), nous simulerons les propriétés optiques (transmission et

réflexion) d'une structure type constituée d'une couche anti-réfléctive, de la CDC et du miroir de Bragg déposé sur un substrat de silicium.

III.1 Étude préliminaire sur la faisabilité de miroirs de Bragg: réalisation de Bragg sans la CDC

III.1.1 Simulation théorique des miroirs de Bragg seuls

- Démarche du choix des Bragg: $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$

Comme la CDC est composée d'oxynitride de silicium, les matériaux potentiels pour la réalisation des miroirs de Bragg sont le silicium, la silice et les nitrures de silicium. Leur indice de réfraction ainsi que leur gap sont indiqués Tableau VI.1.

Tableau VI.1 : Indices optiques et gap de couches de silicium, nitrure de silicium et silice [19]

	n (1,95eV)	E (eV)
Si	3,8	1-1,5
Si_3N_4	2,2	4,7
SiO_2	1,5	8

L'objectif étant de laisser un maximum de photon IR traverser le système, utiliser une couche de Si serait contreproductif. En effet le silicium constituant le miroir de Bragg absorbera une partie des photons IR destinés à la cellule solaire à cause de son gap de 1,1 eV. Les gaps des nitrures et oxydes de silicium sont suffisamment élevés pour réduire l'absorption dans le domaine visible du miroir de Bragg. L'absorption est nulle pour la silice. Afin de limiter les pertes dans le miroir (absorption + réflexion), un système $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ est retenu.

- Influence du nombre de couches

L'influence du nombre de couches sur la réflectivité du miroir de Bragg est présentée Figure VI.4 pour 3 miroirs Bragg schématisés Figure VI.3. L'épaisseur totale des Bragg est fixée à 150 nm, le nombre de couches varie entre 3 et 7.

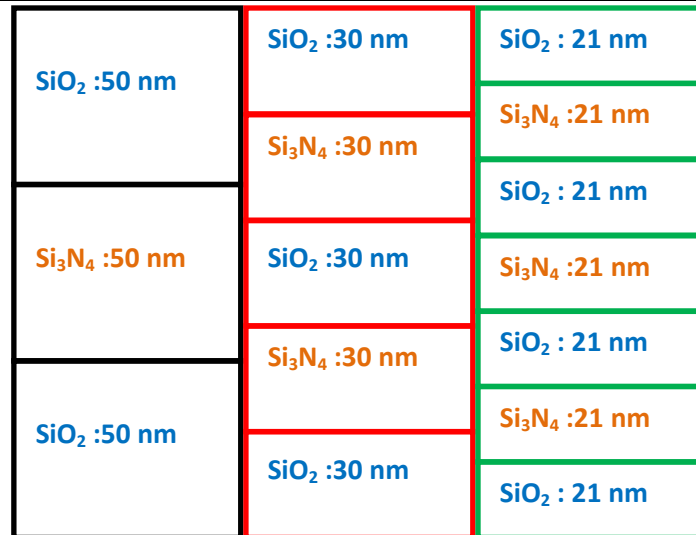


Figure VI.3: Structure de 3 miroirs de Bragg ayant la même épaisseur totale mais un nombre de couches différent (a) 3 couches (b) 5 couches et (c) 7 couches

L'augmentation du nombre de couches pour une épaisseur donnée fait apparaître des pics plus définis et plus fins (Figure VI.3). Dans l'IR les 3 Bragg ont une réflexion faible proche de 0 ce qui est optimal pour le système étudié. Dans l'UV, la réflexion est plus élevée pour les cas de 5 et 7 couches allant jusqu'à 90% pour 7 couches mais ces pics de réflexion sont plus fins que pour le Bragg à 3 couches, réfléchissants moins entre 300 et 450 nm. Dans notre cas, il semble plus intéressant d'étudier un système avec moins de couches, permettant une réflexion plus large dans l'UV et qui a un procédé de fabrication plus rapide et moins coûteux. Nous avons donc choisi le miroir de Bragg à trois couches.

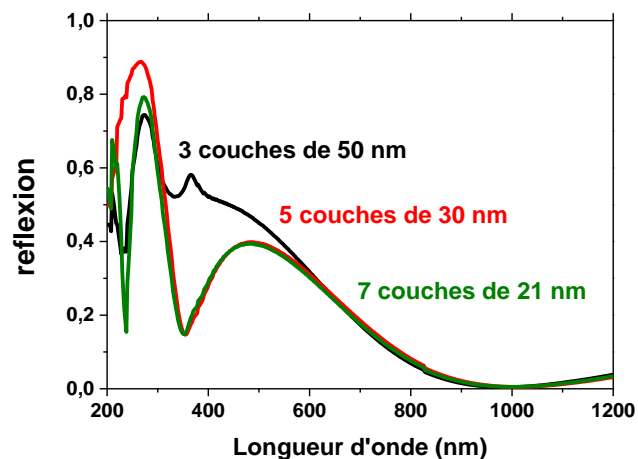


Figure VI.4 : Réflexion en fonction de la longueur d'onde de 3 miroirs de Bragg composés de 3, 5 et 7 couches avec une épaisseur totale de 150 nm

- Influence de l'épaisseur des couches

Pour cette simulation la réflectivité de trois miroirs Bragg a été comparée. Pour les trois miroirs le nombre de couches est fixé à 3 et leur épaisseur est de 30, 40 et 50 nm. La Figure VI.5 présente la réflexion simulée en fonction de la longueur d'onde de ces 3 miroirs Bragg. Pour une épaisseur totale de 150 nm (3 x 50 nm) le résultat est identique à celui obtenu figure 4. Pour une épaisseur totale de 90 nm (3 x 30 nm), un décalage du pic de réflexion est observé. La réflexion devient maximale de 200 à 400 nm et dans le proche IR la réflexion augmente (20% entre 900 et 1200 nm). Cette configuration réfléchit l'UV et l'IR légèrement plus qu'avec une épaisseur de 150 nm. Pour une épaisseur totale de 120 nm, la courbe de réflexion se situe entre les deux courbes décrites précédemment et offre une bonne réflexion dans l'UV avec une faible réflexion dans l'IR. Cette dernière configuration de 120 nm répond aux critères recherchés.

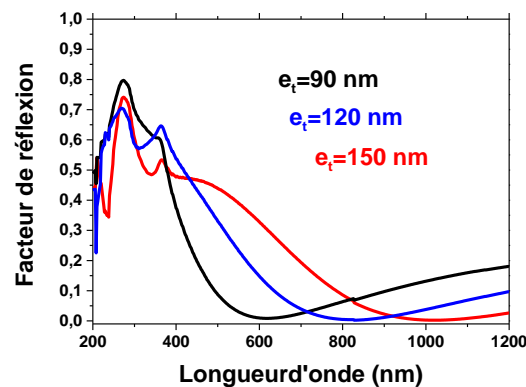


Figure VI.5 : Réflexion en fonction de la longueur d'onde de 3 miroirs de Bragg composés de 3 couches pour différentes épaisseurs

Dans cette première partie l'étude se focalise sur le miroir de Bragg qui sera déposé entre la CDC et le substrat de silicium. Le but de ce miroir de Bragg est double : transmettre toujours un maximum de photons IR de la CDC vers le substrat et réfléchir un maximum de photons UV afin de les renvoyer dans la CDC et ainsi augmenter la probabilité qu'ils subissent le mécanisme de DC.

Après plusieurs configurations testées, un Bragg composé de 3 couches a été retenu avec :

- ✓ Couche 1 SiO_2 : 40 nm
- ✓ Couche 2 Si_3N_4 : 40 nm
- ✓ Couche 3 SiO_2 : 40 nm

La Figure VI.6 montre la réflexion simulée d'un tel système avec le substrat. La réflexion d'un substrat de silicium y est aussi représentée pour quantifier l'impact de l'ajout d'un miroir de Bragg sur le substrat. Le substrat étant en silicium son indice est élevé ($n_{\text{Si}}=3,8$) comparé à l'indice de l'air ($n=1$) résultant en une réflexion élevée à l'interface substrat-air dans l'UV et l'IR. Le miroir de Bragg permet une adaptation d'impédance donnant une transmission plus élevée de l'UV et de l'IR. La réflexion dans l'UV (entre 250 et 350 nm) est de l'ordre de 60% et la réflexion dans le proche IR (de 700 à 1000 nm) est inférieure à 10%, soit une plus grande transmission de l'IR par rapport au substrat. Ce choix est un compromis entre la quantité de photons IR qui doit être de transmission maximale dans le substrat (cellule PV) et celle des photons UV qui doit être amoindrie, pour un effet DC.

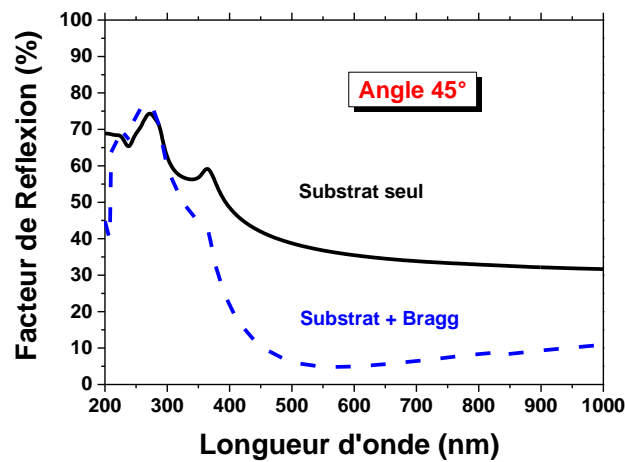


Figure VI.6: Réflexion en fonction de la longueur d'onde d'un substrat de Si seul et d'un système substrat + Bragg à un angle d'incidence de 45°

Maintenant que la composition idéale du miroir de Bragg (à bas coût) a été déterminée, un premier Bragg a été déposé et testé.

III.1.2 Réalisation expérimentale des Bragg

Les miroirs de Bragg ont été déposés à l'aide de deux cibles: une de SiO_2 et une de Si_3N_4 . La P_{RF} , la pression (3 mTorr), le flux d'argon ($f_{\text{Ar}}=8\text{sccm}$) et la température de dépôt (25°C) sont choisis comme constants au cours du dépôt. La Figure VI.7.a présente l'image TEM du miroir de Bragg non recuit précédemment conçu théoriquement. Trois couches distinctes sont observables témoignant d'une interface propre. Les deux couches les plus claires correspondent à des couches de SiO_2 et celle du centre plus foncée correspond à une couche de Si_3N_4 . La couche inférieure (SiO_2) et du milieu (Si_3N_4) ont la même épaisseur de 40 nm tandis que la couche supérieure est plus fine (28 nm). Ainsi ces images montrent la faisabilité technique des miroirs de Bragg.

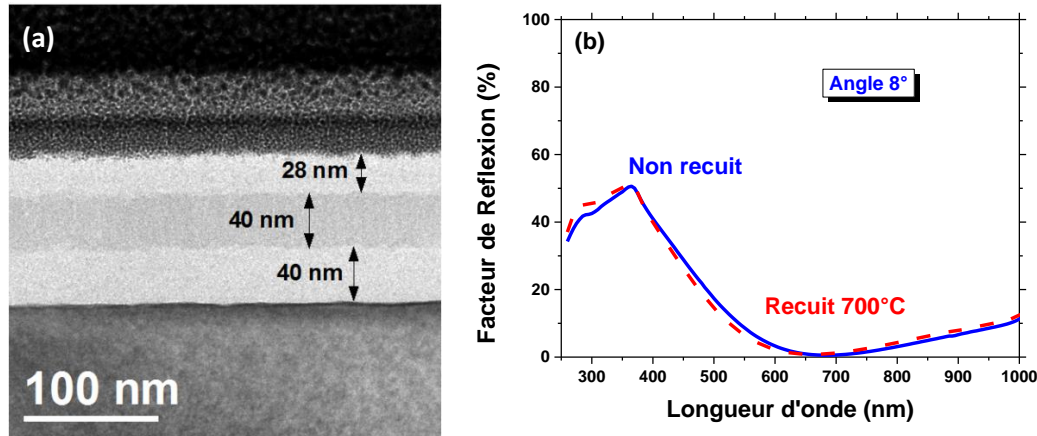


Figure VI.7: (a) Image MET et (b) influence de la T_A sur le facteur de réflexion (angle incidence 8°) d'un miroir de Bragg $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$

La Figure VI.7.b présente les mesures de réflectivité du miroir de Bragg élaboré, non recuit et recuit à 700°C , sous un angle d'incidence de 8° . Recuire l'échantillon pourrait améliorer les interfaces de cette structure. Les résultats montrent peu de différence entre la réflexion du miroir non recuit et recuit à 700°C , et la qualité du miroir semble inchangée. Dans les deux cas, la réflexion est d'environ 45 % dans l'UV (350-400 nm) et décroît rapidement jusqu'à s'approcher de 0 à 650 nm. Dans l'IR une légère augmentation de la réflexion est observée (jusqu'à 10% à 1000 nm). Dans l'ensemble le miroir de Bragg élaboré semble répondre à nos attentes.

Il reste maintenant à comparer les mesures expérimentales de réflectivité avec les simulations théoriques (§ III.1.2), afin de juger de la précision de l'élaboration des miroirs de Bragg et de valider notre modèle.

III.1.3 Comparaison théorie/expérience

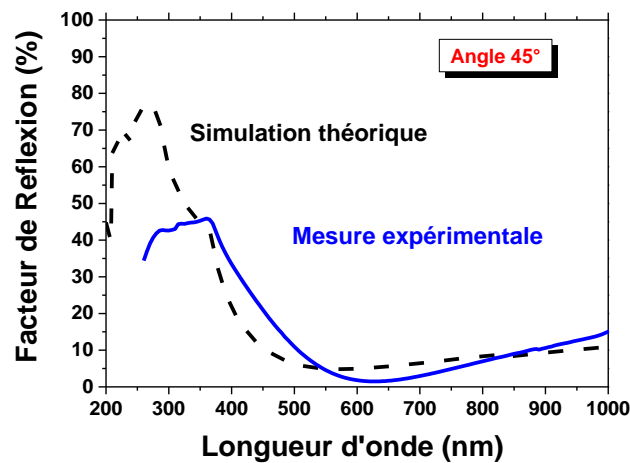


Figure VI.8 : Facteurs de réflexion en fonction de la longueur d'onde obtenu par simulation théorique (sub + Bragg) et mesure expérimentale d'un miroir de Bragg $\text{SiO}_2(40\text{nm})/\text{Si}_3\text{N}_4(40\text{nm})/\text{SiO}_2(40\text{nm})$ sous un angle d'incidence de 45°

Les spectres de réflexion obtenus par modélisation et mesure expérimentale sont présentés Figure VI.8. Dans le domaine UV les spectres sont très différents avec plus de 70% de réflexion dans l'UV pour la théorie et seulement 45% de réflexion pour la mesure expérimentale. Dans le visible, la réflexion expérimentale est légèrement plus élevée que pour la modélisation. Dans l'IR les deux spectres suivent la même tendance avec une légère remontée de la réflexion pour les grandes longueurs d'onde. La différence entre les résultats expérimentaux et théoriques peut provenir soit de la mesure, soit des fichiers d'indice des différentes couches utilisés lors de la modélisation. En effet dans cette simulation les fichiers utilisés sont tirés d'une base de données [20].

Lorsque l'on remplace le fichier d'indice de SiO_2 , provenant de la base de données, par celui mesuré expérimentalement par ellipsométrie sur une couche SiO_2 déposée par nos soins, aucune différence sur la modélisation (semi-théorique) n'est observée. La silice déposée est donc de bonne qualité et n'est pas en cause dans cette différence de réflexion. Par contre, lorsque l'on remplace le fichier d'indice de Si_3N_4 , provenant de la base de donnée, par celui obtenu en ellipsométrie sur notre couche déposée à l'aide d'une cible de Si_3N_4 , la courbe de réflexion (semi-théorique) suivante est obtenue (Figure VI.9):

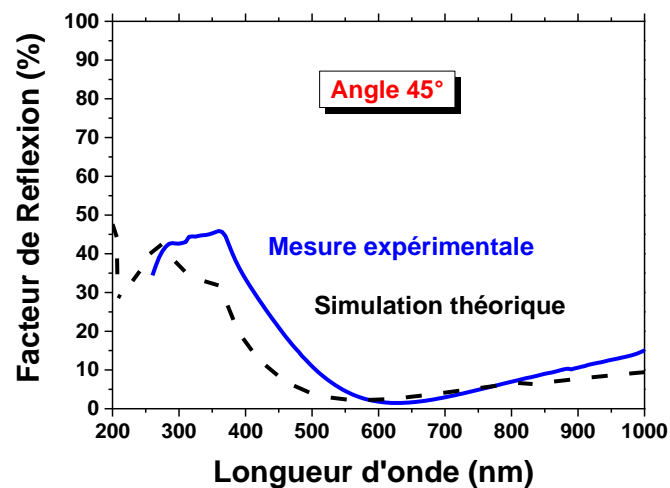


Figure VI.9 : Facteurs de réflexion obtenus par simulation semi-théorique (injection d'une mesure ellipsométrique de Si_3N_4 dans la modélisation) et mesure expérimentale d'un miroir de Bragg $\text{SiO}_2(40\text{nm})/\text{Si}_3\text{N}_4(40\text{nm})/\text{SiO}_2(40\text{nm})$

Les courbes théoriques et expérimentales sont beaucoup plus proches dans le domaine UV montrant que la couche centrale du miroir de Bragg n'est pas un matériau Si_3N_4 stoechiométrique mais une couche SiN_x . La Figure VI.10 compare les indices d'un film de Si_3N_4 stoechiométrique [20] et ceux de la couche centrale du miroir de Bragg déposée dans notre système obtenues par ellipsométrie. Ces deux courbes, montrent une couche déposée avec un indice plus élevé que celui attendu, met en évidence la différence obtenue entre la modélisation et l'expérience et confirme que la couche déposée n'est pas stoechiométrique.

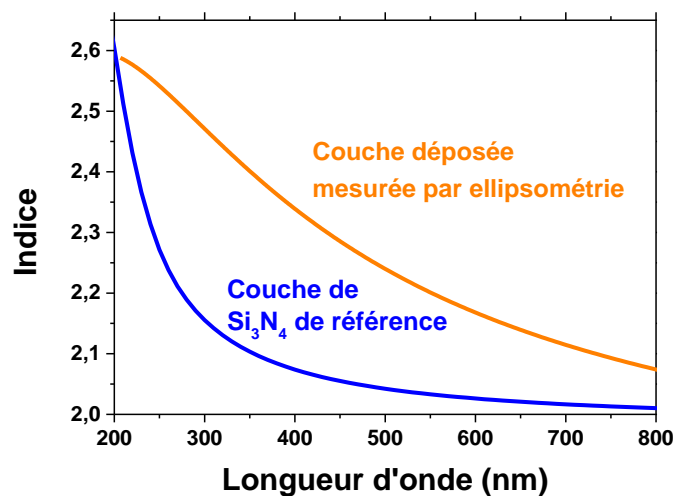


Figure VI.10 : Indice optique en fonction de la longueur d'onde d'une couche de Si_3N_4 stoechiométrique et d'une couche de Si_3N_4 obtenue expérimentalement

Le but de cette étude était tout d'abord de trouver les matériaux idéaux pour notre système et de vérifier la faisabilité technique des miroirs de Bragg. La microscopie a permis de contrôler l'épaisseur des différentes couches ainsi que leurs interfaces. La comparaison des mesures expérimentales a permis de déceler un problème de fabrication venant de la cible de Si_3N_4 utilisée lors du dépôt. Afin d'améliorer la qualité des miroirs de Bragg, il est donc possible de déposer la couche de Si_3N_4 non avec une cible de Si_3N_4 mais avec une cible de Si sous flux d'azote donnant une couche de meilleure qualité.

Un dernier point important reste à préciser : le Bragg permettant une adaptation d'impédance seulement entre la CDC et le substrat, il est judicieux d'ajouter une autre couche au-dessus de la CDC, afin de diminuer la réflexion à l'interface air-CDC. C'est pour cela qu'une surcouche de SiO_2 ($n_{\text{SiO}_2}=1,5$ et $e=20$ nm) évoquée en tête de chapitre, dont l'indice est situé entre celui de l'air ($n_{\text{air}}=1$) et de la CDC ($n_{\text{CA}}=2$), a été rajoutée au système complet. En effet un maximum de photons UV et IR doivent être transmis dans la CDC. La suite de l'étude se fera donc sur un système {couche de SiO_2 + CDC+ miroir de Bragg}.

Cette partie a permis de démontrer la faisabilité technologique des miroirs de Bragg ainsi que l'influence des différents paramètres (augmentation du nombre de pics de réflexions avec plus d'épaisseur et plus de couche,...) sur leur réflexion. L'utilisation lors du dépôt, d'une cible de Si_3N_4 , ne permet pas paradoxalement de déposer une couche stœchiométrique, mais un film SiN_x . Il sera préférable par la suite d'utiliser un gaz d'azote réactif avec la cible silicium, afin d'en contrôler précisément l'indice pour le miroir de Bragg. Les simulations théoriques se sont montrées concluantes par rapport aux courbes de réflexion obtenues expérimentalement prouvant que le modèle fonctionne et peut servir de base pour le reste de l'étude.

III.2 Réalisation théorique de Bragg avec la CDC

La modélisation étant bien établie, cette étude porte sur la réalisation théorique des miroirs de Bragg, cette fois-ci, avec la CDC et avec la surcouche de SiO_2 . L'introduction de la CDC et d'une monocouche de SiO_2 peut modifier grandement les réflexions et transmissions du miroir de Bragg étudié seul dans la 1^{ère} partie. Il s'agit ici de déterminer les épaisseurs de SiO_2 , de CDC et de Bragg idéales pour répondre à nos besoins.

III.2.1 Détermination de la structure du système SiO_2 +CDC+Bragg

Afin de déduire la structure idéale, nous avons modélisé des "cartes 2D", données en fonction de deux variables appartenant au miroir de Bragg: l'épaisseur de la couche de Si_3N_4 et l'épaisseur des deux couches de SiO_2 . Les deux couches de SiO_2 du Bragg seront toujours

prises d'épaisseurs égales pour simplifier. La modélisation de ces cartes donne des informations sur la transmission et la réflexion dans l'UV, ainsi que la transmission dans l'IR. Dans chaque cas, l'épaisseur de la surcouche SiO_2 est fixée à 20 nm. L'étude théorique est menée pour 3 épaisseurs différentes de la CDC et la Figure VI.11 résume les trois systèmes étudiés. Pour rappel, nous cherchons à obtenir une réflexion maximale dans l'UV et une transmission maximale dans l'IR.

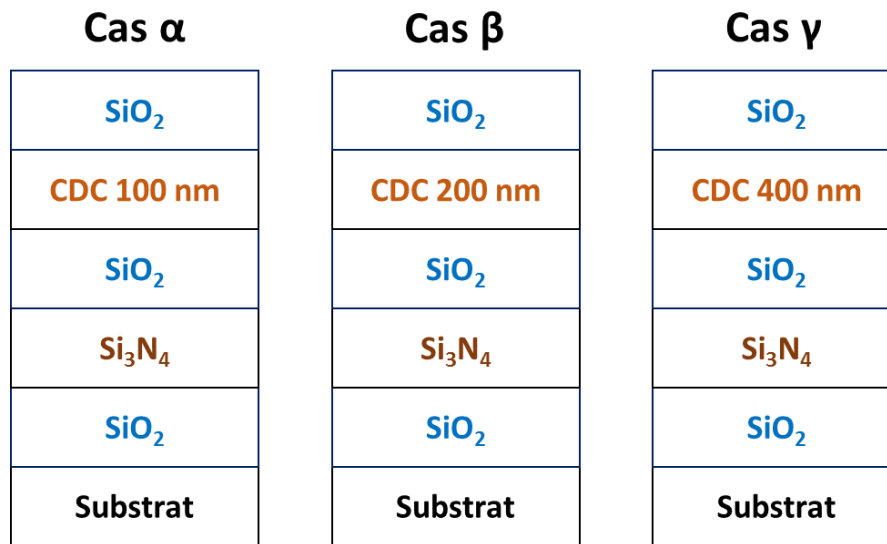


Figure VI.11: Trois structures étudiées, constituées d'une couche anti-réfléctive de SiO_2 (20 nm), d'une CDC (SiO_xN_y : Ce-Yb) de (a) 100 nm (b) 200 nm et (c) 400 nm le tout sur substrat Si

- Premier structure (α) : {Substrat Si/ SiO_2 ép. variable / Si_3N_4 ép. variable / SiO_2 ép. variable / CDC 100 nm / SiO_2 20 nm}.

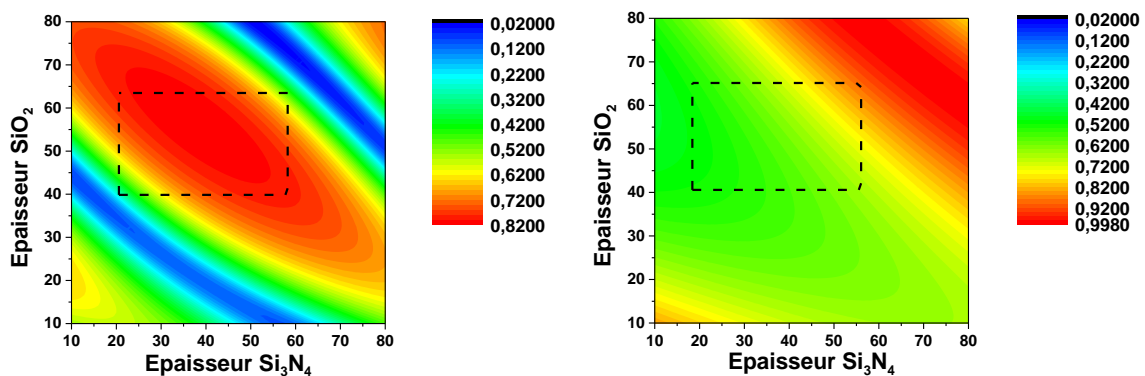


Figure VI.12(a) Réflexion à 325 nm et (b) transmission à 800 nm du système SiO_2 (20 nm) + CDC (100 nm) + Bragg + substrat Si en fonction des épaisseurs des couches de SiO_2 et Si_3N_4 du miroir de Bragg

La figure VI.12(a) présente la réflexion dans l'UV à 325 nm de la structure α , en fonction des épaisseurs des couches constituant le miroir de Bragg : Si_3N_4 et SiO_2 . Une forte réflectivité

est obtenue (plus de 70%) pour une épaisseur de SiO_2 comprise entre 40 et 65 nm et une épaisseur de Si_3N_4 entre 20 et 60 nm. Pour choisir le duo d'épaisseur optimale, il faut comparer cette réflexion dans l'UV avec la transmission dans l'IR qui doit être maximale. La Figure VI.12.b présente la transmission dans l'IR (800 nm) en fonction des différentes épaisseurs. Cette transmission est globalement faible (50%) pour la plupart des épaisseurs $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ discutées précédemment mais devient élevée pour de plus grandes épaisseurs (70 nm pour chaque couche).

- Deuxième structure (β): {Substrat Si/ SiO_2 ép. variable / Si_3N_4 ép. variable / SiO_2 ép. variable / **CDC 200 nm** / SiO_2 20 nm}.

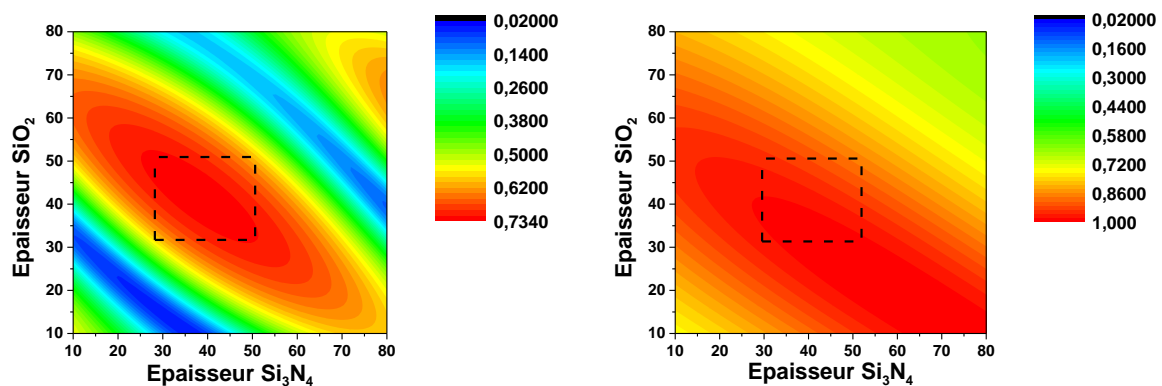


Figure VI.13 : (a) Réflexion à 325 nm et (b) transmission à 800 nm du système SiO_2 (20 nm) + CDC (200 nm) + Bragg + substrat Si en fonction des épaisseurs des couches de SiO_2 et Si_3N_4 du miroir de Bragg

La Figure VI.13.a présente la réflexion à 325 nm de la structure β . Les meilleurs facteurs de réflexion sont situés entre 30 et 50 nm pour l'épaisseur de la couche de Si_3N_4 et entre 30 et 50 nm pour l'épaisseur de SiO_2 . En contrepartie, pour le facteur de transmission dans l'infrarouge, représenté Figure VI.13.b, la transmission dans l'IR est bonne pour une large gamme d'épaisseur (facteur de plus de 80%) avec des épaisseurs entre 30 et 80 nm et entre 10 et 40 nm pour les couches de Si_3N_4 et SiO_2 respectivement. Pour les plus grandes épaisseurs (plus de 70 nm), le facteur de transmission reste correct à plus de 58%.

- Troisième structure (γ) : {Substrat Si/ SiO_2 ép. variable / Si_3N_4 ép. variable / SiO_2 ép. variable / CA 400 nm / SiO_2 20 nm}.

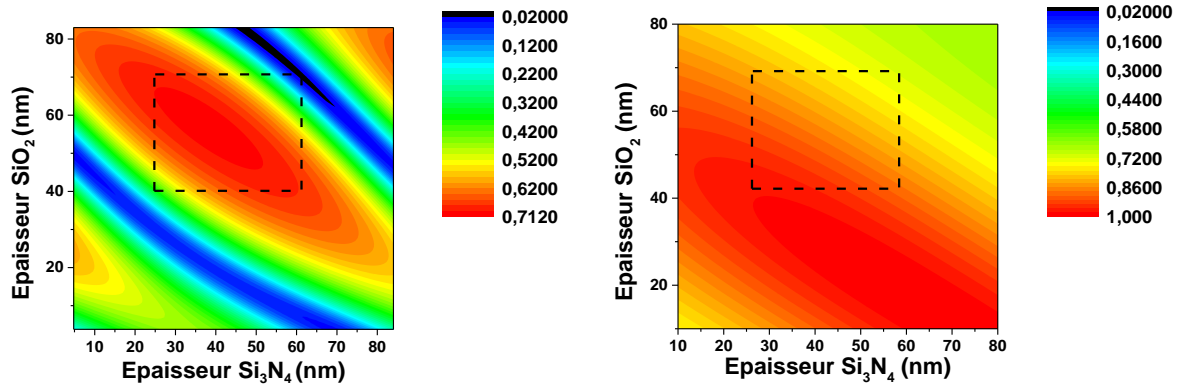


Figure VI.14 : (a) Réflexion à 325 nm et (b) transmission à 800 nm du système SiO_2 (20 nm) + CDC (400 nm) + Bragg + substrat Si en fonction des épaisseurs des couches de SiO_2 et Si_3N_4 du miroir de Bragg

La carte 2D de la réflexion représentée Figure VI.14.a est similaire à celle présentée Figure VI.13.a. Le facteur de réflexion à 325 nm est maximal pour des épaisseurs de Si_3N_4 entre 25 et 60 nm et entre 40 et 70 nm pour SiO_2 . Dans l'IR, la carte 2D du facteur de transmission (Figure VI.14.b) montre des résultats similaires à ceux observés Figure VI.13.b. Le facteur de transmission γ est supérieur à 60% pour toutes les épaisseurs testées et est maximal sur une large gamme d'épaisseurs.

Le système présentant les meilleurs résultats est à choisir entre les systèmes β et γ car le système α présente une faible transmission dans l'IR. Les résultats obtenus pour une couche de 200 nm (système β) et 400 nm (système γ) étant très proches, le choix de l'épaisseur de la couche active sera de 200 nm. Ce choix est guidé par des considérations techniques d'élaboration des couches: une couche plus fine sera moins coûteuse et plus rapide à déposer.

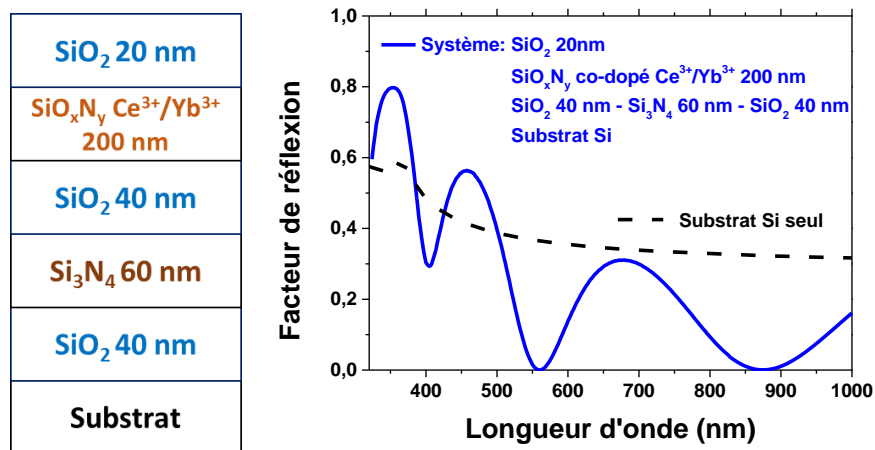


Figure VI.15 : (a) Schéma du système retenu pour l'étude des miroirs de Bragg (b) Facteurs de réflexion en fonction de la longueur d'onde du système complet SiO_2 (20nm)+ SiO_xN_y : $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (200nm)+Bragg SiO_2 (40nm)- Si_3N_4 (60nm)- SiO_2 (40nm)+substrat de silicium

Les cartes 2D présentées montrent les facteurs de réflexion seulement à une longueur d'onde de 325 nm et les facteurs de transmission à 800 nm. Le choix de la structure doit prendre en compte toutes les longueurs d'onde. Partant de cette remarque de nombreuses simulations (non représentées) simulant le facteur de réflexion dans tout le spectre visible pour une CDC de 200 nm avec différentes épaisseurs des couches composantes le miroir de Bragg ont été effectuées. La Figure VI.15.a présente le schéma du miroir de Bragg présentant les meilleurs résultats. La Figure VI.15.b compare le facteur de réflexion du système retenu avec le facteur de réflexion d'un substrat de silicium seul en fonction de la longueur d'onde. Dans l'UV (300 à 400 nm) le facteur de réflexion est plus élevé pour notre structure que pour un substrat seul, alors que dans l'IR (plus de 800 nm) le facteur de réflexion est beaucoup plus faible, favorisant une meilleure transmission vers le la cellule PV (substrat).

Ces cartes 2D permettent d'avoir une première idée d'une structure optimisée, notamment au niveau de l'épaisseur des différentes couches composant le miroir de Bragg. Le but du miroir et non seulement d'assurer une bonne transmission dans l'IR, mais il a pour but aussi d'augmenter la réflectivité dans l'UV afin de piéger un maximum de photons UV dans la CDC afin d'augmenter la probabilité de down conversion de ces photons. La prochaine partie portera sur le flux de photons UV, représenté par le module du vecteur de Poynting, présent dans la CDC.

III.2.2 Simulation du champ dans la CDC

Avant de finaliser le choix de l'épaisseur de la CDC il est important d'y étudier le flux UV. En effet plus la couche sera épaisse, plus le flux UV sera important. Pour comparer les flux UV correspondants aux différentes épaisseurs de CDC, ils seront normalisés par l'épaisseur de la CDC. Une première étude du vecteur de Poynting, en prenant $E=1 \text{ V.m}^{-1}$ incident et donc $R=2,65.10^{-3} \text{ W.cm}^{-2}$, donnera une idée du flux présent dans la CDC.

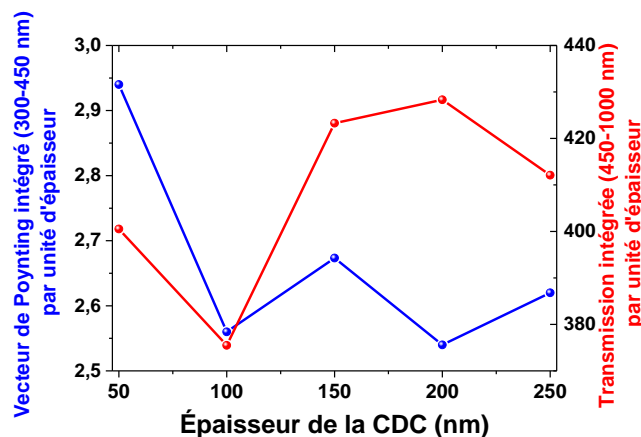


Figure VI.16 : Évolution du vecteur de Poynting et du facteur de transmission intégré suivant la longueur d'onde pour une épaisseur de CDC (SiO_xN_y : $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) variant de 50 à 200 nm, avec miroir de Bragg (SiO_2 40 nm - Si_3N_4 60 nm - SiO_2 40 nm)

La Figure VI.16 donne l'évolution théorique du flux de photon UV intégré de 300 à 450 nm dans la CDC pour une épaisseur variant de 50 à 250 nm avec un miroir de Bragg ainsi que l'intégrale entre 450 et 1000 nm du facteur de transmission, normalisée à l'épaisseur. Pour une couche fine (50 nm) le flux par unité d'épaisseur est élevé, mais la transmission est faible. Les résultats les plus faibles sont obtenus pour une CDC de 100 nm. Les résultats les plus intéressants sont obtenus pour des épaisseurs de CDC de 150 et 200 nm. Même si la CDC de 200 nm, retenue dans un premier temps dans le § ci-dessus, présente la plus grande transmission, le choix final se portera sur la structure $\text{SiO}_2(20)/\text{CDC}(150)/\text{Bragg}(40/60/40)$ qui correspond au flux maximum par unité d'épaisseur pour maximiser l'effet *down-converter*.

Plusieurs structures de miroirs de Bragg ont été proposées et comparées. La structure retenue $\{\text{SiO}_2(20\text{nm}) + \text{CDC}(150\text{nm}) + \text{Bragg}(\text{SiO}_2(40\text{nm}) - \text{Si}_3\text{N}_4(60\text{nm}) - \text{SiO}_2(40\text{nm})) + \text{substrat de silicium}\}$ offre un flux UV important dans la CDC et une bonne transmission.

IV. Modélisation du rendement quantique externe

IV.1. Principe du calcul du rendement quantique externe

Maintenant qu'une structure de Bragg a été déterminée, il est possible de modéliser le rendement quantique externe de la façon suivante:

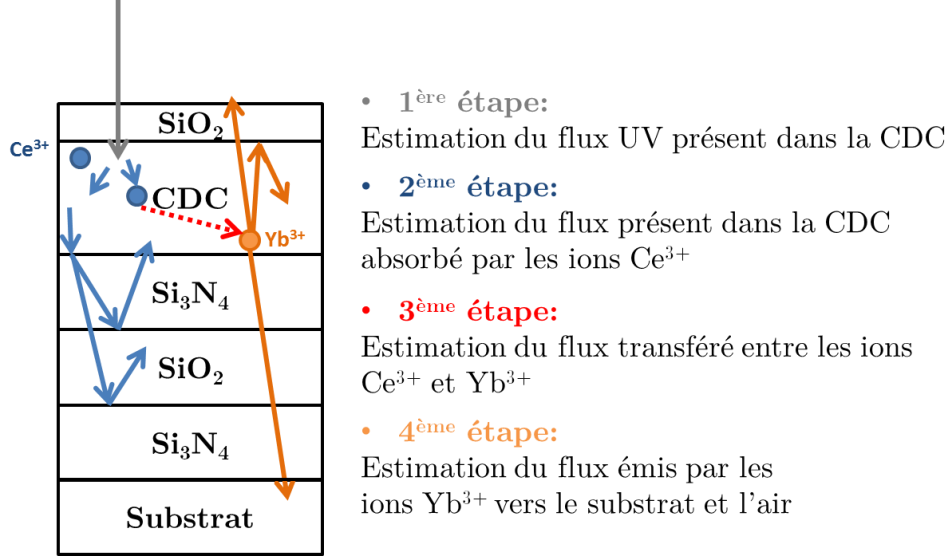


Figure VI.17: Schéma récapitulatif des différentes étapes menant au rendement quantique externe

La Figure VI.17 récapitule les différentes étapes menées pour obtenir le rendement quantique externe. La question des différents rendements que l'on peut définir dans ce type de système a été décrite en détail par Y.-T. An *et al.* [21].

Le rendement externe η_{EQE}^{air} vers l'atmosphère est le produit de ces quatre termes. Ils seront calculés successivement dans les sections IV.2, IV.4, IV.5 et IV.6:

$$\eta_{EQE}^{air} = \frac{P_{UV} \text{ dans la CDC}}{P_{UV} \text{ reçue à la surface}} \times \frac{P_{UV} \text{ absorbée par les ions } Ce^{3+}}{P_{UV} \text{ dans la CDC}} \times \frac{P_{IR} \text{ émise par Yb dans la CDC}}{P_{UV} \text{ absorbée par les ions } Ce^{3+}} \times \frac{P_{IR} \text{ émise en surface}}{P_{IR} \text{ émise par Yb dans la CDC}} \quad 14$$

$$\boxed{\eta_{EQE}^{air} = \eta_{CDC} \times \eta_{Ce^{3+}} \times \eta_{TE} \times \eta_{Yb^{3+}}^{air}} \quad 15$$

De même le rendement externe $\eta_{EQE}^{substrat}$ vers le substrat est donné par :

$$\eta_{EQE}^{substrat} = \eta_{CDC} \times \eta_{\text{Ce}^{3+}} \times \eta_{TE} \times \eta_{\text{Yb}^{3+}}^{substrat} \quad 16$$

Tous les calculs se feront par rapport aux données obtenues pour l'échantillon de la première série du chapitre V avec 4 % at. Ce^{3+} et 0.2 % at. Yb^{3+} .

IV.2. Détermination du flux incident et calcul de η_{CDC}

Le flux incident que recevrait la cellule solaire (donc notre film) est calculé en prenant en compte le spectre solaire Figure VI.18.

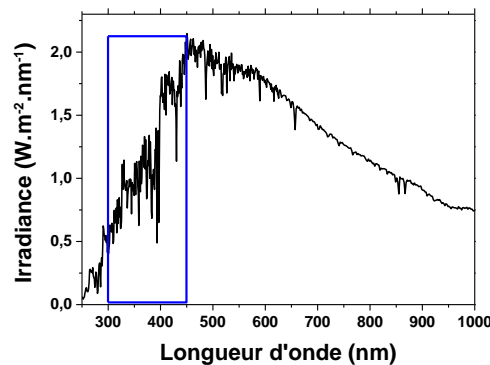


Figure VI.18 : Irradiance du spectre solaire en fonction de la longueur d'onde

L'irradiance moyenne par longueur d'onde entre 300 et 450 nm du soleil est de $1 \text{ W/m}^2/\text{nm}$ donc dans la gamme UV (300-450 nm), l'irradiance moyenne est de $i_m=150 \text{ W/m}^2$.

Le flux de photons, pour un λ moyen pris à 375 nm, est donné par :

$$\varphi = \frac{i_m}{\frac{hc}{\lambda}} = 2,83.10^{16} \text{ photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1} \quad 17$$

Pour, $h=6,63.10^{-34} \text{ J.s}$ et $c=3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Dans la structure retenue $\{\text{SiO}_2(20)/\text{CDC}(150)/\text{Bragg}(40/60/40)\}$, la modélisation montre que 83 % de la puissance reçue est présente dans la CDC.

$$\eta_{CDC} = \frac{P_{UV \text{ dans la CDC}}}{P_{UV \text{ reçue à la surface}}} = 83\% \quad 18$$

Maintenant que le flux de pompe UV d'excitation est déterminé, nous allons étudier la réponse des ions Ce^{3+} à cette excitation, l'efficacité du transfert d'énergie vers les ions Yb^{3+} et

finaleme nt de puissance IR émise par ces ions Yb^{3+} dans le substrat pour la création efficace de paires électron-trous.

IV.3. Équations de population

Nous pouvons d'écrire les équations de population modélisant l'excitation des ions Ce^{3+} et le transfert d'énergie coopératif vers les ions Yb^{3+} comme suit :

$$\frac{d[\text{Ce}^*]}{dt} = \sigma\varphi([\text{Ce}^0] - [\text{Ce}^*]) - \frac{[\text{Ce}^*]}{\tau_{\text{Ce}}} - K[\text{Ce}^*][\text{Yb}^0] \quad 19$$

$$\frac{d[\text{Yb}^*]}{dt} = 2K[\text{Ce}^*][\text{Yb}^0] - \frac{[\text{Yb}^*]}{\tau_{\text{Yb}}} \quad 20$$

avec les termes $[\text{Ce}^*]$ et $[\text{Yb}^*]$, les concentrations respectives des ions excités tandis que les termes $[\text{Ce}^0]$ et $[\text{Yb}^0]$ sont les concentrations correspondant aux niveaux fondamentaux. Un flux Φ de photons ($\text{photons.cm}^2.\text{s}^{-1}$) crée l'excitation des ions Ce^{3+} via les sections efficaces d'absorption et d'émission de ces derniers que l'on considèrera identiques ($\sigma = \sigma_{\text{abs}} = \sigma_{\text{em}}$ (en cm^2)).

Le transfert d'énergie des ions excités Ce^* vers les ions Yb est décrit par le terme $K[\text{Ce}^*][\text{Yb}^0]$ où K est le coefficient de transfert entre un ion cérium et un ion ytterbium que l'on cherchera à déterminer.

τ_{Ce} et τ_{Yb} sont les durées de vie des niveaux excités du Ce et de l'Yb.

La résolution de ces équations couplées dans l'hypothèse stationnaire fournit la concentration en émetteurs ($[\text{Yb}^*]$) en fonction des concentrations totales, des temps de vie du flux de photons, de la section efficace d'absorption, du flux de photons de pompe et du coefficient K dans la couche active considérée.

Les modélisations ont aussi montré une transmission de 83% du flux incident reçu par la CDC. Cette partie représente la première étape nécessaire pour modéliser le rendement quantique externe de la couche.

IV.4. Coefficient de transfert K et calcul de $\eta_{\text{Ce}^{3+}}$

L'efficacité de transfert d'énergie constitue le point d'intérêt majeur de la couche active. Or le coefficient K est difficile à obtenir.

D'après les équations de population citées plus haut (19) et (20), le temps de vie $\tau_{\text{Ce-Yb}}$ du cérium en présence d'ytterbium est lié au temps de vie du cérium seul τ_{Ce} et au coefficient de transfert K par [22]:

$$\frac{1}{\tau_{\text{Ce-Yb}}} = \frac{1}{\tau_{\text{Ce}}} + K[\text{Yb}^0] \quad 21$$

Cette relation dépend du nombre d'ions Yb^{3+} au niveau fondamental (Yb_0). Cependant sur les durées de décroissance obtenues, compte tenu du faible taux d'excitation des ions Yb^{3+} on prendra $\text{Yb}_0 = \text{Yb}_{\text{tot}}$.

Le Tableau VI.2 présente les différents coefficients de transfert K obtenus à partir des concentrations de Ce, d'Yb et des temps de vie mesurés au chapitre V.

Tableau VI.2 : Concentrations en TR, temps de vie et coefficient de transfert des différentes couches étudiées au chapitre V

Atomes de Ce ($\times 10^{22}$) / cm^3	Atomes d'Yb ($\times 10^{22}$) / cm^3	Temps de vie (ns)	Coeff de transfert K $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$
Série 1 : Ce 4% at. Cible Yb métallique			
0,31	0	7,4	/
0,22	0,00526	1,78	8,11.10⁻¹²
0,27	0,00451	2,06	7,767.10⁻¹²
0,261	0,14637	0,958	6,208.10⁻¹³
Série 2 : Ce 2% at. Cible Yb métallique			
0,18	0	4,1	/
0,1504	0,0652	1,246	8,568.10⁻¹³
0,1555	0,00764	2,881	1,35.10⁻¹²
0,162	0,06689	1,231	8,49.10⁻¹³
Série 3 : Ce 2% at. Cible Yb oxydé (Yb_2O_3)			
0,18	0	4,1	/
0,113	0,0215	0,7	5,51.10⁻¹²
0,1225	0,00743	1,296	7,102.10⁻¹²
0,1135	0,0046	1,739	7,1987.10⁻¹²

Nous pouvons conclure que les valeurs de K sont comprises dans une gamme de 10^{-11} à 10^{-12} $cm^{-3}s^{-1}$.

Les équations (19) et (20) donnent :

$$nb \text{ photons IR émis par unité de volume par seconde} = \frac{[Yb^*]}{\tau_{Yb}} \quad 22$$

$$nb \text{ photons UV absorbés par unité de volume par seconde} = \sigma\phi[Ce_0] \quad 23$$

Pour ce qui est de la part des photons UV de la CDC réellement absorbée par les ions Ce^{3+} , la modélisation, pour le dernier échantillon de la série n°1 Tableau VI.2, montre que pour un flux UV présent dans la CDC de **$2,32 \cdot 10^{16}$ photons.cm⁻².s⁻¹**, la partie absorbée par les ions Ce^{3+} est :

$$\sigma\phi[Ce_0] = 9,04 \cdot 10^{12} \text{ photons.cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \quad 24$$

avec $\sigma=10^{-20}cm^2$ et $[Ce_0]=2,6 \cdot 10^{21}$ atomes.cm⁻³ et une couche de 150 nm d'épaisseur. Soit:

$$\eta_{Ce^{3+}} = \frac{P_{UV} \text{ absorbée par les ions } Ce^{3+}}{P_{UV} \text{ dans la CDC}} = 0.03\% \quad 25$$

La part absorbée par les ions Ce^{3+} est donc extrêmement faible, ce qui semble valider l'hypothèse de grandes pertes d'énergie dans la matrice proposée en fin de chapitre V.

IV.5. Calcul du rendement quantique interne de transfert d'énergie : η_{TE}

Les Figure VI.19.a et .b ci-dessous représentent le rendement quantique interne de transfert d'énergie correspondant au rapport des équations (22) et (23) en fonction des concentrations d'Yb et de Ce pour deux valeurs significatives des ordres de grandeurs du tableau VI.3 ($K=10^{-12} cm^{-3} s^{-1}$ et $K=10^{-11} cm^{-3} s^{-1}$).

Les calculs ont été effectués à partir des paramètres suivants : $\sigma=10^{-20}cm^2$, $\tau_{ce}=7.4 \cdot 10^{-9}s$, $\tau_{yb}=5.0 \cdot 10^{-6}s$, $\phi=2.32 \cdot 10^{16}$ photons $cm^{-2}s^{-1}$.

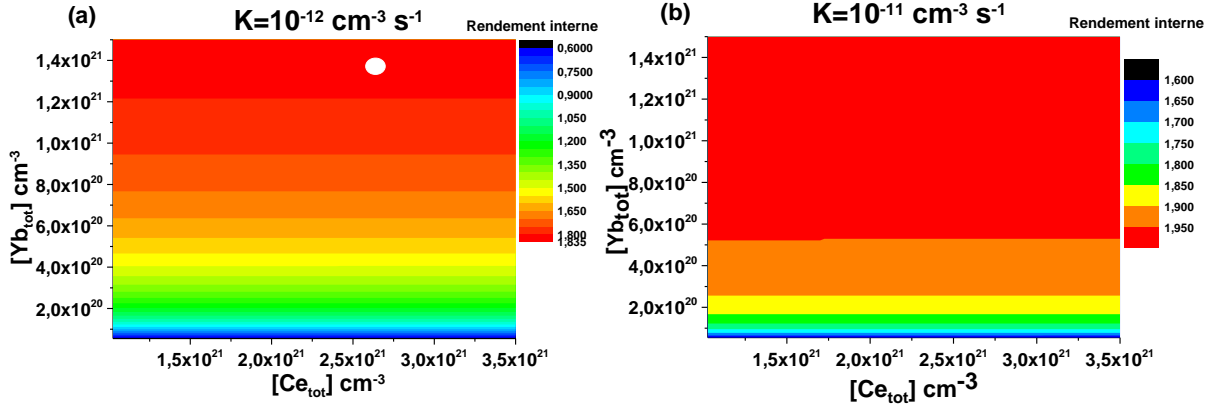


Figure VI.19 : Rendement quantique interne de TE en fonction des concentrations en Ce^{3+} et Yb^{3+} pour (a) $K=10^{-12} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ et (b) $K=10^{-11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ (le point blanc correspond à l'échantillon choisit pour les simulations)

Cette représentation est suffisante dans la mesure où le rendement interne de TR ne dépend pas de paramètres en lien avec des grandeurs externes (section efficace et flux de photons) car l'hypothèse de départ est que l'ion Ce^{3+} est dans l'état excité. On constate que dans la gamme de concentrations du tableau précédent ce rendement ne dépend que de la concentration Yb et de l'efficacité de transfert décrite par K.

En terme de puissance, la différence entre la puissance émise par les ions Yb^{3+} et celle absorbée par les ions Ce^{3+} est de :

$$\eta_{TE} = \frac{P_{IR} \text{ émise par les ions } \text{Yb}^{3+} \text{ dans CDC}}{P_{UV} \text{ absorbée par les ions } \text{Ce}^{3+} \text{ dans CDC}} = \frac{\text{photons émis} \times \frac{\lambda_{UV}}{hc}}{\text{photons absorbés} \times \frac{\lambda_{IR}}{hc}} = 85\% \quad 26$$

Avec $\lambda_{UV}=375 \text{ nm}$ et $\lambda_{IR}=900 \text{ nm}$, les longueurs d'onde moyennes dans l'UV et l'IR.

Remarque :

D'après les équations de population 14 et 15 il est possible de retrouver, à partir du régime stationnaire, la formule de rendement quantique interne η_{ITE}^{Yb} :

$$\begin{cases} \frac{d\text{Ce}^*}{dt} = \sigma\varphi(\text{Ce}^0 - \text{Ce}^*) - \frac{\text{Ce}^*}{\tau_{\text{Ce}}} - K \text{Yb}^0 \text{Ce}^* = 0 \\ \frac{d\text{Yb}^*}{dt} = 2k \text{Yb}^0 \text{Ce}^* - \frac{\text{Yb}^*}{\tau_{\text{Yb}}} = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \sigma \text{Ce}^0 = \text{Ce}^* \left(\sigma \varphi + \frac{1}{\tau_{\text{Ce}}} + k \text{Yb}^0 \right) \\ \frac{\text{Yb}^*}{\text{Ce}^*} = 2K \text{Yb}^0 \tau_{\text{Yb}} \end{cases}$$

Avec $K \text{Yb}^0 = \frac{1}{\tau_{\text{Ce}-\text{Yb}}}$

D'après la définition du rendement quantique interne et des équations on obtient :

$$\eta_{IQE} = \frac{\frac{\text{Yb}}{\tau_{\text{Yb}}}}{\sigma \varphi [\text{Ce}_0]}$$

$$\eta_{IQE} = \frac{2}{\tau_{\text{Ce}-\text{Yb}} \left(\sigma \varphi + \frac{1}{\tau_{\text{Ce}}} \right) + 1}$$

Avec $\sigma \varphi \ll \frac{1}{\tau_{\text{Ce}}}$ nous avons l'approximation :

$$\eta_{IQE} = \frac{2}{\frac{\tau_{\text{Ce}-\text{Yb}}}{\tau_{\text{Ce}}} + 1}$$

Dans l'hypothèse où $\frac{\tau_{\text{Ce}-\text{Yb}}}{\tau_{\text{Ce}}} \ll 1$ un développement de Taylor au premier ordre peut être fait :

$$\boxed{\eta_{IQE} = 2 \left(1 - \frac{\tau_{\text{Ce}-\text{Yb}}}{\tau_{\text{Ce}}} \right)}$$

Cette formule est identique à celle utilisée pour calculer les rendements quantiques internes η_{IQE}^{Yb} utilisée dans le chapitre V (§ I.2.6).

La connaissance des caractéristiques de nos échantillons, telles que la concentration en éléments et le temps de vie des ions Ce^{3+} a permis, à partir des équations de population, de déterminer le coefficient K de transfert entre les ions Ce^{3+} et Yb^{3+} . Ce paramètre est crucial pour évaluer l'efficacité de transfert d'énergie. Les valeurs de K obtenues sont entre 10^{12} et $10^{11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. En représentant le rendement quantique interne en fonction des différentes concentrations en ions Ce^{3+} et Yb^{3+} , il est possible de retrouver les valeurs obtenues expérimentalement au chapitre V. Ce facteur K permet d'obtenir l'efficacité en termes de puissance du transfert d'énergie coopératif (85%) et de passer à la quatrième étape de la modélisation du rendement quantique externe.

IV.6 Calcul du rendement d'émission des ions Yb^{3+} : $\eta_{\text{Yb}^{3+}}$

L'étape ultime consiste à simuler par la méthode des matrices de transfert les champs émis à la surface de l'échantillon et dans le substrat. Les conditions aux limites deviennent :

$$H_0^+ = 0 \text{ (pas de champ incident) et } H_{N+1}^- = 0 \text{ (substrat semi-infini)}$$

Nous adaptons ici le formalisme 3x3 développé par Y. Boucher [23,24] :

A partir du système décrit précédemment (Figure VI.1 et Figure VI.2) nous réécrivons les équations de continuité en tenant compte des sources de champ H_{yS} et E_{xS} dans la couche active :

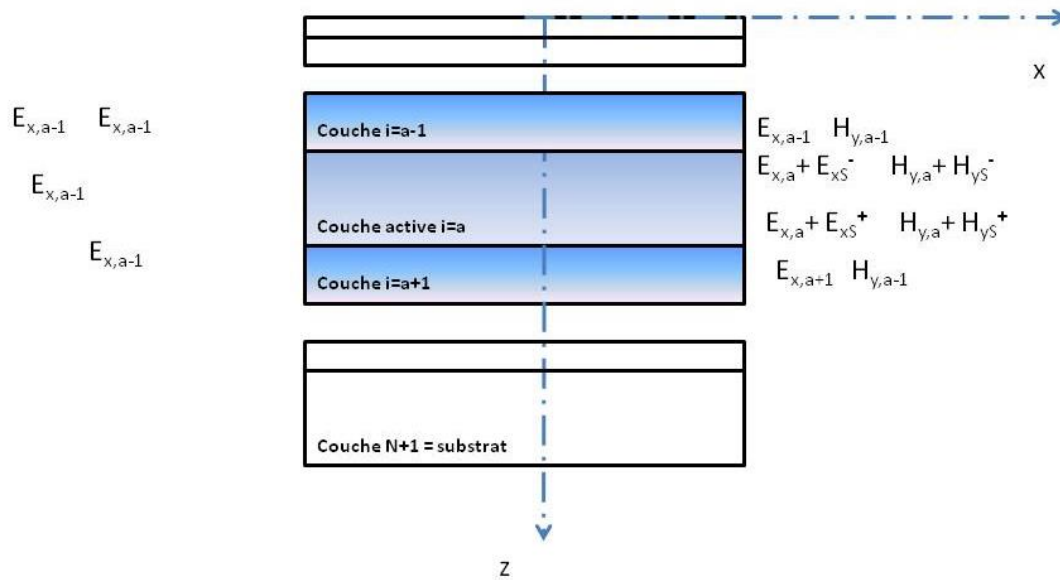


Figure VI.20: Principe du calcul avec un système à $N+1$ couches

- continuité de E_x à l'interface $a-1/a$:

$$\frac{\mu c}{\tilde{n}_{a-1}} \left(H_{a-1}^+ e^{-j(k_{za-1} e_{a-1})} - H_{a-1}^- e^{j(k_{za-1} e_{i-1})} \right) = \frac{\mu c}{\tilde{n}_a} (H_a^+ - H_a^-) + E_{xS}^- \quad 27$$

- continuité de H_y à l'interface $a-1/a$:

$$H_{a-1}^+ e^{-j(k_{za-1} e_{a-1})} + H_{a-1}^- e^{j(k_{za-1} e_{a-1})} = H_a^+ + H_a^- + H_{yS}^- \quad 28$$

- continuité de E_x à l'interface $a/a+1$:

$$\frac{\mu c}{\tilde{n}_a} (H_a^+ e^{-j(k_{za}e_a)} - H_a^- e^{j(k_{za}e_a)}) + E_{xs}^+ = \frac{\mu c}{\tilde{n}_{a+1}} (H_{a+1}^+ - H_{a+1}^-) \quad 29$$

- continuité de H_y à l'interface $a/a+1$:

$$H_a^+ e^{-j(k_{za}e_a)} + H_a^- e^{j(k_{za}e_a)} + H_{ys}^+ = H_a^+ + H_a^- \quad 30$$

On construit ainsi les matrices de transfert 3x3 :

- à l'interface $a-1/a$

$$\begin{bmatrix} \frac{\mu c}{\tilde{n}_{a-1}} e^{-j(k_{za-1}e_{a-1})} & \frac{\mu c}{\tilde{n}_{a-1}} e^{j(k_{za-1}e_{i-1})} & -E_{xs}^- \\ e^{-j(k_{za-1}e_{a-1})} & e^{j(k_{za-1}e_{a-1})} & -H_{ys}^- \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_{a-1}^+ \\ H_{a-1}^- \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\mu c}{\tilde{n}_a} & -\frac{\mu c}{\tilde{n}_a} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_a^+ \\ H_a^- \\ 1 \end{bmatrix} \quad 31$$

- à l'interface $a/a+1$

$$\begin{bmatrix} \frac{\mu c}{\tilde{n}_a} e^{-j(k_{za}e_a)} & \frac{\mu c}{\tilde{n}_a} e^{j(k_{za}e_a)} & +E_{xs}^+ \\ e^{-j(k_{za}e_{a-1})} & e^{j(k_{za}e_a)} & +H_{ys}^+ \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_a^+ \\ H_a^- \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\mu c}{\tilde{n}_{a+1}} & -\frac{\mu c}{\tilde{n}_{a+1}} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_{a+1}^+ \\ H_{a+1}^- \\ 1 \end{bmatrix} \quad 32$$

- à l'interface $i-1/i$

$$\begin{bmatrix} \frac{\mu c}{\tilde{n}_{i-1}} e^{-j(k_{zi-1}e_{i-1})} & \frac{\mu c}{\tilde{n}_{i-1}} e^{j(k_{zi-1}e_{i-1})} & 0 \\ e^{-j(k_{zi-1}e_{i-1})} & e^{j(k_{zi-1}e_{i-1})} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_{i-1}^+ \\ H_{i-1}^- \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\mu c}{\tilde{n}_i} & -\frac{\mu c}{\tilde{n}_i} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_i^+ \\ H_i^- \\ 1 \end{bmatrix} \quad 33$$

Ainsi d'une façon générale, les composantes propagatrices H^+ et contre-propagatrices de H sont liées par :

$$P(i-1) \begin{bmatrix} H_{i-1}^+ \\ H_{i-1}^- \\ 1 \end{bmatrix} = T(i) \begin{bmatrix} H_i^+ \\ H_i^- \\ 1 \end{bmatrix} \quad 34$$

On applique une procédure identique à celle décrite plus haut (section II), en prenant en compte les conditions aux limites suivantes : $H_0^+ = 0$ (pas de champ incident) et $H_{N+1}^- = 0$ (substrat semi-infini).

On peut à nouveau donner la relation suivante :

$$\begin{pmatrix} 0 \\ H_0^- \\ 1 \end{pmatrix} = [M] \begin{pmatrix} H_{N+1}^+ \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad 35$$

$$[M] = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \prod_{i=1}^{N+1} ([P]_{i-1})^{-1} [T]_i \quad 36$$

Les éléments de matrice dépendent de l'intensité émise par les sources (Es, Hs).

On obtient finalement le champ émis dans l'air H_0^- et le champ émis dans le substrat H_{N+1}^+ .

Pour notre système $\text{SiO}_2 / \text{CA}(150) / \text{Bragg} (40/60/40)$, les résultats montrent que 6% de l'émission de la couche est renvoyée à la surface de l'échantillon et 30% est transmise jusque dans le substrat.

$$\boxed{\eta_{\text{Yb}^{3+}}^{\text{air}} = 6 \%} \text{ et } \boxed{\eta_{\text{Yb}^{3+}}^{\text{substrat}} = 30 \%} \quad 37$$

La modélisation montre que 30% de la puissance IR émise par les ions Yb^{3+} est renvoyée dans le substrat, tandis que 6% de cette puissance est émise dans l'air.

IV.7 Estimation du rendement quantique externe

Les calculs montrent que dans une large gamme de flux UV incident:

$$\eta_{\text{CDC}} = \frac{P_{\text{UV}} \text{ dans la CDC}}{P_{\text{UV}} \text{ reçue à la surface}} = \mathbf{83\%} \quad 38$$

$$\eta_{\text{Ce}^{3+}} = \frac{P_{\text{UV}} \text{ absorbée par les ions } \text{Ce}^{3+}}{P_{\text{UV}} \text{ dans la CDC}} = \mathbf{0.03\%} \quad 39$$

$$\eta_{\text{TE}} = \frac{P_{\text{IR}} \text{ émise par Yb dans la CDC}}{P_{\text{UV}} \text{ absorbée par les ions } \text{Ce}^{3+}} = \mathbf{85\%} \quad 40$$

Ainsi comme présenté en IV.1, le rendement quantique externe émis vers l'air est donné par :

$$\boxed{\eta_{\text{EQE}}^{\text{air}} = \eta_{\text{CDC}} \times \eta_{\text{Ce}^{3+}} \times \eta_{\text{TE}} \times \eta_{\text{Yb}^{3+}}^{\text{air}}} \quad 41$$

$$\text{Dans l'air : } \eta_{\text{Yb}^{3+}}^{\text{air}} = \frac{P_{\text{IR}} \text{ émise en surface}}{P_{\text{IR}} \text{ émise par Yb dans la CDC}} = 6\% \quad 42$$

$$\text{Ainsi } \boxed{\eta_{\text{EQE}}^{\text{air}} = 1.26^{-5} \%} \quad 43$$

De même le rendement externe $\eta_{\text{EQE}}^{\text{substrat}}$ vers le substrat est donné par :

$$\boxed{\eta_{\text{EQE}}^{\text{substrat}} = \eta_{\text{CDC}} \times \eta_{\text{Ce}^{3+}} \times \eta_{\text{TE}} \times \eta_{\text{Yb}^{3+}}^{\text{substrat}}} \quad 44$$

soit

$$\eta_{\text{air}} = \frac{P_{\text{UV}} \text{ dans la CDC}}{P_{\text{UV}} \text{ reçue à la surface}} \times \frac{P_{\text{UV}} \text{ absorbée par les ions } \text{Ce}^{3+}}{P_{\text{UV}} \text{ dans la CDC}} \times \frac{P_{\text{IR}} \text{ émise par Yb dans la CDC}}{P_{\text{UV}} \text{ absorbée par les ions } \text{Ce}^{3+}} \times \frac{P_{\text{IR}} \text{ émise dans le substrat}}{P_{\text{IR}} \text{ émise par Yb dans la CDC}} \quad 45$$

$$\eta_{\text{Yb}^{3+}}^{\text{substrat}} = \frac{P_{\text{IR}} \text{ émise dans le substrat}}{P_{\text{IR}} \text{ émise dans la CDC}} = 30\% \quad 46$$

Nous obtenons :

$$\boxed{\eta_{\text{EQE}}^{\text{substrat}} = 6.3.10^{-5} \%} \quad 47$$

Ces deux rendements sont extrêmement faibles principalement à cause de la faible absorption des ions Ce^{3+} . Malgré une section efficace plus grande que pour les autres TR, elle ne suffit pas à compenser les pertes dans la matrice.

V. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons étudié la possibilité de déposer un miroir de Bragg entre le substrat et la CDC afin d'améliorer l'effet DC. Nous avons analysé l'influence des différents matériaux ainsi que de leurs épaisseurs composants cette structure de Bragg. Une structure de Bragg composée d'une couche de nitrure de silicium entre deux couches d'oxyde de silicium se révèle être la plus probante. Déposer un deuxième miroir de Bragg au-dessus de la CDC est moins pertinent, car un maximum de photons UV, visibles et IR doivent être transmis: une couche de SiO_2 ($n_{\text{SiO}_2}=1,5$) diminuant la différence d'indice entre l'air ($n_{\text{air}}=1$) et la CDC ($n_{\text{CDC}}=1,9$) suffit dans notre étude.

La faisabilité technologique de ces miroirs a aussi été prouvée dans ce chapitre permettant de pousser l'étude. Le calcul du flux UV dans la CDC a permis de déterminer une structure répondant à nos besoins $\{\text{SiO}_2(20\text{nm}) + \text{CDC} (150\text{nm}) + \text{Bragg} \text{SiO}_2(40\text{nm}) - \text{Si}_3\text{N}_4(60\text{nm}) - \text{SiO}_2(40\text{nm}) + \text{substrat Si}\}$.

Les équations de population ont permis d'obtenir une estimation du coefficient de transfert entre les ions Ce^{3+} et Yb^{3+} ($K=10^{-12} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$) ainsi que de simuler les rendements quantiques internes avec miroirs de Bragg.

La dernière partie de ce chapitre est consacrée au calcul du rendement quantique externe, c'est-à-dire à la puissance émise par les ions Yb^{3+} dans le substrat (ou l'air) par rapport à la puissance incidente arrivant sur notre système complet. Ce rendement est obtenu en 4 étapes qui correspondent chacune en un rendement différent : le 1^{er} concerne la part du flux UV présents dans la CDC sous un flux incident, le 2^{ème} correspond au flux présent dans la couche de CDC absorbé par les ions Ce^{3+} , le 3^{ème} correspond au flux transféré aux ions Yb^{3+} et le dernier terme correspond au flux émis par les ions Yb^{3+} vers le substrat et l'air. Ce rendement est de $1,26.10^{-5} \%$ pour ce qui est renvoyé dans l'air et $6,3.10^{-5} \%$ pour ce qui est transmis vers le substrat.

Ces faibles rendements proviennent majoritairement de la faible puissance absorbée par les ions Ce^{3+} .

VI. Références

- [1] E. Yablonovitch and G. D. Cody, IEEE Trans. Electron Devices **29**, 300 (1982).
- [2] A. Chutinan, N. P. Kherani, and S. Zukotynski, Opt. Express **17**, 8871 (2009).
- [3] P. Bermel, C. Luo, L. Zeng, L. C. Kimerling, and J. D. Joannopoulos, Opt. Express **15**, 16986 (2007).
- [4] A. Ramizy, W. J. Aziz, Z. Hassan, K. Omar, and K. Ibrahim, Opt. - Int. J. Light Electron Opt. **122**, 2075 (2011).
- [5] R. S. Dubey and D. K. Gautam, J. Optoelectron. Biomed. Mater. **1**, 8 (2009).
- [6] Y.-J. Lee, D. S. Ruby, D. W. Peters, B. B. McKenzie, and J. W. P. Hsu, Nano Lett. **8**, 1501 (2008).
- [7] A. Lin, Y.-K. Zhong, S.-M. Fu, C. W. Tseng, and S. L. Yan, Opt. Express **22**, A880 (2014).
- [8] J. Kim, J. Park, J. H. Hong, S. J. Choi, G. H. Kang, G. J. Yu, N. S. Kim, and H. Song, J. Electroceramics **30**, 41 (2013).
- [9] Y. Lee, D. Gong, N. Balaji, Y.-J. Lee, and J. Yi, Nanoscale Res. Lett. **7**, 50 (2012).
- [10] J. Springer, A. Poruba, L. Müllerova, M. Vanecek, O. Kluth, and B. Rech, J. Appl. Phys. **95**, 1427 (2004).
- [11] M. Y. Kuo, J. Y. Hsing, T. T. Chiu, C. N. Li, W. T. Kuo, T. S. Lay, and M. H. Shih, Opt. Express **20**, A828 (2012).
- [12] X. Sheng, S. G. Johnson, L. Z. Broderick, J. Michel, and L. C. Kimerling, Appl. Phys. Lett. **100**, 111110 (2012).
- [13] Ning-Ning Feng, J. Michel, Lirong Zeng, Jifeng Liu, Ching-Yin Hong, L. C. Kimerling, and Xiaoman Duan, IEEE Trans. Electron Devices **54**, 1926 (2007).
- [14] L. Zhao, Y. H. Zuo, C. L. Zhou, H. L. Li, H. W. Diao, and W. J. Wang, Sol. Energy **84**, 110 (2010).
- [15] R. S. Dubey and P. L. Sarojini, J. Electromagn. Waves Appl. **27**, 309 (2013).
- [16] R. S. Dubey, S. Saravanan, and S. Kalainathan, AIP Adv. **4**, 127121 (2014).
- [17] S. Saravanan, R. S. Dubey, S. Kalainathan, M. A. More, and D. K. Gautam, AIP Adv. **5**, 057160 (2015).
- [18] O. Isabella, S. Dobrovolskiy, G. Kroon, and M. Zeman, J. Non-Cryst. Solids **358**, 2295 (2012).
- [19] F. Rebib, Etude Structurale, Optique et Électrique de Couches Minces d'oxynitride de Silicium Déposées Par Pulvérisation Cathodique Radiofréquence Réactive, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2006.
- [20] <http://www.filmetrics.com/refractive-index-database>, (n.d.).
- [21] Y.-T. An, C. Labbé, J. Cardin, M. Morales, and F. Gourbilleau, Adv. Opt. Mater. **1**, 855 (2013).
- [22] W. Zhou, J. Yang, J. Wang, Y. Li, X. Kuang, J. Tang, and H. Liang, Opt. Express **20**, A510 (2012).
- [23] Y. G. Boucher, J. Eur. Opt. Soc. Rapid Publ. **1**, (2006).
- [24] Y. G. Boucher, Recent Res. Dev. Opt. **3**, 177 (2003).

Conclusion générale

Cette thèse présente des travaux portant sur la photonique des oxynitrures de silicium dopés terres rares (cérium sans/avec ytterbium) pour l'élaboration de DEL et la réalisation films à conversion de fréquence pour améliorer l'efficacité des cellules solaires.

Dans un premier temps, le chapitre I rappelle les résultats de recherche déjà effectués afin de contextualiser ce travail de thèse. Ce chapitre permet notamment de mettre en évidence l'intérêt d'étudier une matrice d'oxynitride de silicium, pour combiner les avantages des oxydes (intense émission des terres rares) et des nitrures de silicium (faible gap, réduction de la formation de clusters,...) que ce soit pour des applications électriques ou photoniques. Le cérium, quant à lui, présente l'avantage d'avoir une section efficace d'absorption plus importante que les autres terres rares, offrant des mécanismes d'excitations directes plus efficaces. Son émission permet l'élaboration de DEL bleues et offre la possibilité d'exploiter le mécanisme de « down-conversion », avec un co-dopage de terres rares adéquate. Cette terre rare est l'ytterbium, grandement utilisée pour sa seule transition énergétique émettant dans l'infrarouge à 1,2 eV (980 nm) en ion trivalent, longueur d'onde idéale pour une absorption optimale des cellules solaires à base de silicium. L'étude bibliographique a aussi mis en évidence que peu d'études sur les oxynitrures de silicium dopés cérium ont été réalisées jusqu'à ce jour. Les différents moyens techniques utilisés pour réaliser les expériences de ce travail de thèse sont présentés et détaillés au chapitre II.

L'étude de l'obtention de l'émission des ions Ce^{3+} ainsi que son analyse a été faite dans le chapitre III. L'influence de l'introduction d'azote dans la matrice a été étudiée grâce à un flux d'azote réactif lors du dépôt. Ce paramètre de croissance s'est montré primordial pour l'émission de cette terre rare. Les différentes méthodes de caractérisation ont permis de démontrer la présence exclusive d'ions trivalent Ce^{3+} dans le film ainsi que l'absence de clusters de cérium. Une modélisation à 3 phases a permis de mettre en relation l'indice des films déposés ainsi que leur concentration en éléments et s'est montré très proche des résultats expérimentaux. Un mécanisme d'excitation du cérium est proposé en fonction du flux d'azote incriminant l'effet néphélauxétique et surtout l'environnement local pauvre en Si des ions Ce^{3+} , favorisant son émission. La PLE a montré le caractère direct et indirect de l'excitation des ions Ce^{3+} . La deuxième partie de ce chapitre III a montré une très forte solubilité des ions Ce^{3+} dans les oxynitrures de silicium puisque qu'aucun cluster n'a été observé en microscopie. Une importante concentration de 10 % at. a même été atteinte, permettant d'obtenir une intensité d'émission visible à l'œil nu. Une étude à très haute température de recuit ($>1000^{\circ}C$) sous azote, nous a permis d'observer l'effet de la présence d'azote sur la prévention de la formation de clusters de cérium ou autres silicates. La seule

particule cristallisée obtenue de manière contrôlée présentée dans cette thèse est été obtenue lorsque l'atmosphère de recuit est oxydante (air).

Une fois l'émission des ions Ce^{3+} obtenue dans une matrice de SiO_xN_y , les chapitres IV et V se sont focalisés sur deux applications possibles: l'élaboration de DEL bleues et l'élaboration de films à conversion de fréquence respectivement. Les différents films étudiés en électroluminescence dans le chapitre IV ont été analysés suivants 3 paramètres: le flux d'azote, la concentration en cérium, et le co-dopage aluminium. Pour ce premier paramètre, un très faible signal d'EL correspondant aux ions Ce^{3+} a été obtenu seulement pour un flux d'azote de 2 sccm. Pour le deuxième paramètre, la densité de courant obtenue dans les dispositifs est légèrement diminuée lors de forts dopage aux ions Ce^{3+} et a permis de mettre en évidence l'émission efficace possible des ions Ce^{3+} par excitation électrique pour un dopage à 4 % at. de cérium. Enfin le troisième paramètre lié à l'introduction d'aluminium permet d'augmenter l'intensité d'émission de ces ions, de diminuer la tension de seuil et d'atteindre une tension de claquage plus élevée que les échantillons sans aluminium. Ce travail peut encore être grandement amélioré, tant par les paramètres de dépôt de la couche active que par la méthode d'élaboration des contacts.

Une fois cette première application étudiée, une deuxième application concernant l'étude du mécanisme de down-conversion est présentée au chapitre V via le co-dopage avec des ions Yb^{3+} de notre système $SiO_xN_y : Ce^{3+}$. Dans ce chapitre, un transfert d'énergie entre les ions Ce^{3+} et Yb^{3+} , est mis en évidence. L'émission des ions Yb^{3+} est aussi observée dans des couches sans cérium, mais leur émission s'est révélée être sept fois plus faible, montrant l'intérêt du co-dopage pour atteindre une émission optimale des ions Yb^{3+} . L'influence de la concentration en cérium et ytterbium y est aussi étudiée ainsi que l'effet de la composition de la cible d'ytterbium utilisée lors du dépôt. Cette analyse montre qu'une cible d'ytterbium oxydée permet un meilleur contrôle du taux de dopage. Les rendements internes, déduits des mesures de déclin de photoluminescence, ont montré qu'ils atteignent des valeurs allant jusqu'à 185% signifiant qu'un ion Ce^{3+} excité, transmet son énergie à plus d'un ion Yb^{3+} proche. En vue d'applications potentielles, des mesures de rendements externes ont été effectués à l'aide d'une sphère intégrante. Les résultats ont donné, en revanche des valeurs extrêmement faibles (moins de 1%) entre le nombre de photons UV absorbés convertis en photons IR. Suite à ces faibles valeurs de rendement, des hypothèses peuvent être élaborées. En premier, la matrice pourrait absorber une plus grande partie des photons incidents au détriment du Ce^{3+} , et un grand nombre de porteurs pourrait être perdu pas des recombinaisons de surface. Cependant, un transfert a bien été mis en évidence entre la matrice et cette TR. Une autre perte d'énergie peut être générée par le phénomène de transfert de charge du système $Ce^{4+}-Yb^{2+}$ émettant un seul photon IR pour un photon UV

absorbé, atténuant ainsi le rendement du transfert coopératif. Si le postulat de base est qu'un ion Ce^{3+} est excité, il est donc possible que ces deux effets aient lieu : le transfert de charge et le transfert d'énergie par « down-conversion ».

Partant de ce dernier effet et afin d'étudier l'amélioration du rendement de "down-conversion", le chapitre VI se concentre sur l'optimisation de la structure de la couche à l'aide de miroirs de Bragg pour piéger un maximum de photons UV et amplifier ce phénomène. Une étude préliminaire sur la faisabilité technique des miroirs de Bragg est présentée montrant la possibilité d'élaborer différentes couches d'épaisseurs contrôlées de matériaux distincts, ainsi qu'une bonne corrélation entre les mesures expérimentales et théoriques. Suite à cette étude préliminaire, une étude théorique est menée afin d'obtenir un système $\{\text{SiO}_2+\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{Ce}^{3+}-\text{Yb}^{3+}+\text{Bragg}\}$ permettant une transmission optimale des photons infrarouge de l'air vers le substrat ainsi qu'une forte réflexion des photons UV qui se retrouvent alors redirigés vers la couche active. Une deuxième étude théorique est menée sur l'optimisation du flux de photons dans la couche active montrant qu'un facteur 2 pouvant être obtenu lorsqu'un miroir de Bragg est placé sous la couche active comparé à un système sans miroir de Bragg. A partir des équations de population et des temps de vie mesurés une estimation du coefficient de transfert K ($K=2.10^{-12} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) entre les ions Ce^{3+} et Yb^{3+} a été obtenue. La conception du miroir de Bragg sur la couche down converter permet de renvoyer 30% des photons émis par les ions Yb^{3+} vers le substrat et seulement 6% vers l'extérieur.

Ce travail de thèse offre plusieurs perspectives à court et long terme.

À court terme :

- L'élaboration de LED bleu à partir de $\text{SiO}_x\text{N}_y : \text{Ce}^{3+}$, les premiers résultats obtenus au chapitre IV montre la possibilité technique de leur élaboration. Le procédé de fabrication peut être grandement amélioré afin d'augmenter l'efficacité du système et d'autres DEL doivent être réalisées sur des contacts plus performants.
- Le rendement quantique externe des ions Ce^{3+} seul peut être mesuré. Si ce rendement est faible cela indiquera que la matrice absorbe énormément de photons sans jamais exciter les ions Ce^{3+} . S'il est élevé cela signifie que les pertes se font lors du transfert d'énergie vers les ions Yb^{3+} .
- Des mesures de rendement quantique externes peuvent être faites sur nos couches de down-conversion avec miroirs de Bragg pour les comparer aux résultats obtenus sans miroirs de Bragg.

À long terme :

- Pour augmenter l'absorption des photons UV de la couche, des nanoparticules d'argent peuvent être intégrées grâce à leur effet plasmonique.

- Nos couches de down conversion optimisée peuvent être déposées sur des cellules solaires industrielles afin de mesurer l'amélioration de l'efficacité de la cellule solaire.

ANNEXE 1 : Modélisation à 2 phases

En premier lieu une modélisation à 2 phases des films d'oxynitride de silicium est proposée. Cette modélisation se fera à partir des indices de réfraction obtenue par ellipsométrie pour simplifier les calculs.

L'indice de nos couches diminuant de 3,8 à 1,9 avec le flux d'azote (0,5 sccm et 2 sccm respectivement), il n'est pas possible d'étudier les films comme un mélange de Si_3N_4 ($n=2$) et SiO_2 ($n=1,5$). En effet, l'indice d'au moins une des 2 phases considérées pour la modélisation doit être supérieure ou égale à l'indice de nos films. Une première modélisation est proposée en considérant le film comme un mélange de Si et SiO_2 et une deuxième en considérant le film comme un mélange de Si et Si_3N_4 .

Toutes ces modélisations proviennent de la théorie du milieu effectif :

$$V_a \left(\frac{n_a^2 - n_h^2}{n_a^2 + 2n_h^2} \right) + V_b \left(\frac{n_b^2 - n_h^2}{n_b^2 + 2n_h^2} \right) = \frac{n - n_h^2}{n + 2n_h^2} \quad 32$$

Avec n_i l'indice des différentes phases, n l'indice mesuré expérimentalement et n_h l'indice de la matrice hôte.

Pour chaque modélisation, les modèles de Bruggeman, Maxwell et Lorentz sont détaillés et comparés.

- **Modélisation Si/SiO2**

Pour cette modélisation avec une phase de silicium et une autre de silice, la concentration en silicium est donnée par :

$$[Si] = \frac{n_{Si} + n_{SiO_2}}{n_{Si} + 3n_{SiO_2}} \quad 33$$

Avec $n_{Si} = \frac{\rho_{Si} v_{Si}}{M_{Si}}$ et $n_{SiO_2} = \frac{\rho_{SiO_2} v_{SiO_2}}{M_{SiO_2}}$, ρ_i étant la densité, v_i le volume et M_i la masse molaire des différents éléments ($M_{Si}=14 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $M_{SiO_2}=30 \text{ kg.mol}^{-1}$).

Le rapport des fractions volumiques est le même que celui des volumes et les densités sont supposées identiques :

$$[Si] = \frac{15 + 7 \left(\frac{V_{SiO_2}}{V_{Si}} \right)}{15 + 21 \left(\frac{V_{SiO_2}}{V_{Si}} \right)} \cdot 100 \quad 34$$

Modèle de Bruggeman

Dans le modèle de Bruggeman, le film est considéré comme un mélange aléatoire de deux couches différentes, ce qui se traduit par $n=n_h$. L'équation 8 devient :

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{(n_a^2 - n^2)(n_b^2 + 2n^2)}{(n_a^2 + 2n^2)(n^2 - n_b^2)} \quad 35$$

Avec $n_a = n_{Si}$ et $n_b = n_{SiO_2}$ et $V_b = V_{SiO_2}$ et $V_a = V_{Si}$

$$\frac{V_{SiO_2}}{V_{Si}} = \frac{(14,4 - n^2)(2,25 + 2n^2)}{(14,4 + 2n^2)(n^2 - 2,25)} \quad 36$$

La concentration en silicium est obtenue en combinant les équations 10 et 12.

Modèle de Garnett

Pour le modèle de Garnett, l'une des 2 phases est considérée comme étant majoritaire (elle devient la matrice) recouvrant une deuxième phase d'où $n_b = n_h$.

L'équation 32 devient alors :

$$\frac{(n^2 - n_a^2)(n_a^2 + 2n_b^2)}{(n^2 + 2n_a^2)(n_a^2 - n_b^2)} = V_a \quad 37$$

En injectant les équations 13 la formule 10 la concentration en silicium est donnée par :

$$[Si] = \frac{8V_{Si} + 7}{21 - 6V_{Si}} \cdot 100 \quad 38$$

Modèle de Lorentz-Lorentz

Dans ce modèle la matrice hôte est considérée poreuse, l'indice n_h est pris égale à 1, ce qui correspond à une couche avec du vide.

L'équation 8 devient :

$$V_a \left(\frac{n_a^2 - 1}{n_a^2 + 2} \right) + V_b \left(\frac{n_b^2 - 1}{n_b^2 + 2} \right) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad 39$$

Avec $n_a = n_{Si}$ et $n_b = n_{SiO_2}$ et $V_a + V_b = 1$ on obtient :

$$V_{Si} = 1.825 \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} - 0.4992 \quad 40$$

$$V_{SiO_2} = 1.825 \cdot \frac{1 - n^2}{n^2 + 2} + 1.4992 \quad 41$$

De même en injectant 17 et 18 dans on obtient la concentration en silicium.

Les résultats des 3 modèles utilisés sont présentés Figure A.1.

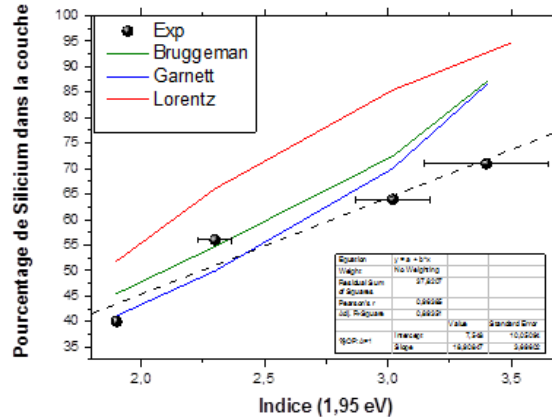


Figure A.1 : Concentration en silicium obtenue par le modèle de Bruggeman avec deux phases Si et SiO₂

Le modèle de Lorentz donne les résultats les plus éloignés des valeurs obtenues expérimentalement (RBS). Ce résultat n'est pas surprenant car les films déposés sont homogènes et non poreux, rendant le modèle de Lorentz éloigné de la réalité de nos couches. Les deux modèles de Garnett et Bruggeman sont proches des valeurs expérimentales (40 % at. et 45 % at. respectivement contre 40% expérimentalement) avec les meilleures approximations pour les indices faibles. Pour ces deux modèles les valeurs théoriques sont éloignées des valeurs expérimentales (85% at. pour les modélisations contre 70 % expérimentalement) pour les indices élevés ($n=3.4$) car, comme expliqué précédemment, la mesure d'indice à forte concentration de silicium est imprécise.

Le modèle Si/SiO₂ peut être critiquable dans notre cas car nous avons peu d'oxygène (10% at.) dans nos couches il serait plus judicieux d'utiliser un mélange Si Si₃N₄ pour avoir de meilleurs résultats.

- **Modélisation Si/Si₃N₄**

La concentration en silicium dans ce système est donnée par la relation :

$$[\text{Si}] = \frac{n_{\text{Si}} + 3n_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{n_{\text{Si}} + 7n_{\text{Si}_3\text{N}_4}} \quad 42$$

Avec n_{Si} = Le rapport des fractions volumiques étant le même que celui des volumes et les densités étant supposées les mêmes :

$$[\text{Si}] = \frac{5 + 3\left(\frac{V_{\text{Ox}}}{V_{\text{Si}}}\right)}{5 + 7\left(\frac{V_{\text{Ox}}}{V_{\text{Si}}}\right)} 100$$

A partir de cette équation les mêmes calculs que pour la modélisation Si/SiO₂ sont effectués pour les 3 modèles. Les résultats obtenus sont présentés Figure A.2.

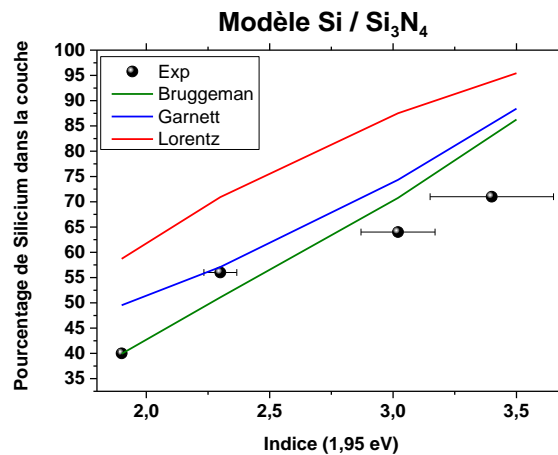


Figure A.2 : Concentration en silicium obtenue par le modèle de Bruggeman avec deux phases Si et Si₃N₄

Dans les trois cas nous remarquons que la théorie de Lorentz est la plus éloignée de nos résultats expérimentaux. Cela montre que nos couches présentent peu de vide, la microscopie a confirmé cela en montrant des couches homogènes. Les modèles de Garnett et Bruggeman quant à eux sont assez proches de l'expérience.

L'inconvénient de ces deux modélisations est que seulement l'oxygène ou l'azote sont pris en compte. Il convient donc de faire une modélisation à 3 phases mélangeant Si, SiO₂ et Si₃N₄, qui est présenté au chapitre III.

ANNEXE 2 : Modélisation à 2 phases

Sur le Tableau V.2, seule la moitié des échantillons ont été mesurés par RBS. Ce faible nombre s'explique par le temps consacré à ces mesures et leurs coûts. Nous pouvons présenter les résultats des caractérisations optiques dans ce chapitre en fonction de $P_{RF,Yb}$. Mais afin d'exploiter au mieux les mesures et de pouvoir présenter des courbes en fonction des concentrations d'Yb qui reflètent plus le caractère physique du transfert entre les ions Ce^{3+} et Yb^{3+} , nous pouvons interpoler les autres concentrations d'ytterbium. La Figure A.3 représente l'ajustement des points expérimentaux (point bleus) avec une formule empirique (exponentielle) choisie arbitrairement, mais dont la fonction semble convenir pour l'ensemble des étalonnages réalisés dans ce chapitre.

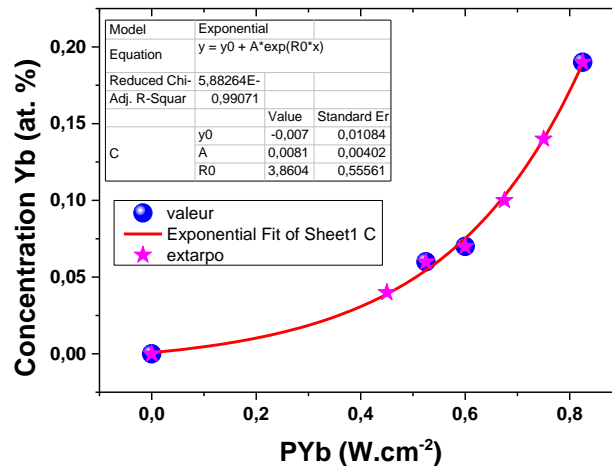


Figure A.3 : Interpolation des concentrations en ytterbium en fonction de la densité P_{rf} appliquée sur la cible d'ytterbium, les ronds représentent les valeurs expérimentales et les étoiles ces mêmes valeurs obtenues par l'extrapolation

Il faut noter que ces valeurs présentent certainement une erreur importante, mais difficilement quantifiable, du fait de l'incertitude des mesures RBS et de l'ajustement empirique arbitraire. Cependant, pour une description des variations d'intensité de PL et des durées de vie présentés par la suite, ces interpolations semblent refléter au mieux les valeurs réelles, puisque les figures obtenues par la suite avec ces dernières semblent cohérentes au regard de l'évolution des paramètres étudiés. Nous utiliserons ce protocole d'étalonnage par la suite. (Tableau V.4 et Tableau V.6).

Élaboration et caractérisation de films d'oxynitride de silicium dopés cérium et ytterbium: applications aux diodes électroluminescentes et au découpage quantique pour les cellules solaires

Cette thèse porte sur les applications optiques de films d'oxynitrides de silicium dopés cérium et co-dopés cérium-ytterbium élaborés par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence. Les paramètres de dépôt ont été optimisés afin d'obtenir une intense émission visible à l'œil nu des ions Ce^{3+} dans la matrice hôte SiO_xN_y . Il est démontré que le flux d'azote est un paramètre crucial pour obtenir cette émission. Nous avons montré aussi que les ions Ce^{3+} peuvent être incorporés en grande quantité dans cette matrice, sans clusterisations jusqu'à de très hautes températures de recuits (1200°C). Ces excellentes propriétés optiques ont mené à une première application : la tentative d'élaboration de DEL bleue. Les premiers résultats obtenus montrent une électroluminescence peu intense, mais restent encourageants pour une étude plus approfondie. La deuxième application étudiée est le développement de couches à conversion de fréquence basse pour augmenter le rendement des cellules solaires à base de silicium. En effet les cellules solaires sont limitées par le recouvrement du spectre solaire et la plage d'absorption de la cellule. L'élaboration de films SiO_xN_y co-dopés $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ pour convertir un photon ultra-violet (300-400 nm) en deux photons infra-rouges (980 nm) permet de passer outre la limite théorique des cellules solaires. Les systèmes élaborés montrent une émission des ions Yb^{3+} en présence d'ions Ce^{3+} dans la matrice hôte SiO_xN_y . Les ions Ce^{3+} permettent d'exciter les ions Yb^{3+} sur une large gamme spectrale et le mécanisme de transfert d'énergie entre ces deux terres rares est détaillé. Un rendement de conversion de 185% est obtenu pour la plus forte concentration en ions Yb^{3+} . Pour améliorer ce système, l'ajout de miroirs de Bragg entre la couche à conversion et le substrat de silicium, représentant la cellule solaire, a été étudié théoriquement. Leur but est double : maximiser le flux de photons ultraviolets piégé dans la couche à conversion de fréquence et transmettre un maximum de photons infrarouges, qui sont facilement absorbables, vers la cellule solaire.

Mots clés: silicium; photovoltaïque; DEL; oxynitrides; films minces; cérium; ytterbium; terres rares; photoluminescence; pulvérisation cathodique

Elaboration and characterization of cerium-ytterbium co-doped silicon oxynitride films: applications to light emitting devices and quantum cutting for solar cells

This thesis is dedicated to cerium doped and cerium-ytterbium co doped oxynitride silicon films optical applications grown by radio frequency magnetron sputtering. Growth parameters have been optimized in order to obtain a strong cerium emission visible to the naked eye in the matrix host SiO_xN_y , especially the nitrogen flux has a dominant role. We showed that cerium ions have a high solubility without clustering at very high annealing temperature (1200°C). Those excellent properties lead to a first application: the elaboration of blue LED. First results show a weak electroluminescence signal but are still encouraging for further study. The second application is the elaboration of frequency conversion layers to increase the efficiency of Si based solar cell. Indeed solar cell are limited by the mismatch between the solar spectrum and the cell absorption range. The elaboration of $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co doped SiO_xN_y films to convert a UV photon (300-400 nm) into two infrared photons (980 nm) allows to overcome the solar cell theoretical limit. Layers grown show an Yb^{3+} ion emission in presence of Ce^{3+} ions in the host matrix SiO_xN_y . Ce^{3+} ions sensitize Yb^{3+} ions on a large spectral range and their cooperative energy transfer mechanism is detailed. An efficiency of 185% is obtained for the higher dopants atomic concentration. In order to improve this system, the effect of adding Bragg mirrors placed between the conversion layer and the silicon substrate, which represents the solar cell, is theoretically studied. Their aim is double: increase the maximum flux of UV photons trapped in the frequency conversion layer and transmits a maximum of infrared photons, which are easily absorbable, toward the solar cell.

Keywords: silicon; photovoltaic; LED; oxynitride; thin films; cerium; ytterbium; rare earths; photoluminescence; magnetron sputtering