



HAL
open science

Spectroscopie optique des centres G dans le silicium : des ensembles au centre unique

Walid Redjem

► **To cite this version:**

Walid Redjem. Spectroscopie optique des centres G dans le silicium : des ensembles au centre unique. Physique [physics]. Université Montpellier, 2019. Français. NNT : 2019MONTTS081 . tel-02491663

HAL Id: tel-02491663

<https://theses.hal.science/tel-02491663>

Submitted on 26 Feb 2020

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.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Physique

École doctorale : Informations, Structures, Systèmes

Unité de recherche UMR5221

Spectroscopie optique des centres G dans le silicium : des ensembles au centre unique

Présentée par Walid REDJEM

Le 8 Novembre 2019

Sous la direction de Guillaume CASSABOIS
et Emmanuel ROUSSEAU

Devant le jury composé de

Lucyna FIRLEJ, Professeur, L2C-Montpellier

Jean-Philippe POIZAT, Chargé de recherche, Institut Néel-Grenoble

Xavier MARIE, Professeur, INSA-Toulouse

Marco ABBARCHI, Maître de conférences, IM2NP-Marseille

Sarra DUCCI, Professeur, LMPQ-Paris 7

Emmanuel ROUSSEAU, Chargé de recherche, L2C-Montpellier

Guillaume CASSABOIS, Professeur, L2C-Montpellier

Présidente du jury

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Co-directeur de thèse

Directeur de thèse



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER



Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord mon directeur de thèse Guillaume Cassabois qui a su me tirer vers le haut et s'est montré patient envers moi lors de la rédaction de la thèse. Tu m'a appris ce que devait être un bon chercheur. Tu as été un exemple pour moi et je vais m'inspirer de ton exemple à l'avenir sans nul doute. Merci aussi à Emmanuel Rousseau mon co-directeur de thèse, on se comprenait facilement je dirai même que l'on pensait de la même manière, je te souhaite bon rétablissement.

Je remercie l'ensemble des membres du jury de thèse pour leur attention mais aussi leur conseils et leur remarques éclairées et tout particulièrement à Jean-Philippe POIZAT et Xavier Marie pour avoir accepté d'être rapporteur.

Ensuite je remercie aussi tous les membres de l'équipe NQPO pour leurs conseils ainsi que pour les nombreuses discussions que nous avons entretenu : Vincent Jacques, Anais Dréau, Isabelle Robert-Philippe, Bernard Gil, Pierre Valvin.

Je remercie les membres (officiels et officieux) du projet ULYSSES (et OCTOPUS) : Marco Abbarchi, Nasser Benali, Tobias Herzig, Sebastien Pezzagna, Jan Meijer, Andrej Kuznetsov et Jean-Michel Gerard.

Merci particulièrement à Tobias Herzig qui a passé deux mois au laboratoire et cela a permis un échange fort fructueux où on a beaucoup appris l'un de l'autre.

Pendant ma thèse j'ai passé 2 semaines à l'INL sous la supervision de Sebastien Cueff et Hai-Son Nguyen. J'ai pu rencontrer des personnes très ouvertes d'esprit et vraiment très sympa et très pédagogiques. Ces rencontres m'ont notamment permis de décrocher un post-doc à l'université de Berkeley, alors doublement merci à Sébastien et Hai-Son.

Viens ensuite mes collègues de bureau, Christine Elias, Thomas Pelini, Alrik Durand, Yoan Baron. Christine a été une belle rencontre on a beaucoup rigolé mais aussi discuté de tout et de rien, merci aussi d'avoir aider pour le pot de thèse. Merci Thomas pour les nombreuses discussions

que l'on a eu et qui ont permit d'accroître notre compréhension de la physique un peu plus après chaque discussions.

Je tiens à remercier chaleureusement Alrik Durand et Anais Dréau qui ont mis au point un dispositif expérimental d'une grande efficacité car on a pu mesurer des sources de photons uniques dans le silicium pour la première fois! Merci à eux pour cette belle découverte mais aussi pour m'avoir fait découvrir Qudi que je compte utiliser tôt ou tard.

Je remercie mes collègues de café Angela Haykal, Rana Tanos, Florentin Fabre, Maxime Rollot. On a passé de bons moments autour d'un café. Angela et Rana je suis heureux de vous avoir rencontrer.

Merci à Saddem Chouaieb, on était sur la même longueur d'onde. Merci pour les moments de "flapping" et pour les moments plus sérieux comme l'alignement de la manip et les discussions scientifiques. Merci mon ami, je te souhaite bonne continuation et bon courage pour la fin de ta thèse.

Je souhaite à tous mes collègues une réussite exemplaire et j'espère qu'à l'avenir on pourra rester en contact.

Un grand Merci à tous ceux qui m'ont accompagné durant cette thèse, Chahine Abbas et Francois Chiaruttini mais aussi à tous les autres membres du laboratoire Charles Coulomb dont Letitia Doyenette et Jean-Francois Hurtzinger qui m'ont permis d'enseigner. C'était une super expérience et j'ai pris beaucoup de plaisir à partager ma passion.

Parmi les membres de l'équipe techniques Yves Tréguier m'a été d'une aide précieuse surtout quand le courant à coupé dans la salle de manip. Merci à Guilhem pour m'avoir préparé chaque semaine pendant 3 ans une bouteille d'hélium liquide prête à être utilisé.

Je n'oublie pas Clément Beaufils avec qui on partagé la même manip pendant un an, on formait une bonne équipe et on a eu de beaux résultats ensemble. Merci encore et bon courage pour la suite de ta carrière de prof en prépa.

Merci à mon cher ami Mohamed Hatifi qui a été une des meilleurs rencontre de ma vie. Bon courage pour trouver ta voie (même si tu la connais déjà mon frère).

J'arrive enfin aux membres de famille. En premier lieu mes parents Akkila et Hocine m'ont aidé depuis tout petit à faire ce que je voulais faire sans me juger. Grâce à eux j'ai pu étudier dans les meilleurs conditions possible. Merci infiniment à mes parents sans eux je ne serais pas la. Merci à ma femme Meriem que j'ai rencontré au cours de ma thèse. Tu me remonte le moral à chaque fois que j'en ai besoin et tu m'a beaucoup aidé lors des derniers mois de ma thèse. Tu a été très conciliante avec moi merci pour ta patience.



Table des matières

Table des matières	7
Introduction	9
1 Le centre G : Défaut profond dans le silicium	13
1.1 Le Silicium	13
1.1.1 Structure cristallographique	13
1.1.2 Propriétés opto-électroniques du silicium	14
1.1.3 Processus de recombinaison	19
1.2 Défauts dans le silicium	21
1.2.1 Structures des défauts dans le silicium	21
1.2.2 Techniques expérimentales de spectroscopie des défauts ponctuels	24
1.2.3 Centres optiquement actifs dans le silicium	25
1.2.3.1 Formations des centres dans le silicium	25
1.2.3.2 Centres G, C et W	26
1.3 Le centre G	28
1.3.1 Modèle microscopique du centre G	29
1.3.1.1 Études expérimentales	29
1.3.1.2 Études <i>ab initio</i>	31
1.3.2 Travaux expérimentaux récents	34
1.3.2.1 Effet laser avec les centres G	34
1.3.2.2 Centre G dans le silicium purifié isotopiquement ^{28}Si	35
1.4 Conclusion	35

2	Aspects expérimentaux	37
2.1	Fabrication et description des échantillons	37
2.1.1	Fabrication de centres G	37
2.1.2	Liste d'échantillons	39
2.2	Microscope confocal dans le proche infra-rouge	40
2.2.1	Microscope confocal à balayage	41
2.2.1.1	Schéma du dispositif	41
2.2.1.2	Travailler à température cryogénique	43
2.2.1.3	Transmission du dispositif optique	44
2.2.2	Nouveau dispositif	44
2.2.3	Imagerie et spectroscopie	46
2.3	Techniques et méthodes de mesure	48
2.3.1	Excitation	48
2.3.2	Détection	50
2.3.2.1	Micro photoluminescence résolue spectralement	50
2.3.2.2	Photoluminescence résolue en temps	52
2.3.2.3	Mesure de l'intensité de PL en régime d'excitation périodique	53
2.3.2.4	Auto-corrélation d'intensité	55
2.3.3	Conclusion	58
3	Résultats expérimentaux	59
3.1	Propriétés opto-électroniques sous excitation continue	59
3.1.1	Spectre de photoluminescence	59
3.1.1.1	Bande latérale de phonons	61
3.1.1.2	Origines de la ZPL dans la PL des centre G	63
3.1.2	Intensité de photoluminescence	64
3.1.3	Excitation de la photoluminescence	67
3.1.3.1	PLE au dessus gap	68
3.1.3.2	PLE résonante	68
3.1.4	Saturation d'un ensemble de centres G	71
3.1.4.1	Résultat expérimental	71
3.1.4.2	Interprétation	72
3.1.5	Conclusion	75
3.2	Dynamique de l'état excité	76
3.2.1	Mesure du temps de vie	76
3.2.2	Relaxation d'un système à deux niveaux	77
3.2.3	Étude en température	78

3.2.3.1	Spectre pour différentes températures	79
3.2.3.2	Intensité de photoluminescence	81
3.2.3.3	Temps de vie	83
3.2.4	Conclusion	86
3.3	Dynamique de l'état métastable	86
3.3.1	Description des mesures expérimentales	86
3.3.2	Le modèle à trois niveaux	88
3.3.3	Mesure du temps de vie de l'état métastable	91
3.3.4	Estimation de l'ensemble des paramètres	93
3.3.5	État Phosphorescent	96
3.3.6	Conclusion	99
3.4	Source de photons unique dans le silicium	99
3.4.1	Propriétés optiques d'un centre G unique	100
3.4.1.1	Émission de photons uniques	101
3.4.1.2	Spectre de photoluminescence	101
3.4.1.3	Courbe de saturation et photo-stabilité	103
3.4.1.4	Mesure de temps de vie	104
3.4.1.5	Modèle à trois niveaux	105
3.4.1.6	Mesure de polarisation	107
3.4.2	Études des différentes familles de centres uniques	109
3.4.2.1	Propriétés optiques de centres uniques	110
3.5	Conclusion	114
A	Propriétés opto-électroniques de boîtes quantiques en nano-fil InAs/InP	121
A.1	Procédé de fabrication	121
A.2	Propriétés optiques	124
A.3	Conclusion	127
B	Nanostructures	129
B.1	Gravure	129
B.2	Cristaux photoniques	131
B.2.1	Caractérisation des cristaux photoniques	131
B.2.2	Spectre d'émission de centre G dans des cristaux photoniques	132
C	Ensemble de systèmes à trois niveaux	135



Introduction

Les semi-conducteurs ont acquis une importance considérable dans notre société. Ils sont à la base de tous les composants électroniques et opto-électroniques qui entrent dans les dispositifs informatiques, de télécommunications, de télévision, dans l'automobile et les appareils électroménagers, etc. On dit d'ailleurs que nous sommes à l'âge du silicium, le plus utilisé des semi-conducteurs. Le quasi-monopole de ce matériau parmi les semi-conducteurs en électronique est la raison pour laquelle les procédés de croissance ont été développés de manière tellement intense qu'aujourd'hui, de nombreux fabricants sont capables de produire des plaquettes de silicium ("silicon wafer" en anglais) très pures (supérieures à 99.9999 %), mono-cristalline et ceci sur des surfaces de 300 mm (et peuvent même aller jusqu'à 450 mm). Ce développement prodigieux a été fait en vue d'applications électroniques à base de silicium, d'ailleurs en 2019 des usines sont même capables de graver des transistors de seulement 7 nm.

Mais qu'en est-il des propriétés optiques du silicium? Celui-ci est un semi-conducteur à gap indirect dans le proche infra-rouge. Il permet d'absorber efficacement la lumière visible et a permis le développement de l'industrie de la photo-voltaïque sur silicium (qui est parmi la moins chère) mais aussi des caméras CCD commerciales [1]. En dépit de toutes ces qualités, l'utilisation du silicium pour émettre de la lumière reste limitée par la nature indirecte du gap du silicium. De ce fait la plupart des LED et des lasers sont faits à partir de matériaux semi-conducteurs III-V comme InGaAsP pour le visible et le proche infra-rouge et AlInGaN pour le bleu et l'ultra-violet. Ces matériaux sont difficilement intégrables sur des dispositifs fabriqués en silicium, à cause de l'importante différence du paramètre de maille entre le silicium et les matériaux du type III-V. Le besoin de développer les propriétés optiques du silicium est encore plus pertinent dans le contexte d'une augmentation de la demande des échanges de données par voie optique sur de longues distances (Internet) ou courtes distances (sur une puce).

La fabrication, sur une échelle nanométrique, de dispositifs photoniques en silicium a, en

revanche connu des succès retentissants. Elle a permis de confiner la lumière dans des cristaux photoniques [2], de réaliser l'équivalent optique de transistors [3], de fabriquer des lasers ultra-basse consommation [4] et de démontrer une augmentation significative du taux d'émission spontanée via un important couplage lumière-matière entre une cavité photonique en silicium et une boîte quantique [5]. A l'échelle du microprocesseur, la photonique peut permettre de dépasser les limites imposées par la vitesse de calcul par voie électronique. En ayant un nano-émetteur intégré dans une puce silicium on peut, générer des photons, les transporter via un guide d'onde intégré puis lire l'information encodée dans le photon sur une même puce silicium. La photonique ouvre de nombreuses perspectives pour les technologies à venir, mais il faut résoudre le problème d'émission de lumière par le silicium pour espérer développer cette filière technologique.

Dans ce sens plusieurs solutions ont été proposées en utilisant des alliages de silicium et de germanium, en dopant le silicium ou via d'autres procédés d'ingénierie des matériaux [6–13]. Par exemple, des nanostructures à base d'alliage de silicium et germanium telles que de puits quantiques, des nano-cristaux ou bien des nano-fils [14–19], ont permis, grâce au confinement des porteurs de charges, d'augmenter l'efficacité d'émission du silicium.

Dans ce travail de thèse, nous explorons une approche différente basée sur des défauts ponctuels nichés au sein de la matrice de silicium. La présence de défauts ponctuels permet de s'affranchir du gap indirect du silicium et obtenir des sources brillantes de lumière. Une multitude d'impuretés ont été étudiées au cours des 50 dernières années [20–31]. Le but de ces recherches était d'obtenir du silicium le plus pur possible pour améliorer ses propriétés conductrices. Ici nous nous sommes consacrés à un défaut lié à la présence de carbone dans le réseau de silicium. Ce défaut appelé centre G a déjà été longuement étudié [25, 32–50] et a été découvert initialement dans des échantillons de silicium enrichis en atomes de carbone et irradiés électrons, protons, neutrons ou rayons gamma à haute énergie, puis recuits à haute température. La structure microscopique du centre G a longtemps été discutée [38, 51–54] et il est désormais communément accepté que le centre G est constitué d'une paire de carbone substitutionnel-interstitiel interagissant avec un atome de silicium interstitiel [55–60]. Les principales caractéristiques du centre G intéressantes pour de nouvelles applications sont :

- les centres G émettent à 968 meV (1280nm), ce qui correspond à la bande O des télécommunications par fibres optiques s'étendant entre 1260-1360nm. De plus, ils émettent à des températures au delà de celle de l'azote liquide [61].
- la luminescence des centres G a pu être excitée électriquement donnant lieu à un signal d'électroluminescence [62–65]. Ce point est crucial dans le développement de dispositifs en silicium, alliant composants électroniques et optiques.
- de l'émission stimulée a été observée par les centres G [49, 50], ce qui permettrait de réaliser

un laser à base de centres G.

- la présence d'un état de spin (état métastable) du centre G a pu être détectée optiquement [66]. Cette propriété est très prisée pour des applications en information quantique et/ou dans le domaine des nano-capteurs se basant sur l'interaction spin-photon. Le centre G unique pourrait être alors l'équivalent dans le silicium du centre NV dans le diamant pour la magnéto-métrie par exemple.
- Les techniques de fabrication des échantillons avec une densité de centres G contrôlée, via implantation d'atomes de carbone et irradiation de protons [64, 67–69] sont bien maîtrisées et ne requièrent pas d'autres matériaux.

En dépit de l'intérêt apparent de ces propriétés, il reste de nombreux aspects à clarifier concernant la photo-physique du centre G. Les questions de son temps de vie ainsi que de la dynamique de son état métastable restent ouvertes. D'autre part, nous avons l'intention d'étudier les centres G dans le silicium pour l'intégration de sources de lumières quantiques, pour des applications en cryptographie quantique. A ce jour aucune source de photons uniques n'a été découverte dans le silicium, et isoler un centre G unique permettrait le développement de la nanophotonique intégrée à base de silicium via un centre G unique en tant que sources de photons uniques. Atteindre ce régime de l'émetteur unique fut l'un des challenges de cette thèse.

Plan du mémoire

Dans le chapitre 1 nous exposerons les aspects qui ont motivé ce travail de thèse. On explicitera les propriétés opto-électroniques du silicium, pour mettre en évidence les limites du silicium pour émettre de la lumière. Puis nous introduirons le concept de défauts dans un cristal, pour ensuite se pencher sur les défauts ponctuels optiquement actifs dont fait partie le centre G. Ensuite, on passera en revue quelques travaux ayant été effectués sur les centres G qui mettent en évidence la structure atomique du centre G avec une bistabilité. Puis nous terminerons par mentionner deux travaux récents qui ont attiré notre attention.

Le chapitre 2 présentera en premier lieu les échantillons et le procédé de fabrication des centres G dans un substrat donné. Comme nous travaillons dans le domaine du proche infra-rouge, le matériel utilisé est sensiblement différent de celui couramment utilisé dans le domaine visible et jusqu'à $1\ \mu\text{m}$; en particulier les détecteurs. Nous détaillerons l'ensemble du dispositif expérimental qui est basé sur un microscope confocal pour collecter le signal de photoluminescence des centres G. On donnera les principes de base de chaque mesure qui a été faite comme la photoluminescence résolue en temps qui a permis de mesurer le temps de vie des centres G, ou l'interféromètre d'Hanbury Brown et Twiss qui nous a permis de caractériser

l'émission de photons uniques par un centre G isolé.

Le chapitre 3 qui présentera les principaux résultats expérimentaux, est divisé en quatre sections : la section 3.1 porte sur les propriétés de photoluminescence d'un ensemble de centres G, puis sur l'influence de l'intensité de photoluminescence en fonction de la dose d'irradiation, l'énergie d'excitation et la puissance laser. Ce dernier point nous permettra d'introduire le modèle à deux niveaux qui décrit bien le processus de photoluminescence à saturation. Dans la section 3.2 nous étudions la dynamique de recombinaison des centres G. Nous verrons l'impact de la température sur (i) la dynamique de recombinaison et (ii) l'intensité de photoluminescence. Cette étude nous permettra d'explorer les processus non radiatifs activés thermiquement, et d'extraire la dépendance en température du taux de recombinaison radiative.

Par des techniques similaires à ceux mises en œuvre pour mesurer le temps de relaxation longitudinale T1, nous présenterons en section 3.3, une étude approfondie sur la dynamique de l'état métastable. Nous interprétons qualitativement les résultats par un modèle à trois niveaux dont on estimera l'ensemble des paramètres. L'existence de cet état, proposée par Lee et al. [66] peut s'avérer de première importance, si on arrive à mesurer un signal ODMR sur centre unique.

Enfin la dernière section 3.4 est consacrée aux propriétés de photoluminescence d'un centre unique, caractérisé par une émission de photons uniques. Puis nous terminons par exposer brièvement les différents types de centres uniques rencontrés en analysant leur spectre de photoluminescence.

1

Le centre G : Défaut profond dans le silicium

Ce travail de thèse consiste à étudier les propriétés optiques du centre G. Ce dernier est semblable à une molécule nichée dans la matrice de silicium qui vient perturber le potentiel cristallin, formant ainsi des états électroniques localisés, dont l'énergie se situe dans la bande interdite du silicium. En particulier, le centre G est connu comme étant un des centres les plus brillants dans le silicium. De nombreux travaux ont été effectués avant les années 90 et ont conclu que le centre G est un complexe constitué d'un atome de silicium lié à deux atomes de carbone.

Le but de ce chapitre est de passer en revue la littérature existante sur le centre G. On commencera par énoncer les principales propriétés opto-électroniques du silicium. Puis nous définirons ce qu'est un défaut dans un cristal avec une attention particulière pour les défauts dits ponctuels optiquement actifs dont fait partie le centre G. Enfin on terminera ce chapitre en exposant les principaux résultats expérimentaux concernant le centre G qui ont attiré notre attention.

1.1 Le Silicium

Pour comprendre la structure atomique du centre G il est nécessaire de commencer par décrire la structure de sa matrice hôte qu'est le silicium. De plus une bonne compréhension des propriétés d'absorption/émission de la lumière par le silicium est cruciale pour comprendre l'excitation de la photoluminescence des centres G.

1.1.1 Structure cristallographique

Le silicium de symbole Si fait partie de la colonne IV dans le tableau périodique des éléments. Il est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre (24%). Cependant à l'état naturel il n'existe que sous forme de composé principalement la silice (SiO_2). Des procédés de fabrication bien maîtrisés comme la technique de Czochralski ou float-zone permettent de croître du silicium mono-cristallin.

La structure cristallographique de ce dernier est similaire à celle du diamant illustré par la figure 1.1. Cette structure correspond à deux cubes à face centrée (CFC) décalés d'un quart de grande diagonale. On rappelle quelques propriétés élémentaires de cette structure :

1. Le centre G : Défaut profond dans le silicium

- Chaque silicium forme 4 liaisons covalentes puisque le silicium est tétravalent.
- La paramètre de maille a qui correspond à la longueur de l'arête du cube à face centrée a une valeur $a = 0.543$ nm pour des températures inférieures à 20 K.
- Le rayon de covalence des atomes de silicium est de 0.11 pm pour une distance interatomique de 0.22 nm environ.
- Sa densité volumique est 2330 kg m⁻³.
- Sa densité atomique est 5×10^{22} cm⁻³.

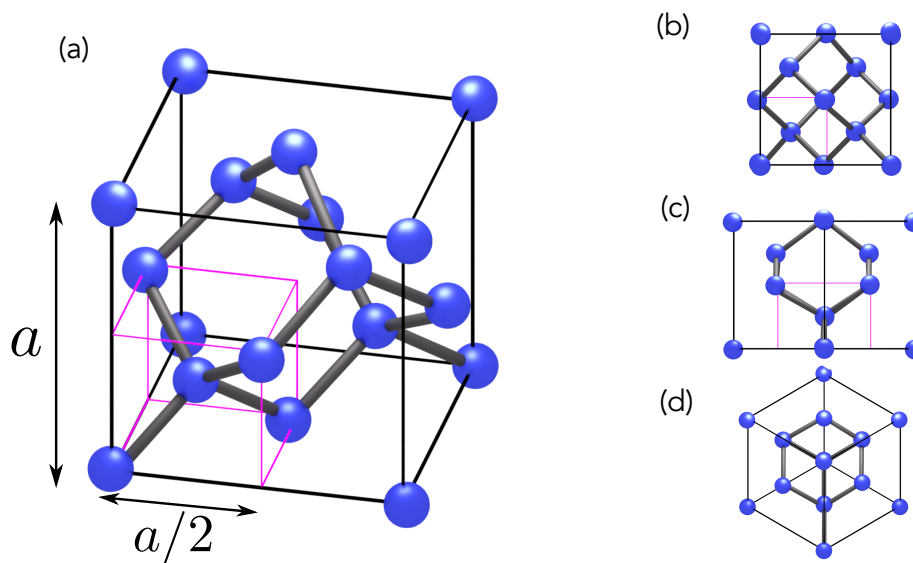


FIGURE 1.1 : (a) Représentation en perspective de la structure cristalline du silicium. Le cube est de volume a^3 où a est le paramètre de maille. Le huitième du cube principal avec des arêtes mauve est de longueur $a/2$. Pour la suite on ne représentera que ce cube d'arête de longueur $a/2$ puisqu'il suffit à représenter la structure atomique du centre G. (b), (c) et (d) vue dans les trois directions perpendiculaires respectivement au plan $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ du cristal.

1.1.2 Propriétés opto-électroniques du silicium

De manière générale les propriétés optiques d'un matériau dépendent de la nature des interactions photon-électron-phonon qui sont régies par la relation de dispersion des électrons et des phonons d'un solide [70].

Phonons

On a représenté dans la figure 1.2 (d) la première zone de Brillouin d'un réseau de type diamant, où Γ est le centre de la zone et X, L et K sont sur les bords de la zone. La relation de

dispersion des phonons dans le silicium à température ambiante suivant le chemin Γ -K-X- Γ -L est montrée dans la figure 1.2 (a) (adapté de [71]). Les courbes bleues sont les modes phononiques du silicium. On distingue les modes optiques longitudinaux (LO) et transversaux (TO) qui ont une énergie non nulle au point Γ , et les modes acoustiques longitudinaux (LA) et transversaux (TA) qui ont une énergie nulle au point Γ , et les modes longitudinaux correspondent à des oscillations atomiques dans la direction de la propagation et les modes transverses correspondent à des oscillations perpendiculaires au sens de propagation.

De cette relation de dispersion on peut calculer la densité d'états phononiques associée qui est représentée sur la figure 1.2 (b). Nous retiendrons en particulier la présence de deux maximum situés à une énergie de 20 meV et 60 meV qui sont respectivement liés aux modes de phonons TA et TO/LO. De plus l'énergie maximum que peut avoir un phonon dans le silicium est de 62.7 meV, plus grande que pour le germanium (30 meV) et plus petite que pour le diamant (70 meV).

Enfin nous terminons par mentionner le fait que des défauts dans la matrice peuvent introduire des modes de phonon localisés [72] situé dans le gap ou au dessus de la bande de phonon optique. Dans le cas du silicium ces modes de phonons ne peuvent avoir que des énergies supérieures à 62.7 meV. Ceci aura pour conséquence de modifier la relation de dispersion des phonons et par la même occasion le spectre de photoluminescence des centres G [73–75].

Propriétés électroniques

On prête maintenant attention à la relation de dispersion des électrons dans le silicium calculée à température nulle qui est montrée dans la figure 1.3. Le maximum de la bande de valence est situé au point Γ , et le minimum de la bande de conduction d'énergie $E_g = 1.12$ eV a un vecteur d'onde k_g . Bludau et al. [77] ont pu déterminer expérimentalement une valeur de $k_g = 0.85\pi/a = 4.1 \times 10^9$ m⁻¹ selon la direction $\Gamma-X$, ce qui situe le minimum de la bande de conduction proche du point X dans la zone de Brillouin. Par l'ensemble de ces caractéristiques le silicium est un semi-conducteur à gap indirect.

Le vecteur d'onde associé à un photon est donné par $k_{ph} = 2\pi/\lambda$. Pour un photon incident d'énergie $h\nu = 1.12$ eV, son vecteur d'onde est $k_{ph} = 5.7 \times 10^6$ m⁻¹, qui est nettement inférieure à k_g (4.1×10^9 m⁻¹). En conséquence l'absorption par le silicium d'un photon incident d'énergie 1.12 eV n'est possible que par absorption simultanée d'un phonon de vecteur d'onde k_g . Ceci se traduit par l'excitation d'un électron de la bande de valence au point Γ vers le minimum de la bande de conduction d'énergie 1.12 eV et de vecteur d'onde k_g . En revanche dans le cas où le photon a une énergie au moins égale à 3.4 eV (gap direct du silicium) l'électron peut être directement promu dans la bande de conduction sans émission/absorption de phonon, on parle alors de transition directe.

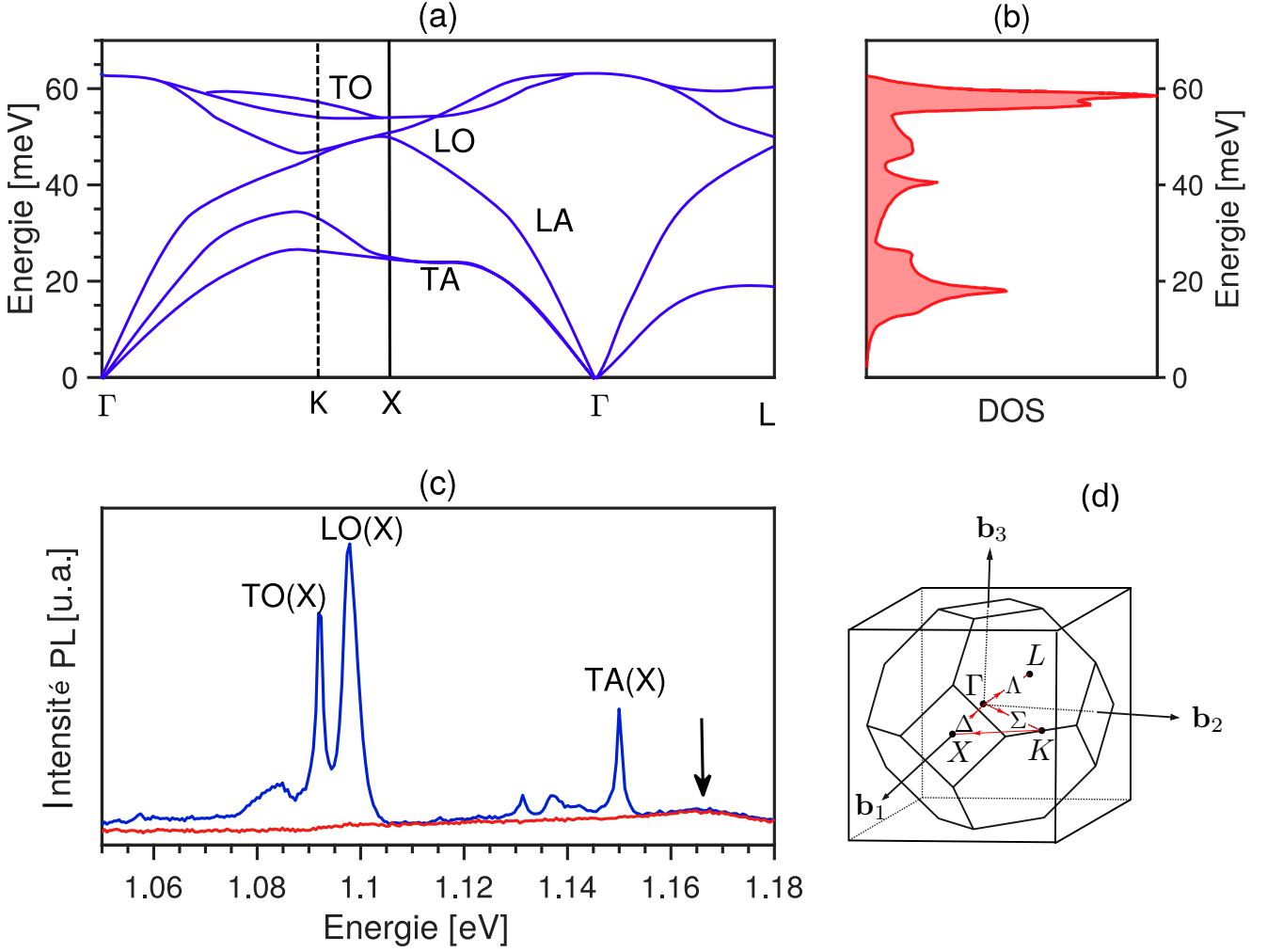


FIGURE 1.2 : (a) Structure de bande des phonons du silicium où LA/LO = longitudinal acoustique/optique et TA/TO = transversal acoustique/optique. (b) Densité d'état des phonons du silicium. (c) Spectre de photoluminescence du silicium à 10 K (en bleu) et 100 K (en rouge). La flèche correspond à la transition interdite au gap indirect. (d) Première zone de Brillouin du silicium et définition des points de bords de zone (haute symétrie) dans le réseau réciproque ($\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$) d'origine $\Gamma = (0, 0, 0)$: $K = (\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, 0)$, $L = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et $X = (\frac{1}{2}, 0, 0)$ d'après [76]. La ligne rouge représente le chemin pris pour représenter la relation de dispersion dans (a). Enfin Δ est la direction suivant (100), Λ la direction (111) et enfin Σ (110).

Le coefficient d'absorption $\alpha(h\nu)$, pour un photon d'énergie $h\nu$ est donné par [79] :

$$\alpha(h\nu) = A \sum_{i,f} P_{if} f_i (1 - f_f),$$

où A est un coefficient de proportionnalité, P_{if} est la probabilité de transition entre un état initial $|i\rangle$ et un état final $|f\rangle$, et enfin $f_{i,f}$ est le facteur d'occupation. Pour une transition indirecte avec

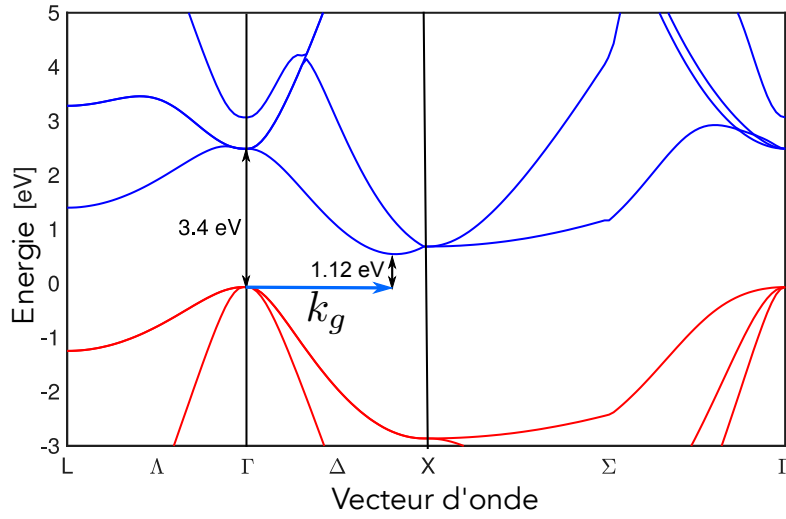


FIGURE 1.3 : Structure de bandes électroniques du silicium d'après [78] à température nulle. La bande de conduction est en bleu et la bande de valence est en rouge.

absorption de phonon, la probabilité de transition est proportionnelle au nombre de phonons N_p d'énergie E_p qui est donné par la statistique de Bose-Einstein soit $N_p = \frac{1}{\exp(E_p/k_bT)-1}$, alors que la probabilité d'émission de phonon est proportionnelle à $N_p + 1$. En supposant que le bord des bandes électroniques soit parabolique conduisant à une densité d'état en $E^{1/2}$ alors le coefficient d'absorption est donné par [79] :

$$\alpha(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^2}{\exp(\frac{E_p}{k_bT}) - 1} + \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - \exp(\frac{-E_p}{k_bT})} \quad (1.1)$$

Les premier et deuxième termes de l'équation 1.1 font respectivement référence à un processus d'absorption et d'émission d'un phonon. A basse température ($\frac{E_p}{k_bT} \gg 1$) l'absorption de phonon est négligeable devant l'émission et $\alpha(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - \exp(\frac{-E_p}{k_bT})}$.

Le coefficient d'absorption $\alpha(h\nu)$ peut être déterminé en mesurant la transmission d'un échantillon de silicium en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. La courbe bleue dans la figure 1.4 montre le coefficient d'absorption mesuré par Green et al. [80] à une température de 300 K en fonction de l'énergie de la lumière incidente. Cette expérience a été réalisée en mesurant le spectre de transmission d'une lampe blanche par un échantillon épais de silicium.

On remarque que pour des énergies comprises entre 1.2 eV et 2.5 eV le coefficient d'absorption (courbe bleue) augmente de manière quadratique comme prédit par l'expression 1.1 (courbe rouge). Cependant cette dernière ne décrit pas correctement l'ensemble des mesures. En effet pour des énergies proche de 1 eV l'absorption est non négligeable et cela s'explique par la présence de défauts qui permettent d'absorber la lumière incidente pour des énergies inférieures

1. Le centre G : Défaut profond dans le silicium

à celle du gap (indiqué par la ligne verticale en pointillés gris). Et enfin on distingue un pic à 3.4 eV qui correspond au gap direct du silicium. A cette énergie, il peut y avoir une transition directe sans émission/absorption de phonon ce qui explique l'origine du maximum d'absorption.

Par les mesures du coefficient d'absorption on peut aisément calculer la longueur de pénétration (figure 1.4 (b)) définie comme étant la longueur au bout de laquelle l'intensité de la lumière n'est plus qu'à $1/e$ de l'intensité initiale. En particulier pour une excitation d'énergie 2.35 eV (532 nm) la longueur de pénétration caractéristique est de $1 \mu\text{m}$. Pour nos mesures de spectroscopie des centres G qui utilisent des lasers d'énergie 2.35 eV on s'attend alors à mesurer le signal de photoluminescence (PL) des centres G qui sont proches de la surface. Pour une excitation par un laser Nd :YAG émettant à une énergie de 1.16 eV (1064 nm), proche du gap, la longueur de pénétration est de $100 \mu\text{m}$, on peut alors considérer qu'à cette énergie le silicium est quasi-transparent.

Enfin il est important de mentionner l'influence de la température sur les propriétés électroniques. De manière générale dans les cristaux le paramètre de maille augmente avec la température ce qui a pour conséquence d'élargir les bandes d'énergies et de décaler les extremas des bandes. La variation du gap est décrite empiriquement par la relation de Varshni [81] qui est donnée par :

$$E_g = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \quad (1.2)$$

où $E_g(0)$ est le gap à température nulle. Dans le cas du silicium on a $\alpha = 4.73 \times 10^{-4} \text{ eV K}^{-1}$ et $\beta = 636 \text{ K}$, et $E_g(0) = 1098 \text{ meV}$ [81].

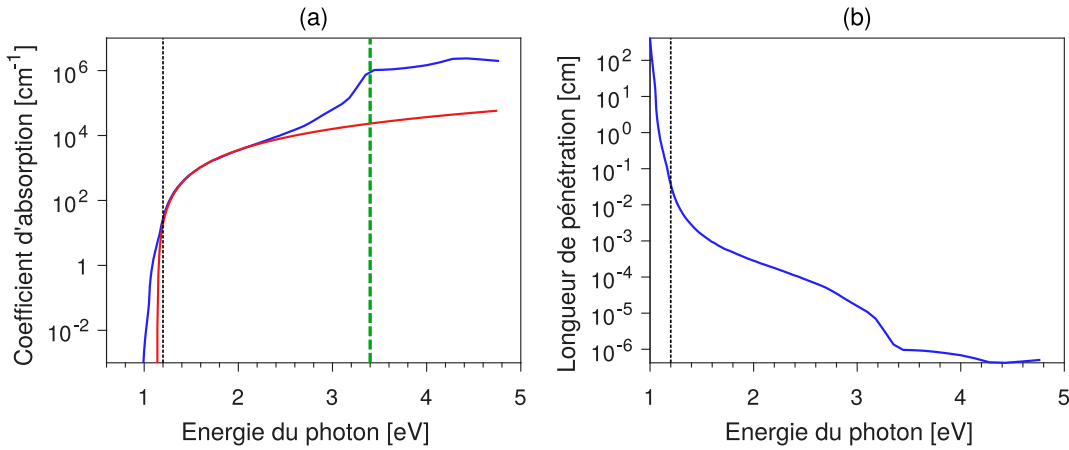


FIGURE 1.4 : (a) La courbe bleue représente le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie à la température de 300 K adaptée de [80]. La ligne en pointillés gris indique l'énergie du gap du silicium ; la courbe rouge représente la fonction 1.1. La ligne en tirets verts correspond au gap direct du silicium d'énergie 3.4 eV. (b) Profondeur de pénétration en cm en fonction de l'énergie du photon.

1.1.3 Processus de recombinaison

Dans la partie précédente on a vu comment l'absorption d'un photon d'énergie suffisante conduisait à l'excitation d'un électron dans la bande de conduction. Dans cette partie on s'intéresse aux processus inverses qui sont à l'origine de la relaxation d'un électron de conduction.

La relaxation d'un électron d'énergie $E_e = E_g + \Delta E$ se fait en deux étapes : (i) l'électron subit des processus de thermalisation qui ont pour effet d'absorber une partie ΔE de l'énergie de l'électron. Celui-ci se retrouvera alors dans un minimum de la bande de conduction avec une énergie E_g dans la vallée X, puis (ii) l'électron se recombine avec un trou. Un commentaire important s'impose : en effet, le spectre d'absorption d'un matériau s'étend sur plusieurs eV car tous les états de la bande de valence peuvent être connectés à un état de la bande de conduction par absorption de photon et émission/absorption de phonon. D'un autre côté, à cause des processus de thermalisation très rapides les spectres d'émission s'étendent sur quelques meV au voisinage du gap.

Les processus de recombinaison dans le silicium qui peuvent avoir lieu durant l'étape (ii) sont les suivants :

- (i) Recombinaison radiative inter-bande : l'électron de la bande de conduction se recombine avec un trou avec émission de photon d'énergie 1.12 eV accompagnée de l'émission/absorption d'un phonon de vecteur d'onde k_g (proche du point X). Ces processus de recombinaison radiative donnent lieu au signal de photoluminescence du silicium qui est montré dans la figure 1.2 (c). On distingue d'ailleurs les modes de phonons disponibles participant aux processus de recombinaison radiative inter-bande qui sont les modes de phonons : TA ($\hbar\omega = 18.4$ meV), LO ($\hbar\omega = 56.2$ meV) et TO ($\hbar\omega = 58.0$ meV). On note aussi la similitude entre le spectre de PL du silicium (figure 1.2 (c)) et la densité d'état de phonons du silicium (figure 1.2 (b)).
- (ii) Recombinaison Auger : l'énergie de l'électron (trou) de la bande de conduction (valence) est transféré par collision à un autre électron (trou) de la même bande. Cette recombinaison n'émet pas de photons, on dit alors qu'elle est non radiative. C'est le type de processus dominant dans le cas où la densité de porteurs photo-générés est importante, ce qui peut être causé soit par une forte puissance d'excitation, soit par un fort dopage du semi-conducteur.
- (iii) Recombinaisons de Shockley-Read-Hall : il s'agit des processus de recombinaison via des niveaux d'énergies intermédiaires dans la bande d'énergie interdite, introduits par des défauts dans la matrice hôte. Ce type de recombinaison peut être radiative ou non radiative. C'est d'ailleurs ce type de processus qui est à l'origine de la photoluminescence des centres G ou tout autre centre du même genre.
- (iv) Recombinaison de surface : il existe au niveau des interfaces séparant deux milieux différents

1. Le centre G : Défaut profond dans le silicium

(comme l'interface Si/SiO₂) un continuum de niveaux d'énergie qui peut provoquer des recombinaisons dites de surface. Elles peuvent avoir lieu aussi au voisinage d'un défaut cristallin étendu comme les dislocations. Ces processus sont de nature similaire aux processus de Shockley-Read-Hall.

L'ensemble de ces processus de recombinaison participe au taux de recombinaison total R [82] qui est donné par :

$$R = R_r + R_{Auger} + R_{SRH},$$

où R_r , R_{Auger} et R_{SRH} sont respectivement le taux de recombinaison radiative inter-bande, Auger et Shockley-Read-Hall. L'efficacité du silicium à émettre de la lumière est caractérisée par le rendement quantique interne η_r qui est donné par le rapport entre le taux de recombinaison radiative et le taux total soit :

$$\eta_r = \frac{R_r}{R_r + R_{Auger} + R_{SRH}}$$

Une bonne qualité cristalline favorisera R_r et R_{Auger} et donc augmentera le rendement quantique. En revanche une mauvaise qualité cristalline avec une grande densité de défauts augmentera R_{SRH} et donc diminuera le rendement quantique du silicium. En effet, plus la densité de défauts est grande et plus la probabilité qu'un électron se fasse piéger dans un défaut est importante. Pour illustrer cette affirmation on cite le travail de Kittle et al. [83] qui ont déterminé expérimentalement le rendement quantique interne η_r du silicium irradié par des ions phosphore à différentes énergies. Pour une énergie d'irradiation d'ion phosphore de 135 keV, ils ont obtenu une valeur $\eta_r = 5 \times 10^{-2}$, alors que pour une irradiation à 500 keV l'efficacité interne du silicium n'est plus que $\eta_r = 10^{-2}$, ce qui représente une diminution par facteur 5 de η_r . En ayant à l'esprit qu'une plus forte énergie d'irradiation a pour effet une plus grande concentration de défauts d'irradiation, ces mesures confirment le fait que la capacité du silicium à émettre de la lumière est fortement influencée par la concentration de défauts présents.

En pratique, le record de la plus grande efficacité interne mesurée pour le silicium est de 1% par Zhao et al. [84]. Ceci représente une valeur faible comparée aux diodes électroluminescentes (LED) émettant dans le proche infra-rouge où des valeurs de 70–100% sont fréquemment reportées [85–87]. En définitif le silicium n'est pas très bien adapté pour émettre de la lumière à cause de la nature indirecte de son gap. D'un autre côté on a vu que les défauts réduisaient significativement le temps de vie des porteurs de charges ce qui peut s'avérer une très bonne stratégie pour obtenir des sources de lumière brillantes intégrées dans le silicium.

Enfin on termine cette partie en mentionnant les différentes manières d'exciter la luminescence qui correspondent à :

- la photoluminescence : l'excitation se fait optiquement par absorption d'une lumière incidente.

- l'électroluminescence : l'excitation se fait électriquement par une injection de porteurs dans le matériau.
- la cathodoluminescence : l'excitation se fait par un faisceau d'électrons.
- et d'autres, moins communes, telles que la thermoluminescence (excitation thermique), triboluminescence (excitation mécanique) etc...

Nous utilisons durant cette thèse seulement la photoluminescence pour étudier les propriétés optiques des centres G. Cependant, il pourrait s'avérer fructueux, du point de vue des applications opto-électroniques, d'étudier l'électroluminescence et la cathodoluminescence des centres G.

1.2 Défauts dans le silicium

Nous avons évoqué brièvement en section précédente, l'incidence qu'ont les défauts sur les propriétés opto-électroniques de leur matrice hôte. Cependant nous n'avons pas défini ce qu'est un défaut à proprement parler. Dans cette section nous discutons de la structure des défauts et plus spécifiquement des défauts ponctuels. On tentera de répondre aux questions suivantes : quelle est l'origine des défauts ponctuels ? Comment sont-ils créés et par quelles méthodes expérimentales sont-ils étudiés ? Les réponses apportées à cette dernière question nous permettront par la suite de comprendre comment on a pu déduire expérimentalement la structure du centre G.

1.2.1 Structures des défauts dans le silicium

On rencontre différents types de défauts dans le silicium cristallin qui peuvent être classés selon leur dimension, on cite : les défauts ponctuels, les dislocations, les défauts de type planaire (i.e. défauts d'empilement et joints de grains) et enfin les défauts volumiques (i.e. les pores et précipités). Nous nous concentrons uniquement sur les deux premiers types de défauts puisque ces notions nous seront utiles par la suite afin d'explicitier la structure du centre G.

Les dislocations : On peut rencontrer des dislocations en coins ("edge dislocation" en anglais) qui peuvent être visualisées en insérant un demi-plan atomique supplémentaire dans la structure cristalline (voir figure 1.5 (a)). Ou bien on peut rencontrer des dislocations en vis ("screw dislocation" en anglais) schématisées dans la figure 1.5 (b). Les dislocations ont une taille de l'ordre du micromètre et se forment sous l'action de contraintes de cisaillement. Ces contraintes peuvent être causées par une température élevée, proche de celle de fusion du matériau, ou par une importante irradiation qui amorphise partiellement la matrice. Étant donné que la formation de dislocations permet de relaxer les contraintes subies par le cristal, il existe alors un fort gradient de force au voisinage des dislocations. Ainsi les forces de contraintes ne sont pas

1. Le centre G : Défaut profond dans le silicium

uniformes à la surface d'un cristal ce qui peut altérer localement la relation de dispersion des électrons du cristal [88]. Cette remarque est à garder à l'esprit pour comprendre l'importante diffusion spectrale que subissent les centres G uniques (voir chapitre 3 section 3.4).

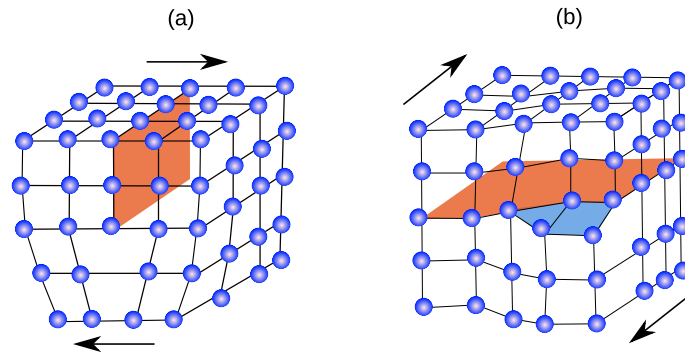


FIGURE 1.5 : Représentation des dislocations en coin (a) et en vis (b). Les flèches représentent le sens de propagation du glissement (les forces de cisaillement) qui est colinéaire aux contraintes. Le plan en couleur orange représente le plan de la ligne de dislocation. Pour une dislocation en coin le sens de propagation du glissement est perpendiculaire au plan de la ligne de dislocation (a), et parallèle pour une dislocation en vis (b).

Les défauts ponctuels dans le silicium peuvent être des défauts intrinsèques ou extrinsèques. Pour un réseau de silicium, un défaut intrinsèque correspond soit à l'absence d'un atome de silicium qu'on appelle plus communément une lacune (figure 1.6 (a)), soit à la présence d'un atome de silicium en plus dans un site interstitiel, on parle alors de défaut auto-interstitiel (figure 1.6 (b)). Un défaut extrinsèque quant à lui correspond soit à la substitution d'un atome de silicium par un atome étranger (figure 1.6 (c)) qui peut être soit du bore ou du phosphore lorsque l'on veut réaliser du dopage p ou n respectivement, ou bien toute autre espèce atomique comme le carbone ou l'oxygène. Cet atome étranger peut aussi se positionner dans un site interstitiel (figure 1.6 (d)).

Enfin on souligne que l'ensemble de ces défauts primaires peuvent former des complexes qu'on appelle des centres. Les nombres de combinaisons possibles sont prodigieux mais seulement quelques uns présentent des propriétés qui nous intéressent. Plus spécifiquement le centre G est un complexe constitué d'un atome de carbone substitutionnel et interstitiel (C_s-C_i).

On donne maintenant quelques notions concernant la structure électronique des défauts. Selon la coordinence (nombres d'électrons de valence) de l'impureté substitutionnelle, celle-ci peut être un donneur (i.e. phosphore) ou un accepteur d'électrons (i.e. bore). En revanche une impureté

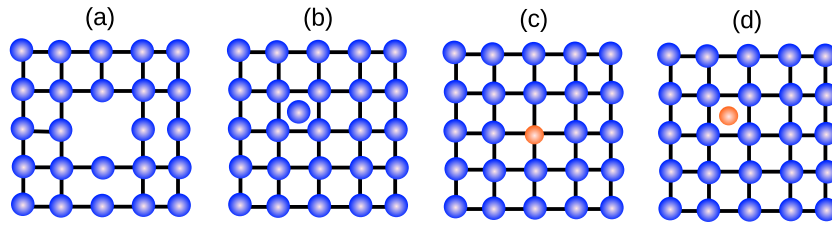


FIGURE 1.6 : Représentation des différents défauts ponctuels dans le silicium. Les sphères bleues sont les atomes de silicium et en rouge les atomes étrangers. Le réseau en arrière plan représente les sites occupés par les atomes de silicium. Les différents défauts sont dans l'ordre (a) lacune, (b) auto-interstitiel, (c) substitutionnel et (d) interstitiel.

interstitielle est un donneur puisqu'elle correspond à un atome supplémentaire dans la matrice. On peut aussi avoir des défauts qui sont accepteur-donneur, c'est le cas par exemple des complexes.

La présence de l'impureté modifie localement les propriétés électroniques du cristal. On cite deux de ces effets :

- **Formation de niveaux d'énergie additionnels** : les défauts perturbent localement le potentiel cristallin en formant des niveaux d'énergie discrets situés dans la bande d'énergie interdite du cristal. Spécialement on distingue deux types de défauts ponctuels : les défauts dits "peu profonds" et ceux dits "profonds". Les défauts peu profonds ont une énergie proche de la bande de valence (accepteur) ou de conduction (donneur). Plus précisément, pour un défaut peu profond de type donneur d'énergie $E_T = E_g - \Delta E$, la condition suivante doit être vérifiée :

$$\Delta E \approx k_b T, \quad (1.3)$$

où T est la température et k_b la constante de Boltzmann. Cette condition se traduit par le fait que les niveaux d'énergie associés aux défauts peu profonds sont aisément accessibles au continuum par activation thermique (par exemple les dopants).

Les défauts profonds ont des niveaux d'énergie qui ne sont pas proche des bandes par agitation thermique. Dans certains cas, ces défauts peuvent être considérés comme des atomes artificiels, et c'est sur cette analogie que repose tout l'intérêt de ce type de défauts pour des applications en technologies quantiques. Ils peuvent notamment permettre l'émission de lumière et on parle alors de centres de recombinaison radiative sans omettre le fait que le centre G fait partie de cette catégorie.

- **Décalage des bandes d'énergie** : un atome étranger a un rayon de covalence qui diffère de celui du silicium. Suivant que l'atome est plus léger ou plus lourd que le silicium, le cristal subira des forces de compression ou de dilatation respectivement. Cela a pour but de modifier localement le paramètre de maille et par la même occasion la relation de dispersion

des électrons du cristal. Par exemple l'atome d'oxygène induit une dilatation de cristal, alors que l'atome de carbone provoque une compression du cristal [23].

1.2.2 Techniques expérimentales de spectroscopie des défauts ponctuels

Il existe dans la littérature de nombreuses techniques expérimentales mises en œuvre pour étudier les propriétés opto-électroniques des défauts dans un cristal. En particulier les techniques qui vont être présentées ci-dessous ont été utilisées dans le cas des centres G. Nous expliquons maintenant quelques unes de ces techniques :

- **La spectroscopie capacitive des niveaux profonds** (DLTS = "deep level transient spectroscopy" en anglais) est une méthode de mesure permettant d'accéder à la profondeur en énergie de niveaux profonds dans la bande interdite d'un semi-conducteur. Elle a été développée en 1984 par Lang et al. [89] pour déterminer le niveau d'énergie des défauts dans le GaAs. L'échantillon utilisé est une jonction pn ou Schottky à partir d'un semi-conducteur contenant des défauts profonds.

Le procédé de la DLTS repose sur des mesures du temps de déclin de la capacitance de la jonction suite à des excitations électriques périodiques en fonction de la température. Cette mesure permet d'accéder à l'énergie d'activation ΔE associée au niveau du "piège" formé par le défaut. Pour un état donneur la mesure donnera $\Delta E = |E_c - E_T|$ et pour un niveau accepteur $\Delta E = E_v - E_T$, où E_T est le niveau d'énergie du défaut. Cette technique non destructive permet d'obtenir les niveaux d'énergie associés à des défauts ayant une concentration volumique jusqu'à 10^{10} cm^{-3} .

- **La spectroscopie de photoluminescence** est utilisée pour mettre en évidence les raies d'émission de défauts profonds luminescents. La position en énergie des raies d'émission est une signature propre à chaque centre luminescent. De plus, par des techniques de micro photoluminescence on peut déterminer la distribution spatiale d'un défaut en particulier. Enfin, par des mesures de photoluminescence résolue en temps, on peut accéder à la dynamique du système. La résolution temporelle des équipements avant les années 90 a grandement limité les champs d'application de la photoluminescence résolue en temps.
- **La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier** est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption d'un matériau massif. Elle diffère de la spectroscopie dispersive car elle fait intervenir un interféromètre et permet d'avoir d'une part une bien meilleure résolution spectrale et d'autre part de travailler dans des domaines de longueurs d'onde inaccessibles par les réseaux dispersifs. Elle permet donc de mesurer précisément les modes de vibration associés à des complexes présents dans le matériau. Dans notre

cas l'information sur les modes de vibration du centre G a permis de comparer théorie et expérience [90] puisque les modes de vibration du centre G peuvent être calculés par des méthodes de calcul *ab initio* [60].

- **Les techniques de résonance de spin électronique** (ESR = "electron spin resonance") sont utilisées pour étudier les propriétés de spin électronique d'un défaut. Cette mesure repose sur l'effet Zeeman que subissent les électrons sous l'influence d'un champ magnétique. Considérons un électron de spin $S = \frac{1}{2}$ dans un champ magnétique selon l'axe z d'amplitude B . La séparation en énergie entre les état de spin $S_z = +\frac{1}{2}$ et $S_z = -\frac{1}{2}$ est donnée par $\Delta E = g\mu_b B$, où g est le facteur de Landé et μ_b est le magnéton de Bohr. La valeur de ΔE peut être mesurée par le biais du spectre d'absorption (ESR) d'une onde micro-onde qui sera maximum quand la fréquence micro-onde sera égale à ΔE . On peut ainsi accéder à la valeur de $g\mu_b$ qui dépend de l'environnement local, de la symétrie du défaut et de sa composition atomique. La mesure de spectre ESR en fonction de l'orientation du champ magnétique permet ainsi de remonter à la symétrie complète du centre étudié.

La mesure de ΔE peut aussi être réalisée optiquement. C'est le cas pour des transitions radiatives dépendant de l'état de spin. Cette méthode est appelée (ODMR = "optical detection of magnetic resonance") et elle est très abondamment utilisée en microscopie de champ magnétique à base de centre NV du diamant [91]. On tient à remarquer que la première mesure d'ODMR sur silicium a été effectuée avec le signal photoluminescence des centres G [66] et a permis de mettre en évidence l'existence d'un état métastable non radiatif du centre G. La dynamique de cet état métastable sera étudié plus tard dans le manuscrit quand on présentera les résultats expérimentaux (voir section 3.3).

1.2.3 Centres optiquement actifs dans le silicium

1.2.3.1 Formations des centres dans le silicium

Les deux impuretés majeures qu'on rencontre dans du silicium mono-cristallin sont l'oxygène et le carbone. Ces atomes étrangers sont introduits lors des processus de croissance du silicium mono-cristallin avec une concentration typique de $[O] = 5 - 10 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (1 oxygène pour 10^5 silicium) et $[C] = 5 - 10 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (1 carbone pour 10^7 silicium) [92].

L'irradiation du silicium avec des particules de haute énergie comme des électrons, neutrons ou protons crée des paires de Frenkel constituées d'une lacune V et d'un silicium auto-interstitiel Si_i [93, 94] (qu'on appellera par la suite silicium interstitiel). Les atomes de Si_i , mobiles à température ambiante, réagissent avec les impuretés substitutionnelles introduites lors du processus de croissance comme l'oxygène O_s et le carbone C_s . Le résultat de cette réaction sont des impuretés interstitielles (C_i et O_i). Ces dernières réagissent à leur tour avec des impuretés

1. Le centre G : Défaut profond dans le silicium

interstitielles ou substitutionnelles pour former des complexes tel que le centre C (C_i-O_s) ou le centre G (C_i-C_s).

L'efficacité de ces réactions va fortement dépendre de la température de recuit de l'échantillon. Pour illustrer ce propos on se réfère aux travaux de Lavrov et al. [90]. En effet, après irradiation d'électrons à basse température, Lavrov et al. [90] ont mesuré une dominance du mode de vibration associé aux C_i (546 cm^{-1}). Ceci suggère que l'irradiation a créé principalement des C_i . En augmentant la température de recuit ($> 100^\circ\text{C}$) ils ont commencé à observer une diminution de la bande à 546 cm^{-1} au profit de six autres modes de vibration associés au centre G.

Nous avons schématisé dans la figure 1.7 les différentes étapes dans le processus de formation de quelques centre liés à des défauts interstitiels, en fonction de la température de recuit. On donne en exemple quelques complexes formés par irradiation du silicium ainsi que leur température de dissolution :

- C_i : ce défaut émet de la luminescence à 856 meV et a une température de dissolution de 100°C .
- $C_i - C_s$: ce complexe est le centre G qui émet à 969 meV . Sa température de dissolution est de 300°C .
- $C_i - O_i$: le centre C luminescent à 789 meV se dissout à 400°C .
- Les complexes à base de Bore (B), qui ne sont pas luminescents [95].
- Et d'autre complexes luminescents tels que C_s-N (745.6 meV) ou C_s-Ga (875 meV).

1.2.3.2 Centres G, C et W

On s'intéresse ici à trois centres luminescents rencontrés dans le silicium qui sont les centres G, C et W. Ces derniers sont connus comme étant très brillants et ont motivé de nombreuses recherches sur ce sujet. Ils émettent tous les trois dans le domaine spectral des longueurs d'onde télécoms ($900-1600\text{ nm}$) et il est fréquent d'observer la luminescence de ces trois centres dans un même échantillon. On propose ici de donner une brève description de ces trois centres avant de s'attarder en section 1.3 sur le centre G spécifiquement.

Le centre G est le défaut le plus étudié dans le silicium, il a pour la première fois été observé par Spry et al. [32] dans les années 60 et il est caractérisé par une raie d'émission à 968 meV (1280 nm). Nous montrons dans la figure 1.8 les spectres de photoluminescence issus d'échantillons de silicium irradiés à 4 K par des ions Si^+ pour trois différentes températures de recuit. La raie d'émission du centre G qu'on distingue très bien pour des températures de recuit

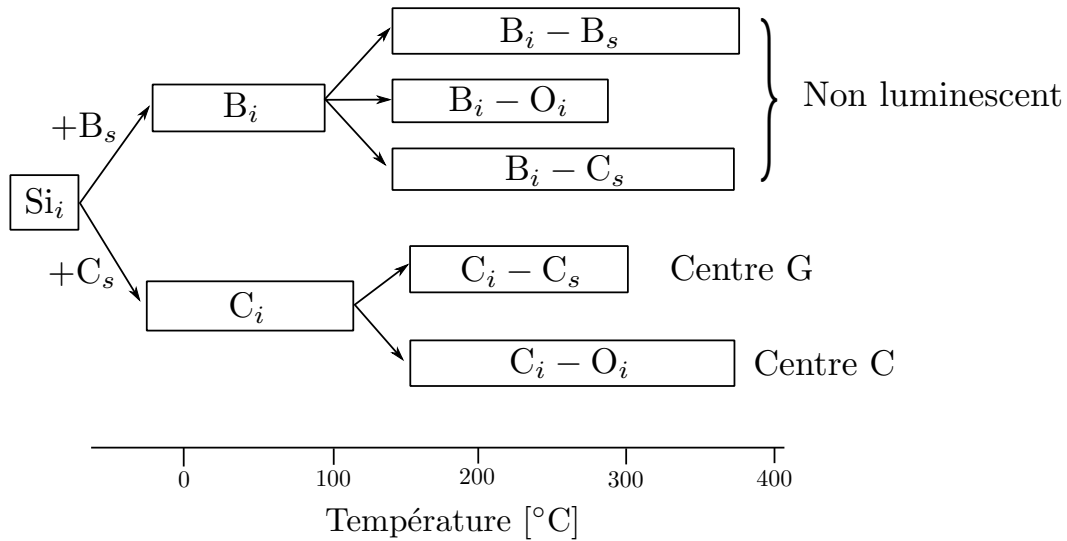


FIGURE 1.7 : Diagramme des étapes de création et de dissolution de complexes liés à des défauts interstitiels pour un échantillon irradié par des électrons à température cryogénique. La température en °C indique celle du recuit après irradiation (à température cryogénique) pendant une durée de 15 minutes (adapté de [96]).

à température ambiante (figure 1.8 (a)) disparaît pour des températures supérieures à 200° C, pour laisser place à une large bande d'émission (figure 1.8 (b)). La particularité du centre G est le fait qu'il possède une grande force d'oscillateur comparé aux autres défauts luminescents à base de carbone dans le silicium. En effet, à densité égale, le centre G absorbe 16 fois plus que le centre C et 27 fois plus que le centre C_i [23]. C'est pour cette raison que le centre G est souvent utilisé comme sonde pour mesurer la concentration en carbone d'un échantillon de silicium donné. Enfin, on sait que le processus de photoluminescence résulte d'une transition radiative entre un état excité et un état fondamental singulet de spin [66]. Cependant la photo-physique du centre G n'est pas très bien connue. Le temps de vie de l'état excité n'a d'ailleurs jamais été mesuré précisément auparavant car la résolution temporelle des équipements utilisés à cette époque n'était pas suffisante.

Le centre W a été pour la première fois observé dans du silicium irradié avec des ions bore et phosphore par Kirket al. [36] en 1976. Il possède une raie d'émission à une énergie de 1016 meV (1218 nm). On voit que sa fluorescence domine sur celle des autres centres pour une température de recuit supérieure à 200°C (figure 1.8 (c)). Le centre W est lié à un amas d'atomes Si_i . [98]. Plus spécifiquement la raie W est due à un amas de 3 atomes de silicium interstitiel (I_3). et la raie X, qu'on distingue faiblement dans la figure 1.8 (c), correspond à un amas de 4 atomes de silicium interstitiel.

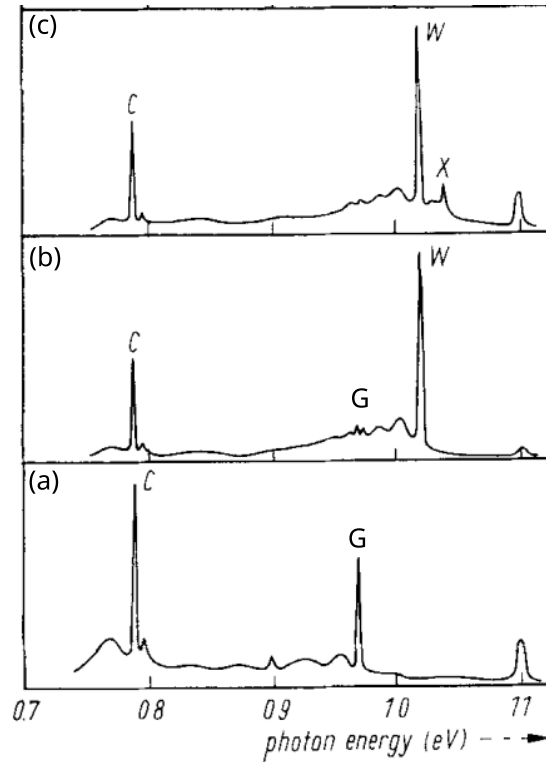


FIGURE 1.8 : Spectres de photoluminescence d'un échantillon de silicium mesurés à la température de 4 K irradié en ions Si^+ à température cryogénique après un recuit à (a) 25°C , (b) 200°C et (c) 300°C (adapté de [97]).

Le centre C possède un raie d'émission à 789 meV (1570 nm). Il est très résistant au recuit entre des températures de 25°C et 300°C (figure 1.8 (a), (b) et (c)). Il est composé d'une paire carbone-oxygène interstitiels ($C_i - O_i$) [99]. La photoluminescence du centre C est due à une transition entre un niveau triplet de spin $S = 0$ et un état fondamental singulet avec un temps de vie de $2.3 \mu\text{s}$ à 8 K [100].

1.3 Le centre G

Le centre G est le centre ayant le plus de potentiel pour des applications en technologie quantique dans la gamme des longueurs d'onde télécoms, principalement car il est le plus brillant des centres connus dans le silicium. Les travaux intensifs (avant les années 90) concernant le centre G ont abouti à une bonne compréhension de la structure atomique du centre G. Il a été

établit que ce centre est caractérisé par une bi-stabilité entre 2 formes différentes : une forme B optiquement active et une forme A non luminescente [53]. En 2005 le premier laser intégré dans le silicium basé sur les centres G a vu le jour [101]. Cela a donné un renouveau au sujet qui a motivé de nombreuses études numériques *ab initio* pour comprendre la structure du défaut. C'est dans ce contexte que ce travail a vu le jour.

1.3.1 Modèle microscopique du centre G

La structure du centre G a été un débat pendant longtemps dans les différents travaux théoriques et expérimentaux. On propose ici de donner deux perspectives : l'une expérimentale et l'autre théorique pour présenter l'état actuel des connaissances sur la structure atomique du centre G.

1.3.1.1 Études expérimentales

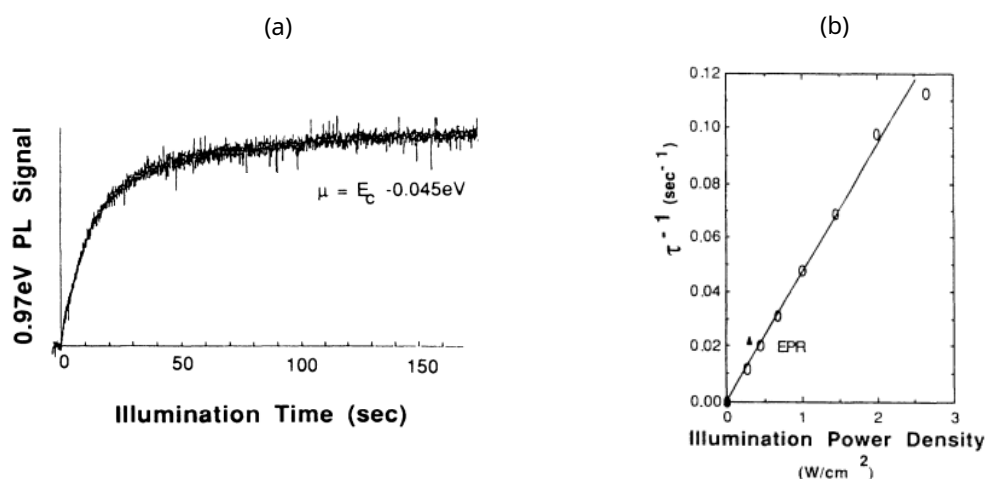


FIGURE 1.9 : (a) Trace temporelle de l'intensité de photoluminescence de la raie à 968 meV des centres G pour un échantillon fortement dopé tel que le potentiel chimique soit au-dessus du niveau donneur du centre G ($\mu = E_c - 0.045 \text{ eV}$) avec une excitation laser à 1.16 eV (1064 nm). (b) Inverse du temps de croissance de l'intensité de PL en fonction de la puissance d'excitation laser (adapté de [53]).

À l'équilibre thermodynamique la structure du centre G dépend de son état de charge. Si le défaut est chargé il se trouvera préférentiellement dans la forme A qui n'est pas luminescente. Si au contraire le défaut n'est pas chargé il sera plus stable dans la forme B, qui est brillante et donne lieu à la raie à 968 meV. Les mesures qui ont permis de déterminer la structure atomique de ces deux formes sont les suivantes :

1. Le centre G : Défaut profond dans le silicium

- (i) Lee et al. [66] ont mesuré optiquement la résonance de spin associée au centre G par la technique de l'ODMR (voir section 2.3). Ils ont pu alors mettre en évidence l'interaction hyperfine de deux carbones équivalents qu'ils ont fini par attribuer à une paire de deux carbones substitutionnels.
- (ii) L'étude de l'interaction hyperfine des spectres EPR mesurés pour la forme A montre que cette dernière correspond à deux carbones inéquivalents donc à un complexe de type $C_i - C_s$.
- (iii) Song et al. [53] ont mesuré l'intensité de la raie à 968 meV au cours du temps sur des échelles de l'ordre de la minute en fonction de la puissance laser. La figure 1.9 (a) montre l'intensité de PL de la raie à 968 meV au cours du temps pour un échantillon fortement dopé n tel que le niveau de Fermi se situe au niveau de celui du phosphore à $\mu = E_c - 0.045$ eV. Song et al. [53] remarquèrent qu'initialement l'intensité de la raie à 968 meV est nulle et croît au cours du temps selon une loi de retour à l'équilibre en $1 - \exp(-t/\tau)$, où τ est le temps caractéristique de croissance du signal de PL. La variation de τ en fonction de la puissance d'excitation est montrée par la figure 1.9 (b). Plus la puissance laser est grande et plus le signal de PL augmente rapidement jusqu'à atteindre un état stationnaire. L'interprétation de ces mesures avancée par Song et al. est la suivante : initialement les centres G sont dans un état chargé (le niveau de Fermi est au dessus du niveau donneur du centre G) et donc dans une forme non luminescente (forme A). L'excitation laser a pour effet de convertir les centres G de la forme non luminescente (A) à la forme luminescente (forme B) d'où l'augmentation du signal de PL à 0.968 eV.
- (iv) Jellison et al. [102] ont mesuré par la technique de la DLTS sur un échantillon de silicium dopé n et irradié en électrons, un déclin bi-exponentielle du signal de capacitance de la forme :

$$\Delta C = -a [1 - \exp(-t/\tau_1)] - b [1 - \exp(-t/\tau_2)]$$

L'évolution de τ_1 en fonction de la température a permis d'associer le premier terme à un niveau d'énergie $E_c - 0.11$ eV, et idem pour le τ_2 qui est associé à un niveau d'énergie $E_c - 0.17$ eV. Ces deux niveaux d'énergie correspondent respectivement aux formes A et B du centre G. Le schéma en figure 1.10 est un diagramme de configuration qui résume l'ensemble résultats (adapté de [53]). Pour un état de charge nulle (G^0) le minimum d'énergie est atteint quand le centre G est dans sa forme B (courbe bleue). En revanche pour un état de charge -1 (G^-) le centre G se trouvera dans la forme A (courbe rouge).

En résumé la forme A correspond à un complexe $C_i - C_s$ (2 carbones inéquivalents), alors que la forme B correspond à un complexe $C_s - C_s$ (2 carbones équivalents). Pour expliquer le mécanisme de bi-stabilité Song et al. proposent le modèle schématisé sur la figure 1.11. Chacune des formes se visualise de la manière suivante :

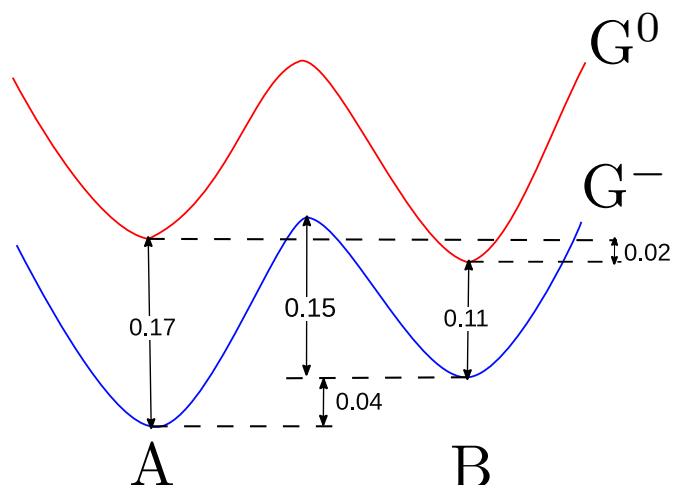


FIGURE 1.10 : Diagramme de configuration de l'énergie des formes A et B du centre G adapté de [53] avec respectivement G^- et G^0 les états de charges -1 et 0 du centre G ; les énergies sont en eV.

- Dans la forme A le carbone interstitiel C_i forme trois liaisons covalentes avec trois atomes de silicium alors que carbone substitutionnel C_s forme quatre liaisons covalentes avec quatre atomes de silicium (Si). Le silicium interstitiel Si_i quant à lui est lié via deux liaisons covalentes à ces deux atomes de carbone plus une liaison covalente le liant à un atome de silicium. La forme A correspond ainsi au complexe $C_s(3) - Si_i(3) - C_i(3)$.
- Dans la forme B chacun des deux atomes de carbone forme quatre liaisons covalentes avec des atomes de silicium voisins. Le silicium quant à lui est lié seulement à ces deux atomes de carbone. Ainsi la forme B est $C_s(4) - Si_i(2) - C_s(4)$.

Avec ce modèle le mécanisme de bi-stabilité se comprend par un seul changement des liaisons moléculaires. Pour passer de la forme A à B, la liaison $Si - Si_i(3)$ (liaison mauve) se transforme en une liaison $Si - C_s(4)$. Dans chaque configuration il y a le même nombre de liaisons ce qui pourrait expliquer pourquoi elles sont si proches en énergie.

1.3.1.2 Études *ab initio*

Récemment il y a eu un effort théorique pour comprendre la structure des centres G avec des calculs *ab initio*. D'ailleurs ces travaux prédisent l'existence d'autres formes (C et D) pour le centre G énergétiquement plus favorables que la forme A ou B. Voici ce que l'on a retenu de ces travaux :

- Wang et al. [58] par la méthode de la "density functional theory" ("DFT") ont pour la première fois prédit l'existence d'une forme C. Leur calcul consiste à prendre une "boite" constituée de 64 atomes de silicium dans laquelle ont été incorporés deux atomes de carbone.

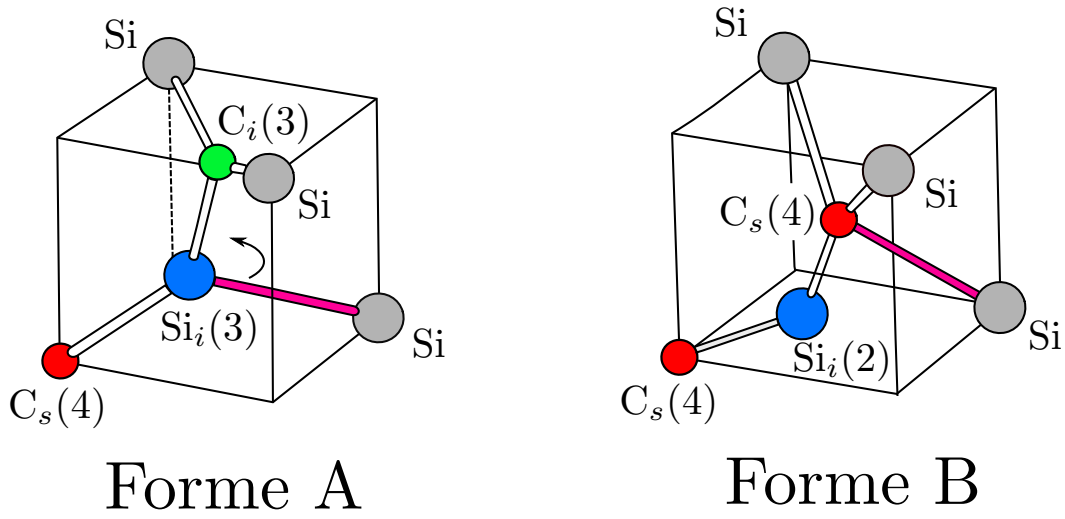


FIGURE 1.11 : Principe du passage de la forme A vers la forme B du centre G dans un cube d'arête $a/2$ (a étant le paramètre de maille). En gris sont représentés les atomes de silicium, en vert le carbone interstitiel C_i , en rouge le carbone substitutionnel C_s et en bleu le silicium interstitiel Si_i (adapté de [53]).

Le complexe le plus favorable qui se forme correspond à une forme C constituée de deux C_i dans une lacune. Cette forme serait plus stable énergétiquement que les autres formes A et B de 200 meV quel que soit l'état de charge du centre. On a jamais pu prouver expérimentalement l'existence de cette forme.

Wang et al. [58] ont aussi donné la densité d'états partielle associée aux nuages électronique des formes A et B pour différents états de charge 0, +1 et -1. Ces résultats montrent que pour la forme B dans l'état de charge 0, l'électron et le trou sont localisés sur le même atome, le silicium interstitiel Si_i , alors que pour la forme A chargée, l'électron serait localisé sur le silicium et le trou sur l'atome de carbone interstitiel. De fait l'exciton dans la forme A correspond à une transition indirecte dans l'espace réel alors que l'exciton dans la forme B correspond à une transition directe. Ceci implique que le temps de vie de l'exciton A soit plus long que pour l'exciton B et pourrait expliquer le fait que seule la forme B soit optiquement active.

- Timerkaeva et al. [60], ont mis en évidence la possible existence d'une autre forme supplémentaire. Cette autre forme nommée D serait très similaire à la forme C, mais énergétiquement plus stable quel que soit l'état de charge. De plus, Timerkaeva et al. ont calculé les modes de vibration de la forme C. Et il semble que Lavrov et al. [90] aient mesuré des modes de vibrations en accord avec les calculs pour la forme C. Cependant ces modes de vibration ne sont plus observés au delà de 80 minutes de recuit à température ambiante, ce qui pourrait expliquer pourquoi il s'avère difficile de détecter la forme C.

Enfin, on note que le spectre de photoluminescence de la forme B des centres G avec une raie à zéro phonon à 968 meV (1278 nm) n'a encore, à ce jour, toujours pas été reproduit fidèlement par des calculs *ab initio* [60].

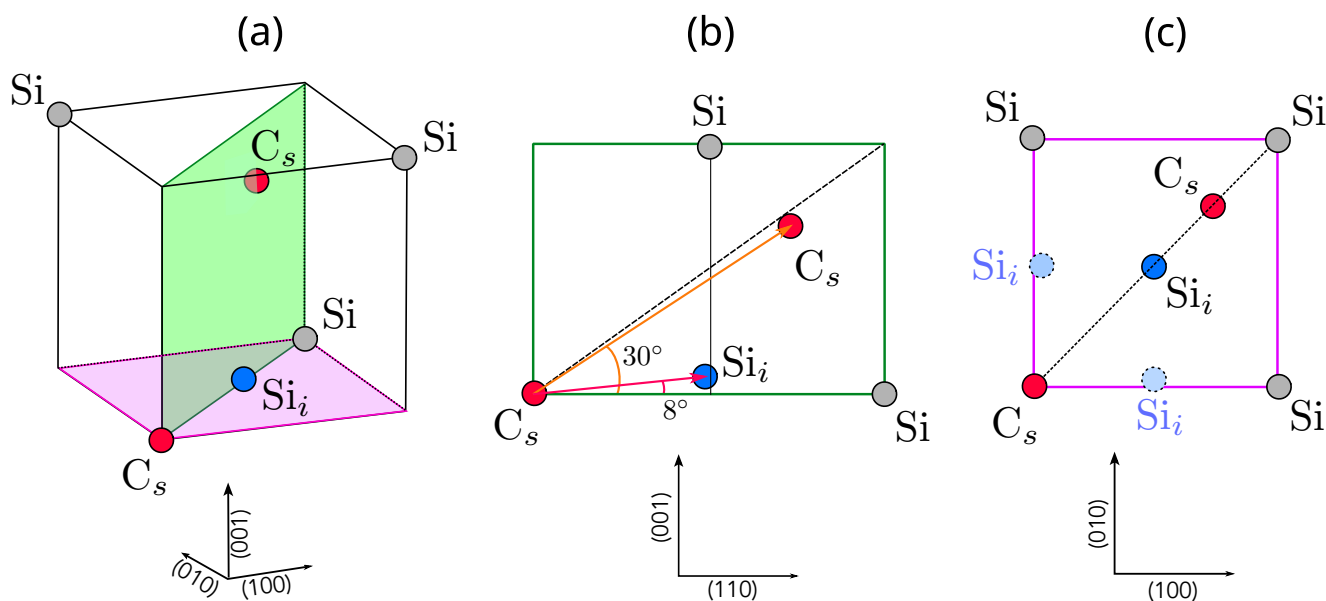


FIGURE 1.12 : Modèle microscopique du centre G dans sa forme B^0 en vue perspective (a) selon la direction (110) (b) et selon la direction (100). L'atome de Si_i (disque bleu) représente le silicium auto-interstitiel, et les disques gris sont les atome de Si sur les sites du réseau. Les disques bleus clairs en (c) représentent les deux autres positions possible du Si_i .

Suite à la publication de Timerkaeva et al. [60] nous avons entrepris une collaboration avec Pascal Pochet du CEA Grenoble (qui a supervisé ces travaux). Cela nous a permis d'aller plus loin dans la compréhension en particulier grâce aux coordonnées des atomes constituant le centre G dans sa forme B^0 .

Ces résultats sont représentés dans la figure 1.12. On remarque que les deux atomes de C_s sont dans le plan $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ (plan de couleur vert figure 1.12 (a)), et la liaison C_s-C_s est proche de la direction (111) et forme un angle de $\sim 30^\circ$ avec la direction (110) (figure 1.12 (b)). Le Si_i est proche de la face $\langle 001 \rangle$, avec un angle de 8° entre la liaison C_s-Si et C_s-Si_i . Cette dernière remarque permet de mettre en évidence douze orientations possibles du centre G, en accord avec l'interprétation de Lee et al. [66].

En effet il existe 4 sites substitutionnels pour l'atome C_s et dans chaque cas, il y a trois positions possibles pour l'atome Si_i correspondant aux 3 faces adjacentes. On peut visualiser en vue de dessus dans la figure 1.12 (c) ces trois positions possibles qui correspondent à Si_i positionné

sur les faces $\langle 001 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$. Au final ceci conduit à un total de 12 orientations possibles pour le centre G.

1.3.2 Travaux expérimentaux récents

On tient à terminer ce chapitre en évoquant deux travaux expérimentaux récents concernant les centres G.

1.3.2.1 Effet laser avec les centres G

Les travaux de Cloutier et al. [101] ont véritablement marqué le renouveau du centre G par la réalisation du premier laser intégré complètement fabriqué en silicium. L'échantillon utilisé dans leurs travaux est un réseau de nano-pores de silicium sur isolant enrichi en carbone (figure 1.13 (a)). La figure 1.13 (b) montre l'intensité de photoluminescence excitée avec un laser à 2.4 eV (514 nm) émise par les bords de l'échantillon à 10 K en échelle semi-logarithmique. Cette évolution montre une transition entre un régime super-linéaire (exponentiel) et linéaire révélateur d'une transition entre de l'émission spontanée et stimulée souvent observé pour les lasers à base de semi-conducteurs [7, 103, 104]. Cet effet laser a permis à Cloutier et al. [101] d'obtenir le premier laser intégré dans le silicium émettant dans les longueurs d'onde télécoms. Cela représente une avancée majeure dans le développement de dispositifs opto-électroniques en silicium. Cependant cet effet n'a jamais pu être reproduit encore à ce jour, et nous a conduit à utiliser le centre G comme une potentielle source de photons uniques.

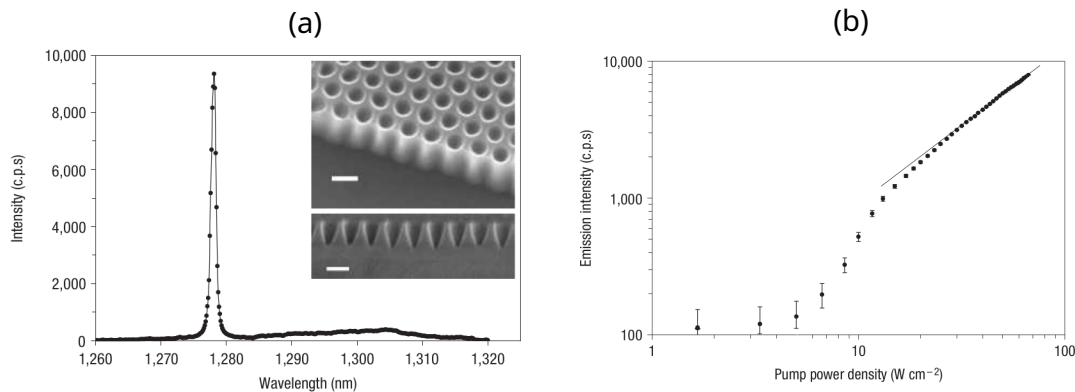


FIGURE 1.13 : (a) Spectre d'émission des centres G par les bords de la nano-structure (en encart). (b) Intensité de photoluminescence en fonction de la puissance d'excitation (à 532 nm) montrant la transition entre une évolution sur-linéaire et linéaire indiquant de l'émission stimulée (ou effet laser) adapté de [101],

1.3.2.2 Centre G dans le silicium purifié isotopiquement ^{28}Si

Chartrand et al. [105] ont mesuré à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier la largeur des raies à zero phonons des centres G, C et W dans du silicium purifié isotopiquement. Les spectres en bleu dans la figure 1.14 sont respectivement les spectres des centres C, G et W dans du silicium naturel. En orange sont représentées les raies observées sur du silicium purifié isotopiquement. La pureté isotopique de cette échantillon est de 99.999% en ^{28}Si . L'effet est très remarquable, la largeur à mi-hauteur de la raie G est réduite d'un facteur 200, passant de $46 \mu\text{eV}$ dans ^{nat}Si à $0.23 \mu\text{eV}$ pour ^{28}Si .

La finesse d'une raie d'émission est limitée par le temps de vie de l'état excité par l'inégalité d'Heisenberg. En particulier la largeur homogène ΔE_h d'une raie d'émission correspondant à la relaxation d'un état excité de temps de vie τ est donnée par

$$\Delta E_h = \frac{\hbar}{\tau}$$

Le temps de vie du centre G est de 5.9 ns (mesures présentées en section 3.2.1), ce qui correspond à un élargissement homogène $\Delta E_h = 0.11 \mu\text{eV}$. Cette valeur est deux fois plus petite que celle mesurée par Chartrand et al. [105]. En d'autres termes pratiquement tout l'élargissement inhomogène a disparu. Ceci implique que la majeure partie de l'élargissement inhomogène est dû au désordre de masse isotopique.

De plus on remarque dans le panneau central de la figure 1.14, l'apparition d'un quadruplet qu'on ne voyait pas à cause de l'élargissement inhomogène dans du silicium naturel. Afin de déterminer si ces quatre raies sont associées aux différentes orientations possibles du centre G, Chartrand et al. [105] ont mesuré l'absorption d'un laser résonnant avec l'une des quatre composantes. Ils ont remarqué un évanouissement de la photoluminescence des quatre composantes simultanément. Ceci suggère que ces quatre raies ne sont pas dues aux orientations du défaut, mais qu'il s'agit d'une propriété intrinsèque du centre G.

La réduction de la largeur des raies est également significative pour les centres C et W avec respectivement un facteur 140 et 46. Grâce à cet important affinement des spectres, on distingue maintenant nettement dans les spectres du centres G et C, les raies d'émission (indiqué par le symbole *) due à la substitution d'un ^{12}C par l'isotope ^{13}C . Le centre W étant composé seulement d'atomes de silicium (voir 1.2), il n'y a pas de raies supplémentaires.

1.4 Conclusion

Le silicium est à la base de la microélectronique d'aujourd'hui, cependant la nature indirecte de son gap limite l'émission de lumière de ce matériau. On a vu dans ce chapitre qu'on pouvait avoir des sources brillantes dans le silicium par le biais de centres optiquement actifs nichés dans

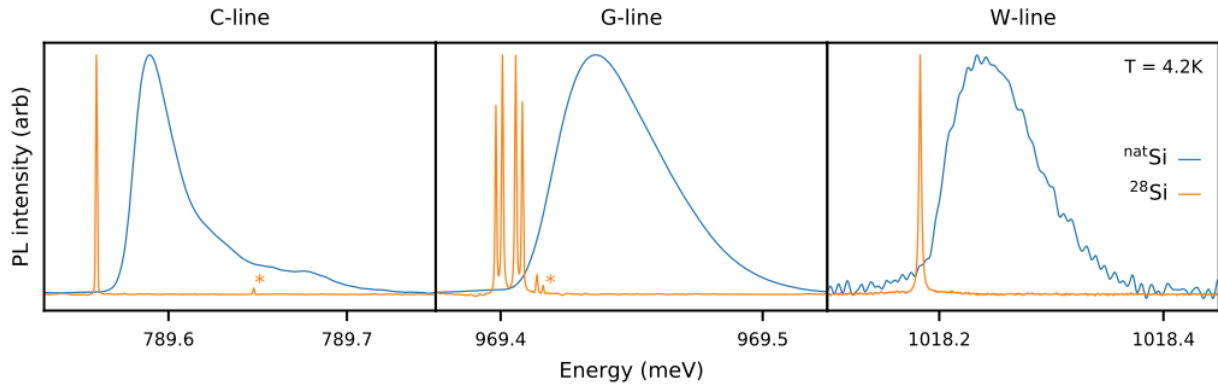


FIGURE 1.14 : Spectre de photoluminescence des raies d'émission des centres C, G et W à la température de 4 K d'un échantillon de silicium naturel ^{nat}Si (en bleu) et d'un échantillon purifié isotopiquement ^{28}Si (en orange) tout deux irradiés en électrons, adapté de [105]. Le spectre des centres G en bleu a été comprimé suivant l'axe des énergies par un facteur trois pour pouvoir distinguer les quatre composantes ; l'étoile correspond au shift isotopique du ^{13}C .

la matrice de silicium. Le candidat auquel on s'est intéressé est le centre G qui représente un des centres les plus brillants dans les longueurs d'ondes télécoms. Nous avons discuté du fait que le centre G était un complexe incluant deux atomes de carbone qui selon son état de charge pouvaient se trouver dans deux configurations atomiques différentes. Nous avons vu aussi que seule la forme neutre (B^0) du centre G était optiquement active et donnait naissance à une raie d'émission à 968 meV. On a aussi discuté des prédictions théoriques concernant d'autres formes du centre (C et D), mais aucune d'elles n'a encore été observée expérimentalement à l'heure d'aujourd'hui.

Enfin nous avons fait le point sur deux travaux récents. Le premier concerne l'émission stimulée des centres G. Le deuxième concerne le spectre de photoluminescence des centres G, C et W dans du silicium purifié isotopiquement montrant la réduction quasi-totale de la largeur inhomogène. Des efforts sont encore à fournir tant au point de vue théorique qu'expérimental. En particulier il reste à déterminer la dynamique de l'état excité et de l'état métastable du centre G qui n'ont jamais été explorée auparavant. De plus nous présenterons à la fin de ce mémoire la découverte de centres G uniques émettant des photons uniques.

Aspects expérimentaux

L'objectif de ce chapitre est d'introduire les aspects expérimentaux sur lesquels repose ce travail de thèse. Dans le régime du proche infrarouge, dans lequel nous travaillons, l'équipement utilisé est peu commun et coûteux. En particulier les photodiodes InGaAs utilisées ici sont bien moins efficaces que les photodiodes silicium pour la détection dans le visible. A la fin de ce chapitre, auront été décrits tous les outils permettant de saisir l'ensemble des mesures qui seront présentées au chapitre suivant, comme la photoluminescence résolue en temps et les mesures d'auto-corrélation de l'intensité. Ce chapitre est divisé en trois sections : la première (section 2.1) est consacrée à la description de l'ensemble des échantillons avec le procédé de fabrication utilisé pour créer des centres G. La deuxième (section 2.2) est vouée à la description détaillée du dispositif expérimental. Et enfin en dernière section (2.3) on expliquera les différentes techniques de spectroscopie appliquées aux centres G.

2.1 Fabrication et description des échantillons

2.1.1 Fabrication de centres G

Nous décrivons ici la méthode de fabrication des échantillons permettant de générer une grande densité de centres G dans un échantillon de silicium. Bien que l'on ait eu de nombreux échantillons à notre disposition pendant cette thèse, ils reposent tous sur le même procédé de fabrication qu'on peut retrouver dans la littérature [67, 69]. Ces échantillons sont le fruit d'une collaboration de différents groupes chacun spécialisé dans un domaine :

- Le groupe de Marco Abbarchi de l'université d'Aix Marseille s'employait à nous fournir des substrats de silicium et s'occupait aussi du recuit des échantillons nécessitant des fours particuliers qui montent très vite en température.
- Le groupe de Sébastien Pezzagna et Jan Meijer de l'université de Leipzig réalisait l'implantation carbone et l'irradiation proton.

Le substrat ayant été principalement utilisé est du silicium sur isolant (SOI = "silicon on insulator"). Le SOI est une structure constituée d'un empilement d'une couche de silicium mono-cristallin de 220 nm d'épaisseur (épaisseur la plus répandue dans le marché) sur une

2. Aspects expérimentaux

couche de dioxyde de silicium (SiO_2) qui correspond à l'isolant. Cet empilement repose sur du silicium massif de quelques millimètres d'épaisseur.

On explique maintenant chacune des étapes intervenant dans la fabrication de centres G dans un échantillon type, et qui sont illustrées dans la figure 2.1 :

1. **Implantation carbone** : on soumet le substrat à un faisceau d'ions carbone pour introduire le carbone dans la matrice. La profondeur à laquelle sont incorporés les ions carbone dépend de l'énergie d'implantation. Avec une énergie d'implantation comprise entre 5 keV et 100 keV, on s'assure que la majeure partie des ions implantés sont localisés dans les 100 premiers nanomètre de la couche supérieure de silicium. La densité en carbone résulte du flux (dose) du faisceau d'ions. Celui-ci peut avoir des valeurs entre $[C] = 10^9$ et 10^{15} cm^{-2} . Dans le cas du silicium massif, l'implantation carbone n'est pas forcément nécessaire car le silicium est déjà riche en atomes de carbone résiduels (voir section 1.2.3). D'ailleurs Chartrand et al. [105] ont obtenu une grande densité de centres G dans du silicium massif non implanté carbone.
2. **Recuit** : l'étape 1 d'implantation est un processus qui endommage fortement le cristal et l'amorphisme. Pour réordonner la matrice on procède à un recuit rapide à haute température (1000°C) pendant 20 s sous une atmosphère neutre de diazote (N_2).
3. **Irradiation proton** : l'étape suivante est d'irradier en protons (H^+) le silicium avec un flux (dose) qui peut être choisi entre $[H^+] = 10^9$ et 10^{16} cm^{-2} . Cette dernière étape est essentielle dans la formation des centres G. L'irradiation se fait avec un accélérateur Singletron 3 MeV qui dispose d'un système de focalisation de faisceaux à l'échelle micrométrique et d'un système permettant de balayer le faisceau à la surface de l'échantillon avec une grande précision. Cela permet d'avoir une irradiation localisée de l'échantillon. L'énergie typique d'irradiation est de 2.25 MeV correspondant à un libre parcours moyen des protons au sein de la matrice de plusieurs μm . C'est une des raisons pour lesquelles on utilise principalement du SOI, de cette manière on s'assure que les centres G sont localisés proches de la surface dans la couche mince de silicium. L'étape d'irradiation est une étape très bien maîtrisée et connue spécialement par la communauté des centres NV du diamant. INTERET DE L IRRADIATION PROTONS

Nous verrons au chapitre 3 que cette procédure de fabrication a bien abouti à la création de centres G puisque nous détectons bien le signal de photoluminescence. De plus nous verrons que la dose d'irradiation affecte drastiquement le signal de PL émis. Cependant nous ne sommes pas capables actuellement d'évaluer la densité de centres G créés.

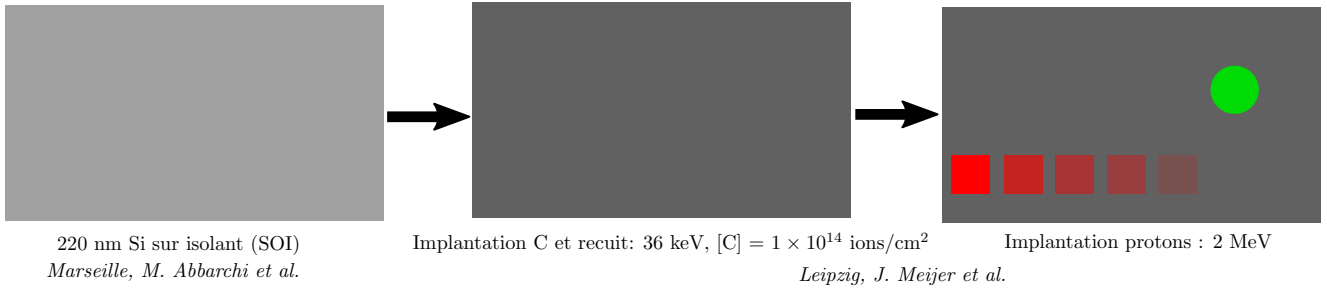


FIGURE 2.1 : Différentes étapes intervenant dans la création d'un ensemble de centres G avec l'indication des lieux de réalisation. Les carrés rouges représentent les zones implantées protons ; la dose d'irradiation proton est (de gauche à droite) $[H^+] = 9 \times 10^{14}$, 3×10^{14} , 1×10^{14} , 3×10^{13} et 1×10^{13} cm⁻². Les carrés ont une surface de 50×50 μm² ; le cercle en vert indique grossièrement la zone où a été trouvé les centres uniques (section 3.4) ; cette zone se trouve à environ 200 μm de la zone la moins irradiée (le carré le plus à droite).

2.1.2 Liste d'échantillons

L'ensemble des échantillons qui sont décrits ci-dessous repose sur le même procédé de fabrication. Les échantillons diffèrent seulement par les flux d'implantation et d'irradiation aux étapes 1 et 3. Voici une liste des échantillons en notre possession :

- **PRB** : il fait partie des premiers échantillons étudiés. Sa description est montrée sur la figure 2.1. La densité d'atomes de carbone implantés dans l'échantillon est homogène sur toute la surface de l'échantillon avec un $[C] = 1 \times 10^{14}$ cm⁻². De cette échantillon sont issus nos résultats qui ont été publiés [106]. De plus c'est sur cet échantillon que nous avons détecté des centres uniques dans une zone de l'échantillon loin (> 200 μm) des carrés irradiés.
- **GZF** : la disposition de l'échantillon est schématisée en figure 2.2. Le carbone est implanté dans des disques de 1 mm de diamètre avec une dose allant de $[C] = 3 \times 10^{11}$ à 3×10^{15} cm⁻². Les disques sont irradiés en protons sur des zones de 100×100 μm² avec une dose allant de $[H^+] = 1 \times 10^{10}$ à 3×10^{16} cm⁻². Cet échantillon permet l'étude systématique de l'influence des doses d'irradiation protons et d'implantation carbone sur la densité de centres G. Ces résultats seront présentés en section 3.1.2.
- **Si₃N₄** : cet échantillon dispose d'une couche anti-reflet de nitrure de silicium (Si₃N₄) de 234 nm d'épaisseur. Il a été implanté en carbone avec une dose de $[C] = 3 \times 10^{13}$ cm⁻², et irradié protons uniformément sur toute sa surface. La couche anti-reflet a un indice de réfraction à 1.3 μm de 2. Le but premier de cet échantillon était d'obtenir une meilleure extraction de la lumière hors de l'échantillon. On devait obtenir jusqu'à 30% en plus de lumière extraite du substrat par rapport à un échantillon sans couche anti-reflet. On verra au chapitre 3 section 3.3.5 que la présence de cette couche modifie aussi le spectre des centres G.

- **Échantillons nano-structurés** : beaucoup d'efforts ont été consacrés pour étudier des substrats nano-structurés avec des nano-fils et des cristaux photoniques. Le but était d'améliorer l'efficacité d'extraction de lumière émise par les centres G. Les principaux résultats issus de ces échantillons seront détaillés en annexe B.
- **Échantillons de boîte quantique en nanofils** : il nous faut mentionner aussi les échantillons de boîtes quantiques en nano-fils. Ce sont les échantillons qui nous permis de caractériser et d'aligner le dispositif expérimental d'auto-corrélation de l'intensité décrit en section 2.3.2.4. La forme en aiguille des ces boîtes quantiques permet une grande efficacité d'extraction de la lumière (jusqu'à 72% [107]). Il est alors aisé de pouvoir caractériser notre microscope confocal et confirmer la capacité du dispositif de mesurer une statistique de photons uniques. Nos études sur cet échantillon sont soumis à publication et sont décrits en annexe A.

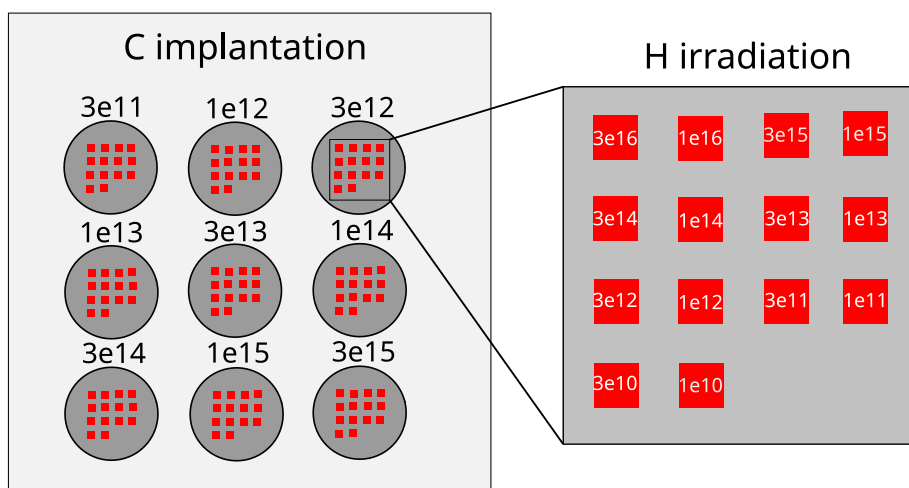


FIGURE 2.2 : Schémas de l'échantillon GZF. Les zones gris foncées et rouges correspondent respectivement aux zones implantées carbone et protons (les dose d'irradiation protons sont exprimées en cm^{-2}) ; la partie gris claire est vierge.

2.2 Microscope confocal dans le proche infra-rouge

On cherche à étudier des émetteurs de lumière de taille nanométrique. La technique la plus utilisée dans le domaine est la microscopie confocale. L'avantage de cette technique et qu'elle permet d'exciter et de collecter la fluorescence d'un émetteur unique. Le dispositif décrit ci-dessous a été développé par Clément Beaufiles [108] et Léo Colombier [109], mis à part l'installation des photodiodes que j'ai personnellement effectué et qui a permis d'effectuer les mesures de spectroscopie résolue en temps.

2.2.1 Microscope confocal à balayage

2.2.1.1 Schéma du dispositif

Le montage pour étudier les propriétés de fluorescence des centres G est décrit par la figure 2.3. Les principales caractéristiques sont les suivantes :

- On dispose de plusieurs sources laser qui seront détaillées en section 2.3. Pour pouvoir passer d'une excitation laser à l'autre on utilise un système de miroirs coulissants. Chaque laser est aligné de tel sorte à ce qu'il arrive au centre de la pupille de l'objectif avec le même angle d'incidence.
- L'objectif ("100x Mitutoyo Plan Apo NIR HR Infinity Corrected Objective") a un grossissement $G = \times 100$, une distance focale effective $f_{obj} = 2$ mm et une ouverture numérique O.N. = 0.7.; cet objectif est optimisé pour des longueurs d'onde comprises entre 480 nm et 1800 nm avec une transmission de 60% à 1200 nm pour une distance de travail de 10 mm.
- Le balayage de l'échantillon par le faisceau laser se fait à l'aide d'un miroir pivotant ("steering mirror") sur deux axes à l'aide de quatre céramiques piézoélectriques. Ces dernières sont contrôlées électroniquement et permettent d'ajuster les angles de réflexion à quelques nanoradians près (ce qui correspond à des déplacements de quelques nanomètres sur l'échantillon) et avec un temps de réponse inférieur à 10 millisecondes. Pour s'assurer que le laser entre toujours au centre de la pupille de l'objectif quel que soit la rotation du miroir, on a mis au point un système dit télé-centrique (ou montage "4f") qui permet de conjuguer le plan du miroir avec celui de la pupille. Ce système est constitué de deux lentilles identiques L1 et L2 séparées d'une distance $2f$ où f est la distance focale des lentilles. De plus la distance entre le miroir et L1, et celle entre L2 et la pupille est égale à f . La zone de balayage en utilisant ce système est de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Pour pouvoir se déplacer sur des distances plus grandes on utilise les vis micrométriques qui permettent de déplacer grossièrement le cryostat sur des distances de l'ordre du millimètre.
- Le miroir dichroïque est un filtre passe-bas en transmission avec une longueur d'onde de coupure $\lambda_c = 1000$ nm. À 45° d'incidence, les coefficients de réflexion et de transmission sont $R = 97\%$ et $T = 3\%$ à 800 nm et $R = 0.006\%$ et $T = 99\%$ à 1200 nm.
- Pour les longueurs d'onde inférieures à 1000 nm, une lame semi-réfléchissante (S) permet de renvoyer le signal de diffusion (ou de réflectivité) vers un capteur CCD. Ce capteur est constitué de 2048×2048 pixels en silicium formant une simple caméra en noir et blanc pour le visible. L'étude du signal de diffusion (ou de réflexion) sera décrite en section 2.2.3.
- Le signal infra-rouge de photoluminescence émis par l'échantillon est focalisé sur la fente d'entrée (1) du spectromètre par une lentille de focale $f_{spectro} = 35$ mm. La largeur de cette

2. Aspects expérimentaux

fente est réglable ; une fente large permet de transmettre plus de signal dans le spectromètre mais dégradera la résolution spectrale. En pratique on travaille la plupart du temps avec une fente ouverte à $100 \mu\text{m}$ car elle correspond au meilleur compromis entre intensité de signal transmise et résolution spectrale. Pour une fente ouverte à $100 \mu\text{m}$ on a une résolution de $150 \mu\text{eV}$. À l'intérieur du spectromètre on trouve un montage de Czerny-Turner [110]. Un premier miroir concave (2) renvoie le faisceau collimaté vers un réseau de diffraction en réflexion (3) qui comporte 3 réseaux blazés optimisés pour le proche infra-rouge : 150 traits/mm (blazé à $1.2 \mu\text{m}$), 300 traits/mm (blazé à $2 \mu\text{m}$) et 600 traits/mm (blazé à $1.6 \mu\text{m}$). La lumière dispersée par le réseau est alors renvoyée vers un deuxième miroir concave qui va focaliser le signal vers une ligne de capteurs constituée d'une rangée de 1024 diodes (pixels) en InGaAs. Son efficacité quantique est de 80% et son gain est de 60 e/adu (60 électrons génère 1 c/s/pixel - coup par seconde par pixel). Enfin ce capteur est refroidi à l'azote liquide à -125° pour limiter au maximum le bruit électronique qui est de 15 ke/s/pixel.

- Le signal infra-rouge peut aussi être envoyé vers des photodiodes à avalanche (APD) en InGaAs grâce à un miroir amovible (M). On a choisi ce composant au lieu d'une lame séparatrice pour maximiser le signal collecté. Leur temps mort DT, défini comme étant le temps qui suit la détection d'un photon et pendant lequel la photodiode ne peut plus détecter de photon, peut être ajusté entre $2 \mu\text{s}$ à $100 \mu\text{s}$. L'efficacité quantique des APD peut aussi être réglée de 10% à 25%. Elles sont refroidies à -90°C par un système thermodynamique et le bruit d'obscurité est 50 – 100 c/s pour notre modèle (ID230 d'Id Quantique) avec $\text{DT} = 10 \mu\text{s}$. Enfin le couplage aux détecteurs se fait par une fibre multimode avec un cœur de diamètre $62.5 \mu\text{m}$, grâce à un collimateur de fibre de distance focale $f_{APD} = 11.23 \text{ mm}$.

Avant mon arrivée, pendant la thèse de Clément [108], un trou de confocalité était disposé sur le chemin optique du signal de fluorescence pour conjuguer le plan d'excitation avec celui de la détection. Mais il faisait perdre 60 – 80% de l'intensité du signal. Pour maximiser le signal collecté par les capteurs on a décidé de s'en soustraire sans pour autant perdre en résolution spatiale.

- La sélection spatiale du signal détecté par les photodiodes est $\frac{62.5}{\gamma} \mu\text{m} = 11 \mu\text{m}$, où le grandissement vaut $\gamma = \frac{f_{APD}}{f_{obj}} = 5.6$.
- La sélection horizontale et verticale pour la détection spectrale est respectivement, $\frac{\text{taille pixel}}{\gamma'}$ et $\frac{100}{\gamma'} = 6.25 \mu\text{m}$, où le grandissement vaut $\gamma' = \frac{f_{spectro}}{f_{obj}} = 16$

Au final on a une résolution spatiale suffisante tant pour la détection du signal par les photodiodes que pour celle par la ligne de diodes à la sortie du spectromètre. Ce point justifie l'appellation de "microscope confocal" pour notre dispositif.

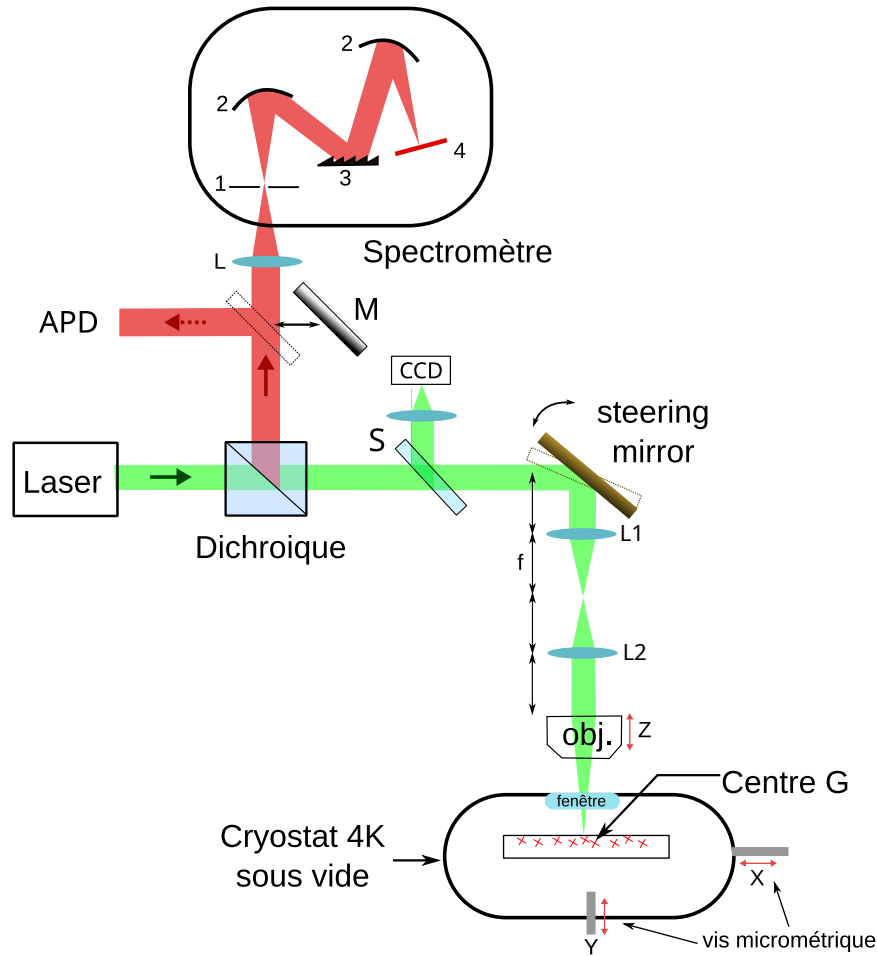


FIGURE 2.3 : Schémas du dispositif expérimental du microscope confocal.

2.2.1.2 Travailler à température cryogénique

Les mesures effectuées durant cette thèse ont été faites à la température de l'hélium liquide. Un flux d'hélium liquide apporté par une bidon sous pression refroidit le doigt froid en cuivre du cryostat de modèle MicroStatHighResII d'Oxford instruments. L'échantillon est collé sur ce doigt froid avec de la laque d'argent qui est un bon conducteur thermique. Une pompe turbo fait le vide à l'intérieur du cryostat jusqu'à une pression de $10^{-5} - 10^{-6}$ mbar. La lumière traverse le cryostat par une fenêtre de 10 mm de diamètre et 0.5 mm d'épaisseur, placée sur la face supérieure du cryostat. On peut contrôler manuellement le débit d'hélium via le robinet de la bouteille. L'hélium liquide vaporisé est ensuite collecté via un circuit de récupération. Enfin on peut contrôler la température de l'échantillon via une résistance chauffante placée à proximité du doigt froid. On peut donc atteindre des températures comprises entre 5 K et la température ambiante avec une précision de 0.1 K.

2.2.1.3 Transmission du dispositif optique

On s'intéresse ici à l'efficacité de détection du dispositif expérimental dans le cas où le signal de photoluminescence est envoyé vers les photodiodes à avalanche. Soit une source lumineuse émettant X photons par seconde, et Y le nombre de photons par seconde détectés par les photodiodes, l'efficacité totale η est alors donnée par

$$\eta = \frac{X}{Y}$$

Dans le cadre de notre dispositif expérimental, η est donnée par

$$\eta = T_f \times T_o \times \eta_d \times \eta_c \quad (2.1)$$

où

- T_f est la transmission de la fenêtre du cryostat, qui est de 92% (4% pour chaque face).
- T_o est la transmission totale de toutes les optiques sur le chemin du signal. Cela comprend l'ensemble des lentilles, des miroirs et l'efficacité de couplage du signal dans la fibre optique des détecteurs qui est évaluée à environ 80%. En prenant compte les caractéristiques de chacune des optiques on obtient environ $T_o \sim 30\%$.
- η_d est l'efficacité quantique des photodiodes. Elle correspond à la probabilité de générer un signal électronique après réception d'un photon. Dans notre cas on a choisit 10% d'efficacité quantique des photodiodes plutôt que 25% pour limiter le bruit noir (pour 25% on a 500 c/s de bruit noir contre 50 c/s pour 10% d'efficacité quantique).
- η_c est la portion de photon émis qui sont collecté par l'objectif de microscope d'ouverture numérique $O.N.$; en considérant que le substrat soit non structuré et que la source émet les photons de manière isotrope, l'efficacité de collection η_c est donné par

$$\eta_c = \frac{1}{2} \int_0^{\beta_{max}} d\beta \sin\beta = \frac{1}{2}(1 - \cos\beta_{max})$$

Où β est l'angle d'intégration entre la normale à la surface de l'échantillon (axe optique) et les rayons d'émission; $\beta_{max} = \sin^{-1}\left(\frac{O.N.}{n}\right)$ est l'angle entre l'axe optique et le rayon le plus écarté de l'axe optique qui est collecté par l'objectif (figure 2.4) avec n l'indice de réfraction du silicium. Étant donné que le silicium, à une longueur d'onde de $1.3 \mu\text{m}$, a un indice de réfraction de $n = 3.5$, l'efficacité de collection est $\eta_c = 1\%$.

2.2.2 Nouveau dispositif

Quelques mois avant la fin de ma thèse j'ai mis au point avec mon collègue Alrik Durand qui effectue sa thèse sous la supervision d'Anais Dréau au laboratoire Charles Coulomb, un

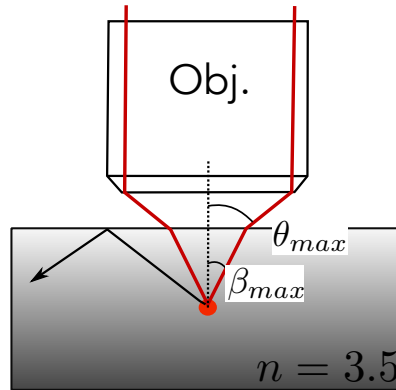


FIGURE 2.4 : Représentation des rayons les plus écartés de la normale à l'échantillon qui sont captés par l'objectif.

dispositif de microscopie confocale fonctionnant dans le proche infrarouge, semblable au nôtre mais à deux exceptions près : (i) l'objectif de microscope est dans le cryostat (avant la fenêtre) et on s'affranchit ainsi des aberrations causées par la fenêtre, et des pertes qui en découlent, (ii) l'ouverture numérique de l'objectif est plus grande ($O.N. = 0.85$) permettant de collecter plus de photons. L'intérieur du cryostat est schématisé en figure 2.5.

Pour déplacer l'échantillon (E) par rapport à l'objectif de microscope on utilise des "steppers" piézoélectriques pouvant se mouvoir dans les trois directions de l'espace. L'ensemble de cette structure est porté par un plateau optique refroidi à 4 K. L'objectif de microscope placé à l'intérieur du cryostat est enveloppé d'un écran antiradiation. On donne ci-après les caractéristiques importantes de ce deuxième montage :

- Le modèle du cryostat utilisé est OptiDry 200 de la marque MyCryofirm. Ce cryostat à tube pulsé peut atteindre une température de 4 K. Il dispose d'un écran antiradiation 50 K permettant de limiter les transferts par rayonnement entre la platine à 4 K et l'objectif qui est à température ambiante.
- Le modèle de l'objectif est Olympus LCPLN100XIR et a une ouverture numérique 0.85.
- Le couplage aux photodiodes se fait par des fibres monomodes avec un cœur de diamètre 5 μm , contrairement au premier dispositif qui utilisait des fibres multimodes. En basculant d'un couplage multimode à monomode (sur le même dispositif), nous avons mesuré une augmentation du rapport signal-sur-bruit d'un facteur 2, et une augmentation de la résolution spatiale par un facteur 1.5.
- Le système télé-centrique est constitué de deux miroirs paraboliques, contrairement au premier dispositif qui utilisait des lentilles. En conséquence les aberrations chromatiques sont grandement limitées, et l'efficacité d'excitation est améliorée.

La figure 2.6 montre une cartographie de l'intensité de PL intégrés entre 1000 nm et 1600 nm

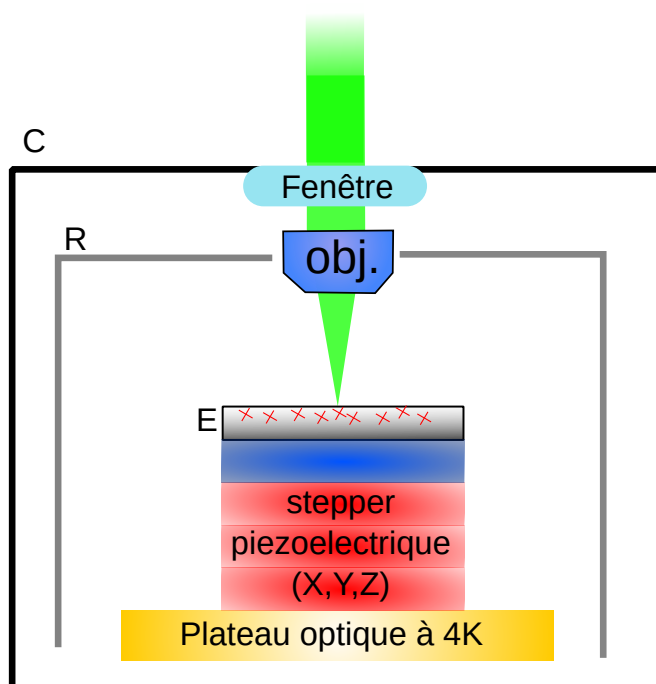


FIGURE 2.5 : Schéma de l'intérieur du cryostat du nouveau dispositif. Les parois du cryostat (C) séparent l'extérieur de l'intérieur où règne un vide de quelques mbar. L'écran anti-radiation (R) protège l'échantillon (E) du rayonnement thermique infrarouge de l'objectif qui est à une température de 300 K. L'échantillon (E) est placé sur des "steppers" qui vont dans les trois directions de l'espace.

d'une même zone de l'échantillon PRB (voir section 2.1) ponctuellement irradié en protons, prise avec le premier microscope (a) et le nouveau (b). La puissance d'excitation laser est de 1 mW pour la première et $300 \mu\text{W}$ pour la deuxième. Sur la première image on distingue bien la zone irradiée riche en centres G avec une intensité de 20 kc/s, en revanche à l'extérieur il n'y a que du bruit de fond (500 c/s). Sur la deuxième image en plus de distinguer la zone irradiée avec une intensité de PL d'environ 60 kc/s, on remarque aussi l'apparition de nombreux points chauds qui correspondent pour la plupart à des centres G uniques (confirmée par des mesures d'auto-corrélation voir section 3.4). Cette comparaison met en évidence les meilleures performances du nouveau dispositif par rapport à celles du premier, ce qui a permis la première observation de centres uniques dans le silicium.

2.2.3 Imagerie et spectroscopie

On peut faire de l'imagerie dans le visible d'un échantillon pour se repérer à la surface de celui-ci de différentes manières. La figure 2.2.3 montre la même surface d'un substrat de silicium comportant des nano-piliers de 500 nm de hauteur, imagée selon l'intensité du signal de PL (a), de réflectivité (b), et de diffusion (c).

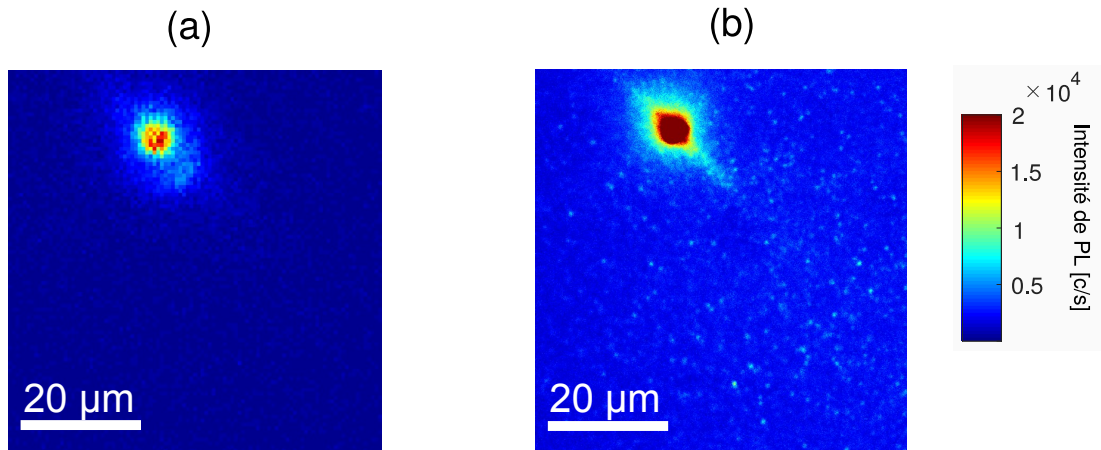


FIGURE 2.6 : Cartographie de l'intensité de PL sur l'échantillon PRB (près d'une zone ponctuellement irradiée) acquis avec (a) le premier dispositif à $P = 1$ mW et (b) avec le nouveau à $P = 300$ μ W.

Les origines de la lumière utilisée pour obtenir chacune des ces images sont les suivantes :

- **Photoluminescence** : Le signal de photoluminescence émis par les nano-piliers à 1.3 μ m est dû potentiellement à des défauts introduits lors du processus de gravure (voir section B.1).
- **Réfectivité** : cette mesure consiste à comparer l'intensité du faisceau laser réfléchi sur l'échantillon à l'intensité du faisceau laser réfléchi sur un miroir plan. Selon la topologie de la surface, le faisceau laser sera plus ou moins réfléchi. On peut remonter à une carte en deux dimensions de la surface en balayant le faisceau laser et en mesurant l'intensité réfléchie avec la caméra CCD pour le visible. La durée d'acquisition pour obtenir l'image est la même que pour celle de photoluminescence, soit environ 1 minute.
- **Diffusion** : cette technique permettant de mesurer le signal de diffusion est dite "imagerie en champ sombre". Elle consiste à éclairer la surface de l'échantillon avec une lumière blanche rasante. Seule la lumière diffusée par des objets à la surface va être captée par l'objectif de microscope, la réflexion spéculaire étant rasante elle-aussi. Des objectifs commerciaux existent pour faire du champ sombre mais seulement dans le visible, Clément Beaufile [108] a donc développé un microscope en champ sombre fonctionnant dans le proche infrarouge. Cette technique permet d'avoir une image en quelques millisecondes de la topologie de la surface contrairement à la précédente, c'est pourquoi cette méthode d'imagerie elle celle que nous utilisons le plus souvent.

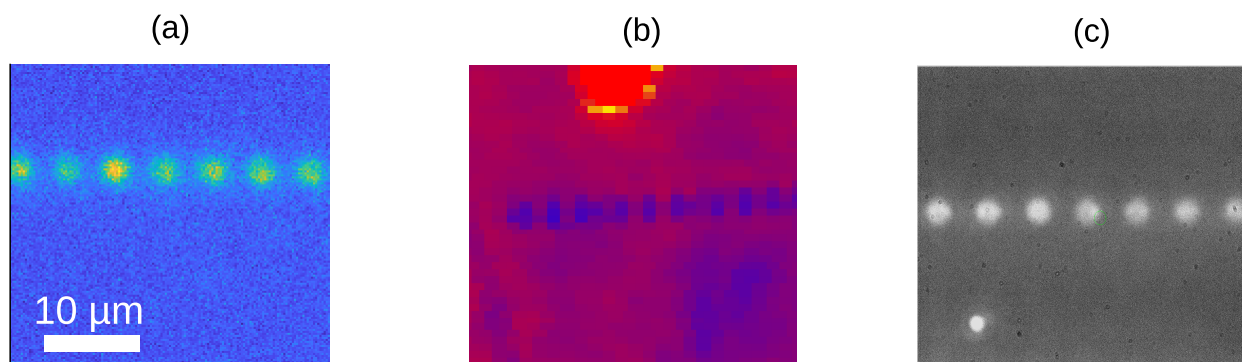


FIGURE 2.7 : Image de nano-piliers sur substrat de silicium enregistrée par la technique de photoluminescence (a), de réflectivité (b) et de champ sombre (c).

2.3 Techniques et méthodes de mesure

2.3.1 Excitation

Nous décrivons ici les différents lasers utilisés pour exciter la photoluminescence et qui se caractérisent par leur longueur d'onde d'émission, leur puissance, ainsi que leur modulation temporelle le cas échéant. Les trois catégories de lasers utilisées sont :

— **Laser continue de longueur d'onde fixe :**

On dispose de plusieurs lasers continus pour l'excitation : un laser HeNe émettant à 1.97 eV (632 nm) de puissance maximum $P_{max} = 1$ mW, un YAG doublé en fréquence à 2.3 eV (532 nm) avec $P_{max} = 10$ mW et enfin un laser YAG émettant à 1.16 eV (1064 nm) avec $P_{max} = 100$ mW.

— **Laser accordable :**

Les lasers accordables permettent de faire de l'excitation de la photoluminescence (PLE) qui consiste à mesurer l'intensité du signal de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Deux mesures de PLE vont être présentées dans cette thèse, suivant deux modes d'excitation différents :

1. Mon collègue Clément Beauvils a eu la possibilité d'utiliser le dispositif expérimental de PLE de l'équipe de Christophe Voisin au Laboratoire Pierre Aigrain. Celui-ci est composé d'un super-continuum associé à un filtre pour la plage 400-700 nm et d'un laser titane-saphir accordable dans le domaine de longueur d'onde 600-1000 nm.
2. J'ai par ailleurs installé une diode laser accordable sur la plage 1240-1350 nm (laser diode Yenista optics), permettant d'exciter à résonance la photoluminescence des centres G.

— **Laser impulsionnel :**

Les lasers impulsionnels sont des sources délivrant des trains périodiques d'impulsions utilisés pour effectuer des mesures de temps de vie. Les lasers utilisés sont les suivants :

- Un YAG doublé en fréquence à 2.3 eV avec une fréquence de répétition pouvant être contrôlée de 20 MHz à 80 MHz et une durée des impulsions $t_{pulse} = 100$ ps. La puissance moyenne maximale du laser est $P_{max} = 100 \mu\text{W}$.
- Un laser impulsionnel émettant à 1.6 eV (780 nm) basé sur un laser à fibre à 0.8 eV (1560 nm), émettant des impulsions de durée $t_{pulse} = 100$ fs avec un taux de répétition de 40 MHz. La puissance moyenne maximale du laser est $P_{max} = 100 \mu\text{W}$.

Modulateur acousto-optique

Un laser continu peut aussi permettre de faire de la spectroscopie résolue en temps avec un modulateur acousto-optique ("Acousto-Optic-Modulator = AOM" en anglais). Le couplage de l'AOM au laser (532 nm) est schématisé sur la figure 2.8. Le laser traverse une lame demi-onde suivie d'un cube polariseur. Il est ensuite focalisé dans la cellule de l'AOM. La cellule de notre AOM (modèle MT200-A0.5 AA opto-electronic) en dioxyde de tellure (TeO_2) est reliée à un oscillateur piézo-électrique qui induit des ondes acoustiques dans le milieu et change son indice de réfraction. Le réseau d'indice ainsi créé va permettre de diffracter le laser. L'ordre 0 de diffraction n'est pas modulé contrairement à l'ordre 1, on place alors un diaphragme après l'AOM pour ne filtrer que l'ordre 1 de diffraction.

On pourrait s'arrêter à ce dispositif dit de simple passage, seulement on a décidé de coupler le laser à l'AOM en double passage. Celui-ci permet d'avoir un temps de réponse (temps de montée du signal) plus court qu'en simple passage. On a mesuré un temps de réponse (ou temps de montée) de 20 ns en double passage contre 50 ns en simple passage. Pour avoir la meilleure résolution temporelle il est alors nécessaire d'utiliser le double passage. En contre partie la transmission totale est plus faible. De fait pour une transmission en simple passage de $T = 80\%$, on aura en double passage une transmission de $T^2 = 64\%$. Mais cela n'est pas un problème étant donné qu'on est pas limité par la puissance laser.

Le laser diffracté après simple passage traverse une lame quart-d'onde pour ensuite être réfléchi par un miroir et revenir dans l'AOM où il est diffracté à nouveau. L'utilisation de lame quart d'onde permet changer la polarisation linéaire de la lumière en polarisation circulaire gauche (par exemple), qui va devenir circulaire droite après réflexion, puis linéaire croisée avec la polarisation incidente, pour qu'elle puisse être réfléchi au niveau du cube polariseur. Enfin on termine par préciser que l'alimentation du transducteur de l'AOM est contrôlée par une carte PCI programmable, génératrice d'impulsions TTL (PulseBlaster PB24-100-4k de marque

2. Aspects expérimentaux

SpinCore) qui permet ainsi de contrôler temporellement l'intensité du laser, et qui sera appelé carte PB.

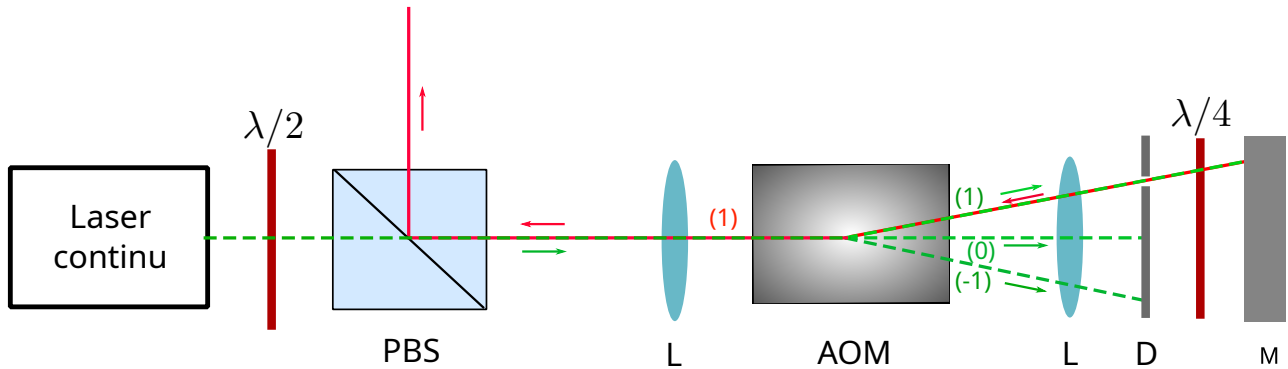


FIGURE 2.8 : Principe du double passage dans le modulateur acousto-optique (AOM) ; le dispositif est composé d'une lame demi-onde ($\lambda/2$) d'un cube polariseur (PBS), de lentilles (L), d'un AOM, d'un diaphragme (D), d'une lame quart-d'onde ($\lambda/4$) et d'un miroir (M). Nous avons représenté ici seulement l'ordre 0 et 1 de diffraction ; les rayons verts entrent dans l'AOM et ceux en rouges sortent de l'AOM.

2.3.2 Détection

Cette partie concerne la détection de la photoluminescence qui peut être faite soit par la barrette d'InGaAs à la sortie du spectromètre, soit par les photodiodes à avalanche (voir figure 2.3). Dans le premier cas on obtiendra l'information spectrale du signal de photoluminescence alors que dans le deuxième, c'est à l'information temporelle qu'on accède. Ce dernier point permet notamment de mesurer l'intensité de PL au cours du temps et aussi d'effectuer des mesures de corrélation de l'intensité.

2.3.2.1 Micro photoluminescence résolue spectralement

Le spectre de couleur bleue en figure 2.9 (a) correspond au signal de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde, d'une boîte quantique en nano-fil InAs/InP à 10 K, détecté avec la barrette de diodes InGaAs. Le temps d'acquisition de ce spectre est de 60 s et l'excitation a été faite avec le laser continu à 532 nm avec une puissance de $P = 100 \mu\text{W}$.

On discerne la présence de plusieurs pics d'intensité différentes dont le plus intense est à 1260 nm. Cette raie intense correspond à l'émission d'une boîte quantique unique. Sans plus nous tarder sur les propriétés optiques des boîtes quantiques à qui on dédiera toute une section (A), nous expliquons maintenant l'aspect technique.

On peut acquérir un spectre de PL en fonction de la position du faisceau laser à la surface de l'échantillon. Dans ce cas il faut près de 40 minutes pour avoir une carte de 50×50 pixels, avec un temps d'acquisition d'une seconde en chaque pixel. En revanche une carte de l'intensité de photoluminescence enregistrée avec les photodiodes sur la gamme 1200-1450 nm n'a requis qu'une minute pour 250×250 pixels (figure 2.9 (b)). Il est donc préférable d'utiliser cette dernière méthode pour avoir une carte de l'intensité de PL et localiser les zones émettrices à la surface de l'échantillon.

En utilisant ce type de méthode on perd néanmoins l'information spectrale sur le signal de PL, c'est pourquoi on utilise différents filtres pour ne sélectionner que la partie du spectre de PL que l'on veut détecter via les photodiodes. Le spectre en rouge dans la figure 2.9 (a) correspond au signal transmis par un filtre passe bande à 1300 ± 12 nm placé à environ 60° d'incidence. Le signal est alors majoritairement constitué de celui de la boîte quantique unique. Cette méthode sera souvent utilisée durant cette thèse pour filtrer spectralement le signal de photoluminescence envoyé vers les photodiodes et ainsi augmenter le rapport signal-sur-bruit. Les longueurs d'onde de coupure (en nm) des différents filtres à notre disposition sont :

passé-haut	passé-bande	passé-bas
1250	1300-12	1450
1319		1150
1000		

De manière générale pour isoler un seul émetteur et ainsi analyser son signal de PL par les photodiodes on procède comme suit :

1. On acquiert une carte de PL avec les photodiodes et on repère les points chauds (figure 2.9 (b)).
2. Une fois positionné sur un point chaud qui a su attirer notre attention, on bascule à la détection avec la barrette InGaAs pour avoir le spectre de photoluminescence.
3. Le spectre étant connu, on se satisfait du filtrage spectrale apporté par les filtres, en le pivotant si besoin. Ensuite on bascule de nouveau vers les photodiodes pour effectuer des mesures de temps de vie et d'auto-corrélation de l'intensité sur un émetteur unique avec un rapport signal-sur-bruit optimisé.

Pour améliorer le rapport signal-sur-bruit lors d'une mesure du spectre de PL il est nécessaire de soustraire le bruit de fond au signal. Le spectre montré en figure 2.9 (a) est la différence entre deux spectres : un spectre mesuré sur le point chaud et un spectre de référence. Il y a deux manières d'enregistrer le spectre de référence :

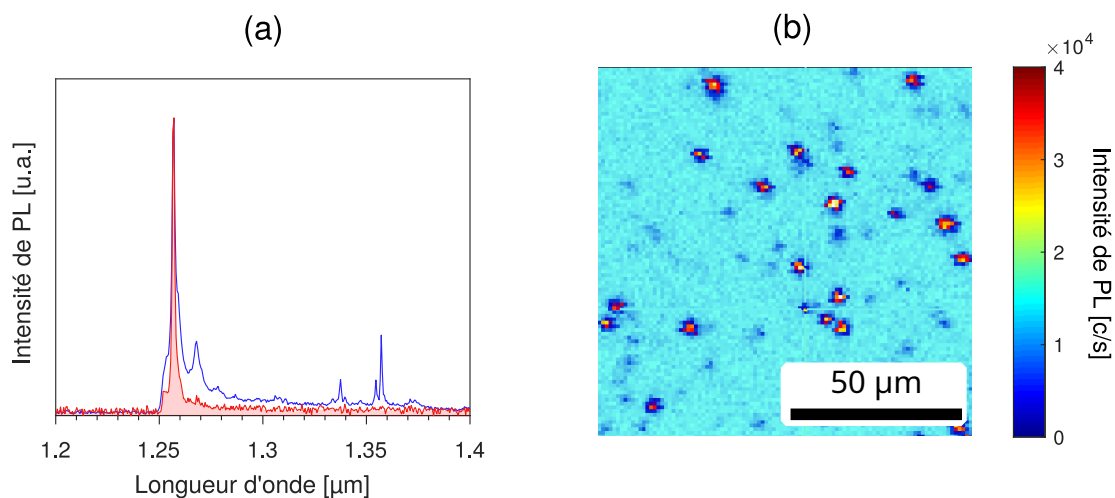


FIGURE 2.9 : (a) Spectre de PL d'une boîte quantique en nano-fil InAs/InP filtré par un passe bande 1300 ± 12 nm (en rouge) et non filtré (en bleu). (b) Cartographie du signal de PL intégrée sur 1200-1450 nm d'un échantillon de boîtes quantiques en nano-fil InAs/InP.

- On acquiert un spectre avec le laser éteint. Dans ce cas ce spectre correspondra seulement au bruit électronique du capteur InGaAs; c'est ce qu'on appelle un spectre "noir". Dans le cas par exemple d'une zone à forte densité de centres G, on prendra pour référence un spectre "noir" puisque le rapport signal sur bruit est déjà très élevé.
- On acquiert un spectre à côté du point chaud, si possible un endroit pas trop éloigné de la zone d'intérêt. C'est ce qu'on appelle un spectre "gris". Cette méthode permet d'optimiser au mieux le rapport signal sur bruit. Ce procédé est celui utilisé pour mesurer des spectres d'émetteurs uniques.

2.3.2.2 Photoluminescence résolue en temps

Pour résoudre temporellement le signal de photoluminescence on utilise le montage qui est schématisé en figure 2.10 (a). Le montage est composé de la photodiode à avalanche, d'un laser impulsionnel et d'un module de comptage de photons corrélé en temps (carte TCSPC). Un signal de synchronisation issu du laser est envoyé sur l'entrée "sync" de la carte. À la détection d'un photon la photodiode envoie un signal vers l'entrée "stop" de la carte. La carte TCSPC mesure le temps τ entre le signal de synchronisation laser et l'arrivée d'un photon comme illustré sur la figure 2.10 (b). En moyenne on détecte moins d'un photon par impulsion laser. Il faut donc répéter la séquence un grand nombre de fois ($\sim 10^7$) pour améliorer le rapport signal sur bruit.

On peut visualiser le résultat d'une mesure de photoluminescence résolue en temps d'une boîte

quantique unique InAs/InP dans la figure 2.10 (c). Cet histogramme représente le nombre de photons en fonction du délai τ . Dans le cas présent l'intensité de PL décroît exponentiellement avec un temps caractéristique d'environ 2 ns. Le maximum a été volontairement centré à $\tau = 0$ ns, c'est-à-dire au moment de l'impulsion d'excitation laser.

Nous terminons par préciser que la résolution temporelle est donnée par le "jitter" des photodiodes à avalanche qui est de 300 ps pour les photodiodes utilisées ici. Ainsi si nous voulons mesurer des dynamiques aussi rapide que 300 ps il devient nécessaire de prendre en compte la fonction réponse du système.

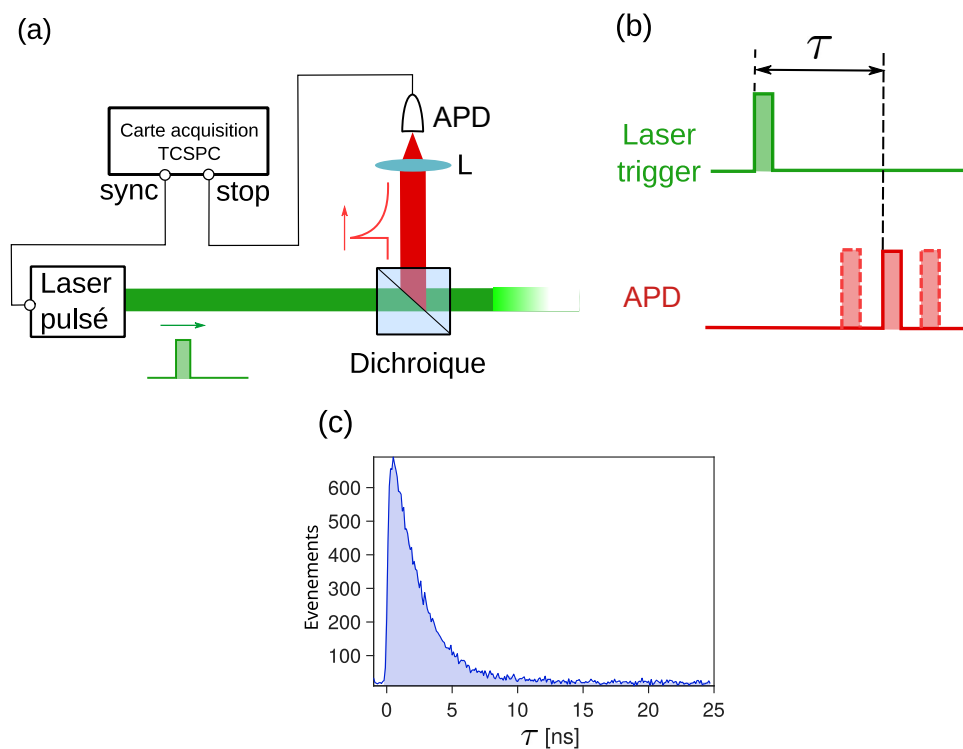


FIGURE 2.10 : (a) Schéma du dispositif expérimental permettant de réaliser de la PL résolue en temps. La lentille L représente le couplage fibré de la photodiode (APD). (b) Principe de fonctionnement de la carte TCSPC qui mesure le retard τ entre le "trigger" du laser et le stop d'un photon détecté. (c) Histogramme obtenu en répétant la séquence précédente un grand nombre de fois (10^7 fois). Pour cette mesure nous avons utilisé le signal de photoluminescence d'une boîte quantique unique InAs/InP.

2.3.2.3 Mesure de l'intensité de PL en régime d'excitation périodique

On décrit ici la technique d'enregistrement de l'intensité de PL sous excitation laser modulée par l'AOM (voir section 2.3.1). Le dispositif utilisé est schématisé en figure 2.11 (c). Il est composé d'un

2. Aspects expérimentaux

module de comptage de photons TCSPC, d'une carte "Pulse blaster" (PB) et de l'alimentation du transducteur de l'AOM. La carte PB permet (via un programme) de contrôler à la fois le module de comptage (TCSPC) et l'alimentation de l'AOM. Une acquisition typique est basée sur le principe suivant :

1. La carte PB envoie un pulse de synchronisation (d'une durée de 20 ns) à l'entrée "start" de la carte TCSPC. Une fois ce signal reçu, la carte TCSPC démarre l'enregistrement.
2. La carte PB envoie ensuite une impulsion de durée choisie t_{pulse} à l'alimentation du transducteur de l'AOM, pour permettre au laser d'être transmis et d'exciter l'échantillon pendant une durée t_{pulse} . La photodiode (APD) enregistre l'arrivée des photons durant cette séquence.
3. Pendant un temps de pose τ_d choisi par l'utilisateur, aucun signal n'est envoyé au transducteur de l'AOM et la transmission du laser est alors nulle.
4. Après un temps τ_d on retourne au point 2 tant que l'acquisition n'est pas stoppée.

La figure 2.11 (b) montre l'histogramme des évènements par seconde d'une telle acquisition pour des boîtes quantiques InGaAs, avec une excitation laser à 2.3 eV (532 nm). Les paramètres de l'acquisition sont $t_{pulse} = 1 \mu s$ et $\tau_d = 200$ ns et augmente de 200 ns après chaque impulsion laser. Ce type de mesure est fortement influencé par le taux de comptage moyen des APD. En effet la trace bleue en figure 2.11 correspond à un taux de comptage moyen, en excitation continue, de 25 kc/s alors que la trace rouge correspond à un taux de comptage moyen, en excitation continue, de 3 kc/s. Si l'intensité des plateaux de la trace rouge est constante au cours du temps, ce n'est pas le cas pour la trace bleue où on observe une décroissance significatif sur un échelle de temps de 10 μs .

Cet effet est dû à la non linéarité du taux de comptage des APD. Pour montrer cet effet nous avons mesurer le signal de PL émis par les boites quantiques pour des puissances d'excitation continu faible devant la puissance de saturation (dans le régime linéaire). Le résultat est montré sur la figure 2.11 (a) où on a représenté le taux de comptage des APD en fonction de la puissance du laser. Les données ont été ajustées par une équation de saturation de la forme :

$$I_{PL}(P) = I_{sat} \left(1 - e^{-P/P_{sat}} \right), \quad (2.2)$$

où P est la puissance d'excitation, P_{sat} est la puissance de saturation et $I_{sat} = 97 \pm 1$ kc/s est le taux de comptage à saturation. La valeur de I_{sat} est en accord avec le fait que le taux de comptage par seconde maximum est donné par l'inverse du temps mort des APD (qui est ici de $\frac{1}{10} \mu s^{-1} = 100$ kc/s). La ligne en noir est une fonction linéaire de la forme $I_{sat} \frac{P}{P_{sat}}$. On peut alors considérer que la trace rouge (3 kc/s) est dans le régime linéaire alors que la trace rouge (25 kc/s) est dans le régime qui commence à dévier du régime linéaire ce qui explique la décroissance de l'intensité des plateaux d'impulsion sur une échelle temporelle donnée par $DT = 10 \mu s$.

Pour éviter ces effets non linéaires, il faut se mettre à taux de comptage très inférieur au taux de comptage à saturation. En particulier pour un temps mort $DT = 10 \mu\text{s}$ le taux de comptage moyen doit être inférieur à 5 kc/s . Pour se trouver dans le régime linéaire de comptage quelle que soit la puissance d'excitation, on utilise une densité variable devant le système de collection du signal de PL pour l'atténuer au niveau souhaité.

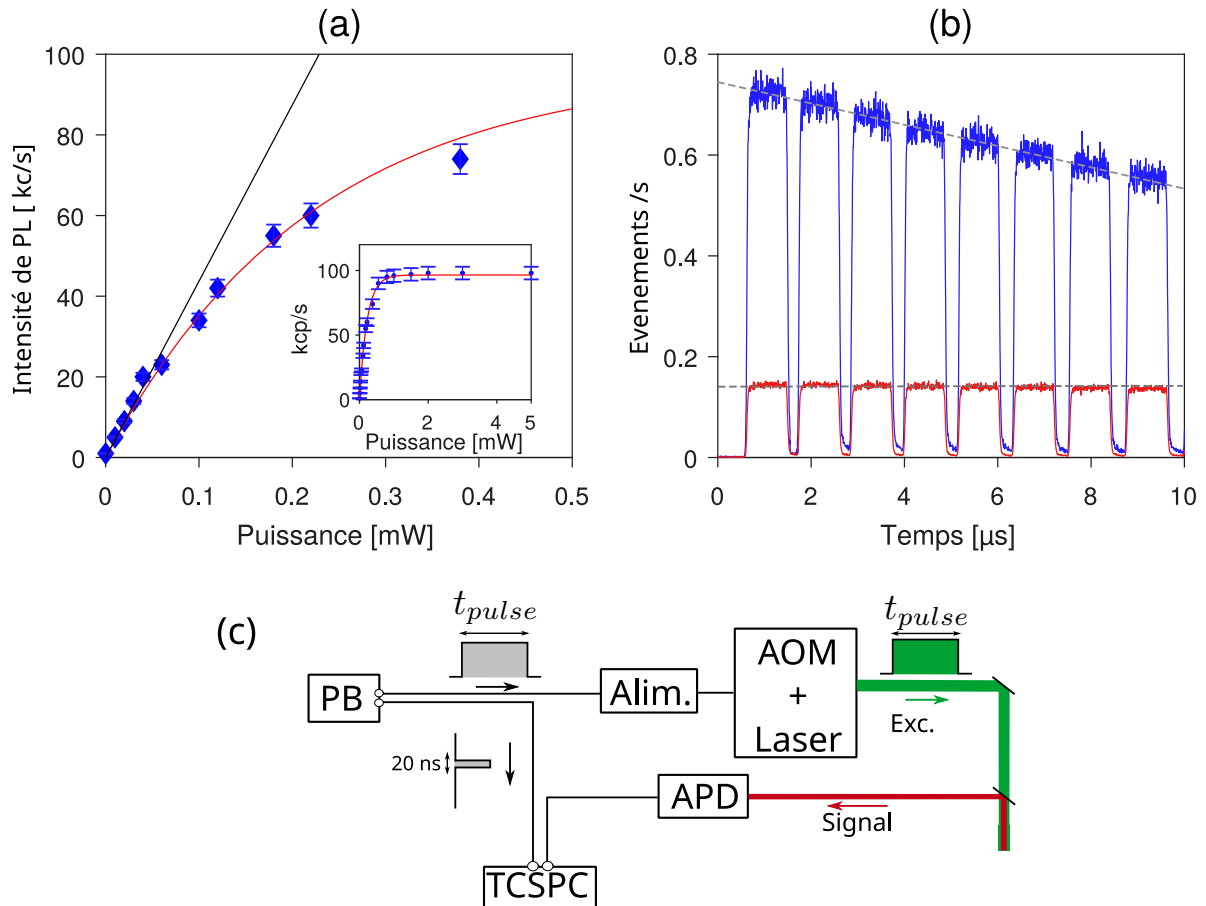


FIGURE 2.11 : (a) Photons détectés par seconde par la photodiode en fonction de la puissance laser mesuré en excitant la photoluminescence d'un ensemble de boîtes quantiques InAs dans le régime linéaire de puissance. (b) Trace du signal de PL pour un taux de comptage respectivement de 25 kc/s (trace bleue) et 3 kc/s (trace rouge). (c) Schéma du dispositif permettant de mesurer l'intensité de photoluminescence sous excitation laser modulé par l'AOM.

2.3.2.4 Auto-corrélation d'intensité

La statistique d'une source de lumière est donnée par sa fonction d'auto-corrélation d'intensité. Elle est mesurée à l'aide d'un interféromètre d'Hanbury Brown et Twiss (HBT) schématisé figure 2.12 (a). Le montage est composé de 2 photodiodes à avalanche (APD), une séparatrice de faisceau 50/50, un module de comptage de photons (TCSPC) et une ligne à retard qui induit un décalage

2. Aspects expérimentaux

temporelle de 250 ns entre les deux canaux de détection. La séparatrice (BS) divise le signal de PL en deux : une partie est collectée par APD1 qui est relié à l'entrée "start" de la carte, et l'autre partie est détectée par APD2 connecté à l'entrée "stop" de la carte. La carte mesure le délai temporel τ entre le "start" et le "stop" (figure 2.12 (b)).

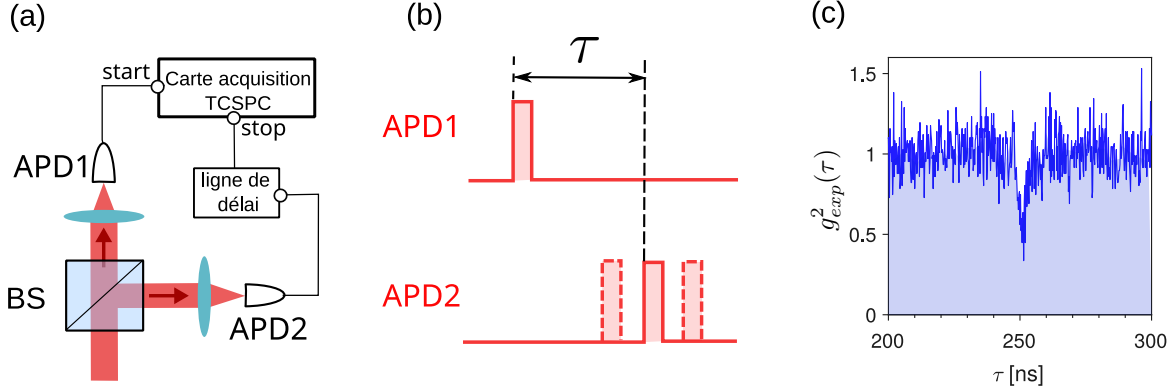


FIGURE 2.12 : (a) Schéma de l'interféromètre d'Hanbury Brown and Twiss qui est composé de deux photodiodes APD1 et APD2, d'une séparatrice (BS) qui divise le signal en deux, d'une ligne de retard et d'un module de comptage de photon (TCSPC). (b) Principe de comptage de la carte TCSPC. (c) Histogramme normalisé suivant la relation 2.3 ; La mesure a été prise sur une boîte quantique unique en nano-fil InAs/InP.

La figure 2.12 (c) montre le résultat d'une mesure de corrélation de l'intensité pour une boîte quantique (voir section 2.3.2.1), qui est représenté sous forme d'histogramme des coïncidences $C(\tau)$. Ce dernier est normalisé par le taux de comptage moyen mesuré par les APD selon la relation [111] :

$$g^2_{exp}(\tau) = \frac{C(\tau)}{S_1 S_2 T \sigma}, \quad (2.3)$$

où $S_{1,2}$ est le taux de comptage de photons par APD1 et APD2 respectivement, T est le temps d'acquisition total et σ est l'intervalle temporel choisi pour représenter l'histogramme. On distingue un creux autour de $\tau \approx 250$ ns qui correspond à la détection simultanée d'un photon par APD1 et APD2 qui sera discuté plus tard.

Établissons maintenant le lien entre la trace montrée dans la figure 2.12 est la fonction de corrélation du second ordre $g^2(\tau)$. On rappelle tout d'abord que celle-ci est donnée par :

$$g^2(\tau) = \frac{\langle I(t+\tau)I(t) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}, \quad (2.4)$$

où $I(t)$ et $I(t+\tau)$ sont respectivement l'intensité détectée par la photodiode au temps t et $t+\tau$. Et les symboles $\langle \dots \rangle$ indiquent la moyenne temporelle calculée en intégrant sur une longue période

temporelle. Avec une photodiode, il n'est pas possible de mesurer la fonction $g^2(\tau)$ pour des valeurs de τ plus faibles que le temps mort du détecteur. Pour pallier à cela, on utilise deux photodiodes, l'une mesurant $I(t + \tau)$ et l'autre $I(t)$. Dans ce cas, la fonction d'auto-corrélation 2.4 s'écrit :

$$g^2(\tau) = \frac{\langle n_1(t + \tau)n_2(t) \rangle}{\langle n_1(t) \rangle \langle n_2(t) \rangle}, \quad (2.5)$$

où $n_{1,2}(t)$ est le nombre de photons mesuré (proportionnelle à l'intensité) par APD1 et APD2 respectivement à un temps t . Il suit que la fonction $g^2(\tau)$ est proportionnelle à la probabilité simultanée de détecter un photon au temps t par APD1 et à un temps $t + \tau$ par APD2, et c'est exactement ce que notre mesure donne (figure 2.12 (c)).

Considérons une source de photons uniques émettant un flux de photons avec un long intervalle de temps entre deux photons successifs. Les photons arrivant sur la séparatrice un par un seront aléatoirement redirigés vers APD1 ou APD2 avec la même probabilité. La détection d'un photon par APD1 implique qu'il y a une probabilité nulle de détecter ce photon par APD2 et aucun événement ne sera enregistré simultanément pour une source de photons uniques.

La classification de la lumière est basée sur la valeur de $g^2(0)$ comme suit :

- Lumière cohérente : $g^2(0) = 1$ (ex : laser),
- Dégrouperement de photons : $g^2(0) = 0$ (ex : source de photons uniques),
- Groupement de photons : $g^2(0) > 1$ (ex : lumière thermique) .

Le creux de l'histogramme (figure 2.12 (c)) indique qu'il y a dégroupement de photon caractéristique d'une source de photons uniques, cet effet est plus connu sous le nom anglais de "anti-bunching". Pour une source de photons uniques parfaite on doit avoir $g^2(0) = 0$, seulement cela n'est jamais parfaitement observé. Par exemple le minimum de la trace en figure 2.12 a une valeur d'environ 0.3. Cela est dû à la contribution cohérente provenant du bruit de fond. Pour prendre en considération la contribution du bruit de fond dans la mesure, on utilise la relation suivante [112] :

$$g_{exp}^2(\tau) = g^2(\tau)\rho^2 + 1 - \rho^2, \quad (2.6)$$

où $\rho = \frac{S}{S+B}$ avec S l'intensité du signal de PL et B celui du bruit de fond. Dans l'ensemble des mesures qui seront présentées dans ce mémoire, B correspondra au bruit gris évoqué en section 2.3.2.1). D'après la relation 2.6, la valeur minimum de $g_{exp}^2(0)$ que l'on devrait mesurer pour une parfaite source de photon unique est :

$$g_{exp}^2(0) = 1 - \rho^2. \quad (2.7)$$

Et dans notre cas où $\rho = \frac{4000}{750} = 0.84$, on obtient $g_{exp}^2(0) = 0.29$, ce qui est très proche de la valeur de $g_{exp}^2(0)$ mesurée sur la figure 2.12 (c) qui est de 0.3. Ceci suggère que l'on a bien affaire à une source de photon unique.

2. Aspects expérimentaux

De manière générale si le signal de PL est constitué de l'émission de N sources de photons uniques on a :

$$g^2(0) = 1 - \frac{1}{N}. \quad (2.8)$$

Pour $N = 1$ on a évidemment $g^2(0) = 0$, mais pour $N = 2$ on a $g^2(0) = 0.5$. Dans la littérature, le critère pour déterminer l'unicité d'une source est le fait que $g_{exp}^2(0) < 0.5$. Dans l'exemple illustré en figure 2.12, la valeur mesurée est de 0.3 et correspond sans nul doute à l'émission de photons uniques par une unique boîte quantique InAs/InP.

2.3.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les aspects expérimentaux sur lesquels se base la totalité des mesures qui vont être présentées au chapitre suivant. On a détaillé la procédure de fabrication des centres G qui se fait par implantation carbone suivi d'une irradiation protons. Puis nous avons aussi décrit l'ensemble des échantillons que nous possédons. Nous avons décrit le microscope confocal optimisé pour l'infrarouge que nous avons utilisé, et qui est constitué principalement d'un d'objectif de microscope, d'un système de balayage du faisceau laser à la surface de l'échantillon via un "steering-miroir" et d'un système de détection du signal de photoluminescence. Ce dernier peut permettre de résoudre le signal spectralement via une barrette de diodes InGaAs couplé à un spectromètre, ou bien temporellement via des photodiodes à avalanches InGaAs. On a terminé par expliciter les procédures de mesures pour analyser le signal de PL. On peut ainsi obtenir une cartographie du signal de PL via les photodiodes et mesurer le spectre de photoluminescence à l'endroit de la carte voulu. On peut mesurer la trace de l'intensité de photoluminescence en fonction du temps suite à une excitation impulsionnelle ou à un laser modulé via le modulateur acousto-optique. Enfin on a montré que grâce à deux photodiodes et un séparateur de faisceaux 50/50 on pouvait mesurer la statistique de photons du signal de photoluminescence. Cela nous permettra de caractériser des sources de photons uniques dans le silicium ce qui représente le but majeur de ce travail de thèse. Par l'ensemble des procédures décrites dans ce chapitre, on peut maintenant passer aux propriétés opto-électroniques du centres G, à sa photo-physique mais aussi caractériser des sources de photons uniques.

Résultats expérimentaux

Dans ce dernier chapitre nous présentons les principaux résultats de ce travail de thèse. Ce chapitre se compose de quatre sections : dans la première nous caractérisons la photoluminescence des centres G sous excitation continue. Dans la deuxième section on présente la mesure du temps de vie des centres G, effectuée avec Clément Beaufile [108], et qui a fait l'objet d'une publication [106]. La troisième section est consacrée à l'étude de la dynamique de l'état métastable (état noir des centres G) qui a été introduit par Lee et al. [66], lors de cette étude, Clément avait quitté le laboratoire. Enfin en quatrième et dernière section on présente les premières mesures concernant des centres uniques dans le silicium avec la démonstration d'une émission de photons uniques. Ce résultat a été possible grâce à l'utilisation du nouveau dispositif de microscopie confocale introduit au chapitre précédent (section 2.2.2). Ce travail a été effectué avec Alrik Durand qui effectue sa thèse sous la direction d'Anais Dréau.

3.1 Propriétés opto-électroniques sous excitation continue

Dans cette partie nous présentons des résultats fondamentaux sur les propriétés optiques de centres G. Nous abordons, dans un premier temps, l'étude détaillée du spectre de photoluminescence des centres G en section 3.1.1. Nous montrons en section 3.1.2 l'influence des doses d'irradiation sur le spectre de photoluminescence. Nous présentons les résultats de l'excitation de photoluminescence en section 3.1.3. La section 3.1.4 est consacrée à l'étude de l'intensité de photoluminescence des centres G en fonction de la puissance d'excitation. Cela nous permettra d'introduire le modèle à deux niveaux qui sera utilisé pour expliquer les mesures du temps de vie discutées dans la partie suivante.

3.1.1 Spectre de photoluminescence

La figure 3.1 montre le spectre de photoluminescence entre 0.78 eV (1590 nm) et 1.1 eV (1130 nm) pour un ensemble de centres G à 10 K, excitée par un laser continu à 2.3 eV (532 nm). Ce spectre est présenté en échelle linéaire (figure 3.1 (a)) et en échelle semi-logarithmique (figure 3.1 (b)).

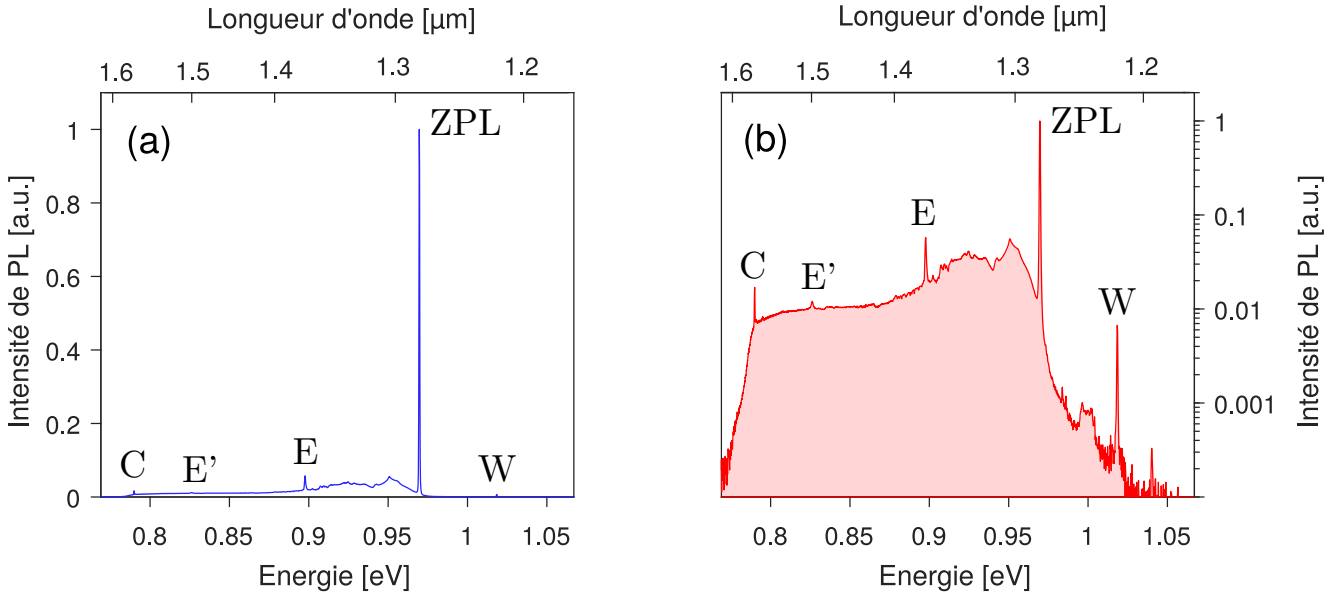


FIGURE 3.1 : (a) Spectre de photoluminescence d'un ensemble de centres G en échelle linéaire (a) et en échelle semi-logarithmique (b). Les mesures sont faites à 10 K et l'excitation est réalisée par un laser à 2.3 eV (532 nm).

Le spectre se compose de deux parties :

1. Une raie étroite de largeur à mi-hauteur $\Gamma_{PL} = 300 \mu\text{eV}$ centrée à 0.968 eV (1280nm). Cette raie provient de l'émission d'un photon sans émission de phonons. C'est pourquoi on l'appelle la "raie à zéro phonon" (ZPL = "zero-phonon line").
2. A plus basse énergie on observe une composante bien plus large spectralement que la ZPL. Son origine est due à l'émission de photons accompagnée de l'émission de phonons, c'est pourquoi on l'appelle la bande latérale de phonons ou "Phonon-Side Band = PSB". L'émission de phonons est à l'origine de la composante à plus basse énergie alors que l'absorption d'un ou plusieurs phonons donne une composante plus énergétique que la ZPL comme illustré en figure 3.2. A basse température la probabilité de l'absorption d'un phonon est négligeable, ce qui explique l'asymétrie du spectre d'émission autour de la ZPL. D'autre part on observe deux pics larges à 0.95 et 0.93 eV, suivis par une raie étroite à 0.89 eV nommée raie E dans la littérature [51], et une autre à 0.83 eV (raie E'). On verra lors de l'interprétation quantitative du spectre en section 3.1.1.1 que la région entre 0.95 eV et 0.93 eV est due aux phonons du silicium contrairement aux raies E et E' qui impliquent d'autres modes de phonon.

On note que la majeure partie de l'intensité de PL détectée provient de la PSB. En effet l'intensité intégrée sur toute la plage spectrale de la bande latérale de phonons se révèle être 5

fois plus intense que l'intensité intégrée autour de la ZPL ; cela sera un élément déterminant dans l'étude des centre G uniques.

Enfin on remarque deux autres raies qui ne sont pas spécifiques au centre G : la raie W à 1.02 eV (1215 nm) qui est la raie à zero phonon associée au centre W, et la raie C à 0.79 eV (1580 nm) qui est celle du centre C (cf. section 1.2.3).

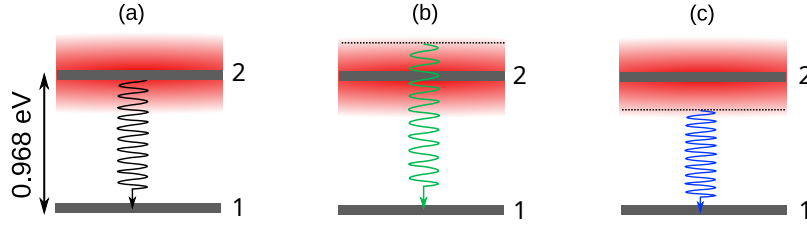


FIGURE 3.2 : Différents processus de désexcitation radiative. (a) Émission avec zéro phonon (0.968 eV), (b) émission après absorption d'un ou de plusieurs phonons et (c) émission avec un ou plusieurs phonons émis ; la bande rouge représente le continuum d'états virtuels.

3.1.1.1 Bande latérale de phonons

Les processus d'émission de photons accompagnés par l'émission de phonons ont été décrits par Huang et al. [113]. A partir de cette étude des modèles ont été développés pour calculer les bandes latérales de phonons associées à différents systèmes comme les boîtes quantiques [114, 115], les nanotubes de carbone [116], ou plus récemment le centre coloré dans le nitrure de bore hexagonal [117]. On propose ici d'appliquer cette méthode pour ajuster le spectre de PL des centres G. On considère dans un premier temps seulement l'interaction entre le centre G et les phonons acoustiques du silicium. Cette interaction se fait soit via le potentiel de déformation qui ne couple que les phonons LA, soit via le couplage piézoélectrique impliquant les phonons LA et TA. Étant donné que le silicium est centrosymétrique, il n'est pas piézoélectrique, l'interaction ne se fait alors que par les modes de phonons LA. Le spectre d'émission est obtenu par transformée de Fourier de la susceptibilité linéaire dépendant du temps $\chi(t)$ fournie par Krummheuer et al. [114] :

$$\chi(t) = \exp \left[\sum_{\mathbf{k}} | \gamma_{\mathbf{k}} (e^{-i\omega(\mathbf{k})} - n(\mathbf{k}) | e^{-i\omega(\mathbf{k})} - 1 |^2 - 1) |^2 \right],$$

où $\omega(\mathbf{k})$ est l'énergie du phonon LA de vecteur d'onde \mathbf{k} , $n(\mathbf{k})$ est le facteur d'occupation de Bose-Einstein et $\gamma_{\mathbf{k}}$ est la force de couplage adimensionnée. En prenant en compte la dispersion isotrope du son dans le silicium on a $\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{v^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}$, où v est la vitesse du son dans le silicium et k_i est la composante i du vecteur d'onde \mathbf{k} . Le facteur $\gamma_{\mathbf{k}}$ quant à lui s'exprime de la manière suivante :

$$\gamma_{\mathbf{k}} = \frac{g_{\mathbf{k}}^e - g_{\mathbf{k}}^h}{\omega(\mathbf{k})},$$

3. Résultats expérimentaux

où $g_{\mathbf{k}}^{\alpha}$ est respectivement la force de couplage pour les électrons ($\alpha = e$) et pour les trous ($\alpha = h$) qui s'exprime selon :

$$g_{\mathbf{k}}^{\alpha} = G_{\mathbf{k}}^{\alpha} F_{\mathbf{k}}^{\alpha}.$$

$G_{\mathbf{k}}^{\alpha}$ est relié à l'interaction électron-phonon, et $F_{\mathbf{k}}^{\alpha}$ est la transformée de Fourier du module au carré de la fonction d'onde électronique qui est donnée par :

$$F_{\mathbf{k}}^{\alpha} = \int d^3r |\Psi^{\alpha}(\mathbf{r})|^2 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (3.1)$$

où $\Psi^{\alpha}(\mathbf{r})$ est la fonction d'onde associée au défaut ponctuel. Afin de caractériser l'extension spatiale de la fonction d'onde d'un centre G, nous avons choisi une fonction gaussienne d'extension σ que nous avons supposée identique pour les électrons ($\alpha = e$) et pour les trous ($\alpha = h$) de sorte que l'on ait $F_{\mathbf{k}}^{\alpha} = \exp(-k^2\sigma^2/4)$. Dans notre cas seul le couplage par le potentiel de déformation est possible, donc $G_{\mathbf{k}}^{\alpha}$ s'écrit [114] :

$$G_{\mathbf{k}}^{\alpha} = \frac{kD^{\alpha}}{\sqrt{2\rho\hbar\omega(\mathbf{k})V}},$$

où D^{α} est le potentiel de déformation, ρ la densité volumique du silicium, et enfin V est le volume de normalisation. L'élargissement assisté par phonon de la ZPL doit être introduit phénoménologiquement, ce qui conduit à convoluer le spectre d'émission par une lorentzienne de largeur à mi-hauteur Γ_{PL} . Cela revient dans le domaine temporel à multiplier $\chi(t)$ par une exponentielle décroissante avec un temps caractéristique $2\hbar/\Gamma_{PL}$:

$$\widetilde{\chi}(t) = \chi(t) e^{-\frac{\Gamma_{PL}t}{2\hbar}}. \quad (3.2)$$

Le spectre d'émission calculé par l'expression 3.2 est représenté par la courbe pointillée bleue dans la figure 3.3 (a). Pour cet ajustement nous avons pris les valeurs du potentiel de déformation $D^e = 10eV$ et $D^h = 5eV$ [118]. Les valeurs ajustées des deux paramètres libres restant sont $\sigma = 1.6 \pm 0.1 \text{ \AA}$ et $\Gamma_{PL} = 0.3 \text{ meV}$.

Le paramètre σ influe sur la position en énergie et l'intensité du maximum de la bande latérale de phonons calculée (en bleu dans la figure 3.3). Et le paramètre Γ_{PL} est la largeur à mi-hauteur mesurée sur le spectre de PL (figure 3.1). Il est clair d'après la figure 3.3 (a) que la bande latérale calculée dans cette approximation ne décrit pas la totalité du spectre de PL des centres G et que le couplages aux seuls phonons LA crée uniquement un piédestal à plus basse énergie que la ZPL.

Cette première étape n'a pris en compte que les phonons LA et on a vu que cela n'était pas suffisant pour décrire quantitativement le spectre de PL. Pour approcher le spectre d'émission est estimer au mieux l'extension spatiale σ du centre G, il faut pouvoir prendre en compte les autres modes de phonons. Pour cela nous ajoutons une contribution proportionnelle à la densité d'états des phonons du silicium [119] (voir figure 1.2) dans l'expression 3.2. Cette procédure n'est que semi-quantitative puisqu'elle ne tient pas compte de la nature des interactions électrons-phonons

ni des règles de sélection. Par ailleurs cette méthode suppose que les processus de recombinaison assistée par phonons sont dominés par des processus d'émission d'un seul phonon, ce qui est raisonnable puisque l'on travaille à basse température (10 K) [117].

L'ajout de cette contribution améliore significativement l'ajustement du spectre de PL comme l'illustre la ligne rouge en figure 3.3 (b). En faisant varier l'extension spatiale σ on obtient $\sigma = 1.6 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Cette valeur est plus petite la distance 2.3 \AA entre plus proche voisins dans le silicium et se révèle même très proche de la longueur de la liaison C_s-Si_i pour les centres G qui est de 2 \AA [26, 55, 58, 120]. Ainsi cette approche semi-quantitative constitue une méthode originale pour estimer l'extension spatiale de la fonction d'onde associée aux centres G.

L'ajustement met en évidence l'origine des pics larges d'émission à 0.93 eV et 0.95 eV évoqués en section 3.1.1. Ces deux pics correspondent au maximum de la densité d'états des modes de phonons TA au point X et LA au point W de la zone de Brillouin. Cependant le maximum dans la densité d'états associé aux modes de phonons TO au point L n'apparaît pas expérimentalement. Cela suggère une suppression de ce mode d'émission possiblement à cause de règles de sélection qui ne sont pas pris en compte dans notre modèle. De plus l'ajustement entre 0.95 et 0.97 eV sous-estime les valeurs expérimentales. Par analogie avec le spectre vibronique des centre NV dans le diamant [121], on peut penser que cela est dû à la contribution aux modes de vibrations internes des centres G (qui ne sont pas des phonons du silicium). Les phonons du silicium ont une énergie maximum de $\sim 65 \text{ meV}$ or, si les raies E et E' correspondent à une émission assistée par phonons, elles proviennent de l'émission de phonons d'énergie 72 meV et 140 meV. Cela suggère que ces deux raies ne sont pas associées aux phonons du silicium mais plutôt à des modes de phonons localisés autour des centres G [51, 72] (voir section 1.1.2).

3.1.1.2 Origines de la ZPL dans la PL des centre G

Pendant de nombreuses années l'origine physique du spectre de photoluminescence des centres G a été sujette à débat. Le premier papier faisant référence à ce spectre d'émission est celui de Spry et al. [32]. Dans cette étude, Spry et al. proposent trois origines possibles pour la photoluminescence des centres G. Elle peut être due à la recombinaison entre : (i) un électron et un trou liés, (ii) un électron libre (dans la vallée X de la bande conduction) et un trou lié ou entre (iii) un électron lié et un trou libre (dans la vallée Γ de la bande de valence). Selon Spry et al. [32] c'est le processus (iii) qui est à l'origine de la photoluminescence. Cette affirmation repose sur les arguments suivants :

- La largeur à mi-hauteur de la ZPL augmente avec la température, ce qui éliminerait le processus (i).
- Le processus (iii) serait à l'origine d'une plus forte intensité de PL que le processus (ii) car il correspond à une transition directe. Cette dernière est due au fait que dans l'espace

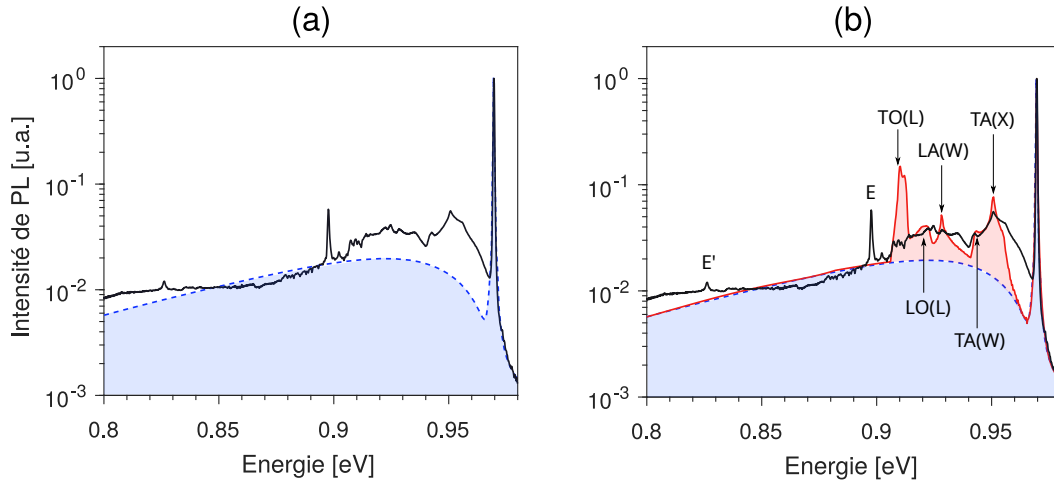


FIGURE 3.3 : (a) Ajustement de la bande latérale (en bleu) de phonons à 10 K en tenant compte uniquement du couplage avec les phonons acoustiques avec une extension spatiale $\sigma = 1.6 \pm 0.1 \text{ \AA}$ pour la fonction d'onde électronique du centre G ; le spectre noir est celui mesuré à 10 K pour un ensemble de centres G. (b) Idem mais en ajoutant au spectre bleu une contribution proportionnelle à la densité d'états de phonons du silicium (voir figure 1.2).

réciroque le trou se trouve dans la vallée Γ et l'état électronique associé à l'électron piégé a une extension très grande de l'ordre de $\frac{1}{l}$ où l est la taille du défaut.

On sait aujourd'hui, d'après les calculs DFT de la densité locale d'états électroniques pour la forme B^0 du centre G [58], que l'électron et le trou sont localisés sur l'atome de silicium ce qui correspondrait au processus (i) comme origine de la PL. Cependant, comme l'avons mentionné dans le chapitre 1, la ZPL n'est toujours pas reproduite.

3.1.2 Intensité de photoluminescence

De par la procédure de fabrication des échantillons (section 2.1.1) et la structure microscopique du centre G (section 1.3), on peut s'attendre qualitativement à ce que pour une densité d'atomes de carbone donnée, la densité de centres G créés augmente avec la densité d'irradiation protons. Afin d'étudier cet aspect, nous avons étudié l'intensité de PL provenant de l'échantillon GZF (voir section 2.1) avec une dose d'implantation carbone de $[C] = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.

La figure 3.4 montre l'intensité de PL mesurée entre 0.8 et 1.15 eV en fonction de la dose d'irradiation protons. On a accompagné cette figure de la cartographie de l'intensité de PL pour trois doses d'irradiation protons différentes : 10^{13} cm^{-2} , $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ et $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Concernant les cartographies de l'intensité de PL, on remarque que sur la zone irradiée à 10^{13} cm^{-2} , l'intensité de PL est d'environ 5 kc/s à l'extérieur de la zone irradiée et elle augmente à 10 kc/s à l'intérieur.

Bien que le contraste soit faible, on distingue les bords droit et inférieur du carré irradié. Sur la zone à $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, le signal de PL est beaucoup plus élevé dans le carré avec un signal de 50 kc/s. On distingue bien ici les bords gauche et inférieur. Enfin pour la zone irradiée à $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ on distingue aussi très bien les bords gauche et inférieur du carré qui ont une intensité de 50 kc/s. Cependant l'intensité de PL est plus faible au centre et à l'extérieur du carré qui est de 3 kc/s. Ceci suggère que la trop forte irradiation a inhibé le signal de PL.

Les disques noirs dans la figure 3.4 représentent l'intensité de PL au centre de chaque zone irradiée en fonction de la dose d'irradiation (de 10^{10} à $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$). À une dose inférieure à 10^{10} cm^{-2} le rapport signal sur bruit devient proche de 1. Pour des doses comprises entre 10^{10} et 10^{15} cm^{-2} l'intensité de PL (I_{PL}) en fonction de la dose d'irradiation protons ($[H^+]$) augmente en suivant une loi de puissance de la forme :

$$I_{PL} = a[H^+]^b. \quad (3.3)$$

Les paramètres d'ajustement (correspondant à la droite rouge en figure 3.4) choisis sont : $a = (5 \pm 1) \times 10^{-3}$ et $b = 0.51 \pm 0.02$. Dans ce régime de doses, l'intensité de PL augmente bien avec la dose d'irradiation mais de manière non linéaire. Cette remarque a déjà été formulée dans la littérature [67]. Enfin, à partir d'une dose d'irradiation de 10^{15} cm^{-2} l'intensité de PL diminue, jusqu'à perdre un facteur ~ 5 entre les doses 10^{15} et $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

Il est connu que l'irradiation crée plusieurs centres émettant dans la bande interdite du silicium [23]. En perspective d'une étude plus précise de l'influence de la dose d'irradiation sur la l'intensité de PL des différents centres créés, il est nécessaire d'analyser le spectre de PL plus en détails. La figure 3.5 (a) montre des spectres de PL en échelle semi-logarithmique pour les doses d'irradiation protons 10^{12} cm^{-2} (bleu), 10^{14} cm^{-2} (rouge) et $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (vert). On remarque les éléments suivants :

- Le spectre bleu ($[H^+] = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) est un spectre typique des centres G (voir section 3.1.1) où on distingue bien la ZPL à une énergie de 0.968 eV et la structure de la PSB des centres G. De plus on distingue faiblement la réplique phonon du silicium à 1.12 eV (figure 1.2); son intensité est un indicateur de la qualité cristalline du silicium.
- Concernant le spectre rouge ($[H^+] = 10^{14} \text{ cm}^{-2}$), on distingue aussi très bien la ZPL des centres G qui est d'ailleurs la plus intense du spectre de PL. En revanche la PSB est bien plus intense que dans le cas précédent. On voit aussi l'apparition d'une raie supplémentaire localisée à 1.02 eV qui correspond à la ZPL du centre W. On rappelle que le centre W est associé à un amas comprenant trois atomes de silicium interstitiel (Si_i). Ainsi à cette dose la concentration de Si_i est trop importante et les Si_i ne peuvent pas être entièrement capturés par les atomes de carbone présents pour former le centre G. Ceci est confirmé par

3. Résultats expérimentaux

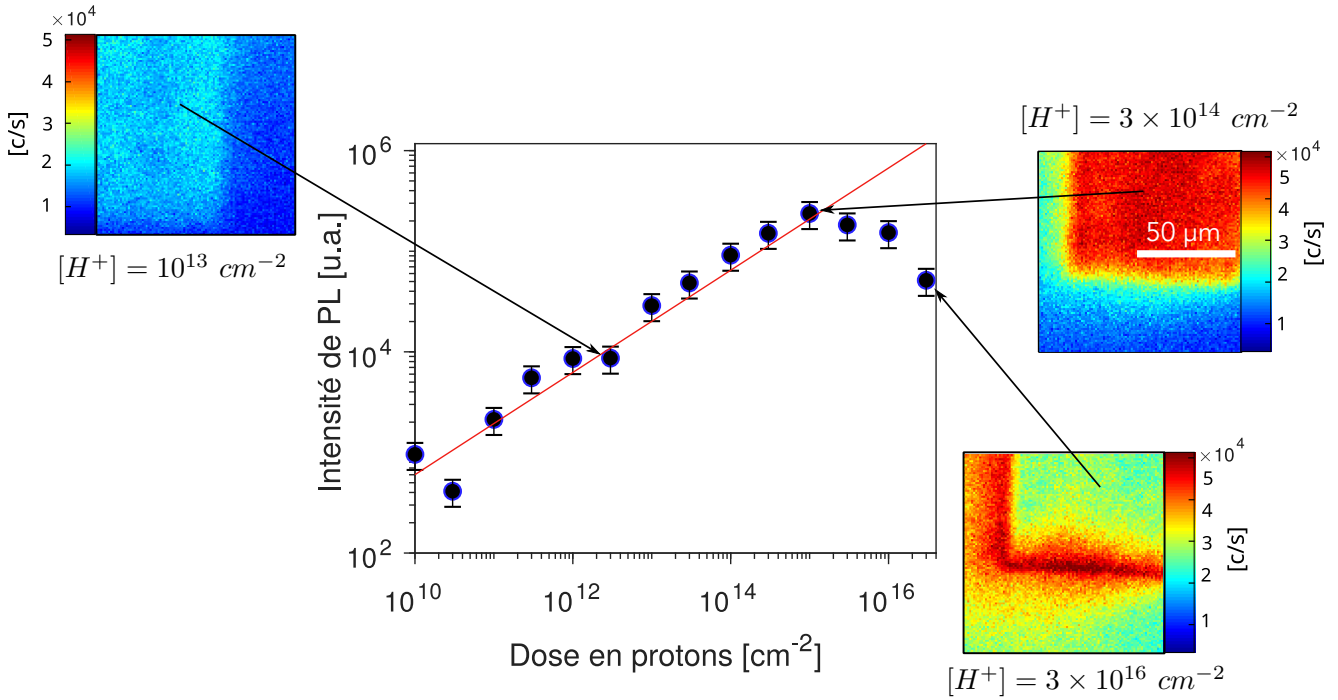


FIGURE 3.4 : (a) Intensité de photoluminescence intégrée sur le spectre des centres G entre 0.8 et 1 eV (1250-1450 nm) en fonction de la dose d'irradiation proton. La droite rouge est une loi de puissance (3.3). Les images en périphérie sont des cartographies du signal de photoluminescence sur des zones de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$.

l'absence de la réplique phonon du silicium qui suggère que la qualité cristalline du silicium est grandement affectée.

- Enfin le spectre vert ($[H^+] = 10^{14} \text{ cm}^{-2}$), correspondant à la dose d'irradiation la plus élevée, présente en plus d'une importante intensité de la ZPL du centre W de nombreux pics localisés entre 0.99 et 1.06 eV qui sont associés à d'autres centres constitués aussi de Si_i [98]. La ZPL des centres G est ici bien moins intense que la ZPL des centres W contrairement aux cas précédents. Par ailleurs on ne distingue plus la structure de la bande latérale de phonon des centres G, au contraire on a une large bande d'émission relativement plate pour des énergies inférieures à 0.9 eV.

Cette étude met en évidence que la forme du spectre de PL dépend fortement de la dose d'irradiation. A faible dose ($< 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) on a préférentiellement le centre G alors que pour des doses plus élevées c'est au contraire le centre W qui est créé préférentiellement.

On s'intéresse maintenant à l'intensité de PL émit par les centres G et W en fonction de la dose d'irradiation protons. Pour s'affranchir du fond, on se contente de l'intensité de la ZPL des centres G et W (les ZPL ont été ajustées systématiquement par une lorentzienne). Les résultats

de cette étude sont montrés sur la figure 3.5 (b). On remarque :

- Pour des doses $< 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, les données expérimentales de l'intensité de ZPL des centres G et W suivent une loi de puissance de paramètres

	centre G	centre W
a	0.51 ± 0.1	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-8}$
b	0.24 ± 0.1	0.69 ± 0.01

Du fait que $a_G \gg a_W$, les centres G sont majoritaire à faible dose et on a principalement le signal de PL de centres G à faible dose. En revanche $b_W > b_G$ et suggère que la création d'un centre W est plus complexe que pour un centre G.

- Pour des doses supérieures à 10^{15} cm^{-2} , l'intensité de la ZPL des centres G chute drastiquement pour atteindre (à une dose $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) une intensité équivalente à celle détectée à une dose de 10^{12} cm^{-2} . D'autre part l'intensité de la ZPL des centres W sature, ce qui indique que l'on a atteint une valeur limite pour la densité de centres W créés.

De l'ensemble de ces observations il suit que l'irradiation protons génère de nombreux défauts avec majoritairement des centres G et W (dans la gamme spectrale mesurée). Cette étude a révélé l'existence de doses d'irradiation optimales ($< 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) pour avoir majoritairement des centres G. Cette information est cruciale car ce travail de thèse concerne l'étude des propriétés optiques des centres G. On aura alors tout intérêt à favoriser la présence de centres G en minimisant celle des autres centres. Enfin nous terminons par souligner le fait que les centres W, associés à des amas d'atomes de silicium interstitiel, constituent des précurseurs à l'amorphisation du silicium (cela s'illustre par l'absence de la réplique phonon du silicium pour des doses d'irradiation élevées). Quand la création des centres W sature la qualité cristalline du silicium se dégrade et s'accompagne d'une chute de l'intensité de PL des centres G.

3.1.3 Excitation de la photoluminescence

L'excitation de la photoluminescence (PLE = "Photoluminescence excitation") consiste à mesurer l'intensité de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Elle permet d'obtenir des informations sur l'absorption et la dynamique de désexcitation des porteurs. Bien que des mesures d'absorption aient été réalisées sur les centres G [22], il n'y a pas, à notre connaissance, de mesures de PLE sur les centres G. On présente ici les mesures de PLE pour les centres G pour une excitation au-dessus du gap du silicium (réalisées par Clément Beaufile [108]) et pour une excitation quasi-résonnante avec la ZPL du centre G.

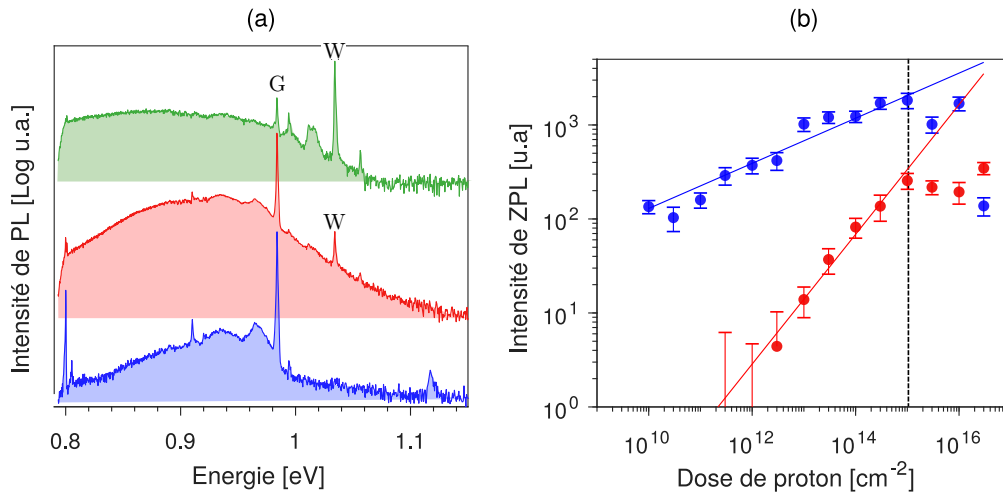


FIGURE 3.5 : (a) Spectres de photoluminescence en échelle semi-logarithmique pour les doses d'irradiation 10^{12} cm⁻² (bleu), 10^{14} cm⁻² (rouge) et 3×10^{16} cm⁻² (vert). (b) Intensité de la raie à zéro phonon (ZPL) des centres G (bleu) et W (en rouge) en fonction de la dose d'irradiation protons; les deux droites sont des loi de puissances.

3.1.3.1 PLE au dessus gap

Les disques bleus dans la figure 3.6 représentent le spectre de PLE pour un ensemble de centres G à la température de 10K. Cette étude a été faite en mesurant l'intensité de la ZPL en fonction de l'énergie d'excitation pour une puissance d'excitation constante. Dans le spectre de PLE qui est en échelle semi-logarithmique, on remarque que l'intensité de PL augmente d'un facteur 100 pour une énergie d'excitation allant de 1.2 à 3 eV. En ayant à l'esprit que l'énergie du gap indirect du silicium est 1.12 eV à 10 K, la gamme d'énergie explorée ici correspond donc à une excitation non résonnante et au-dessus du gap. Dans ce cas, la relaxation des porteurs photo-générés se fait via des processus de thermalisation, suivis de leur capture par les centres G. L'énergie d'excitation étant toujours plus grande que le gap dans la figure 3.6, le spectre de PLE est essentiellement le spectre d'absorption du silicium qu'on avait évoqué dans le premier chapitre (voir figure 1.4). Il était cependant nécessaire de s'assurer qu'il n'y ait pas de phénomènes complexes de capture par d'autres défauts ou de l'existence de canaux de relaxation non radiatifs à haute énergie aboutissant à un minimum de PL pour une des énergies d'excitation que nous utilisons couramment [2.3 eV (vert) et 2 eV (rouge)].

3.1.3.2 PLE résonante

On présente ici la première mesure (à notre connaissance) de PLE à résonance des centres G. Le principe de cette mesure est illustré par la figure 3.7. Il consiste à mesurer l'intensité de

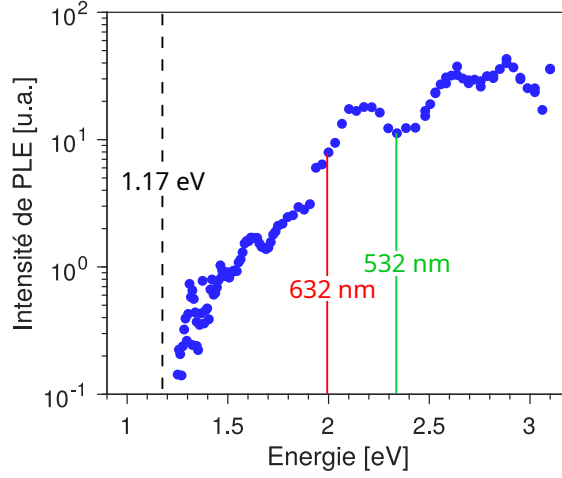


FIGURE 3.6 : Intensité de photoluminescence à 0.968 eV en fonction de l'énergie d'excitation (disques bleus) pour un ensemble de centres G à 10 K et une puissance d'excitation constante (puissance située dans le domaine linéaire d'excitation). La ligne pointillée noire indique le gap du silicium à 10 K. Les deux excitations principalement utilisées (laser vert à 2.3 eV et rouge 1.96 eV) durant la thèse sont indiquées par des lignes rouge et verte.

photoluminescence pour la partie du spectre indiquée en bleu, constituée d'une partie de la PSB en-dessous de 940 meV en fonction de la longueur d'onde d'excitation de la diode laser accordable (aire en rouge) proche de la ZPL. Nous avons opté pour cette méthode pour nous affranchir du signal de diffusion du laser car l'intensité de celui-ci est beaucoup plus intense que le signal de PL des centres G. Il s'est avéré nécessaire de superposer le faisceau d'excitation issu de la diode laser à celui du laser rouge pour obtenir un signal de PLE. Ce dernier point sera discuté à la fin de cette partie.

Les cercles bleus en figure 3.8 (a) représentent le spectre de PLE d'un ensemble de centres G, pour une excitation laser d'énergies entre 968.3 meV et 970 meV. Les cercles noirs représentent le spectre de PL sur la même gamme d'énergie tel que discuté en section 3.1.1.

Il faut préciser que le spectre de PL a été décalé de 0.7 meV vers les plus basses énergies pour superposer les deux spectres. Ce décalage provient de la différence de calibration entre barrette de diodes InGaAs et laser accordable. Le spectre de PLE est bien reproduit par une fonction lorentzienne représentée par la courbe rouge en figure 3.7 qui a pour expression :

$$I_{PLE}(E) = \frac{I_0(\frac{1}{2}\Gamma_{PLE})^2}{(E - E_{ZPL})^2 + (\frac{1}{2}\Gamma_{PLE})^2},$$

où I_0 est l'intensité du spectre à $E = E_{ZPL}$, avec E_0 l'énergie centrale de la ZPL, et Γ_{PLE} et la largeur à mi-hauteur. Les paramètres d'ajustement correspondant à la courbe rouge (figure 3.8)

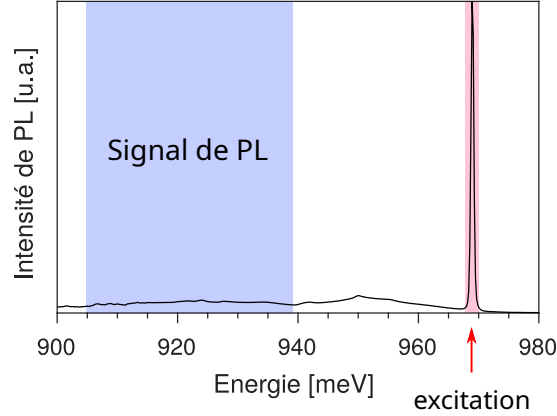


FIGURE 3.7 : (a) Spectre de photoluminescence des centres G. La zone bleue indique la bande passante du filtre utilisé pour la détection de la photoluminescence ; on excite avec un laser à résonance avec la ZPL (zone rouge) pour l'excitation de la photoluminescence (PLE) résonnante.

sont : $E_{ZPL} = 969.0 \pm 0.1$ meV et $\Gamma_{PLE} = 250 \pm 20$ μ eV.

Nous discutons maintenant ces résultats expérimentaux :

- Premièrement on constate que $\Gamma_{PLE} = 254$ μ eV $<$ $\Gamma_{PL} = 300$ μ eV, ce qui suggère que l'élargissement inhomogène en pompage résonnant est plus petit que pour un pompage non résonnant au-dessus du gap de 50 μ eV. Outre le fait qu'on ait plus de résolution spectrale en PLE, il se peut que la nature du pompage influe sur la diffusion spectrale des centres G.
- Deuxièmement, on a observé qu'il était nécessaire de superposer au laser résonnant, un laser rouge (au-dessus du gap du silicium) afin d'obtenir un signal de photoluminescence. C'est un phénomène connu dans le cas d'un pompage résonnant de boîtes quantiques [122]. Dans ce cas spécifique cela est dû à l'existence d'un état de charge noir. Le laser non résonnant permet alors de basculer vers l'état brillant. Le centre G peut exister sous plusieurs états de charge et/ou de configurations (cf. chapitre 1) et on peut penser que la forme luminescente qui est à priori B^0 n'est pas l'état initial du défaut, avant excitation, à l'équilibre thermodynamique, alors qu'en régime d'excitation non résonnante le centre G se trouve dans sa forme luminescente B^0 .
- Troisièmement l'intensité de PL sous excitation résonnante est faible avec un rapport signal-sur-bruit de 2 pour une puissance $P = 1$ mW, alors qu'en PL le rapport signal-sur-bruit monte à 20 pour une puissance identique. L'obtention d'un meilleur rapport signal-sur-bruit s'est montrée impossible même après plusieurs tentatives. L'origine de ce phénomène reste encore à élucider, mais il se peut qu'elle soit liée avec le point précédent concernant la présence d'un état noir. Des éléments de réponse pourront être apportés en contrôlant l'état

de charge du défaut via une jonction pn par exemple.

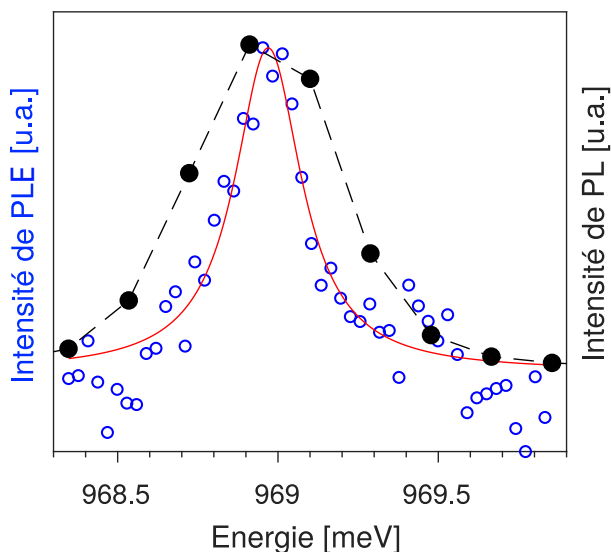


FIGURE 3.8 : Les cercles bleus représentent le spectre d'excitation de la photoluminescence (PLE) et les disques noirs celui de photoluminescence (PL); la courbe rouge est un ajustement par une lorentzienne avec une largeur à mi-hauteur de $\Gamma_{PLE} = 250 \mu\text{eV}$.

3.1.4 Saturation d'un ensemble de centres G

Nous étudions ici le phénomène de saturation d'un ensemble de centres G. Nous montrons d'abord une augmentation sous-linéaire de l'intensité de PL avec la puissance d'excitation que nous expliquons ensuite par la saturation d'un ensemble étendu de système à deux niveaux identiques.

3.1.4.1 Résultat expérimental

Les disques bleus dans la figure 3.9 représentent l'intensité de PL d'un ensemble de centres G mesuré à 10 K en fonction de la puissance d'excitation pour une énergie d'excitation 2.3 eV. Pour des puissances d'excitation faible ($P < 1 \text{ mW}$), l'intensité de PL augmente quasi-linéairement avec P . D'un autre côté, pour $P > 2 \text{ mW}$ l'intensité de PL est clairement sous-linéaire. Nous avons vérifié qu'il n'y avait pas d'effet thermique pouvant biaiser nos mesures en fonction de la puissance. En effet, comme nous allons le présenter en section 3.2.3, l'augmentation de la température résulte en une diminution de l'intensité de PL s'accompagnant d'un élargissement et d'un décalage vers le rouge de la ZPL des centres G. Étant donné que nous n'avons pas mesuré ni décalage vers le rouge de la ZPL ni élargissement, la sous-linéarité de l'intensité de PL observée pour $P > 2 \text{ mW}$ est bien due à un effet de saturation des centres G et non pas à un effet thermique.

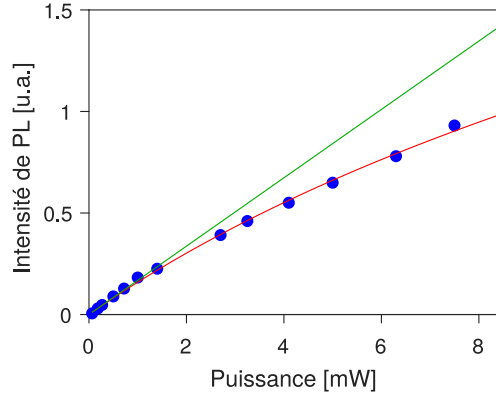


FIGURE 3.9 : Intensité de photoluminescence d'un ensemble de centres G en fonction de la puissance d'excitation à 2.3 eV (532 nm) à 10 K. Les données expérimentales sont représentées par des disques bleus. L'ajustement en accord avec l'équation (3.9) est représenté par la courbe rouge en trait plein avec $I_0 = 1.22$ et $P_{sat} = 6.7$ mW. La droite verte représente une dépendance linéaire avec la puissance d'excitation de la forme $I_{PL} = I_0 \frac{P}{P_{sat}/\ln 2}$.

3.1.4.2 Interprétation

Pour donner une interprétation quantitative sur le processus de saturation des centres G nous proposons le modèle schématisé sur la figure 3.10. Le centre G est modélisé par un système à deux niveaux où la population de l'état fondamental est N_1 et celle du niveau excité est N_2 . Le processus de photoluminescence des centres G se comprend de la manière suivante : Le laser excite la transition $1 \rightarrow 2$ avec un taux noté Γ_a . Et la relaxation du système $2 \rightarrow 1$ peut se faire soit (i) via un processus de recombinaison non radiative avec un taux Γ_{nr} ou (ii) via une recombinaison radiative avec un taux Γ_r et il y a alors émission d'un photon d'énergie $\hbar\omega = E_2 - E_1$ qui constitue le signal de photoluminescence.

Saturation d'un système à deux niveaux

Dans le cadre du modèle proposé les équations d'évolution des populations sont données par :

$$\begin{aligned} \dot{N}_1^{(2)} &= -\Gamma_a N_1^{(2)} + (\Gamma_r + \Gamma_{nr}) N_2^{(2)}, \\ \dot{N}_2^{(2)} &= -(\Gamma_r + \Gamma_{nr}) N_2^{(2)} + \Gamma_a N_1^{(2)}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

où l'exposant ⁽²⁾ signifie que ces équations sont pour un modèle à deux niveaux. Pour rendre compte de la saturation on utilise le fait que la population totale est conservé et on la relation $N_1^{(2)} + N_2^{(2)} = 1$. En conséquence la dynamique de ce système est seulement donnée par la solution de l'équation différentielle suivante :

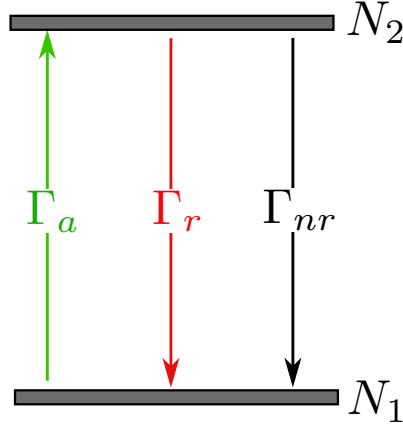


FIGURE 3.10 : (a) Représentation du processus de photoluminescence d'un centre G via un système à deux niveaux de populations N_1 et N_2 . Les différentes transitions sont représentées par des flèches avec leur taux associé. Γ_a est le taux de porteurs photo-généré par absorption de photons du laser ; Γ_{nr} et Γ_r sont respectivement le taux de relaxation radiative (avec émission de photon) et non radiative.

$$\dot{N}_2^{(2)} = -(\Gamma_{21} + \Gamma_a)N_2^{(2)} + \Gamma_a, \quad (3.5)$$

où $\Gamma_{21} = \Gamma_r + \Gamma_{nr}$ est le taux de relaxation total. La solution de l'équation différentielle 3.5 est :

$$N_2^{(2)}(t) = N_2^{(2)}(0)e^{-(\Gamma_{21} + \Gamma_a)t} + \frac{\Gamma_a}{\Gamma_{21} + \Gamma_a} (1 - e^{-\Gamma_{21}t}), \quad (3.6)$$

L'intensité de photoluminescence à l'état stationnaire pour une puissance d'excitation laser constante est alors :

$$I_{PL}(\infty) = \eta\Gamma_r N_2^{(2)}(\infty) = \eta \frac{\Gamma_r \Gamma_a}{\Gamma_{21} + \Gamma_a} = \eta\Phi \frac{\Gamma_a}{1 + \frac{\Gamma_a}{\Gamma_{21}}}, \quad (3.7)$$

où η est l'efficacité totale du dispositif (voir section 2.2.1.3) et $\Phi = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}}$ est l'efficacité quantique de la transition. On note que l'on aurait pu retrouver le même résultat en résolvant directement l'équation 3.5 en prenant $\dot{N}_2^{(2)} = 0$. Cependant l'expression 3.6 nous sera utile pour montrer que l'intensité de PL, suite à une excitation impulsionnelle, est mono-exponentielle (voir la mesure du temps de vie en section 3.2.1).

Dans l'hypothèse où le taux de porteurs photo-générés est proportionnel à la puissance d'excitation, $\Gamma_a = \xi_a P$, où ξ_a est un coefficient de proportionnalité et P est la puissance du laser. De plus dans l'équation 3.7, seul Γ_a dépend de la puissance, l'équation 3.7 peut alors être réécrite sous la forme :

$$I_{PL} = \eta\Phi\xi_a \frac{P}{1 + \frac{P}{P_{sat}}}, \quad (3.8)$$

3. Résultats expérimentaux

où $P_{sat} = \frac{\Gamma_{21}}{\xi_a}$ est la puissance de saturation. Dans le régime de forte puissance où $\frac{P}{P_{sat}} \gg 1$, l'intensité de PL sature à une valeur I_{PL}^{sat} qui est donnée par :

$$I_{sat} = \eta\Phi\xi_a P_{sat} = \eta\Phi\Gamma_{21} = \eta\Gamma_r. \quad (3.9)$$

Cependant ce n'est pas le type de comportement que nous observons dans la figure 3.9. Cette différence est due au fait que nous excitons un ensemble de centres G. Nous avons donc à faire à un ensemble de systèmes à deux niveaux.

Saturation d'un ensemble étendu de systèmes à deux niveaux identiques

Pour expliquer l'évolution sous-linéaire observée pour les fortes puissances ($P > 2$ mW) sur la figure 3.9 on fera quatre hypothèses :

- (i) Les centres G sont excités par un faisceau ayant un profil gaussien de la forme :

$$P(r) = P_0 e^{-r^2/w^2}, \quad (3.10)$$

où P_0 est la puissance au centre du faisceau et w est le "waist" du faisceau laser.

- (ii) Tous les centres G sont identiques et leur intensité de PL en fonction de la puissance vérifie la relation 3.7.
- (iii) La densité de centres G est uniforme à la surface de l'échantillon. C'est une bonne approximation puisque la taille du faisceau laser ($1 \mu\text{m}$) à la surface de l'échantillon est très petite devant la taille de la zone irradiée ($100 \mu\text{m}$).
- (iv) Les centres G sont répartis dans un plan à la surface de l'échantillon. Ceci est raisonnable étant donné que les centres G ont été implantés dans la couche supérieure du SOI d'épaisseur 220 nm (voir section 2.1).

Un tel cadre ne fournit qu'une première approximation pour expliquer nos mesures. Par exemple il ne tient pas compte des différentes orientations que peut avoir le centre G (voir 1.3). Mais ce cadre nous permet tout de même d'obtenir une première approximation de la valeur de la puissance de saturation P_{sat} . Qualitativement la sous-linéarité observée se comprend de la manière suivante : en augmentant la puissance du laser P , les centres G au centre du spot laser sont les premiers à saturer. La région de l'espace comprenant les centres G saturés devient de plus en plus grande au fur et à mesure que P augmente, cependant à la périphérie du spot laser il y aura toujours des centres G non saturés. En conséquence l'intensité de PL en fonction de la puissance ne peut pas saturer comme pour un unique système à deux niveaux.

De manière quantitative on peut calculer l'intensité de PL en fonction de la puissance en prenant en compte les hypothèses citées plus haut. En remplaçant l'expression de $P(r)$ qui est

donné par l'équation 3.10 dans l'expression de l'intensité de PL en fonction de la puissance pour un système à deux niveaux (3.8) on se retrouve alors à calculer l'intégrale suivante :

$$I_{PL} = \eta \Phi \xi_a \int_0^\infty P_0 e^{-\frac{r^2}{\omega^2}} \frac{2\pi r dr}{P_{sat} + P_0 e^{-\frac{r^2}{\sigma^2}}}.$$

Le calcul de cette intégrale se fait en remarquant que le numérateur est la dérivé du dénominateur à un facteur près. On obtient alors sans trop de difficulté l'expression suivante :

$$I_{PL} = I_0 \ln \left(1 + \frac{P}{P_{sat}/\ln 2} \right), \quad (3.11)$$

où I_0 est l'intensité de PL pour une puissance $P_{sat}(e-1)/\ln 2$. La courbe rouge en figure 3.9 est un ajustement des données expérimentales suivant l'équation 3.11 avec une valeur de la puissance de saturation de $P_{sat} = 5.8$ mW. Le très bon accord de l'ajustement montre que cette interprétation quantitative décrit bien la saturation de l'intensité de PL pour un ensemble de centres G. Une telle méthode cependant est spécifique aux défauts ponctuels pour lesquelles P_{sat} est identique pour tous les centres G, ce qui n'est pas vérifié dans d'autres nano-structures comme les boîtes quantiques ou les nano-cristaux.

Pour terminer, nous avons effectué la mesure de saturation (avec la puissance mesurée dans les deux cas avant le miroir dichroïque) pour un ensemble de centres G avec le nouveau dispositif (section 2.5). Nous avons obtenu $P_{sat} = 20 \times 10^{-3}$ mW. Cette valeur, 300 fois inférieure à celle mesurée par le premier dispositif, montre l'écart prodigieux qu'il y a entre l'efficacité d'excitation de ces deux dispositifs.

3.1.5 Conclusion

Nous avons dans cette première section, caractérisé la photoluminescence des centres G. Nous avons commencé par analyser le spectre de photoluminescence qui est composé d'une raie à zero phonon et d'une bande latérale de phonons. Nous avons interprété semi-quantitativement le spectre de photoluminescence des centres G en calculant de manière non perturbative la contribution des phonons acoustiques. Ceci nous a permis d'obtenir une estimation pour l'extension spatiale de la fonction d'onde électronique du centre G, $\sigma = 1.6 \pm 0.1$ Å. Ce calcul nous a aussi permis de mettre en évidence les modes de phonons du silicium qui participent aux processus de recombinaison, et les modes de vibrations (raie E) du défaut qui ont des modes d'énergies plus grand que ceux du silicium. Nous avons vu que la dose d'irradiation protons influe sur le type de centres créé en majorité. Nos résultats ont montrés que pour des doses inférieures à 10^{14} cm⁻², le signal de photoluminescence provenait essentiellement des centres G. Nous avons effectué des mesures d'excitation de la photoluminescence au dessus du gap du silicium et à résonance avec la raie à zero phonon du centre G. Ce dernier résultat à mis en

évidence l'existence d'un état noir du centre G. Et pour obtenir un signal de photoluminescence une excitation au dessus du gap est essentielle. Enfin nous avons estimé la puissance de saturation d'un ensemble de centre G en utilisant un modèle comprenant un ensemble de systèmes à deux niveaux.

3.2 Dynamique de l'état excité

Étant donné que les centres G ont été longuement étudiés il y a des décennies (voir section 1.3), il est surprenant que la mesure du temps de vie des centres G n'ait jamais été réalisée. Dans la littérature, seuls des majorants de $4 \mu\text{s}$ [23] et 10 ns [51] ont été mentionnés. Nous présentons premièrement en section 3.2.1 la première mesure du temps de vie de l'état excité des centres G réalisée par une mesure de spectroscopie résolue en temps dont le principe a été expliqué en section 2.3.2.2. Puis en section 3.2.3 nous étudierons l'influence de la température sur le spectre de photoluminescence et la dynamique de recombinaison des centres G. Cela nous permettra d'évaluer la dépendance en température du taux radiatif Γ_r introduit en section précédente.

3.2.1 Mesure du temps de vie

Le spectre de photoluminescence des centres G est représenté en noir dans la figure 3.11 (a) entre 0.94 eV (1450 nm) et 0.98 eV (1250 nm) où l'on distingue la ZPL et une partie de la PSB. Les aires en bleu et en rouge représentent respectivement la plage du spectre sélectionnée par un filtre passe-bande centrée sur la ZPL et sur la PSB des centres G. Les points noirs en figure 3.11 (b) et (c) représentent respectivement la trace de PL en fonction du temps après l'impulsion laser en échelle logarithmique et en échelle linéaire, pour tout le spectre à une température de 10 K entre 0.94 eV (1450 nm) et 0.98 eV (1250 nm). En intégrant le signal sur cette plage on s'assure que la décroissance temporelle de PL mesurée figure 3.11 (b) et (c) est bien spécifique aux centres G (sans contribution possible du centre W ou de la réplique phonon du silicium). On remarque que la décroissance de PL est purement exponentielle sur les deux décades mesurées. Le temps de déclin de cette exponentielle (temps de vie du centre G) est de $5.9 \pm 0.2 \text{ ns}$.

Nous avons aussi mesuré le déclin de PL correspondant au signal centré autour de la ZPL (aire en bleu en figure 3.11 (a)), et dans la PSB (aire en rouge en figure 3.11 (a)). Les traces de PL correspondantes sont tracées en figure 3.11 (b) en rouge et en bleu respectivement. Ces deux traces sont identiques et mono-exponentielles avec le même temps de déclin de 5.9 ns que la trace de PL intégrée sur tout le spectre des centres G. D'un point de vue fondamental, cette observation met en évidence le fait que les dynamiques de recombinaison sans émission de phonon (ZPL) et avec (PSB) partagent la même origine microscopique. Peu importe le nombre de phonons émis ou absorbés, tous ces mécanismes contribuent parallèlement à la dynamique de recombinaison

de l'état excité. En d'autres termes la mesure de l'intensité de PL en fonction du temps est une mesure directe de l'évolution de la population du niveau excité qui dépend de tous les canaux de relaxation mis en jeu. Cette propriété générale n'est que très peu documentée [123, 124] et l'ensemble de la figure 3.11 l'illustre très bien dans le contexte de la dynamique de recombinaison des centres G.

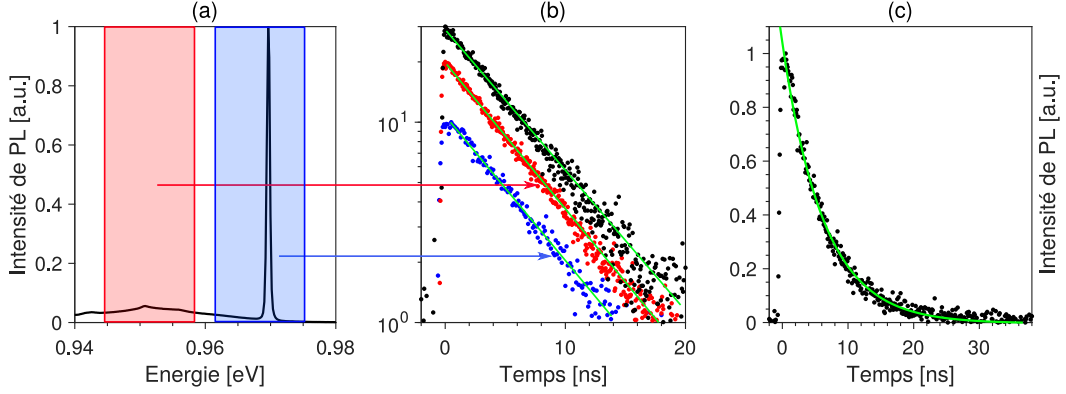


FIGURE 3.11 : (a) Spectre de photoluminescence d'un ensemble de centres G à 10 K. Les deux zones ombrées bleue et rouge sur le spectre représentent les bandes passantes des deux filtres utilisés pour mesurer le temps de vie provenant respectivement de la ZPL et de la bande latérale de phonons. (b) Intensité de photoluminescence en fonction du temps pour l'intégralité du spectre des centres G (ligne noire), pour la ZPL uniquement (ligne bleu) et pour la bande latérale de phonons uniquement (ligne rouge) en échelle semi-logarithmique; la ligne verte est une exponentielle décroissante avec un temps de déclin de 5.9 ns (temps de vie). (c) Trace en échelle linéaire de l'intensité de PL intégrée sur tout le spectre.

3.2.2 Relaxation d'un système à deux niveaux

On établit ici le lien entre la dynamique de relaxation d'un système à deux niveaux et la décroissance exponentielle de l'intensité de PL montrée en figure 3.11 (c). Dans le cadre du modèle exposé en section 3.1.4, l'intensité de PL détectée en fonction du temps est donnée de manière générale par :

$$I_{PL}(t) = \eta \Gamma_r N_2^{(2)}(t), \quad (3.12)$$

où η est l'efficacité totale évoquée en section 2.2.1.3, Γ_r est le taux de transition radiative et $N_2^{(2)}(t)$ est l'évolution de la population de l'état excité qui est donnée par l'équation 3.6. Le lien entre la relation 3.12 et le déclin mono-exponentiel de l'intensité de PL montré en figure 3.11 s'établit en remarquant au préalable que :

3. Résultats expérimentaux

- Le laser impulsionnel émet des impulsions de durée $t_{pulse} = 100$ ps, et à la fin de chaque impulsion une grande partie des centres G est dans l'état excité 2. Ceci se traduit par le fait que $t_{pulse} \ll \tau$, où τ est le temps de déclin de l'intensité de PL mesurée en figure 3.11.
- Le temps entre chaque impulsion laser est $T_{laser} = 50$ ns $> 5\tau$. Ceci implique qu'avant chaque impulsion, l'ensemble des centres G (plus précisément 99%) sont retournés à l'état fondamental 1.

En résumé, à la fin de chaque impulsion laser, les centres G sont dans l'état excité. Mathématiquement, ceci se traduit par le fait que $\Gamma_a = 0$ et $N_2(0) = 1$. D'après la relation 3.12 l'intensité de PL suite à une impulsion laser s'écrit donc :

$$I_{PL}(t) = I_{PL}(0)e^{-t/\tau}, \quad (3.13)$$

où τ est le temps de vie de l'état excité qui est donné par $\tau = \frac{1}{\Gamma_{21}} = \frac{1}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}}$ et $I_{PL}(0) = \eta\Gamma_r$ est l'intensité de PL à la fin de l'impulsion laser. La relation 3.13 est une mono-exponentielle décroissant et décrit l'évolution de PL mesurée sur la figure 3.11. Les courbes en vert dans les figure 3.11 (b) et (c) sont des ajustements des données expérimentales par l'équation 3.13.

Enfin d'après l'équation 3.9, à saturation, un système à deux niveaux émet une intensité de PL est proportionnel au taux radiatif Γ_r . Un émetteur brillant vérifie deux conditions : l'efficacité quantique de la transition doit être proche de 1 ($\Phi \sim 1$) et le taux de désexcitation de l'état excité Γ_{21} doit être le plus grand possible, ce qui se traduit par le fait que Γ_r doit être le plus grand possible. Le temps de vie du centre G est de 5.9 ns qui est légèrement plus grand que celui des boites quantique InAs (2 ns) et plus court que le temps de vie du centre NV du diamant qui est 11 ns. Ces deux systèmes sont connus pour être des sources de photons uniques brillantes. Dès lors le centre G unique a le potentiel pour être une source brillante de photons.

3.2.3 Étude en température

On étudie ici l'influence de la température sur les propriétés de photoluminescence des centres G. En particulier on présente l'influence de la température sur la mesure du temps de déclin de PL des centres G en section 3.2.3.3, et celle sur les spectres de photoluminescence en section 3.2.3.1 qui se caractérise par trois aspects : (i) le décalage vers le rouge de la ZPL, (ii) l'élargissement de la ZPL et (iii) une diminution de l'intensité de PL. On montrera aussi en quoi l'ensemble de ces observations nous permet d'accéder à la dépendance en température du taux de transition radiative.

3.2.3.1 Spectre pour différentes températures

Nous avons mesuré le spectre de PL des centres G pour des températures comprises entre 5 K et 110 K pour des puissances $P < 1$ mW (dans le régime linéaire voir figure 3.9). Au-delà de 110 K le signal de PL étant fortement diminué, il devient difficile d'obtenir un spectre de PL avec un bon rapport signal-sur-bruit. Par exemple le spectre à 5 K est intégré pendant 1 minute alors que celui à 110 l'est pendant 10 minutes. Les spectres de PL (normalisés par le temps d'acquisition) aux températures de 10, 30, 50, 70, 90 et 110 K sont montrés dans la figure 3.12. En augmentant la température on remarque les éléments suivants :

- (i) L'énergie d'émission de la ZPL (E_{ZPL}) se décale vers les basses énergies ("redshift") avec un décalage à 110 K de plus de 2 meV.
- (ii) La largeur de la ZPL (Γ_{PL}) augmente ; pour une température de 110 K, Γ_{PL} est 10 fois plus large qu'à basse température (< 50 K). La bande latérale est quant à elle de moins en moins structurée. Cela s'explique par le fait que le spectre de PL est obtenu par convolution de la PSB avec la ZPL (cf. section 3.1.1), un élargissement de la ZPL conduit alors à un "lissage" de la PSB.
- (iii) L'intensité moyenne de la ZPL et de la PSB diminue avec la température. Entre les basses températures et 110 K, l'intensité de PL intégrée sur tout le spectre a diminué d'un facteur supérieur à 10.
- (iv) On a l'apparition de la bande latérale de phonons à plus haute énergie que celle de la ZPL. Comme évoqué en section 3.1.1.1, cela est dû aux processus d'absorption d'un ou plusieurs phonons, qui tendent à symétriser le spectre de PL autour de la ZPL.

Redshift de la ZPL

L'énergie d'émission de la ZPL en fonction de la température est représentée sur la figure 3.13 (a). On constate un décalage vers les plus basses énergies de la ZPL en augmentant la température. La ligne pointillée correspond à l'évolution du gap du silicium avec la température qui est donné par la loi de Varshni (équation 1.2). On constate qu'elle ne décrit pas correctement les mesures, ce qui implique qu'on ne peut pas décrire le décalage de la ZPL seulement par l'augmentation du paramètre de maille du silicium avec la température. Cela suggère que le couplage électron-phonon dans les centres G diffère de celui dans le silicium pur. L'évaluation de la modification du couplage électron-phonon par les centres G dépasse largement le cadre de cette thèse. Cependant on note que l'évolution de l'énergie de la ZPL avec la température $E_{ZPL}(T)$ est bien décrite par l'expression polynomiale de la forme [125] :

$$E_{ZPL}(T) = E_0 - AT^p, \quad (3.14)$$

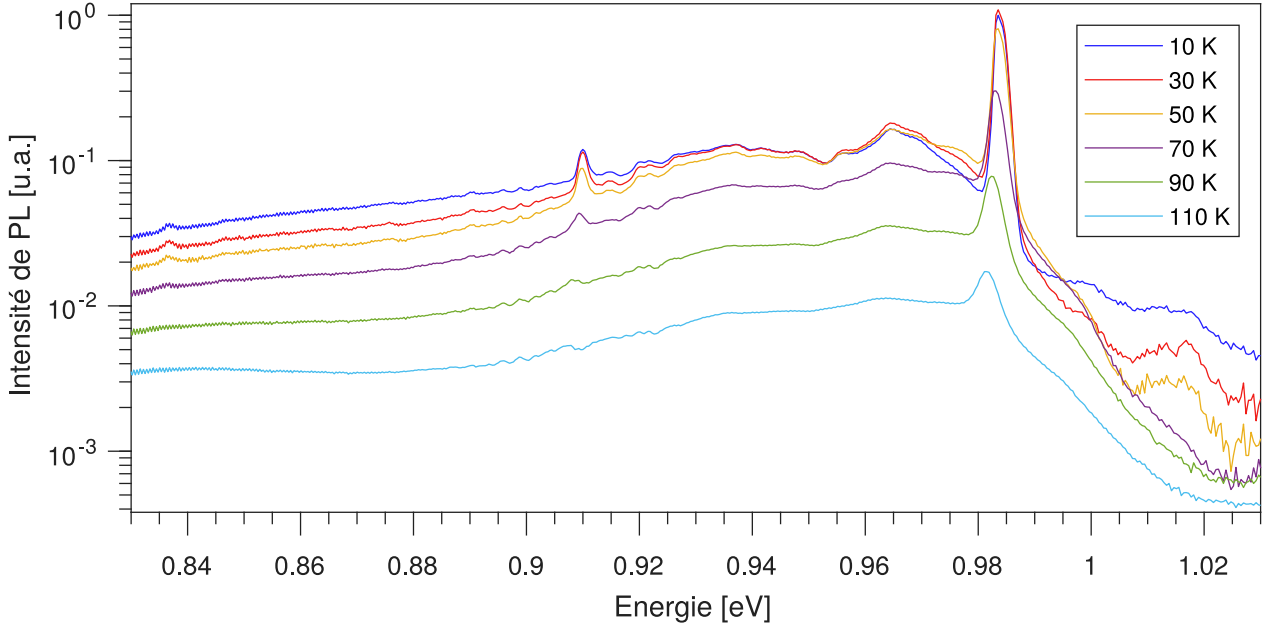


FIGURE 3.12 : Spectre de PL des centres G en échelle semi-logarithmique pour des températures comprises entre 10 et 110 K.

où E_0 est l'énergie de la ZPL à température nulle. La courbe noire dans la figure 3.13 (a) correspond à un ajustement des données expérimentales par l'équation 3.14 avec comme paramètres : $E_0 = 969.6 \pm 0.1$ meV, $A = (1.9 \pm 0.2) \times 10^{-6}$ meV K⁻³, et $p = 3.0 \pm 0.1$. Cette valeur de p choisie est compatible avec les valeurs mesurées par Passler [126] pour 22 semi-conducteurs, qui a obtenu des valeurs de p comprises entre 2 et 3.

Élargissement de la ZPL

La largeur à mi-hauteur de la ZPL en fonction de la température est montrée en figure 3.13 (b). La largeur de la ZPL a été obtenue en ajustant le spectre selon la procédure décrite en section 3.1.1 en ne faisant varier que Γ_{PL} dans l'équation 3.2. La largeur de la ZPL à basse température vaut environ $\Gamma_{PL}(0) = 0.3$ meV (notre résolution spectrale est de 0.15 meV) et reste quasi-constante jusqu'à une température de 20 K. À plus haute température on commence à observer un élargissement de la ZPL qui atteint une valeur de 4.5 meV à 110 K. L'élargissement est correctement décrit (ligne noire dans la figure 3.13 (b)) par l'expression suivante :

$$\Gamma_{PL} = \Gamma_{PL}(0) + ae^{-E_{ph}/k_B T}, \quad (3.15)$$

avec $\Gamma_{PL}(0) = 0.3 \pm 0.05$ meV, $a = 34 \pm 5$ meV et $E_{ph} = 21 \pm 2$ meV. Attardons-nous maintenant sur l'interprétation de chacun des termes de la relation 3.15 :

- Le premier terme $\Gamma_{PL}(0)$ est la limite à basse température de la largeur à mi-hauteur de la ZPL. Nous avons vu au chapitre 1 (1.3.2.2) que l'élargissement de la ZPL mesuré pour un ensemble de centres G est majoritairement dû au désordre de masse isotopique dans du silicium naturel.
- Le second terme traduit l'élargissement de la ZPL assisté par phonons d'énergie caractéristique E_{ph} . À basse température ($E_{ph} \ll k_B T$) la probabilité d'absorption d'un phonon est proportionnelle au facteur d'occupation des phonons $n(\mathbf{k}, T) = \frac{1}{\exp(E(\mathbf{k})/k_B T) - 1}$ tiré de la statistique de Bose-Einstein, ce qui explique l'augmentation exponentielle de l'équation 3.15. La valeur de $E_{ph} = 21$ meV correspond à l'énergie du premier maximum dans la densité d'états des phonons donnée en figure 1.2. Ainsi l'élargissement de la ZPL est principalement dû aux modes de phonon $TA(X)$.

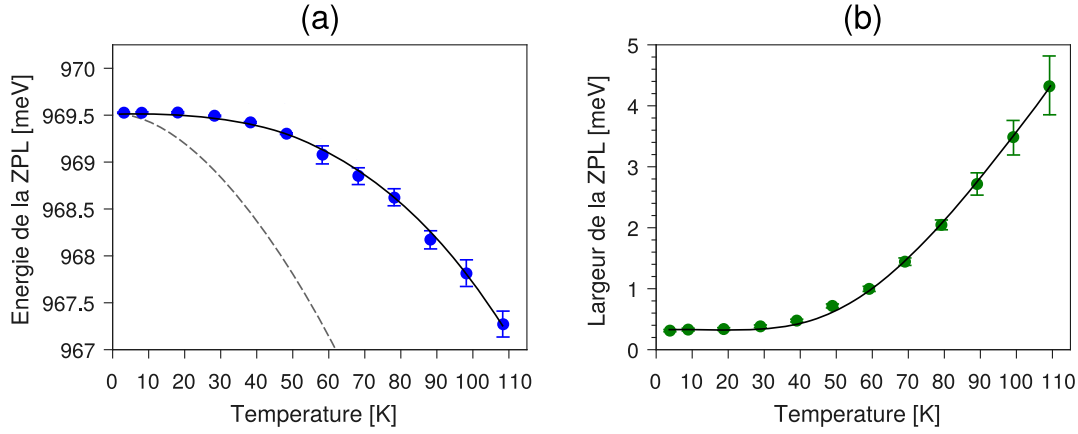


FIGURE 3.13 : Énergie (a) et largeur à mi-hauteur (b) de la ZPL en fonction de la température. Les courbes noires en (a) et (b) sont des ajustements suivant les équations et 3.14 et 3.15 respectivement.

3.2.3.2 Intensité de photoluminescence

L'intensité de photoluminescence intégrée entre 0.82 eV (1510 nm) et 1 eV (1240 nm) en fonction de la température est représentée sur la figure 3.14 (a). On note que l'intensité de PL diminue de plus d'un ordre de grandeur entre 10 K et 110 K. Afin de décrire cette diminution de l'intensité de PL avec la température, on se place dans le cadre du système à deux niveaux décrit en section 3.1.4, où l'intensité de PL est donnée en équation 3.7. Dans cette équation il est légitime de penser que seul Γ_{21} dépend de la température. En effet, dans la gamme de température de notre étude ($T < 110$ K), le taux d'absorption Γ_a peut être considéré constant (le pompage

3. Résultats expérimentaux

optique se fait bien au-dessus du gap du silicium). On peut séparer $\Gamma_{21}(T)$ en deux contributions :

$$\Gamma_{21}(T) = \Gamma_{21}^0 + \Gamma_{nr}(T) \quad (3.16)$$

avec $\Gamma_{21}^0 = \Gamma_r + \Gamma_{nr}^0$ où Γ_r est le taux radiatif (qu'on suppose indépendant de la température), Γ_{nr}^0 est le taux non-radiatif indépendant de la température, et $\Gamma_{nr}(T)$ le taux non-radiatif dépendant de la température. Beaufils et al. [106] ont supposé qu'à basse température on a seulement des transitions radiatives, soit $\Gamma_{nr}^0 = 0$. Ceci représente une hypothèse forte qu'on ne fera pas ici. En utilisant l'expression de $\Gamma_{21}(T)$ dans l'équation 3.7 et étant donné qu'on a utilisé une faible puissance d'excitation ($\Gamma_a \ll \Gamma_{21}^0$) on obtient

$$I_{PL}(T) = \eta \frac{1}{\Gamma_{21}^0} \frac{\Gamma_r \Gamma_a}{1 + \frac{\Gamma_{nr}(T)}{\Gamma_{21}^0}}, \quad (3.17)$$

avec

$$\frac{\Gamma_{nr}(T)}{\Gamma_{21}^0} = B e^{-E_a^{(1)}/k_b T}, \quad (3.18)$$

où $E_a^{(1)}$ est l'énergie d'activation des processus conduisant à une diminution du signal de PL avec la température et B est un coefficient sans dimension. En substituant l'expression 3.18 dans 3.17 on obtient finalement l'expression suivante pour l'intensité de PL en fonction de la température :

$$I_{PL}(T) = \frac{I_{PL}(0)}{1 + B e^{-E_a^{(1)}/k_B T}}, \quad (3.19)$$

où $I_{PL}(0)$ est l'intensité de PL à une température nulle. L'ajustement par l'équation 3.19 représenté par la courbe noire sur la figure 3.14 (a) est en très bon accord avec les données expérimentales pour $E_a^{(1)} = 41 \pm 5$ meV $B = 700 \pm 200$. On mentionne par ailleurs que la valeur $E_a^{(1)} = 41$ meV est en accord avec les valeurs reportées dans la littérature [34, 64, 69]. Nous verrons que l'on retrouve cette énergie d'activation par les mesures du temps de vie en fonction de la température en section 3.2.3.3.

Nous avons étudié la fraction du signal de PL émis dans la ZPL, appelée aussi facteur de Debye-Waller $\Theta(T)$. Le résultat est montré figure 3.14 (b). On remarque que le facteur de Debye-Waller diminue de 18% à 10 K à 5% à 110 K. En considérant un seul mode de phonon d'énergie Λ , $\Theta(T)$ est donné par [127] :

$$\theta(T) = \exp \left[\zeta^2 \coth(\Lambda/2k_b T) \right], \quad (3.20)$$

où ζ est un coefficient sans dimension caractérisant la force du couplage électron-phonon associé au déplacement du défaut par rapport à sa position d'équilibre après une photo-transition [127]. La courbe noire en figure 3.14 (b) est un ajustement des données expérimentales selon l'équation 3.20 avec les paramètres d'ajustement suivants : $\zeta = 1.30 \pm 0.05$ et $\Lambda = 11 \pm 2$ meV. Cette valeur

est plus petite que $E_{ph} = 21 \pm 2$ meV caractérisant l'élargissement de la ZPL, ce qui suggère que l'élargissement de la ZPL et la diminution avec la température du facteur de Debye-Waller $\Theta(T)$ ont différentes origines. L'élargissement de la ZPL est dû aux mode de phonon $TA(X)$ du silicium, alors que la diminution avec la température de $\Theta(T)$ est potentiellement due à des phonons propres au défaut [121] qui pourrait aussi être à l'origine de la composante du spectre de 0.97 eV à 0.95 eV (voir figure 3.3), qui n'était pas reproduite par notre modèle (section 3.1.1).

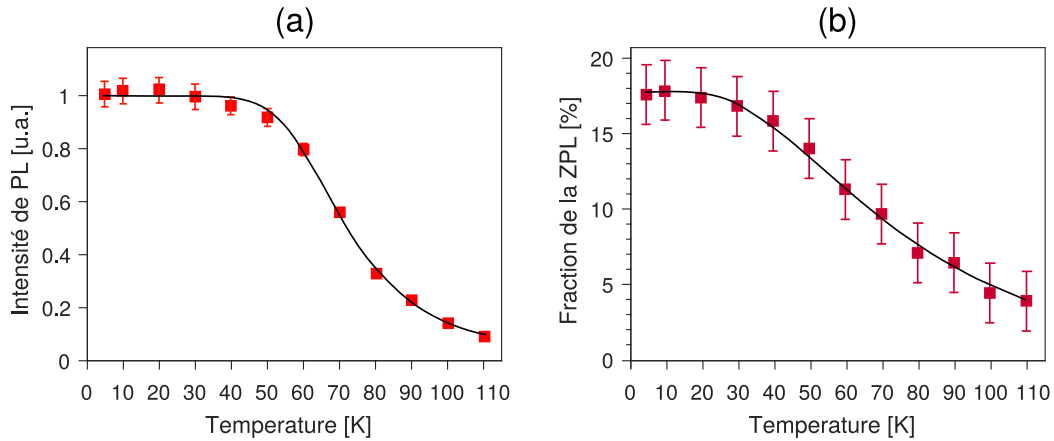


FIGURE 3.14 : (a) Intensité de PL en fonction de la température. Les carrés rouges sont les données expérimentales et la courbe noire est l'ajustement en accord avec l'équation 3.19. (b) Fraction de l'intensité de la ZPL par rapport au signal de PL intégré entre 0.82 et 1 eV en fonction de la température. Les carrés rouges foncés sont les données expérimentales et la courbe noire est l'ajustement selon l'équation 3.20.

3.2.3.3 Temps de vie

Nous étudions ici l'influence de la température sur le temps de déclin de l'intensité de PL. Les résultats de cette étude sont montrés figure 3.15 en échelle semi-logarithmique (a) et en échelle linéaire (b), pour des températures comprises entre 10 K et 90 K. Pour $T < 50$ K le déclin de l'intensité de PL reste quasiment inchangé, et ce n'est qu'à partir de $T = 50$ K que l'on distingue un raccourcissement du temps de déclin. Pour des températures $T > 90$ K le temps de déclin devient si court qu'il devient comparable au temps de réponse du système. Il devient alors nécessaire de prendre en compte la fonction réponse du système dans l'ajustement des mesures. Pour analyser nos données, nous avons systématiquement convolué la fonction de réponse du système avec une exponentielle décroissante de la forme 3.6.

On note que le temps de vie diminue de 5.9 ns en dessous 50 K à 0.5 ns à 110 K, en prenant des valeurs intermédiaires de 3.2 ns à 70 K et 1.1 ns à 90 K. Le raccourcissement du temps de

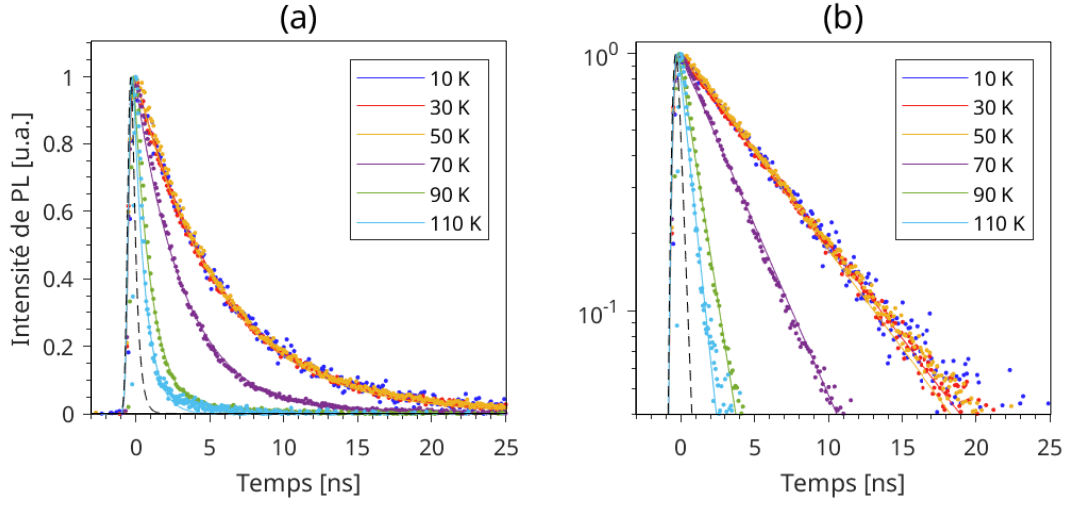


FIGURE 3.15 : Intensité de photoluminescence en fonction du temps en échelle linéaire (a) et en échelle semi-logarithmique (b) pour des températures comprises entre 10 et 110 K. Les points représentent les données expérimentales et les lignes pleines de même couleur représentent les ajustements en tenant compte de la fonction de réponse du système (ligne pointillée grise).

déclin de PL est à priori associé à l'activation thermique de canaux de relaxation non radiatifs (cf. 3.2.3.2). Dans le but d'être plus quantitatif on a tracé sur la figure 3.16 l'inverse du temps de vie $\frac{1}{\tau}$ en fonction de la température. On voit que celui-ci augmente de manière exponentielle avec la température.

En substituant l'expression 3.18 dans 3.16 on obtient la fonction par laquelle a été ajusté l'évolution du temps de vie en fonction de la température :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + C e^{\frac{-E_a^{(2)}}{k_B T}}, \quad (3.21)$$

où $\frac{1}{\tau_0}$ est l'inverse du temps de vie à température nulle et $E_a^{(2)}$ est l'énergie d'activation associée aux processus non radiatifs à l'origine du raccourcissement du temps de vie avec la température. La courbe noire dans la figure 3.16 (b) correspond à un ajustement par l'équation 3.21 avec les paramètres suivants : $\tau_0 = 5.9 \pm 0.1$ ns, $C = 120 \pm 20$ ns⁻¹ et $E_a^{(2)} = 39 \pm 5$ meV.

Ces paramètres d'ajustement obtenus par spectroscopie résolue en temps sont cohérents avec ceux obtenus par l'étude de l'intensité de PL avec la température. Lors de ces mesures nous avons trouvé $E_a^{(1)} = 41 \pm 5$ meV (compatible avec la valeur de $E_a^{(2)} = 39 \pm 5$ meV) et $B = 700 \pm 200$ (compatible avec $C\tau_0 \simeq 700$). Il semble alors naturel de penser que les processus physiques conduisant à une diminution du signal de PL et du temps de vie ont la même origine microscopique qui est associée à l'activation thermique de processus non radiatifs.

Enfin on met en lien cette étude en température avec l'étude de l'intensité de PL en fonction de

la température (section 3.2.3.2). Cela nous permet de remonter à la dépendance en température du paramètre physique $\Gamma_r(T)$ qu'on avait supposé indépendant de la température. En assumant qu'on est dans le régime des faibles puissances ($\Gamma_a \ll \Gamma_{21}$), on peut réécrire l'expression 3.7 de manière à faire apparaître la dépendance en température, soit :

$$I_{PL}(T) = \eta \Gamma_a \Phi(T), \quad (3.22)$$

où $\Phi(T) = \frac{\Gamma_r(T)}{\Gamma_{21}(T)}$ est l'efficacité quantique radiative en fonction de la température. Il suit naturellement que

$$\frac{I_{PL}(T)}{I_{PL}(0)} = \frac{\Phi(T)}{\Phi_0} = \frac{\Gamma_r(T)}{\Gamma_{21}(T)} \times \frac{1}{\Phi_0} = \frac{\Gamma_r(T)}{\Phi_0} \times \tau \rightarrow \frac{I_{PL}(T)}{I_{PL}(0)} \times \frac{1}{\tau} = \frac{\Gamma_r(T)}{\Phi_0}, \quad (3.23)$$

où Φ_0 et $I_{PL}(0)$ sont respectivement l'efficacité quantique et l'intensité de PL à température nulle et τ est le temps de vie mesuré en fonction de la température. De l'expression 3.23, on en déduit que $\Gamma_r(T)$ peut être mesuré en multipliant $\frac{I_{PL}(T)}{I_{PL}(0)}$ mesuré figure 3.14 par $\frac{1}{\tau}$ mesuré figure 3.16. Cette quantité est montrée dans la figure 3.16 (b) et apparaît constante à notre erreur expérimentale près. Ceci nous permet de vérifier a posteriori l'hypothèse selon laquelle le taux radiatif ne dépend pas de la température à cause de l'absence d'effets de thermalisation liés à la relation de dispersion électronique [128]. En définitive le temps de vie radiatif ne dépend pas de la température, et le raccourcissement du temps de vie observé expérimentalement à partir de 50 K est uniquement dû à l'activation thermique des processus non radiatifs.

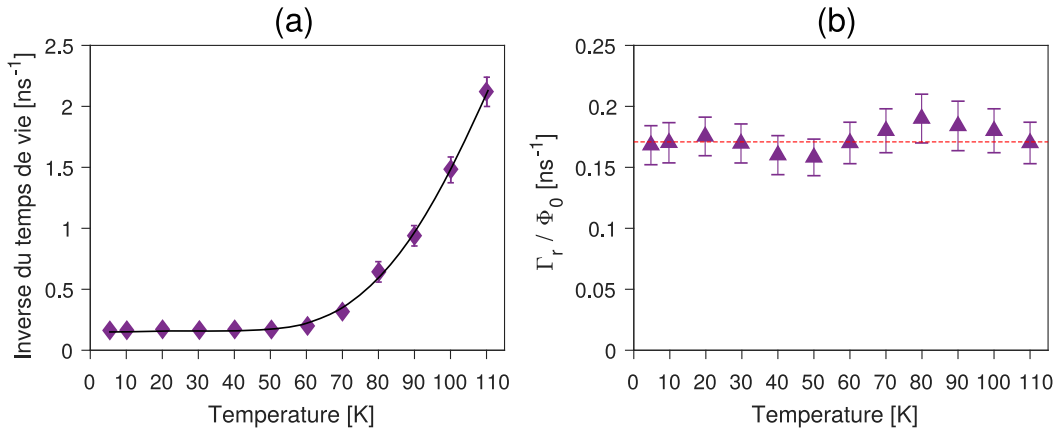


FIGURE 3.16 : Inverse du temps de vie en fonction de la température. Les losanges violets sont les données expérimentales tirées de la figure 3.15 ; la ligne noire est l'ajustement selon l'équation 3.21. (b) Taux radiatif en fonction de la température où les triangles sont les données expérimentales tirées de la relation 3.23. et la ligne pointillée rouge est la valeur moyenne des données expérimentales.

3.2.4 Conclusion

Dans cette deuxième section du chapitre nous avons mesuré la dynamique de recombinaison qui se produit sur un temps de 6 ns, à basse température. Nous avons étudié l'influence de la température sur le spectre de photoluminescence des centres G et sur la dynamique de recombinaison. En particulier l'élargissement de la raie à zero phonon du centre G et la diminution du facteur de Debye-Waller n'ont pas la même origine phononique. La diminution de l'intensité de photoluminescence et du temps de vie des centres G en fonction de la température est bien décrit par un ajustement de type Arrhenius, qui met en évidence la même énergie d'activation pour ces deux phénomènes. Cela nous a permis de démontrer que le taux de recombinaison radiative ne dépend pas de la température. L'ensemble de ces mesures vont s'avérer cruciales dans la compréhension des propriétés de centres uniques. De plus, la mesure du temps de vie a ouvert les portes pour étudier plus en profondeur la photo-physique du centre G qui, en réalité possède aussi un état métastable.

3.3 Dynamique de l'état métastable

Nous avons évoqué au chapitre 1 les mesures de résonance de spin effectuées par Lee et al. [66]. Cette étude a permis de mettre en évidence l'existence d'un état noir triplet de spin (état métastable $S = 1$). Cet état influence la dynamique de relaxation et peut en particulier expliquer l'existence d'un taux de recombinaison non radiatif Γ_{nr}^0 à température nulle. Nous avons appliqué les techniques utilisées par la communauté des centres NV du diamant [129] aux centres G, pour révéler la dynamique de l'état métastable et nous avons utilisé le premier dispositif (voir section 2.3.2.3) pour l'ensemble des mesures qui sont présentées dans cette section.

3.3.1 Description des mesures expérimentales

Il est possible de mesurer la population de l'état métastable du centre G avec des techniques similaires à celles utilisées pour résoudre le temps de relaxation longitudinale T1 pour les centres NV du diamant [91, 130]. Nous avons effectué l'ensemble des mesures qui sont présentées dans cette partie à basse température (20 K) sur l'échantillon GZF (voir section 2.1). Le principe de la mesure qui est schématisé dans la figure 3.17 (c) est le suivant : une première impulsion laser est appliquée avec une durée $t_{pulse} \gg 6$ ns permettant d'effectuer plusieurs cycles d'absorption-relaxation et d'atteindre un état d'équilibre des populations. Après un retard τ_d , une seconde impulsion laser, de durée et de puissance égale, dite de lecture va permettre de sonder la population de l'état métastable. Cette séquence est répétée un grand nombre de fois, typiquement 10^7 fois pour améliorer le rapport signal-sur-bruit. La figure 3.17 (b) montre l'évolution temporelle de

l'intensité de PL de l'impulsion de lecture (intégrée sur la plage spectrale d'émission des centres G, indiquée par l'air rose sur la figure 3.17 (a)) avec $\tau_d = 50 \mu\text{s}$, $t_{pulse} = 5 \mu\text{s}$ et une puissance laser $P = 750 \mu\text{W}$. Nous distinguons trois intervalles particuliers :

- $0 \mu\text{s} < t < 1 \mu\text{s}$: le signal de PL augmente jusqu'à un niveau de 900 c/s sur un temps de l'ordre de 60 ns (temps de montée de l'AOM voir section 2.3.2.3), puis redescend à un niveau de 800 c/s au bout de ~ 500 ns. Pendant ce régime transitoire, l'intensité de PL est plus grande que celle à l'état stationnaire; nous appelons "overshoot" le dépassement de PL aux temps courts, et son amplitude est dans ce cas-ci $\rho = \frac{900}{800} = 1.125$.
- $1 \mu\text{s} < t < 5 \mu\text{s}$: le signal de PL est stable à un niveau de 800 c/s pendant toute la durée de l'impulsion laser, et contribue pour 77% au signal total (et non 80% à cause de l'augmentation transitoire entre 0 et 1 μs).
- $t > 5 \mu\text{s}$: à la fin de l'impulsion, le signal de PL diminue dans un premier temps rapidement de 800 c/s à 100 c/s, puis connaît un second temps de décroissance de l'ordre de la μs . Au bout de 8 μs l'intensité de PL devient négligeable.

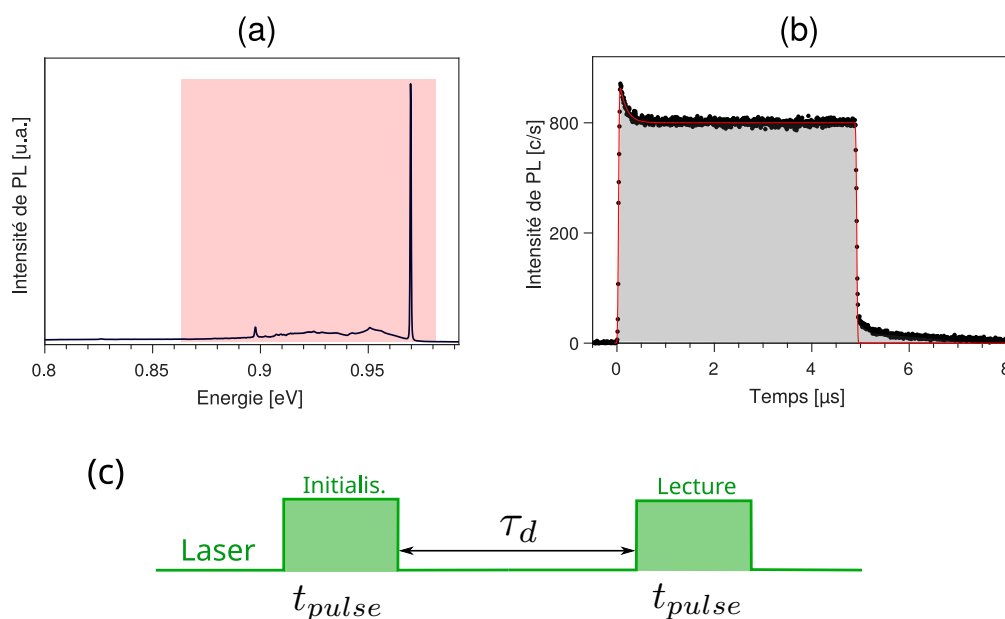


FIGURE 3.17 : (a) Spectre de PL des centres G; la zone rose indique le domaine d'intégration du signal de PL mesuré par les photodiodes. (b) Évolution temporelle du signal de PL de l'impulsion de lecture pour une puissance d'excitation de $750 \mu\text{W}$. (c) Séquence utilisée pour sonder la dynamique de l'état métastable constituée d'une impulsion d'initialisation et de lecture; τ_d est le retard et t_{pulse} est la durée des impulsions laser.

L'overshoot dépend de la puissance d'excitation. En figure 3.18 on représente les traces de

3. Résultats expérimentaux

l'intensité de PL jusqu'à $1.5 \mu\text{s}$ pour différentes puissances d'excitation. Nous avons normalisé chacune des traces par le niveau de signal en régime stationnaire. On distingue en particulier trois différentes phases :

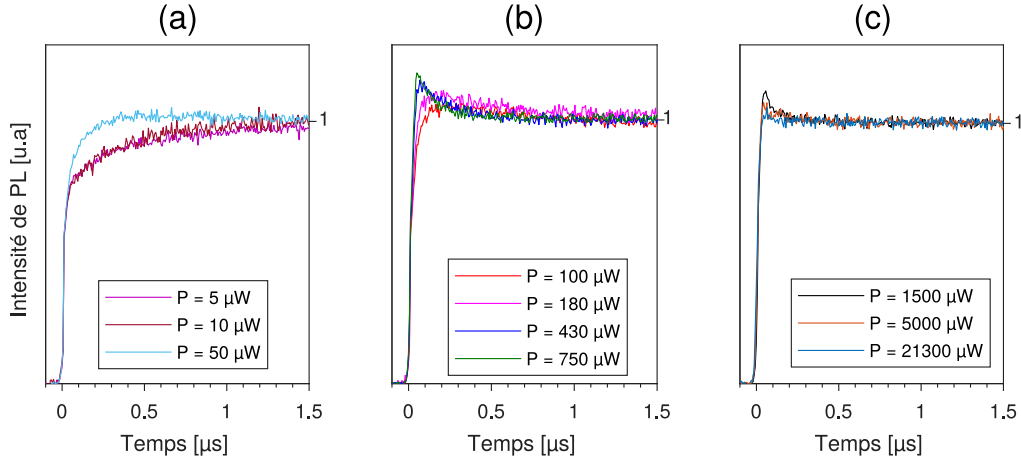


FIGURE 3.18 : Traces de PL aux temps courts ($t < 1.5 \mu\text{s}$) pour différentes puissances, après normalisation à l'intensité de signal en régime stationnaire.

- (I) $P < 50 \mu\text{W}$ (figure 3.18 (a)) : peu après le début de l'impulsion laser, l'intensité de PL croît progressivement vers le niveau stationnaire sans jamais le dépasser. Plus spécifiquement le signal de PL croît en deux temps : l'un rapide (60 ns) et l'autre plus long de l'ordre de la μs .
- (II) $50 \mu\text{W} < P < 750 \mu\text{W}$ (figure 3.18 (b)) : l'intensité de PL dépasse celle du niveau stationnaire avec l'apparition d'un overshoot qui semble superposé à la croissance lente du signal de PL de la phase (I). De plus le maximum de l'overshoot augmente avec la puissance pour un maximum à $P = 750 \mu\text{W}$.
- (III) $P > 750 \mu\text{W}$ (figure 3.18 (c)) : l'amplitude de l'overshoot diminue avec la puissance jusqu'à quasiment disparaître pour $P > 21300 \mu\text{W}$.

La dynamique concernant la phase (I) est semblable à celle mesurée par Song et al. [53] (voir figure 1.9) mais sur des échelles de temps bien plus courtes, nous reviendrons sur cette dynamique en section 3.3.5. D'un autre côté, les phases (II) et (III) sont bien expliquées par un simple modèle à trois niveaux qu'on présente ci-dessous.

3.3.2 Le modèle à trois niveaux

On propose ici un modèle à trois niveaux, basé sur les travaux de Lee et al. [66] pour interpréter nos mesures. Ce modèle est une extension de celui évoqué en section 3.1.4 où nous avons ajouté

un état métastable à une énergie intermédiaire entre l'état excité et fondamental. Un schéma du modèle est présenté en figure 3.19. L'état excité de population N_2 peut se désexciter radiativement vers le niveau fondamental de population N_1 en émettant un photon d'énergie 0.97 eV avec un taux de transition Γ_{21} . Il peut aussi se désexciter vers un niveau métastable de population N_3 avec un taux Γ_{23} . Le taux de transition entre l'état métastable et le niveau fondamental est noté Γ_{31} : c'est le temps de vie de l'état métastable. Le taux d'absorption des photons du laser par le système est noté Γ_a . Enfin Γ_{32} est le taux de "repompage" de l'état métastable.

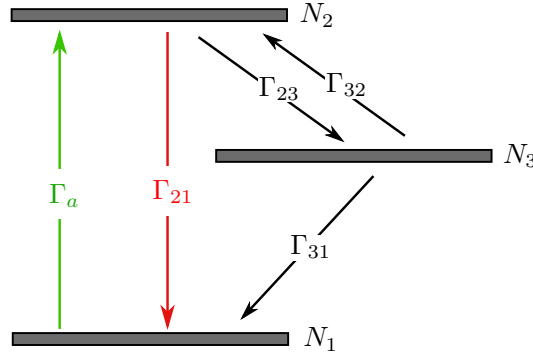


FIGURE 3.19 : Représentation d'un système à trois niveaux incluant un état fondamental N_1 , excité N_2 et métastable N_3 . Seulement les transitions autorisées par notre modèle sont indiquées.

Les équations d'évolution des populations sont données par (l'exposant (3) permet de se distinguer par rapport au modèle à deux niveaux) :

$$\begin{aligned}\dot{N}_1^{(3)} &= -\Gamma_a N_1^{(3)} + \Gamma_{21} N_2^{(3)} + \Gamma_{31} N_3^{(3)}, \\ \dot{N}_2^{(3)} &= \Gamma_a N_1^{(3)} - (\Gamma_{21} + \Gamma_{23}) N_2^{(3)} + \Gamma_{32} N_3^{(3)}, \\ \dot{N}_3^{(3)} &= \Gamma_{23} N_2^{(3)} - (\Gamma_{32} + \Gamma_{31}) N_3^{(3)}.\end{aligned}$$

En utilisant la conservation de population qui s'écrit $N_1^{(3)} + N_2^{(3)} + N_3^{(3)} = 1$, on obtient le système à deux équations suivant :

$$\begin{aligned}\dot{N}_1^{(3)} &= -(\Gamma_a + \Gamma_{31}) N_1^{(3)} + (\Gamma_{21} - \Gamma_{31}) N_2^{(3)} + \Gamma_{31}, \\ \dot{N}_2^{(3)} &= (\Gamma_a - \Gamma_{32}) N_1^{(3)} - (\Gamma_{21} + \Gamma_{23} + \Gamma_{32}) N_2^{(3)} + \Gamma_{32}.\end{aligned}\tag{3.24}$$

Il est plus convenable d'exprimer le système d'équations 3.24 sous forme matricielle :

$$\dot{\mathbf{N}} = \begin{pmatrix} \dot{N}_1^{(3)} \\ \dot{N}_2^{(3)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \cdot \mathbf{N} + \mathbf{B} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{N} + \mathbf{B},\tag{3.25}$$

$$\begin{aligned} a &= -(\Gamma_a + \Gamma_{31}), \\ b &= \Gamma_{21} - \Gamma_{31}, \\ c &= \Gamma_a - \Gamma_{32}, \\ d &= -(\Gamma_{21} + \Gamma_{23} + \Gamma_{32}), \end{aligned} \quad \text{et} \quad \mathbf{B} = \begin{pmatrix} \Gamma_{31} \\ \Gamma_{32} \end{pmatrix}.$$

avec

Comparaison avec un système à deux niveaux

Pour la condition initiale $N_1^{(3)}(0) = 1$ (avant l'impulsion laser, l'ensemble des centres sont dans leur état fondamental), la population de l'état excité $N_2^{(3)}(\infty)$ à l'état stationnaire se calcule en résolvant le système d'équation 3.24 avec $\dot{N}_i = 0$, où N_i est la population du niveau i , et on obtient :

$$N_2^{(3)}(\infty) = \frac{\Gamma_a(\Gamma_{31} + \Gamma_{32})}{\Gamma_a(\Gamma_{23} + \Gamma_{31} + \Gamma_{32}) + \Gamma_{21}(\Gamma_{31} + \Gamma_{32}) + \Gamma_{23}\Gamma_{31}}. \quad (3.26)$$

Nous avons défini en section 3.3.1 l'amplitude de l'overshoot ρ comme étant le rapport entre le maximum de l'overshoot et le niveau de signal stationnaire (en fin d'impulsion). Dans notre modèle, on peut définir l'amplitude de l'overshoot de la manière suivante :

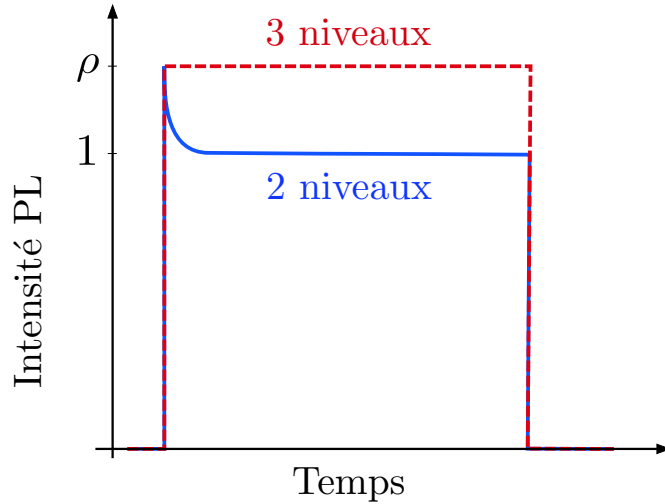


FIGURE 3.20 : Schéma montrant une trace du signal de PL pour un modèle à 2 niveaux (en rouge pointillé) et pour un modèle à 3 niveaux ; ρ est l'amplitude de l'overshoot qui est donnée par l'expression 3.27.

$$\rho = \frac{N_2^{(2)}(\infty)}{N_2^{(3)}(\infty)}, \quad (3.27)$$

où $N_2^{(3)}(\infty)$ et $N_2^{(2)}(\infty)$ sont respectivement la population à l'état stationnaire pour un modèle à 3 et 2 niveaux. Cette définition est illustrée par la figure 3.20 où la courbe pointillée rouge et

la courbe pleine en bleu correspondent respectivement à l'évolution temporelle du signal de PL pour le modèle à deux niveaux (introduit en section 3.1.4) et pour celui à trois niveaux. Au début de l'impulsion ($t = 0$) le signal de PL est identique pour le modèle à 3 niveaux et à 2 niveaux. Progressivement, sous excitation optique, la population de l'état excité est transférée vers l'état métastable, et la population qui s'y accumule n'est plus disponible pour la photoluminescence. En supposant que $\Gamma_{32} = 0$, et en utilisant les expressions 3.26 et 3.6 dans 3.27, on obtient l'expression suivante de ρ :

$$\rho = \frac{\Gamma_{23} \left(\frac{\Gamma_a}{\Gamma_{31}} + 1 \right)}{\Gamma_{21} + \Gamma_a} + 1. \quad (3.28)$$

On s'intéresse à deux cas particuliers :

- Pour $\Gamma_{23} = 0$, $\rho \approx 1$ est on se retrouve dans le cas d'un système à deux niveaux, puisque dans ce cas là l'état métastable n'est jamais occupé.
- Pour $\Gamma_{23} \neq 0$ on a, à faible puissance ($\Gamma_a \ll \Gamma_{31}, \Gamma_{21}$), $\rho \approx 1 + \frac{\Gamma_{23}}{\Gamma_{21}}$. Et l'amplitude de l'overshoot dépend seulement du rapport de branchement $\frac{\Gamma_{23}}{\Gamma_{21}}$. De manière intuitive, cela veut dire que le taux d'excitation est plus faible que le taux de relaxation de l'état métastable, et après chaque cycle absorption-relaxation la population de l'état métastable est nulle.

3.3.3 Mesure du temps de vie de l'état métastable

Le principe de l'expérience est le suivant : on mesure l'amplitude de l'overshoot en fonction du retard τ_d entre les impulsions d'initialisation et de lecture (voir figure 3.17 (c)). Si $\tau_d \ll \frac{1}{\Gamma_{31}}$ alors l'amplitude de l'overshoot sera minimum car l'état métastable sera encore occupé. Si au contraire $\tau_d \gg \frac{1}{\Gamma_{31}}$, la population de l'état métastable est nulle et on aura un overshoot d'amplitude maximale. La figure 3.21 (a) montre des traces du signal PL pour différents retards τ_d à puissance constante (on a choisit $P = 750 \mu\text{W}$ pour maximiser l'amplitude de l'overshoot). On voit que pour $\tau_d = 0.3 \mu\text{s}$ l'overshoot est absent, en revanche pour $\tau_d > 3 \mu\text{s}$ l'amplitude de l'overshoot ne cesse d'augmenter jusqu'à atteindre un maximum à partir de $\tau_d > 20 \mu\text{s}$. Avant d'aller plus loin on se doit de remarquer que les temps de montée diffèrent ; plus les retards sont longs et plus le temps de croissance du signal de PL après le début de l'impulsion est court. Cet effet a peut être la même origine que l'effet observé pour les faibles puissances (figure 3.17 (a)) mais cet aspect reste incertain actuellement.

Pour quantifier l'intensité du signal de PL pendant l'overshoot I_s et s'affranchir de la légère modification du temps de montée en début de pulse, on choisit une fenêtre temporelle $\Delta T = 180$ ns décalée de 100 ns par rapport au début de l'impulsion comme illustré par l'aire bleue dans la figure 3.21 (a). L'aire grisée quant à elle est la fenêtre temporelle correspondant au signal de

3. Résultats expérimentaux

référence I_0 de l'état stationnaire. On a tracé sur la figure 3.21 (b) la quantité $\frac{I_s}{I_0}$ en fonction du retard τ_d . Un bon accord est obtenu avec une fonction exponentielle de la forme :

$$y = c - ae^{-\tau_d/\Gamma_{31}}. \quad (3.29)$$

La courbe rouge correspond (figure 3.21 (b)) aux valeurs suivantes : $a = 0.11 \pm 0.01$, $c = 1.1 \pm 0.1$ et $\Gamma_{31} = (1.5 \pm 0.1) \times 10^{-1} \mu\text{s}^{-1}$. Cette mesure nous permet alors d'accéder directement à la valeur du temps de vie du métastable qui est de $\frac{1}{\Gamma_{31}} = 6.6 \mu\text{s}$. Cette valeur est plus de deux ordres de grandeur plus grande que le temps de vie de l'état excité du centre G (6 ns) et plus de trente fois supérieure au temps de vie de l'état métastable du centre NV du diamant [129].

Le signal ODMR obtenu par Lee et al. [66] implique qu'il y a au moins deux temps différents de relaxation de l'état métastable, qui correspondraient chacun aux états de spin $S = 0$ et $S = \pm 1$ du triplet. Cependant notre mesure a révélé un seul temps puisque l'accord entre la mesure et l'ajustement avec une mono-exponentielle est très bon. Il est possible que la dynamique de relaxation d'un des états du triplet soit trop rapide ou trop lente pour être mesurée par cette méthode. Pour s'en assurer il faudrait pouvoir contrôler la population du triplet du métastable. Cela s'effectue par des mesures de temps de vie de l'état métastable sous excitation micro-onde, comme celles réalisées pour le triplet d'état de spin du centre ST du diamant [131].

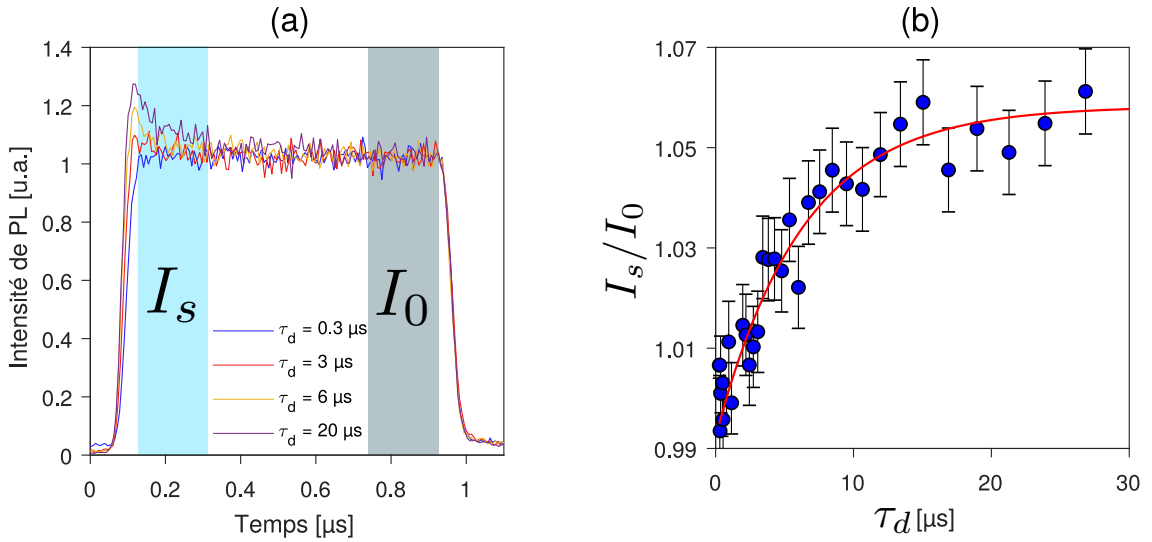


FIGURE 3.21 : (a) Traces du signal de PL obtenues pour différents retards τ_d . Les régions en bleu et en gris représentent respectivement le domaine temporel du signal de photoluminescence pendant l'overshoot (I_s) et pendant le régime stationnaire (I_0). (b) I_s/I_0 en fonction du retard τ_d ; la courbe rouge est un ajustement selon l'équation 3.29, avec $\Gamma_{31} = \frac{1}{6.6} \mu\text{s}^{-1}$.

3.3.4 Estimation de l'ensemble des paramètres

Nous estimons maintenant l'ensemble des paramètres du système à trois niveaux (figure 3.19). Pour cela on commence par résoudre analytiquement l'équation différentielle 3.25 qui peut se faire en posant [132] :

$$\mathbf{N} = e^{\mathbf{A}t}\mathbf{X}; \quad (3.30)$$

\mathbf{X} vérifie l'équation suivante : $\dot{\mathbf{X}} = e^{-\mathbf{A}t}\mathbf{B}$ et les solutions de cette dernière équation sont données par :

$$\begin{aligned} \mathbf{X}(t) &= \mathbf{X}(0) + \int_0^t dt' e^{-\mathbf{A}t'} \cdot \mathbf{B}, \\ \mathbf{X}(t) &= \mathbf{X}(0) + \mathbf{A}^{-1} \cdot [1 - e^{-\mathbf{A}t}] \cdot \mathbf{B}. \end{aligned} \quad (3.31)$$

En remplaçant l'expression 3.31 de \mathbf{X} dans l'équation 3.30 on obtient finalement :

$$\mathbf{N}(t) = e^{\mathbf{A}t} \left(\mathbf{N}(0) + \mathbf{A}^{-1} \cdot [1 - e^{-\mathbf{A}t}] \cdot \mathbf{B} \right), \quad (3.32)$$

où $\mathbf{N}(0) = \mathbf{X}(0)$ représente les populations initiales du système. Pour avoir des solutions analytiques il faut calculer $e^{\mathbf{A}t}$ ce qui peut se faire en diagonalisant \mathbf{A} , soit : $e^{\mathbf{A}t} = \mathbf{P}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} e^{\lambda_1 t} & 0 \\ 0 & e^{\lambda_2 t} \end{pmatrix} \cdot \mathbf{P}$, où $\lambda_{1,2} = \frac{a+d}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(a+d)^2 - 4\det(\mathbf{A})}$ sont les deux valeurs propres de la matrice \mathbf{A} , et $\mathbf{P} = \begin{pmatrix} u_1 & u_2 \\ v_1 & v_2 \end{pmatrix}$ est la matrice de passage qui est composée des vecteurs colonnes $\mathbf{V}_i = \begin{pmatrix} u_i \\ v_i \end{pmatrix}$ qui vérifient l'équation $\mathbf{A}\mathbf{V}_i = \lambda_i\mathbf{V}_i$. La relation 3.32 s'écrit finalement de la manière suivante :

$$\mathbf{N}(t) = \mathbf{P}^{-1} \left[\begin{pmatrix} e^{\lambda_1 t} & 0 \\ 0 & e^{\lambda_2 t} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \alpha \\ \epsilon \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \gamma \\ \delta \end{pmatrix} \right],$$

avec $\begin{pmatrix} \alpha \\ \epsilon \end{pmatrix} = \mathbf{P}^{-1} \cdot \mathbf{N}(0) - \begin{pmatrix} \gamma \\ \delta \end{pmatrix}$ et $\begin{pmatrix} \gamma \\ \delta \end{pmatrix} = -\mathbf{D}^{-1} \cdot \mathbf{P}^{-1} \cdot \mathbf{B}$.

En particulier la population de l'état excité $N_2(t)$ est donnée par :

$$N_2^{(3)}(t) = v_1\alpha e^{\lambda_1 t} + v_2\epsilon e^{\lambda_2 t} + v_1\gamma + v_2\delta. \quad (3.33)$$

L'expression 3.33 peut être simplifiée en remarquant que $v_1\alpha + v_2\epsilon = -(v_1\gamma + v_2\delta)$; d'où on en déduit

$$\frac{N_2^{(3)}(t)}{N_2^{(3)}(\infty)} = 1 - \left[\frac{v_1\alpha}{v_1\alpha + v_2\epsilon} e^{\lambda_1 t} + \frac{v_2\epsilon}{v_1\alpha + v_2\epsilon} e^{\lambda_2 t} \right]. \quad (3.34)$$

L'intensité de PL au cours du temps de ce système est proportionnelle à la population de l'état $N_2^{(3)}(t)$ donnée par 3.34 qui dépend des 5 paramètres suivants : Γ_{21} , Γ_{23} , Γ_{31} , Γ_a et Γ_{32} .

3. Résultats expérimentaux

Ce modèle ne prend en compte qu'un unique système à trois niveaux et ne peut décrire fidèlement les résultats expérimentaux. En effet nous avons vu sur la figure 3.18, que la forme de l'overshoot dépend de la puissance d'excitation. Ainsi chaque centre G sous le faisceau gaussien est excité par une puissance différente, le signal total est alors la somme de chaque contribution :

$$I_{PL}(t) = \eta \Gamma_r N_{tot}^{(3)}(t), \quad (3.35)$$

où N_{tot} est la population moyenne de l'état excité pour ensemble de centres G. Pour calculer N_{tot} nous ne pouvons plus utiliser la méthode analytique vu en section 3.1.4 conduisant à l'équation 3.11. Nous avons alors considéré un nombre fini N_G de centres G répartis de façon uniforme sous le faisceau gaussien. La population moyenne de l'état excité d'un ensemble de centres G est dans ce cas donnée par :

$$N_{tot}^{(3)}(t) = \frac{1}{N_G} \sum_{\mathbf{r}_i} N_2^{(3)}(p(\mathbf{r}_i), t) = \frac{1}{N_G} \sum_{p_i} N_2^{(3)}(p_i, t), \quad (3.36)$$

où $p_i = p_0 e^{r_i^2/2\omega^2}$ est la puissance d'excitation du centre i qui est à la position \mathbf{r}_i . Pour l'ensemble des ajustements qui vont suivre on a pris $N_G = 64$ (8×8 centres) car il correspond au meilleur compromis en terme de temps de calcul pour ajuster nos résultats expérimentaux (pour plus de détails voir C).

Avec cette procédure nous pouvons ajuster fidèlement les données expérimentales. La courbe rouge en figure 3.17 (b) est un ajustement du signal de PL par l'équation 3.35 convolué avec une gaussienne de largeur $\sigma = 60$ ns, avec les paramètres suivants (les valeurs sont données en ns^{-1}) :

Γ_{21}	Γ_{31}	Γ_a	Γ_{32}	Γ_{23}
$\frac{1}{6.5}$	$\frac{1}{6600}$	$\frac{1}{28}$	$\frac{1}{182}$	$\frac{1}{84}$

TABLE 3.1 : Paramètres d'ajustement (donnés en ns^{-1}) choisi pour ajuster la mesure (3.17) ;

La courbe calculée est en très bon accord avec la mesure sauf à partir de $t = 5 \mu\text{s}$ après l'extinction du laser. En effet, le long temps de déclin du signal de PL n'est pas décrit par le modèle actuel. Nous apporterons des éléments de réponse sur l'origine de ce phénomène en section 3.3.5.

Notre modèle comporte 5 paramètres et nous expliquons ci-dessous comment ceux-ci sont choisis.

1. Γ_{31} est le temps de vie de l'état métastable, que l'on a mesuré indépendamment en section 3.3.3.

2. Γ_{23} et Γ_{21} ne sont pas indépendants parce que lié par la relation $\Gamma_{23} + \Gamma_{21} \leq \frac{1}{\tau_0}$, où τ_0 est le temps de vie de l'état excité du centre G déterminé en section 3.2.1 à température nulle. Nous supposons par la suite que les transitions radiatives ne se font que via le métastable, ainsi :

$$\Gamma_{23} + \Gamma_{21} = \frac{1}{\tau_0},$$

et il suit que $\Gamma_r = \Gamma_{21}$.

3. il reste 3 paramètres d'ajustement indépendants : Γ_{23} , Γ_{32} et Γ_a , qui sont estimés selon la procédure décrite ci-dessous.

On a procédé à un ajustement systématique des mesures de la trace de PL en fonction de la puissance d'excitation présentées figure 3.18 par l'expression 3.35. Les seuls paramètres qui ont été changés sont Γ_a et Γ_{32} et nous avons gardé constant Γ_{23} . Les résultats de l'ajustement pour chaque puissance sont indiqués par les lignes rouges en figure 3.22 (a), et la valeur de $\Gamma_{23} = \frac{1}{84} \text{ ns}^{-1}$ est celle pour laquelle l'ajustement est en accord avec les résultats quelle que soit la puissance d'excitation. On remarque tout d'abord que pour les faibles puissances ($P \leq 180 \mu\text{W}$) l'ajustement a tendance à surestimer le signal de PL aux temps courts. Ceci indique que le long temps de montée observé aux faibles puissances (figure 3.18 (a)) n'est pas expliqué par notre modèle, cela est potentiellement dû à une conversion de l'état de charge du défaut. En revanche pour les plus hautes puissances ($P > 180 \mu\text{W}$) l'ajustement reproduit fidèlement les données.

A partir de $P = 10000 \mu\text{W}$ (voir figure 3.18 (c)), la trace de PL est quasiment plate (overshoot quasiment absent), il devient alors difficile de procéder à un ajustement ce qui conduit à des barres d'erreurs relativement étendu (80%). Nous nous sommes donc concentré seulement sur des puissances $P < 2500 \mu\text{W}$. On montre dans la figure 3.22 (b) les valeurs des paramètres utilisés pour chaque puissance.

De manière qualitative les paramètres Γ_a et Γ_{32} augmentent linéairement avec la puissance. Les droites rouges sont des fonctions linéaires calculées pour les coefficients de proportionnalité (données en $\text{ns}^{-1} \mu\text{W}^{-1}$) suivant :

ξ_a	ξ_{32}
$(8 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-6}$

où ξ_a et ξ_{32} correspondent respectivement aux pentes des ajustement linéaires de Γ_a et Γ_{32} .

Premièrement, ces résultats vérifient bien le fait que Γ_a (taux de porteurs photo-générés) soit proportionnel à la puissance d'excitation. Deuxième, il y a une décade entre le taux d'absorption et le taux de repompage. L'augmentation de Γ_{32} explique pourquoi l'amplitude de l'overshoot

3. Résultats expérimentaux

diminue avec la puissance à partir de $P = 1500 \mu\text{W}$ dans les figures 3.18 (b) et 3.22 (a). En effet cette puissance correspond au régime d'excitation où $\Gamma_{32} \sim \Gamma_{23}$ (illustré par la ligne pointillée horizontale dans la figure 3.22 (b)). Dans ce régime, la population de l'état métastable diminue et se traduit par une diminution de l'amplitude de l'overshoot.

En définitif, l'utilisation d'un modèle à trois niveaux a permis de décrire quantitativement nos résultats de PL résolue dans le temps aux échelles de temps μs où la population de l'état métastable affecte l'intensité de PL. Une particularité est la présence d'un mécanisme de repompage de l'état métastable qui devient de plus en plus efficace à mesure que la puissance augmente.

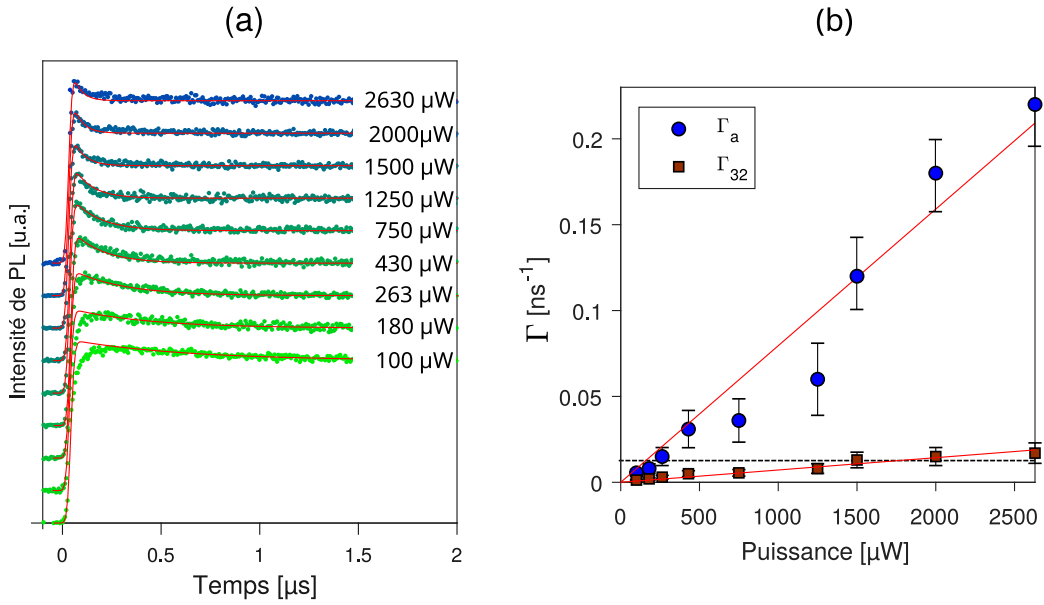


FIGURE 3.22 : (a) Ajustement des mesures (courbes rouges) en considérant un ensemble de systèmes à trois niveaux pour différentes puissances. (b) Paramètres d'ajustement Γ_a et Γ_{32} en fonction de la puissance ; les droites rouges sont des fonctions linéaires.

3.3.5 État Phosphorescent

Après avoir étudié la dynamique de l'état métastable, nous nous penchons maintenant sur l'existence d'un signal de PL après extinction du laser, observée dans la figure 3.17 (b). On a vu que cet effet ne pouvait pas être expliqué par un modèle à trois niveaux (la courbe calculée en rouge figure 3.17 (b) ne reproduit pas les données après extinction du laser). Nous avançons ici deux possibilités : soit cela est dû à une autre forme du centre G (changement de conformation ou d'état de charge) soit à un autre défaut. Ces deux causes sont difficiles à distinguer, en revanche

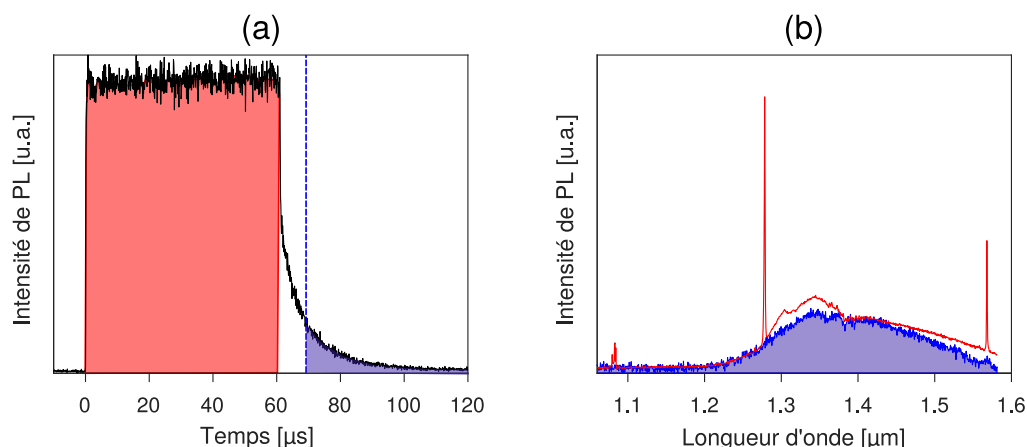


FIGURE 3.23 : (a) Trace temporelle du signal de photoluminescence d'un ensemble de centres G de l'échantillon Si_3N_4 avec une impulsion de lecture de durée $50 \mu\text{s}$. (b) En rouge le spectre de PL intégrée sur toute la plage temporelle et en bleu le spectre intégré dans la partie descente du signal de PL.

on peut prouver que le signal de PL aux temps longs n'est pas causé par la forme B^0 des centres G.

Nous avons cherché à mesurer le spectre de PL après extinction du laser sur l'échantillon GZF (utilisé pour obtenir les résultats précédents) mais en vain, étant donné que le rapport signal-sur-bruit est trop faible. C'est alors que nous avons remarqué que l'intensité PL après extinction était beaucoup plus importante sur l'échantillon Si_3N_4 (voir 2.1) même à très forte puissance. Nous avons alors pu mesurer le spectre dans le noir, sur cet échantillon (spectre bleu figure 3.23 (b)). Avant de décrire ces résultats nous détaillons dans ce qui suit, la méthode qui a été utilisée.

La technique qui nous a permis d'effectuer cette mesure est basée sur l'utilisation d'un hacheur optique, qu'on a disposé devant la fente d'entrée du spectromètre. Le hacheur optique est ensuite synchronisé en opposition de phase avec les trains périodiques de l'excitation laser. De cette façon le signal de PL est transmis vers le spectromètre seulement lorsque l'excitation laser est éteinte. Cette technique simple utilisant un système mécanique possède un sérieux désavantage qui est que le temps de montée du découpage optique est de $20 \mu\text{s}$. Il faut alors qu'il reste un signal suffisant $20 \mu\text{s}$ après l'excitation laser pour espérer obtenir un rapport signal sur bruit suffisant. Cet aspect est montré par la figure 3.23 (a). La trace temporelle de couleur noire correspond au signal de PL intégré entre 1200 nm et 1450 nm pour une impulsion laser de $50 \mu\text{s}$ mesurée sur l'échantillon Si_3N_4 . On observe qu'après l'extinction laser, le signal connaît tout d'abord un rapide déclin jusqu'à environ la moitié de I_0 (voir section 3.21) puis le signal diminue exponentiellement sur une durée de plus $50 \mu\text{s}$; $20 \mu\text{s}$ après l'extinction laser l'intensité du signal est significatif ($\sim \frac{I_0}{3}$), pour pouvoir mesurer le spectre de PL. Ce dernier est montré sur la figure 3.23 (b) par la

3. Résultats expérimentaux

courbe de couleur bleue.

Nous comparons le spectre bleu au spectre mesuré sur toute la plage temporelle (en rouge). La première différence est que le spectre bleu ne possède pas de ZPL, de plus on ne distingue pas de structures dans la bande latérale associées à la densité d'états des phonons du silicium (voir section 3.1.1). En revanche il est clair que ce nouveau signal de PL est aux mêmes longueurs d'onde que celles des centres G. Nous pensons que ce spectre pourrait être celui d'une autre forme du centre G, plus spécifiquement la forme B^- et que la dynamique sous-jacente pourrait aussi expliquer le temps de montée observé à faible puissance dans la figure 3.18 (a).

Cette hypothèse est basée sur la figure 3.24 (a), où on montre les traces du signal de PL pour les faibles puissances jusqu'à un temps de $t = 10 \mu s$ sur l'échantillon GZF. Pour gagner en clarté on montre dans la figure 3.24 (b) l'intensité de PL moyenne intégrée dans la première μs de l'impulsion laser, et durant la première μs suivant l'extinction laser. On voit que plus l'intensité en début d'impulsion est grande plus le signal lié à l'autre forme du centre G est faible. Cette observation suggère que ces deux dynamiques sont corrélées.

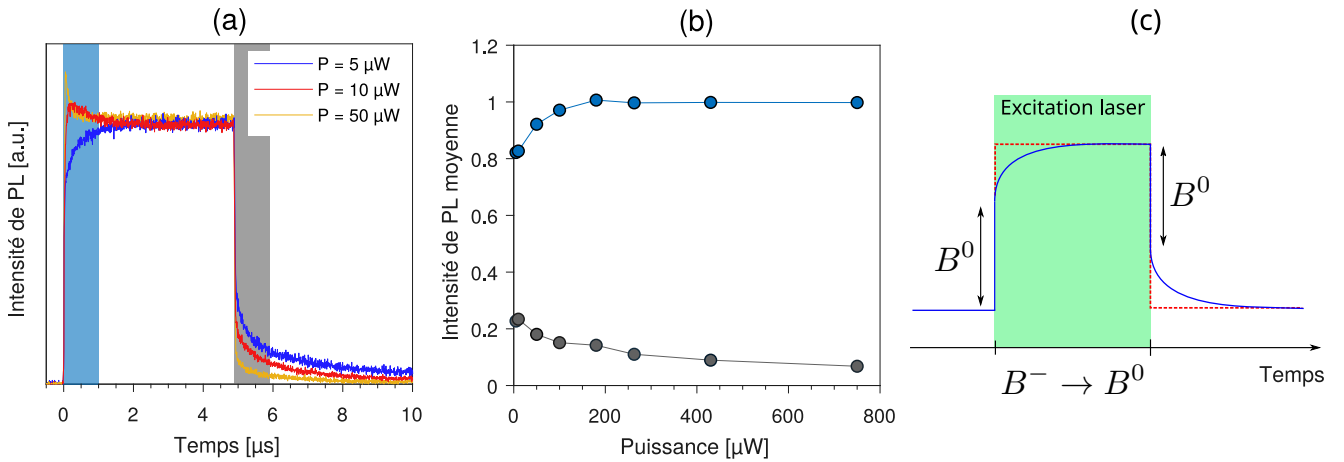


FIGURE 3.24 : (a) Traces temporelles du signal de PL pour différentes puissances sur un intervalle de temps de $10 \mu s$ pour une impulsion de lecture de $5 \mu s$; les zones ombragées noire et bleue indiquent respectivement l'intégration temporelle sur $1 \mu s$ du signal de PL en début d'impulsion et après la fin de l'impulsion. (b) Intensité moyenne en début de pulse (en noir) et en fin de pulse. (c) Schéma expliquant la dynamique de conversion d'états de charge du centre G.

Pour expliquer ce phénomène nous proposons l'interprétation tel que schématisée figure 3.24 (c) :

- A l'équilibre thermodynamique (avant l'impulsion laser) les centres G sont dans les formes B^- et B^0 .
- Le laser excite les centres G ce qui conduit à une montée rapide du signal associé au signal de PL des centres G initialement dans la forme B^0 .

En parallèle, se produit la conversion $B^- \rightarrow B^0$ par changement de l'état de charge, qui se traduit par une augmentation plus lente du signal de PL. A l'état stationnaire on aura un nouvel équilibre des populations des formes B^0 et B^- , d'autant plus déplacé vers $[B^0] \gg [B^-]$ que la puissance P est grande.

- Une fois l'excitation terminée, les centres G dans la forme B^0 se dés excitent rapidement ($6ns$), et les centres dans la forme B^- conduisent au signal de PL de décroissance lente ($\tau \sim 1\mu s$).

Ce scénario pourrait permettre de réconcilier les mesures de PL et d'EPR réalisées par Song et al. [53]. En effet les mesures d'EPR ont montré une conversion $A^- \rightarrow B^-$ sous photo-excitation, alors que les mesures de PL sont interprétées par la conversion $A^- \rightarrow B^0$. Dans ce papier [53] tout est basé sur le fait que seule la forme B^0 est luminescente (le signal de PL détecté correspond seulement à la ZPL à 1278 nm). Selon notre étude nous pensons que la forme B^- émet aussi de la lumière mais sans ZPL.

3.3.6 Conclusion

Dans cette troisième section nous avons exploré la dynamique de l'état métastable des centres G. Nous avons vu qu'après un temps supérieur à $30 \mu s$ dans le noir, l'intensité de photoluminescence des centres G présente un overshoot aux temps courts. Nous avons interprété ces résultats par un modèle à trois niveaux, qui se présente comme une extension du modèle à deux niveaux vu en section précédente. Nous avons pu mesurer le temps de vie de l'état métastable qui est de $6.6 \mu s$. Nous avons pu décrire la dépendance en puissance de cette dynamique en introduisant un taux de repompage du métastable proportionnel à la puissance. Enfin ce modèle ne décrit pas la totalité des mesures, en effet on a remarqué qu'après extinction laser il résidait pendant plusieurs μs un signal de photoluminescence. Nous avons attribué ce phénomène à une conversion de l'état de charge du défaut, entre la forme neutre du centre G qui donne lieu au spectre de photoluminescence des centres G et une forme qui donne un signal de photoluminescence sans raie à zéro phonon. Ces résultats nous permettront par la suite de comparer la photo-physique d'un ensemble de centres G avec celle de centres uniques.

3.4 Source de photons unique dans le silicium

Un enjeu majeur pour le développement de réseaux optiques quantiques est la fabrication de sources de photons uniques ("SPS = single photon source") efficaces [133–136]. Idéalement, une telle source doit émettre, à la demande, un photon et un seul. Plus particulièrement, dans l'échange de clés quantiques ("Quantum Key Distribution = QKD"), les photons sont utilisés en tant que bits quantiques volants pour transporter une information avec une sécurité inviolable [137].

Historiquement, les premières observations d'émission de photons uniques ont été réalisées avec des atomes et des ions piégés dans les années 70 [138, 139]. Au début de 21ème siècle, des sources de photons uniques à l'état solide ont vu le jour. Elles ont un avantage sur les ions piégés car elles peuvent être plus facilement couplées à des dispositifs photoniques, tel que les guides d'onde ou les cavités, et ont permis une avancée majeure dans le domaine de la cryptographie quantique. Une des sources de photons uniques, la plus connue et utilisée, est le centre NV du diamant. Bien que la cryptographie quantique a été démontrée en utilisant ce centre [140–144], les photons émis ne sont pas compatibles avec les longueurs d'onde de communication par fibre optique qui se situent dans le domaine du proche infrarouge.

De nombreux efforts ont été mis en œuvre pour réaliser une SPS compatible avec les longueurs d'onde télécoms. Les boîtes quantiques InAs/InP en sont un parfait exemple [145]. Ils émettent dans le proche infra-rouge, et ont permis d'effectuer des échanges de clés quantiques sur une distance de 120 km [146]. Seulement l'intégration de boîtes quantiques dans des puces de circuits optiques fait pour la plupart en silicium, requiert des procédés de fabrication élaborés qui font intervenir plusieurs matériaux.

De nombreux centres uniques différents ont été découverts dans le carbure de silicium et émettent des photons uniques dans le domaine des longueurs d'onde télécoms [147]. Mais le carbure de silicium, bien qu'il fait preuve, ces dernières, d'une attraction considérable pour le développement de dispositifs électroniques fonctionnant à haute température et forte puissance, il n'égale pas le savoir-faire acquis depuis les années 60 dans l'industrie à base de silicium. En dépit de l'énorme potentiel offert par le silicium pour la réalisation de dispositifs photoniques, aucune source de photons uniques n'a été observée dans ce matériau. C'est dans ce contexte que nous présentons la première observation d'une émission de photons uniques dans le silicium issus de centres uniques.

La présentation de ces résultats se fera deux étapes : tout d'abord nous discuterons des propriétés optiques d'un centre G unique. Puis nous décrirons nos résultats sur d'autres centres uniques qui ne sont a priori pas des centres G.

3.4.1 Propriétés optiques d'un centre G unique

Nous présentons nos résultats expérimentaux obtenus entièrement grâce au nouveau dispositif (section 2.2.2) pour un centre unique particulier découvert sur l'échantillon PRB (voir section 2.1) à $\sim 200 \mu\text{m}$ d'une zone irradiée par des protons. On montre qu'il s'agit d'une source brillante de photons uniques. Nous comparons ses propriétés optiques à celles d'un ensemble de centres G. Enfin, nous étudions la polarisation du signal émis par ce centre unique.

3.4.1.1 Émission de photons uniques

La figure 3.25 (a) montre une carte de $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ de l'intensité de PL pour une excitation laser d'énergie 2.3 eV (532 nm) et de puissance $30 \mu\text{W}$, à une température de 30 K. On a choisit cette température car le rapport signal-sur-bruit est deux fois plus grand qu'à 10 K. Cela est peut-être dû à de nombreux défauts qui contribuent au bruit de fond, mais des mesures plus approfondies sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse. On observe plusieurs points chauds de diamètre caractéristique $1 \mu\text{m}$, dispersés sur la carte. On s'intéresse en particulier au point chaud encerclé en rouge où l'intensité de PL mesurée sur celui-ci est de plus de 4500 c/s et de 700 c/s à l'extérieur.

Pour vérifier que ce point chaud correspond bien à une source de photons uniques, on a effectué une mesure d'auto-corrélation de l'intensité qui est montrée par les points bleus sur la figure 3.25 (b), à une puissance de $5 \mu\text{W}$. La valeur de l'histogramme à $\tau = 0$ ns est de 0.3 et prouve l'émission de photon unique [car < 0.5 (voir section 2.3.2.4)].

Pour des temps τ aux environs de ~ 10 ns les données expérimentales dépassent la valeur de 1. Ceci est caractéristique d'un effet de bunching de photons bien connu pour les centres NV du diamant [132]. Cet effet est dû à la présence d'un état métastable dont sa dynamique a été exploré précédemment (3.3) pour un ensemble de centres G. Enfin on doit préciser que ce centre est résistant à plusieurs cycle de refroidissement-réchauffement, ce qui n'est pas le cas pour tous les centres étudiés. Ce point est très important pour la nano-fabrication de dispositifs intégrés dans le futur. Pour la suite, ce centre sera appelé J0.

3.4.1.2 Spectre de photoluminescence

Le spectre de PL du centre unique J0 est présenté figure 3.26 (a). Il est composé d'une raie à zero phonon centrée à 0.975 eV et d'une bande latérale de phonons à plus basse énergie. On a indiqué par une ligne verticale en pointillés noirs dans la figure 3.26 (a) la position de la ZPL d'un ensemble de centres G qui montre que la ZPL du centre J0 est décalée de 7 meV vers les plus hautes énergies. Ce décalage de la ZPL par rapport à celle des ensembles peut s'expliquer par des effets de contrainte locale qui modifie la position de la ZPL [148]. La largeur à mi-hauteur de la ZPL du centre J0 est de $120 \mu\text{eV}$. Bien que cette valeur approche la limite de résolution du spectromètre ($150 \mu\text{eV}$), il existe tout de même une réduction de la largeur de raie par rapport à un ensemble de centres G ($300 \mu\text{eV}$), à cause de la suppression de l'élargissement inhomogène.

Le spectre présente aussi une bande latérale de phonons à plus basse énergie. En figure 3.26 (b) on a superposé en échelle semi-logarithmique le spectre du centre unique J0 (en bleu) et celui d'un ensemble de centres G (en rouge). Pour pouvoir comparer les deux spectres, ils sont tout deux normalisés par rapport au maximum de leur ZPL, de plus ils sont tout deux représentés en fonction du décalage par rapport à la position de leur ZPL respectives. Bien que semblables, les

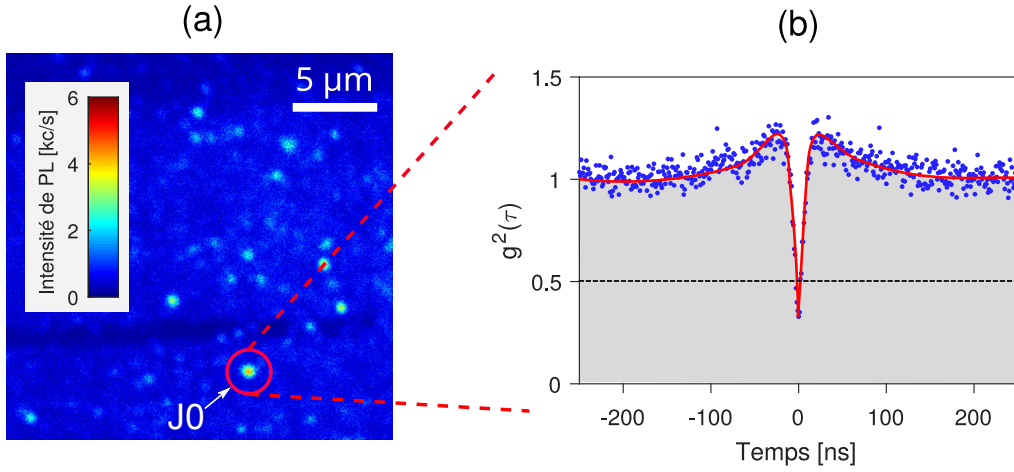


FIGURE 3.25 : (a) Cartographie de l'intensité de PL d'une zone de l'échantillon PRB à 30 K. Le point chaud encerclé en rouge correspond à un centre unique appelé J0. (b) Mesure d'auto-corrélation de l'intensité du centre J0 à une puissance $5 \mu\text{W}$. Les données expérimentales sont les points bleus et la courbe rouge est un ajustement par un modèle à trois niveaux avec $g^2(0) = 0.32 \pm 0.01$. En prenant en compte le rapport signal-sur-bruit on obtient $g_{corr}^2(0) = g^2(0) + 1 - \rho^2 = 0.03 \pm 0.01$, où $\rho = \frac{4500-700}{4500} = 0.84$.

deux PSB ne sont pas strictement superposables :

- En moyenne l'intensité de la PSB de J0 est 20 % plus intense que pour l'ensemble de centres G. Cela ne peut pas provenir de la différence de la largeur de ZPL, qui aurait tendance à réduire l'intensité de la PSB dans le cas du centre unique.
- On observe que les premiers maxima de la PSB ne sont pas à la même énergie. Si le premier pic de la PSB du spectre des ensembles à $\Delta E = -20 \text{ meV}$ correspond aux modes de phonons TA au point X (voir figure 3.3), le premier pic du spectre bleu à $\Delta E = -14 \text{ meV}$ correspondrait à des modes de phonons de plus basse énergies.
- Étant donné que la raie E ($\Delta E = -70 \text{ meV}$) est caractéristique de la recombinaison assistée par un phonon dans des ensembles de centres G, avec un mode de vibration spécifique qui ne correspond pas à un phonon du silicium, ceci suggère que la structure d'un centre isolé serait différente de celle des ensembles [72].

Bien qu'il y est une forte ressemblance entre ces deux spectres, il est difficile à l'heure actuelle d'affirmer catégoriquement que le centre unique J0 correspond bien à un centre G unique.

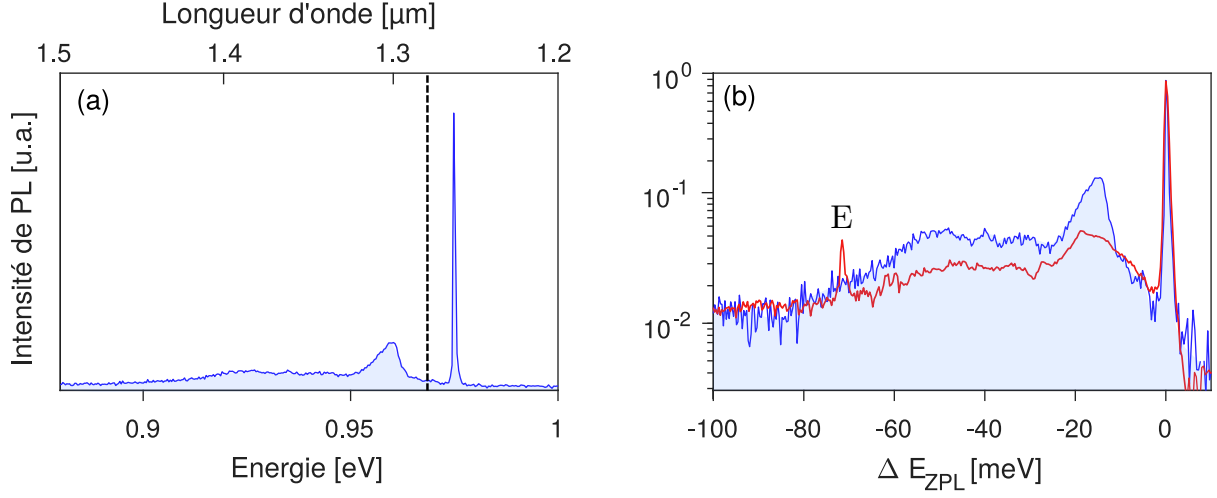


FIGURE 3.26 : (a) Spectre de PL du centre J0 à la température de 30 K ; la ligne pointillée noire indique l'énergie de la ZPL d'un ensemble de centres G. (b) Spectre de PL du centre J0 (en bleu) et d'un ensemble de centres G (en rouge) ; l'axe des abscisses est le décalage par rapport à l'énergie de la ZPL.

3.4.1.3 Courbe de saturation et photo-stabilité

Nous avons étudié la saturation de l'émission du centre J0, dont le résultat est montré dans la figure 3.27 (a). A faible puissance d'excitation ($P < 20 \mu\text{W}$) l'intensité de PL augmente jusqu'à une intensité de 6000 c/s. Pour $P > 20 \mu\text{W}$ l'intensité augmente faiblement et tend vers une valeur limite d'environ 8000 c/s. L'intensité de PL sature contrairement à un ensemble de centres G (voir section 3.1.4). Ceci est une conséquence de la nature unique du centre. Pour ajuster les données expérimentales on a repris l'équation 3.8 concernant un unique système à deux niveaux, qui pour rappel, est donnée par

$$I_{PL} = A \frac{P}{1 + \frac{P}{P_{sat}}}, \quad (3.37)$$

où P_{sat} est la puissance de saturation et A est un coefficient de proportionnalité. Les paramètres d'ajustement correspondant à la courbe rouge en figure 3.27 (a) sont : $P_{sat} = 9.0 \pm 0.2 \mu\text{W}$ et $A = 10.0 \pm 0.5 \text{ kc/s}$. On a mesuré la puissance de saturation pour un ensemble de centres G avec le même dispositif, selon la méthode décrite en section 3.1.4, et on a obtenu $P_{sat} = 20 \mu\text{W}$. Cette valeur est près de deux fois plus grand que la puissance de saturation pour le centre isolé ($9.0 \pm 0.2 \mu\text{W}$). Ceci peut s'expliquer par le fait que le modèle que nous avons choisi pour décrire la saturation d'un ensemble de centres G ne prenait pas en compte les différentes orientations du centre. Le très bon accord de l'ajustement montre que la dépendance en puissance de l'intensité de PL peut être décrite par un unique système à deux niveaux.

Un point important, concernant les sources de photons uniques, et leur photo-stabilité. En

3. Résultats expérimentaux

effet il est important que le nombre de photons émis par la source soit constant en vue de futures applications comme la cryptographie quantique. C'est d'ailleurs un sérieux désavantage pour les nano-cristaux qui peuvent basculer entre un état noir et brillant [149]. Pour tester ce dernier point on a mesuré l'intensité de PL pendant 30 minutes (figure 3.27 (b)) à une puissance de $\frac{P}{P_{sat}} = 6.7$. Nous constatons que l'intensité de PL est stable et ne présente pas de changements brusques ("blinking") et a fortiori pas d'extinction complète de la PL, même à une puissance presque 7 fois supérieure à la puissance de saturation.

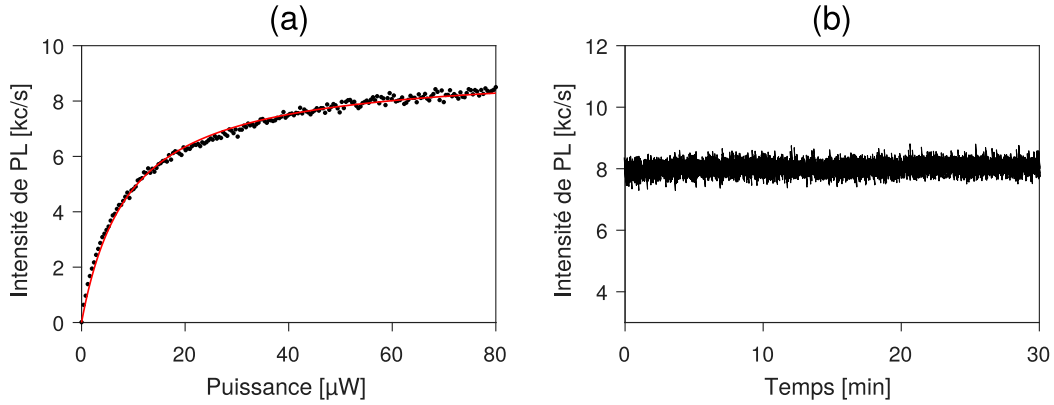


FIGURE 3.27 : (a) Intensité de PL du centre J0 en fonction de la puissance d'excitation ; la courbe rouge est un ajustement par l'équation 3.37 avec $P_{sat} = 9.0 \pm 0.2 \mu\text{W}$ et $A = 10 \pm 1 \text{ kc/s}$. (b) Trace temporelle durant 30 minutes de l'intensité de PL en excitation continue de puissance $60 \mu\text{W}$.

3.4.1.4 Mesure de temps de vie

On a mesuré le temps de vie du centre J0 (points rouges, figure 3.28 (a)) à la température de 30 K. Sur les deux décades mesurées le déclin de l'intensité de PL est mono-exponentiel avec un temps de déclin 34 ns (la ligne bleue est ajustement par une fonction mono-exponentielle). Ce temps de vie est plus grand que celui mesuré pour les ensembles de centres G [6 ns (voir section 3.2.1)], les données correspondantes étant rappelées avec les points noirs. Comme pour la bande latérale de phonon, nous observons à nouveau un comportement différent à l'échelle d'un centre unique, alors que nous étudions des aspects a priori intrinsèques de ces défauts.

Notre collaborateur Pascal Pochet de l'université de Grenoble suggère que la structure du centre dépende de la densité locale d'atomes de carbone (voir section 1.3). Dans le cas d'un ensemble de centres G on aurait plutôt la formation d'un bi-complexe composé de deux centres G dans leur forme B^0 , alors que pour un centre unique on aurait un seul complexe B^0 , le bi-complexe étant 500 meV moins énergétique qu'un unique complexe B^0 .

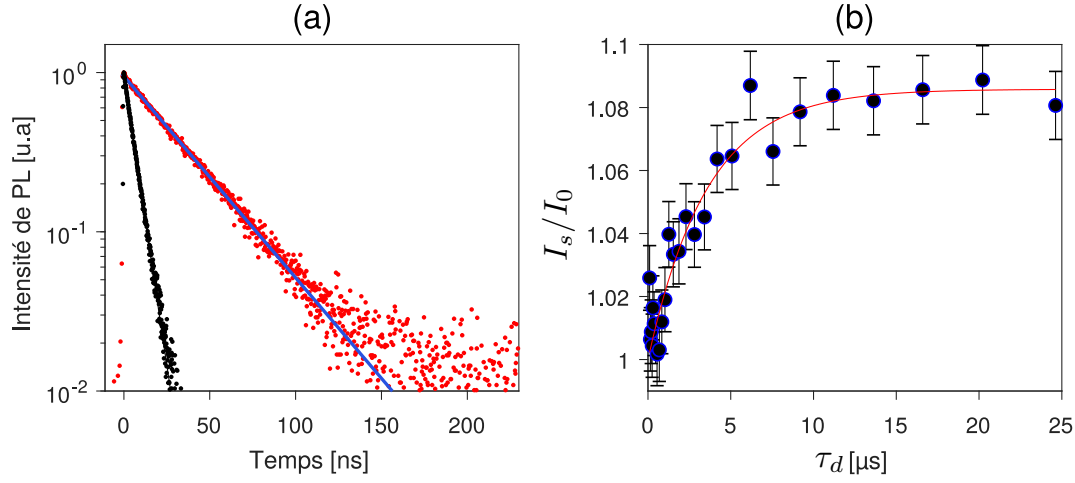


FIGURE 3.28 : (a) Mesure du temps de vie du centre J0 (en rouge) et pour un ensemble de centres G (en noir) à 10 K. La ligne bleue est un ajustement des données expérimentales par une exponentielle décroissante avec un temps de déclin $\tau = 34 \pm 1$ ns. (b) Mesure du temps de vie de l'état métastable à 10 K du centre J0 ; la courbe rouge est un ajustement selon la fonction 3.29 avec $\Gamma_{31} = \frac{1}{3500} \text{ ns}^{-1}$.

3.4.1.5 Modèle à trois niveaux

La mesure de $g^2(\tau)$ pour le centre J0 (figure 3.25 (b)) montre un effet de "bunching" et sous-entend la présence d'un état métastable. Pour ajuster les données expérimentales de la figure 3.25 (b) nous avons repris le modèle à trois niveaux utilisé en section 3.3.2 pour interpréter les données expérimentales d'un ensemble de centres G. Cette procédure se justifie comme suit :

Comme évoqué en section 2.3.2.4 la fonction d'auto-corrélation $g^2(\tau)$ est proportionnelle à la probabilité d'émission d'un photon à $t = \tau$ sachant qu'un photon a été émis à $t = 0$. Pour un système à trois niveaux, ceci est équivalent à l'évolution de la population temporelle de l'état excité avec comme condition initiale $N_1^{(3)}(0) = 1$ [132] :

$$g^2(\tau) = \frac{N_2^{(3)}(\tau)}{N_2^{(3)}(\infty)}.$$

où $N_2^{(3)}(\infty)$ à la population de l'état excité à l'état stationnaire. Ainsi on peut ajuster les mesures de $g^2(\tau)$ en utilisant l'expression de $N_2^{(3)}(t)$ que l'on avait déterminé au préalable en section 3.3. La ligne rouge en figure 3.25 (b) est un ajustement par l'expression 3.34 en prenant, pour les paramètres d'ajustement (en ns⁻¹), les valeurs indiquées dans la première ligne (la deuxième étant un rappel pour un ensemble de centres G) :

3. Résultats expérimentaux

	Γ_{21}	Γ_{31}	Γ_a	Γ_{32}	Γ_{23}
J0	$\frac{1}{41}$	$\frac{1}{3500}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{62.5}$	$\frac{1}{110}$
Ensemble	$\frac{1}{6.5}$	$\frac{1}{6600}$	$\frac{1}{28}$	$\frac{1}{182}$	$\frac{1}{84}$

Nous commentons ci-dessous le choix de ces paramètres :

- la valeur du temps de vie du métastable du centre J0 a été estimée selon la mesure décrite en section 3.3.3, dont le résultat est présenté figure 3.28 (b). Par un fit selon l'expression 3.29 on obtient $\Gamma_{31} = \frac{1}{3500} ns^{-1}$. Cette valeur est deux fois plus grande que pour un ensemble de centres G (deuxième colonne dans le tableau ci-dessus).
- les paramètres Γ_{21} et Γ_{23} ne sont pas indépendants, et comme pour un ensemble de centre G (section 3.3), nous supposons que $\Gamma_{21} + \Gamma_{23} = \frac{1}{34}$, où, on le rappelle, le temps de vie du centre J0 est 34 ns.
- le paramètre Γ_{23} a été choisi pour ajuster au mieux la mesure. Et on voit que la valeur de Γ_{23} pour le centre unique et pour un ensemble sont du même ordre dans les deux cas.

On étudie la dépendance en puissance des taux d'absorption Γ_a et de repompage de l'état métastable Γ_{32} . On a mesuré la fonction d'auto-corrélation pour différentes puissances. Quatre de ces mesures sont montrées en figure 3.29. On voit que la largeur du creux et l'amplitude du bunching diminuent avec la puissance et à partir d'une puissance supérieure à 15 μW on ne distingue plus de bunching.

Pour analyser nos résultats, nous avons gardé constants les paramètres $\Gamma_{23} = \frac{1}{110} ns^{-1}$, $\Gamma_{31} = \frac{1}{3500} ns^{-1}$ et $\Gamma_{21} = \frac{1}{50} ns^{-1}$ et on a fait seulement varier Γ_a et Γ_{32} . Les lignes continues dans la figure 3.29 (a) sont les courbes d'ajustement. Les paramètres Γ_a et Γ_{32} sont tracés en fonction de la puissance d'excitation dans la figure 3.29. On constate que Γ_a et Γ_{32} augmentent linéairement avec la puissance. Les lignes continues rouges en figure 3.29 (b) et (c) sont des fonctions linéaires pour des valeurs de pentes (en $ns^{-1}\mu W^{-1}$), indiquées dans la première ligne (la deuxième étant un rappel pour un ensemble de centres G) :

	ξ_a	ξ_{32}	P_{sat}
J0	$(1.1 \pm 0.5) \times 10^{-2}$	$(1.6 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	9 μW (figure 3.27 (a))
Ensemble	$(8 \pm 1) \times 10^{-5}$	$(7 \pm 1) \times 10^{-6}$	$6 \times 10^3 \mu W$ (figure 3.9)
rapport J0/Ensemble	125	230	$\frac{1}{600}$

Pour rappel, les paramètres de la deuxième ligne ont été estimés par les mesures faites avec le premier dispositif, et on a vu qu'il y a un facteur 300 entre la puissance de saturation pour un ensemble de centres G avec le nouveau dispositif et le premier (voir section 3.1.4). Cela pourrait expliquer les deux ordres de grandeurs de différence entre les paramètres de la première et deuxième ligne du tableau, puisque on excite plus efficacement les émetteurs avec le nouveau dispositif.

Comme pour un ensemble de centres G, le taux de repompage Γ_{32} est dix fois moins important que le taux d'absorption Γ_a . De plus pour des puissances $P > 10\mu W$, le taux de repompage devient plus important que le taux $\Gamma_{23} = \frac{1}{110} \text{ ns}^{-1}$ (ligne pointillée noire, figure 3.29 (c)). Ceci explique pourquoi, à partir d'une puissance de $P = 10 \mu W$, l'amplitude du bunching diminue (voir figure 3.29).

Le bon accord avec les données expérimentales de l'ajustement, montre que l'on peut interpréter les mesures d'auto-corrélation du centre J0 en prenant comme modèle un système à trois niveaux et en considérant un repompage du métastable, similairement à un ensemble de centres G.

On a maintenant accès à tous les paramètres du système à trois niveaux. On peut alors calculer l'intensité de PL à l'état stationnaire. Cette dernière est évaluée en prenant la limite quand $t \rightarrow \infty$ de l'équation 3.32 puis en multipliant celle-ci par l'efficacité totale η du dispositif (voir section 2.2.1.3) et par le taux de transition radiative Γ_{21} ($=\Gamma_r$), soit :

$$I_{PL}(\infty) = \eta \Gamma_{21} \frac{\Gamma_a(\Gamma_{31} + \Gamma_{32})}{\Gamma_a(\Gamma_{23} + \Gamma_{31} + \Gamma_{32}) + \Gamma_{21}(\Gamma_{31} + \Gamma_{32}) + \Gamma_{23}\Gamma_{31}}. \quad (3.38)$$

En faisant l'approximation que $\{\Gamma_{31}, \Gamma_{23}\} \ll \{\Gamma_a, \Gamma_r\}$, qui découle des valeurs des paramètres estimés ci-dessous, on obtient l'expression suivante pour l'intensité de PL à l'état stationnaire :

$$I_{PL}(\infty) = \eta \xi_a \frac{\alpha P}{1 + \frac{P}{P_{sat}}}, \quad (3.39)$$

avec $P = \xi_a \Gamma_a$ et $P_{sat} = \frac{\Gamma_{21}}{\xi_a}$. L'expression 3.39 est identique à celle obtenue avec un système à deux niveaux, ce qui justifie a posteriori l'analyse de nos résultats en fonction de la puissance (figure 3.27 (a)).

3.4.1.6 Mesure de polarisation

La mesure du diagramme de polarisation de l'émission d'un centre unique fournit des informations complémentaires sur ses propriétés. La polarisation peut être linéaire dans le cas de l'émission correspondant à un seul dipôle, ou bien elliptique dans le cas d'une émission multipolaire. De plus, dans le cas d'une émission dipolaire on peut remonter directement à

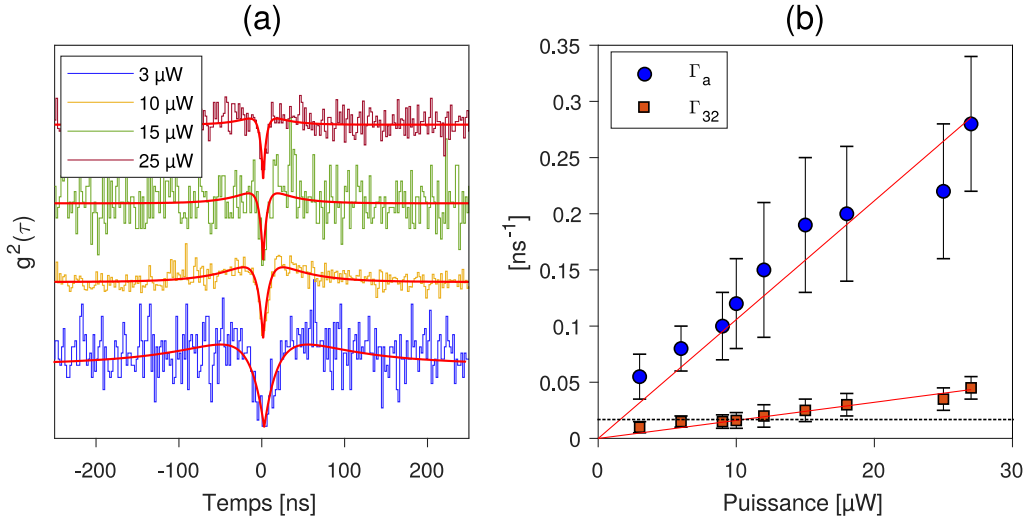


FIGURE 3.29 : (a) Mesures d'auto-corrélation de l'intensité de PL du centre J0 pour différentes puissances. Les points sont les données expérimentales et les lignes continues sont un ajustement par un modèle à trois niveaux dont l'expression est donnée par l'équation 3.32 en ayant prit en compte le bruit de fond qui rajoute un décalage positif dans les mesures et augmente ainsi la valeur de $g^2(0)$. (b) Paramètres d'ajustement Γ_a et Γ_{32} en fonction de la puissance en μW ; les droites rouges sont des fonctions linéaires.

l'orientation du dipôle puisque l'orientation du dipôle est orthogonale à l'axe de polarisation [150].

La mesure du diagramme de polarisation est faite en positionnant une lame demi-onde suivie d'un cube polariseur et cela juste avant la collection fibrée du détecteur. La lame demi-onde a été aligné pour que l'angle 0° correspond à la direction (110) du cristal. Pour chaque angle de rotation de la lame demi-onde on mesure l'intensité de PL du centre J0. On a représenté le résultat de cette mesure pour une puissance d'excitation de 25 μW , en coordonnées cartésiennes et polaires dans les figures 3.30 (a) et (b) respectivement. On remarque que l'intensité de PL oscille entre un maximum à ~ 8000 c/s et un minimum à ~ 500 c/s (la contribution du bruit de fond a été soustraite au préalable). Cette forme sinusoidale est caractéristique d'un rayonnement dipolaire. Ces données expérimentales ont été ajustées par une équation de la forme [147] :

$$I_{PL} = X + Y \sin^2(\theta\omega + \phi), \quad (3.40)$$

où θ est le double de l'angle de rotation de la lame demi-onde. Les courbes (figure 3.30 (a) et (b)) ont été calculées pour les paramètres d'ajustement suivant : $X = 2.1 \pm 0.1$, $Y = 7.2 \pm 0.1$ et $\phi = 1.4 \pm 0.1$.

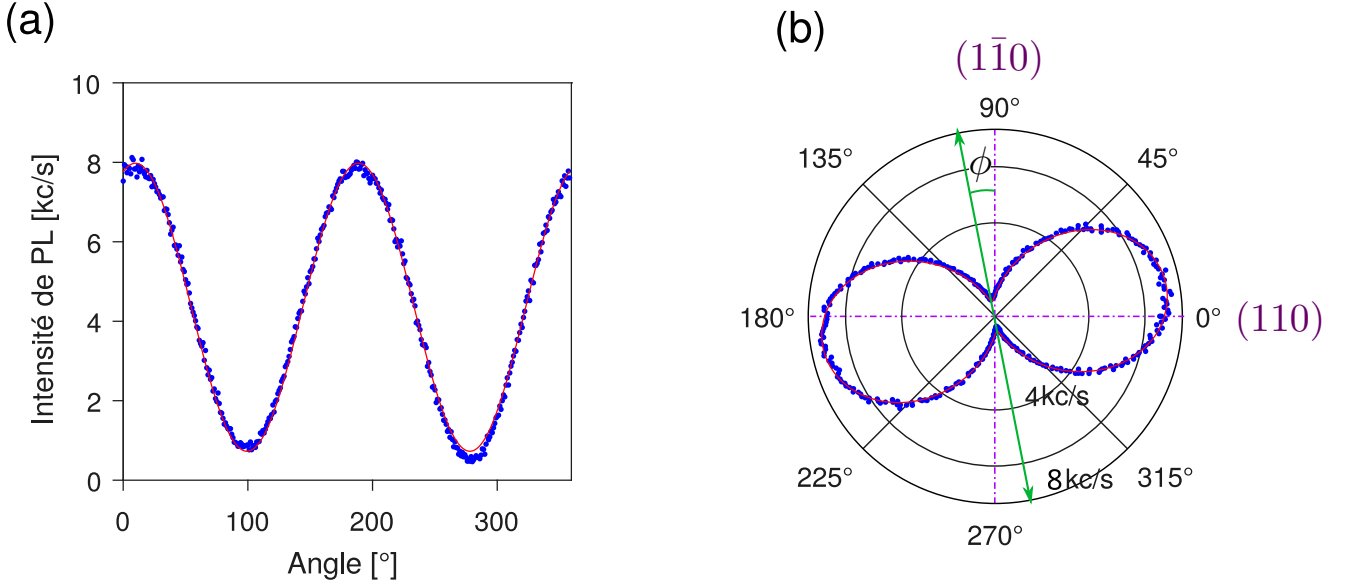


FIGURE 3.30 : Mesures de polarisation su signal de photoluminescence du centre J0 en coordonnées cartésiennes (a) et en coordonnées polaires (b). La courbe rouge est un ajustement par l'expression 3.40 représentative d'une lumière polarisée linéairement. La double flèche en vert représente l'axe du dipôle qui forme un angle de 14° par rapport à l'axe $(1\bar{1}0)$ du cristal.

Le degré de polarisation V est donné par

$$V = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}}, \quad (3.41)$$

où I_{max} et I_{min} sont respectivement l'intensité maximum et minimum de PL. On obtient un degré de polarisation pour le centre J0 de $\frac{Y}{2X+Y} = 90 \pm 3\%$. Ce résultat montre que la polarisation de la lumière par le centre J0 est linéaire et correspond à l'émission d'un seul dipôle oscillant. Ce fort degré de polarisation montre que cet émetteur est très bien adapté pour des protocoles QKD tel que celui de Bennett-Brassard qui utilise la polarisation de la lumière pour encoder l'information [151]. L'axe du dipôle est indiqué par la double flèche verte sur la figure 3.30 (b). Ce dernier forme un angle de $\phi = 14^\circ$ avec la direction cristallographique $(1\bar{1}0)$.

3.4.2 Études des différentes familles de centres uniques

Nos études ont révélé un grand nombre de centres, caractérisés par une émission de photons uniques. A l'heure actuelle, après avoir étudié plus de 300 centres uniques, nous n'avons pas trouvé deux centres ayant exactement le même spectre de PL. Cependant l'étude détaillée des spectres de PL a permis de mettre en évidence l'existence de 3 catégories dont les principales caractéristiques sont résumées par le tableau 3.2. Selon l'énergie d'émission, nous avons associé

Énergie centrale d'émission [eV]	ZPL	PSB	Correspondance avec les centres connues (énergie de la ZPL)	spectres de PL
0.95	Oui	Oui	Centre G (0.968 eV)	figure 3.31 (a)
0.95	Non	Oui		figure 3.31 (b)
0.95	Oui	Oui		figure 3.31 (c)
0.85	Oui	Oui	Centre C_i (0.857 eV)	figure 3.31 (d)
0.85	Non	Oui		figure 3.31 (e)
1	Oui	Oui	Centre W (1.02 eV)	figure 3.31 (f)

TABLE 3.2 : Tableau résumant les familles de centres uniques.

chacun des centres uniques à des centres bien connus dans le silicium (centre G, centre W et centre C_i). Les spectres caractéristiques associés sont présentés dans la figure 3.31.

On distingue 3 formes de spectre différents :

- Les spectres dans les figures 3.31 (a) et (d) montrent une intense ZPL comparée à la PSB. Ce type d'émission est celui le plus favorable à de futures applications en technologie quantique qui requièrent la génération de photons intriqués qui peuvent être fournis par deux photons émis à l'énergie de la ZPL.
- Les spectres des figures 3.31 (b) et (f) possèdent une ZPL et une intense PSB. Nous nous sommes assurés que cette imposante PSB n'était pas due au bruit de fond en effectuant des mesures d'auto-corrélation analysées en prenant en compte le rapport signal sur bruit.
- Les spectres sur les figures 3.31 (c) et (e) ne montrent aucune ZPL. L'absence de ZPL peut être due à un facteur de debye-Waller très important où la majorité des photons sont émis dans la PSB. Une autre possibilité est qu'il n'y ait tout simplement pas de ZPL à cause d'un très grand élargissement. Ce type de spectres sans ZPL a déjà été mesuré par exemple pour les défauts dans le carbure de silicium émettant dans les longueurs d'onde télécoms [147].

3.4.2.1 Propriétés optiques de centres uniques

Étant donné le nombre important de centres uniques découverts, nous avons décidé de nous concentrer plus particulièrement sur la famille de défauts ayant une intense ZPL avec une énergie

proches de 0.95 eV (à qui appartient le centre J0). L'étude qui suit concerne 30 centres pour lesquels on a systématiquement mesuré la position de la ZPL, le temps de vie et le diagramme de polarisation.

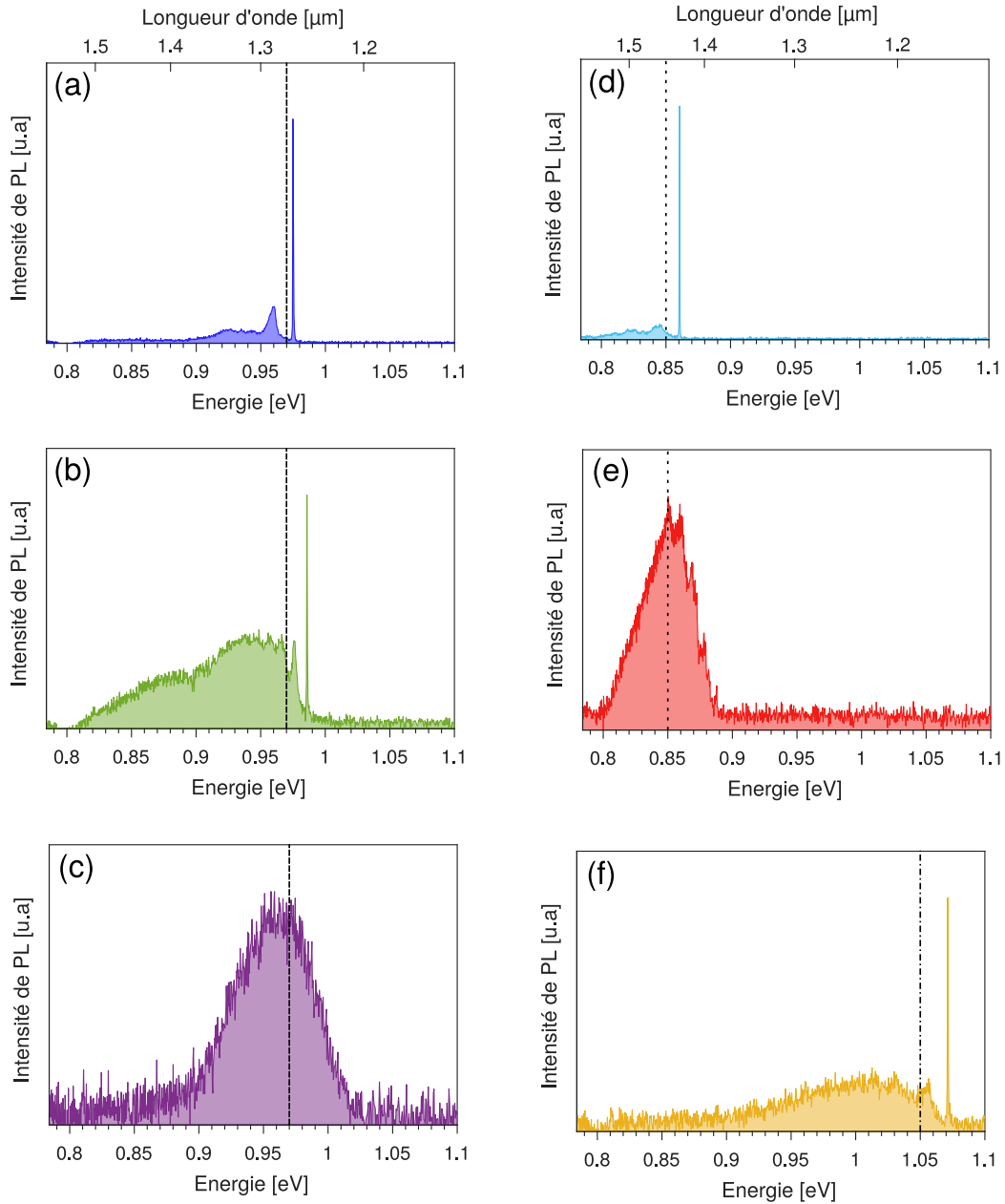


FIGURE 3.31 : Spectres de PL pour différents centres uniques à la température de 30 K.

Temps de vie et énergie d'émission de la ZPL

L'histogramme des énergies de la ZPL est montré figure 3.32 (a). La ligne pointillée mauve indique la position de la ZPL d'un ensemble de centre G. Il semble alors que la diffusion spectrale se fasse vers les plus hautes énergies ("bleu-shit"). La position de la ZPL varie entre 967 meV à 991 meV avec un maximum à 973 ± 3 meV obtenu pour 11 centres. La courbe rouge sur la figure 3.32 (a) est un ajustement par une distribution normale pour un écart-type de 12 meV ($15 \mu\text{m}$). Cette valeur est plus grande que la largeur inhomogène (0.3 meV) d'un ensemble de centres G. On explique cet effet par l'hétérogénéité de l'environnement au voisinage de chaque centre avec des contraintes locales qui conduisent à un décalage en énergie de la ZPL. Ce décalage de 12 meV est en accord avec la valeur de 10 meV mesuré par Tkachev et al. [148] pour un ensemble de centres G dans un échantillon soumis à des contraintes de compression suivant les axes (110) et (111) du cristal de l'ordre de $6 \times 10^3 \text{ kg cm}^{-2}$. Cette importante diffusion spectrale est un désavantage pour de futures applications en nano-photonique, par exemple pour coupler un centre unique dans une cavité photonique. Avec une telle diffusion spectrale il est difficile de coupler parfaitement l'émission d'un centre unique avec le mode de la cavité photonique de grand facteur de qualité, mais il en va de même pour les boîtes quantiques [152, 153].

La figure 3.32 (b) montre l'histogramme des temps de vie mesurés. La totalité des temps de vie ont une valeur plus grande que les 6 ns d'un ensemble de centres G (section 3.2.1). Ceux-ci s'étendent de 30 ns à 45 ns avec 12 centres ayant un temps de vie compris entre 36.5 et 39.5 ns. La variation relative des mesures du temps de vie τ est donnée par :

$$\frac{\Delta\tau}{\tau_0} \approx 30\% \quad (3.42)$$

où $\Delta\tau = 12\text{ns}$ est la largeur à mi-hauteur de la distribution normale (courbe rouge, figure 3.32 (b)) et $\tau_0 = 39 \text{ ns}$ est la valeur moyenne du temps de vie. Une aussi grande valeur de 30% ne peut pas s'expliquer seulement par l'incertitude de mesure (qui est de 1 ns). Cependant on peut donner une interprétation qualitative sur ce phénomène.

Le taux de transition radiative dans le cas de l'émission spontanée peut être calculé par la règle d'or de Fermi. Selon cette règle le taux de transition est donnée par [154] :

$$\Gamma_{1 \rightarrow 2} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{12}|^2 g(\hbar\omega), \quad (3.43)$$

où M_{12} est l'élément de matrice de la transition et $g(\hbar\omega)$ est la densité d'état photonique. Ainsi le taux de transition dépend de deux facteurs : (i) le module au carré de l'élément de matrice et (ii) la densité des photons d'énergie $E_2 - E_1 = \hbar\omega$. Les centres uniques étudiés ici ne sont pas dans une cavité et il est difficile d'imaginer des variations de $g(\hbar\omega)$; la modification du temps de vie proviendrait alors de variation de l'élément de matrice qui est donné par [155] :

$$M_{12} = -\mu_{12} \cdot \mathbf{E}_0, \quad (3.44)$$

où μ_{12} est le moment dipolaire de la transition. En plus du décalage de la ZPL, l'hétérogénéité dans la structure des centres uniques affecterait aussi le moment dipolaire. Cet argument sera appuyé par les études en polarisation donnant l'orientation du dipôle détaillées au paragraphe suivant.

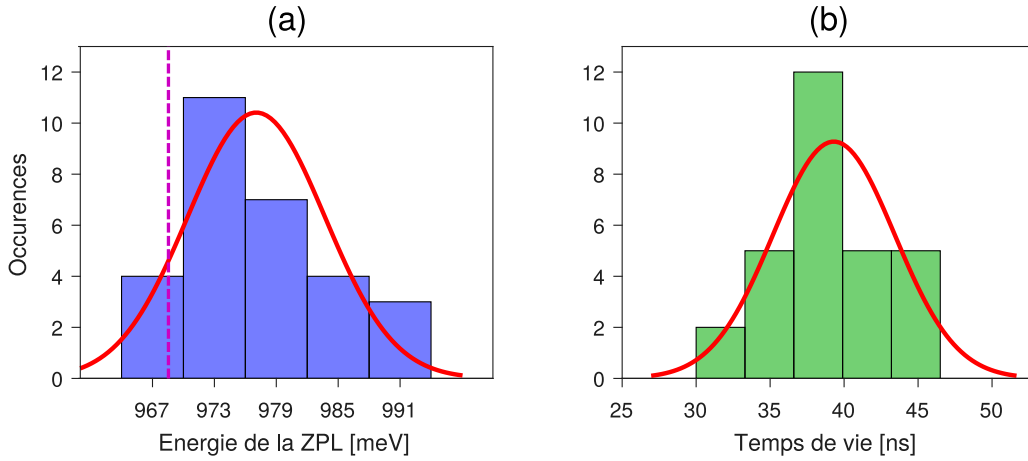


FIGURE 3.32 : (a) Énergie de la ZPL et (b) temps de vie pour 30 centres possédant une ZPL dans leur spectres de PL proche de celles d'un ensemble des centres G. Les courbes rouges sont des ajustements par des distributions normales.

Polarisation

Les droites bleues dans la figure 3.33 indiquent l'axe du dipôle de chaque centre étudié. On remarque qu'il existe une distribution préférentielle des axes de polarisation. Aucun dipôle ne se trouve à des angles proches de 0° modulo 90° avec une zone d'exclusion de $\pm 10^\circ$ (zone en rose). La distribution des axes de polarisation est représentée de manière complémentaire par l'histogramme de l'angle ϕ entre l'axe du dipôle est la direction $(\bar{1}\bar{1}1)$.

On remarque la présence de 4 familles de dipôle qui sont respectivement centrées à 22° , 70° , 112° et 160° . Ces quatre orientations du centre, sont en accord avec les 12 orientations possibles du centre G évoquées en section 1.3.1.2 pour les raisons suivantes :

- Le silicium est centro-symétrique, il y a donc 6 orientations inéquivalentes du centre.
- 2 orientations du centre correspondent à un dipôle quasi-perpendiculaire à la face $\langle 100 \rangle$, quasi-impossible à détecter car elles correspondent à une émission de la lumière au delà de

3. Résultats expérimentaux

l'angle limite de réflexion interne du silicium (18° pour $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$). Ainsi la lumière émise par ces dipôles reste piégée dans le silicium.

Enfin la variation relative de l'axe du dipôle est $\frac{\Delta\phi}{\phi_0} \approx 27\%$, où ϕ_0 est la moyenne de ϕ et $\Delta\phi$ est l'écart-type associé à la distribution pour une orientation donnée. Cette variation relative de l'axe dipolaire (27%) est du même ordre de grandeur que la variation relative du temps de vie (30%), que nous avons attribué à des variations locales de contraintes, qui seraient elles-aussi responsables des fluctuations de l'orientation du dipôle.

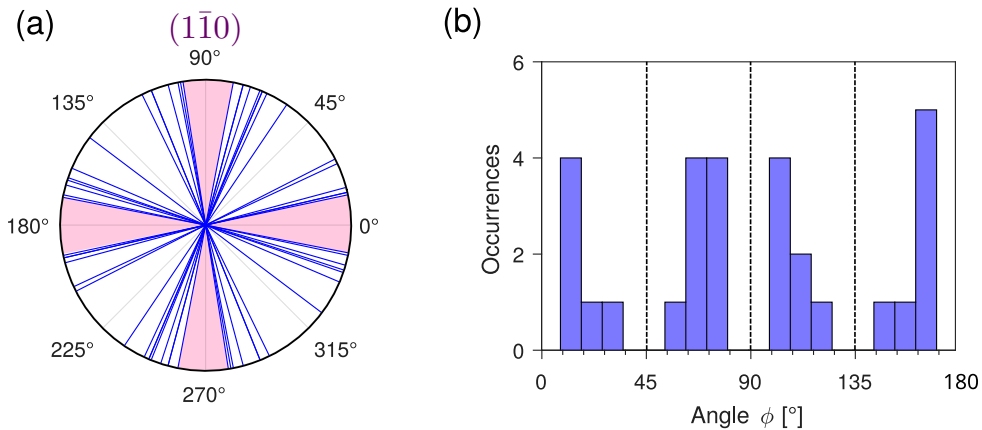


FIGURE 3.33 : (a) Les droites bleues représentent l'orientation de l'axe du dipôle pour 30 centres ayant une ZPL. Les zones rouges montrent les domaines d'angles pour lesquelles aucune polarisation n'a été mesurées. (c) Histogramme de l'axe de polarisation pour 30 centres différents.

3.5 Conclusion

Grâce au nouveau dispositif de microscopie confocale introduit en section 2.2.2, nous avons pu caractériser des centres uniques qui ont la propriétés d'émettre des photons uniques. Nous avons présenté les résultats pour un centre unique J0. Son spectre de photoluminescence n'est pas strictement superposable à celui des centres G, et l'énergie centrale de sa raie à zéro phonon est décalée de 7 meV vers les plus hautes énergies par rapport à celle d'un ensemble de centres G. Une cause possible sur ce décalage est la présence de forces de contrainte locale qui augmente la diffusion spectrale. Nous avons mesuré un temps de vie de 30 ns pour le centre unique, très différent de la valeur de 6 ns pour un ensemble. En revanche la dynamique de l'état métastable, que nous avons mesuré en effectuant du $g^2(\tau)$ en fonction de la puissance semble similaire à celle d'un ensemble de centre G, avec la présence d'un mécanisme de repompage de l'état métastable.

La polarisation de l'émission du centre J0 montre que celui-ci est un dipôle. Cette première étude suggère fortement que le centre J0 est bien un centre G unique.

Nous avons terminé par présenter les différents centres uniques que nous avons découvert. En comparant le spectre d'émission de chacun, on a vu qu'il existait trois grandes familles de défauts caractérisées par une émission à 0.95 eV, 0.85 eV et 1 eV. Nous avons attribué chacune des familles à des centres bien connus dans le silicium qui émettent à la même énergie. Certains défauts possèdent une raie à zéro phonon alors que d'autre non (ou peu intense). Puis nous nous sommes concentré sur les propriétés optiques des centres uniques appartenant à la famille du centre J0. L'énergie de la raie à zéro phonon a tendance à se décaler vers les plus grande longueurs d'onde que celle d'un ensemble de centres G, avec une dispersion de l'ordre de 12 meV (10 nm). Et la dispersion relative du temps de vie et la polarisation de l'émission s'accorde et peuvent s'expliquer par des fluctuations de l'orientation du dipôle.

L'ensemble de ces résultats sont a approfondir, et nous pensons qu'ils stimuleront de nombreux travaux sur ce nouveau domaine de la nano-photonique sur silicium.



Conclusion générale

Depuis les années 60, des développements techniques prodigieux ont été réalisés pour les applications électroniques à base de silicium. Cependant l'émission de lumière du silicium est rendue inefficace de par son gap indirect ; l'émission de lumière par un matériau à base de silicium reste donc un domaine de recherche actuel afin de pouvoir développer un nouveau domaine : la nano-photonique à base de silicium. Les centres G constituent une possibilité pour exploiter le silicium en photonique et en technologie quantique.

Cependant au début de cette thèse, plusieurs points importants restaient à clarifier comme son temps de vie, la dynamique de son état métastable, et plus important est-ce qu'un centre G isolé peut être utilisé comme source de photons uniques ?

Pour répondre à ces questions, nous avons commencé par une analyse semi-quantitative du spectre de photoluminescence d'un ensemble de centres G, qui a mis en évidence les modes de phonons du silicium mais aussi ceux propres au défaut qui interviennent dans les processus de recombinaison radiative assisté par phonons. Cette étude nous a permis de bien comprendre l'ensemble du spectre des centres G, sauf pour deux points : (i) l'absence des modes de phonons LO(L), et la présence de modes de phonons à plus haute énergie.

Par des mesures de spectroscopie résolue en temps, nous avons mesuré le temps de vie d'un ensemble de centres G à 10 K qui est de 6 ns. Nous avons montré grâce aux analyses de l'intensité de photoluminescence et du temps de vie avec la température que les processus radiatifs présentaient un taux indépendant de la température. Par ailleurs nous avons montré que les processus non radiatifs sont caractérisés par une loi exponentielle avec une énergie d'activation $E_a = 40 \pm 5$ eV. C'est l'apparition de ces processus non radiatifs qui est responsable de la diminution d'intensité de photoluminescence des centres G ainsi que du raccourcissement du temps de vie lorsque la température augmente. Ce fait limite les température (< 100 K) pour les quelles le centres G émet de manière efficace.

3. Résultats expérimentaux

Puis par des mesures similaires à celles du temps de relaxation longitudinale T_1 , nous avons sondé la dynamique de l'état métastable du centre G en mesurant le dépassement du signal de photoluminescence aux temps courts (overshoot). Le temps de vie de l'état métastable est de 6 μ s, bien supérieur au temps de désexcitation du centre G. Cette mesure du temps de vie n'a révélé qu'un temps de relaxation, alors qu'on aurait pu s'attendre à deux temps de vie correspondant chacun à l'état de spin $S_z = \pm 1$ et $S_z = 0$ du triplet de l'état métastable dans le modèle proposé par Lee et al. pour expliquer le signal ODMR [66]. Enfin une étude en puissance a révélé la présence d'un mécanisme de repompage, qui est à l'origine de la diminution de l'overshoot.

Tous ces résultats concernaient un ensemble de centres G. Grâce à la mise en place d'un nouveau dispositif de microscopie confocale développé à la fin de ce travail de thèse, on a pu révéler la présence de différentes familles de centres uniques, dans des parties à plus de 200 μ m des zones irradiées de l'échantillon. Nous avons utilisé l'ensemble des résultats obtenus sur des ensembles pour caractériser et tenter d'identifier ces centres uniques. Cette comparaison a montré (i) que le spectre de photoluminescence d'un centre unique n'était pas identique à celui d'un ensemble de centres G, ce qui est potentiellement dû à une structure différente du centre combinée à une hétérogénéité des contraintes locales ; (ii) la dynamique de recombinaison est plus rapide pour un ensemble de centres G que pour un centre unique avec des valeurs comprises entre 25 ns et 35 ns. L'analyse du diagramme d'émission du centre unique suggère que l'on affaire à un dipôle. En mesurant systématiquement l'orientation de chaque dipôle, nous sommes arrivés à la conclusion qu'il existait 4 orientations différentes du centre unique, ce qui est en accord avec la configuration connue du centre G déduite par Song et al. [53]. Cette première isolation d'un centre unique, constituait le but majeur de cette thèse, et cette découverte ouvre une nouvelle page de la nanophotonique quantique sur silicium.

Durant ce travail de thèse, plusieurs aspects ont été abordés sans être présentés dans ce mémoire. Ces travaux préliminaires constituent la ligne directrice des prochaines études dans les centres G.

- Nous avons pu fabriquer une jonction p-i-n où les atomes de carbone sont implantés dans la partie isolante de la jonction. L'objectif de cela est de réaliser une diode de Shottky pour pouvoir contrôler l'état de charge du défaut via l'application d'un champ électrique. Cependant, les caractéristiques I-V de cette jonction étant décevantes et il semble nécessaire de réitérer cette tentative à l'avenir.
- Nous avons développé des structures nano-photoniques (comme des cristaux photoniques) sur silicium pour améliorer l'efficacité d'extraction de la lumière des centres G, mais on s'est aperçu que la gravure créait elle-même des centres G en surface B.2. L'idée serait de créer à un endroit donné un centre G unique au sein d'une structure photonique, pour par exemple obtenir de l'effet Purcell. Pour pouvoir réaliser cela il faudra d'abord, après avoir créé la structure, la recuire pour détruire les centres G, et ensuite créer localement un centre

unique.

- Enfin, nous avons discuté, dans ce ce mémoire, la dynamique de l'état métastable des centres G. Sa présence prédite par Lee et al. [66] suggère que la photoluminescence des centres G soit dépendante de son état de spin. Suite à cela un nouveau projet a été mis en place pour pouvoir explorer les propriétés de spin du centre G. En ce sens nous avons pu nous procurer des substrat de silicium purifié isotopiquement ^{28}Si . Étant donné que l'isotope ^{28}Si ne possède pas de spin nucléaire, ce substrat fournit un environnement magnétique "propre" pour l'exploration de la dynamique du centre G, et permettre d'observer des temps de cohérence record sur silicium.

A

Propriétés opto-électroniques de boites quantiques en nano-fil InAs/InP

Nous avons collaboré avec l'équipe de Nicolas Chauvin de l'institut des nanotechnologies de Lyon pour caractériser des boîtes quantiques uniques en nanofil InAs/InP intégré sur un substrat de silicium qui émettent dans les longueurs d'onde télécoms ($\simeq 1.3\mu\text{m}$). Cette approche originale n'a pas d'équivalent à ce jour. La plupart du travail effectué dans ce domaine concerne l'émission de boîtes quantiques en nano-fil dans le domaine du visible et celui compris entre $900 - 1000\text{nm}$ [156–159]. L'intégration de boîtes quantiques en nano-fil InAs/InP sur silicium peut être réalisée par des méthodes de croissance de *épitaxie moléculaire vapeur-liquide-solide* (VLS) [160–164]. Pour coupler le dipôle d'émission de la boîte quantique au mode fondamentale de propagation HE₁₁ du nanofil, il faut optimiser le diamètre du nanofil [165]. On détaillera en section A.1 comme ont été fabriqués les boîtes quantiques en nano-fils et en section A.2 on étudiera leurs propriétés optiques.

A.1 Procédé de fabrication

La fabrication d'une boîte quantique en nano-fil permet d'avoir une meilleure extraction de la lumière vers l'objectif de microscope. Seulement, pour coupler efficacement la boîte quantique avec le mode fondamental de propagation du nano-fil, une bonne maîtrise du procédé de fabrication est requise. La boîte quantique doit se situer au maximum du champ et le diamètre du nano-fil doit être optimisé pour permettre un maximum de propagation pour les longueurs d'onde d'émission de la boîte quantique.

La méthode de croissance utilisée ici est celle de l'*épitaxie moléculaire à l'état solide* (ss-MBE) [166]. Le procédé pour croître les boîtes quantiques InAs/InP sur un substrat de silicium se fait en plusieurs étapes :

1. **Déposition des catalyseurs** : Des gouttelettes de In/Au sont déposées à 500°C sur le substrat de silicium par *épitaxie moléculaire*. Ces gouttelettes servent de base pour la croissance des nano-fils.
2. **Première croissance de l'InP** : On fait croître l'InP sur les catalyseurs pendant 12 minutes à une température de 380°C , pour une vitesse de croissance de $1\ \mu/\text{h}$. À cette température, on obtient une croissance mono-cristalline des nano-fils d'InP [162].

3. **Croissance de l'InAs** : Après avoir stopper le flux d'InP, on commence la croissance de l'InAs à une température de 420°C pendant 3 secondes.
4. **Deuxième croissance de l'InP** : On se remet à une température de 380°C, pour continuer la croissance l'InP par dessus l'InAs pendant une durée de 2 minutes.
5. **Croissance de la coque** : Finalement on se met à une température T_G^{shell} tout en gardant le flux d'InP constant pour recouvrir le nano-fil d'une couche d'InP. Le choix de la température de la croissance de la coque T_G^{shell} influe sur la forme du nano-fil, comme on le verra par la suite.

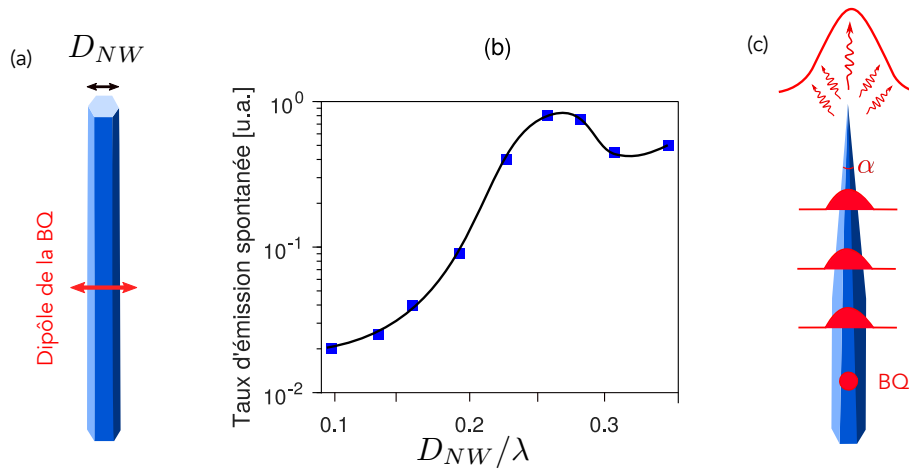


FIGURE A.1 : (a) Structure du nano-fil ; le dipôle de la boîte quantique émet à $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$ et le diamètre du nano-fil est D_{NW} . (b) Taux d'émission spontanée calculé pour une boîte quantique en fonction du paramètre D_{NW}/λ . (c) Représentation du nano-fil en aiguille avec un angle d'inclinaison α illustrant l'effet de cette géométrie sur l'extraction des photons par le guide d'onde du nano-fil.

Après l'étape 2 on obtient des nano-fils d'environ $1 \mu\text{m}$ de hauteur et entre 50 et 60 nm de diamètre, pour une densité de l'ordre de 0.01 nano-fil par μm^2 . La couche d'InAs a une hauteur de $H = 3 \text{ nm}$ et un diamètre de $D = 30 \text{ nm}$, pour un rapport hauteur sur diamètre $H/D \approx 0.1$; cette valeur est cruciale dans le but d'aligner le dipôle perpendiculairement à l'axe du nanofil [163, 167, 168] car il permet de coupler le dipôle d'émission de lumière de la boîte quantique avec le mode HE11 du nano-fil. [169].

Des nano-fils de diamètre 50-60 nm sont incapable de guider efficacement l'émission de la boîte quantique [170]. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire d'augmenter le diamètre du nano-fil. Des simulations numériques ont été réalisées pour déterminer le diamètre du nanofil idéal [171]. La figure A.1 (b) montre le résultat des simulations numériques pour le taux d'émission spontanée associé à un dipôle perpendiculaire (figure A.1 (a)) à l'axe du nano-fil en fonction du rapport D_{NW}/λ , où D_{NW} est le diamètre du nano-fil et λ la longueur d'onde d'émission de la boîte

quantique. On voit alors que pour avoir un maximum d'émission à $\lambda = 1.3\mu\text{m}$ le diamètre du nano-fil doit être égale à 350 nm ($D_{NW}/\lambda = 0.25$).

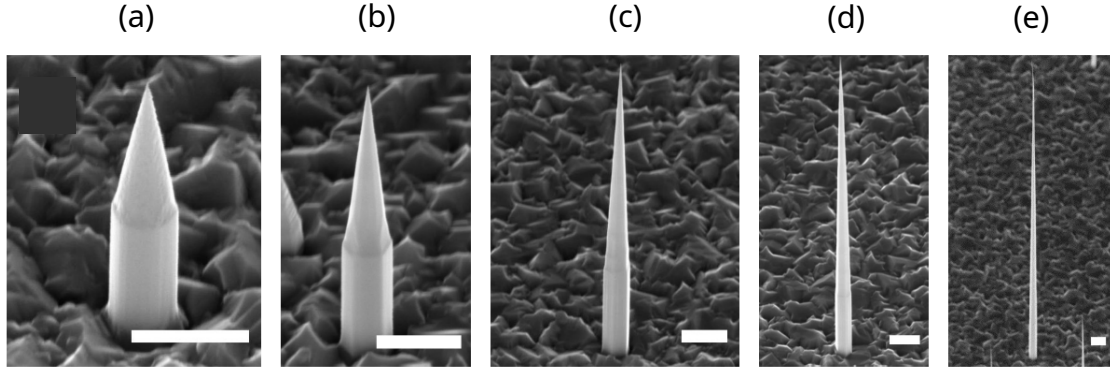


FIGURE A.2 : Images au microscope électronique à balayage de nano-fil InP sur substrat de silicium montrant la forme du nano-fil en fonction de la température T_G^{shell} de croissance de la coque à (a) 340°C ($\alpha = 30^\circ$), (b) 360°C ($\alpha = 16^\circ$), (c) 380°C ($\alpha = 8^\circ$), (d) 400°C ($\alpha = 4^\circ$) et (e) 420°C ($\alpha = 2^\circ$) avec la même durée de croissance qui est de 50 minutes ; l'échelle correspond à $1\ \mu\text{m}$.

Le diamètre du nano-fil n'est pas le seul critère pour obtenir une source brillante de photon. Il faut aussi pouvoir extraire efficacement les photons par le bout supérieur du nano-fil. C'est pourquoi on a opté pour une géométrie en aiguille du nano-fil qui permet de coupler de manière évanescente les modes de propagation gaussien du nano-fil (mode HE₁₁) avec ceux de l'espace libre comme illustré sur la figure A.1 (b). La finesse de la partie supérieure de l'aiguille est caractérisée par un angle d'inclinaison α (figure A.1 (c)).

La longueur de diffusion des atomes d'In lors de la croissance est d'autant plus grande que la température T_G^{shell} l'est [172]. Cette effet de la température de croissance est illustré par les figures A.2 qui montrent la géométrie de différents nano-fils après 50 minutes de croissance de la coque et pour différentes température T_G^{shell} de croissance. Pour des températures de 340°C et 360°C (figure A.2 (a) et (b)) le bout du nano-fil est en forme de cône avec un angle d'inclinaison $\alpha = 30^\circ$ et une hauteur de $5\ \mu\text{m}$. A ces températures c'est la croissance radiale qui est favorisé puisque la diffusion des atomes In est limité. En revanche pour $T_G^{shell} = 420^\circ\text{C}$ (figure A.2 (e)) la croissance axiale est favorisée au dépit de la croissance radiale. Le nano-fil sera alors très allongé avec une hauteur de l'ordre $20\ \mu\text{m}$ pour un angle d'inclinaison $\alpha = 2^\circ$.

Ainsi en contrôlant le paramètre T_G^{shell} on peut optimiser le diamètre, la longueur mais aussi l'angle d'inclinaison α du nano-fil.

On s'intéresse maintenant à l'influence de l'angle α sur l'intensité de PL détecté. La figure A.3 (a) montre des spectres de photoluminescence à basse température (12 K) d'un ensemble de boîtes quantiques en nano-fils InAs/InP ayant différents angles d'inclinaisons α . La figure A.3 (b)

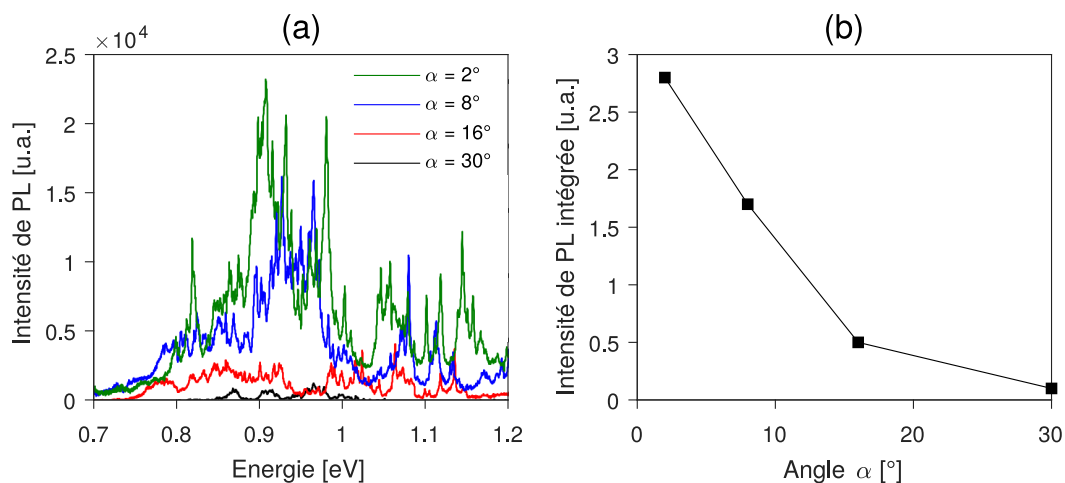


FIGURE A.3 : (a) Spectre de photoluminescence à 12 K d'un ensemble de boîtes quantiques en nano-fils InAs/InP ayant différents angles d'inclinaisons α ; chacun des spectres de PL a été normalisé selon la densité de nano-fils. (b) Intensité de PL intégrée entre 0.8 et 1.2 eV en fonction de α .

montre l'intensité de PL intégrée entre 0.8 eV et 1.2 eV en fonction de α . Entre $\alpha = 2^\circ$ et $\alpha = 2^\circ$, l'intensité de PL est divisé par un facteur 3. Pour de petits angles α on a une meilleur efficacité d'extraction qui se manifeste par (i) une faible divergence du faisceaux gaussien sortant et (ii) une faible portion de la lumière réfléchi par les faces supérieures du nano-fils [173].

Dans la suite de cette étude on discutera des propriétés optiques de boîtes quantiques en nano-fil ayant un diamètre optimale de $D_{NW} = 350$ nm et un angle d'inclinaison $\alpha = 2^\circ$ et $\alpha = 7^\circ$.

A.2 Propriétés optiques

Le travail qui a été réalisé durant cette thèse était de caractériser les propriétés optiques de boîtes quantiques uniques en nano-fil InAs/InP et de montrer une émission de photons uniques. L'ensemble des mesures qui seront présentées ici ont été faites par le microscope confocal décrit au chapitre 2. Une cartographie typique de l'intensité de PL correspondant à ces échantillons est montrée figure 2.9 (b).

Un spectre de PL à 10 K associé à une seul boîte quantique en nano-fil InAs/InP est montré en figure A.4 (a). La photoluminescence a été excitée par un laser à 2.3 eV (532 nm) de puissance $P = 1 \mu\text{m}$. Ce spectre présente une unique raie d'émission à une énergie de 0.93 eV avec une largeur à mi-hauteur de 0.4 meV. Cette raie d'émission est liée à l'état excitonique fondamental de la boîte quantique. La mesure du temps de vie de cette boîte est présenté figure A.4 (b). Le

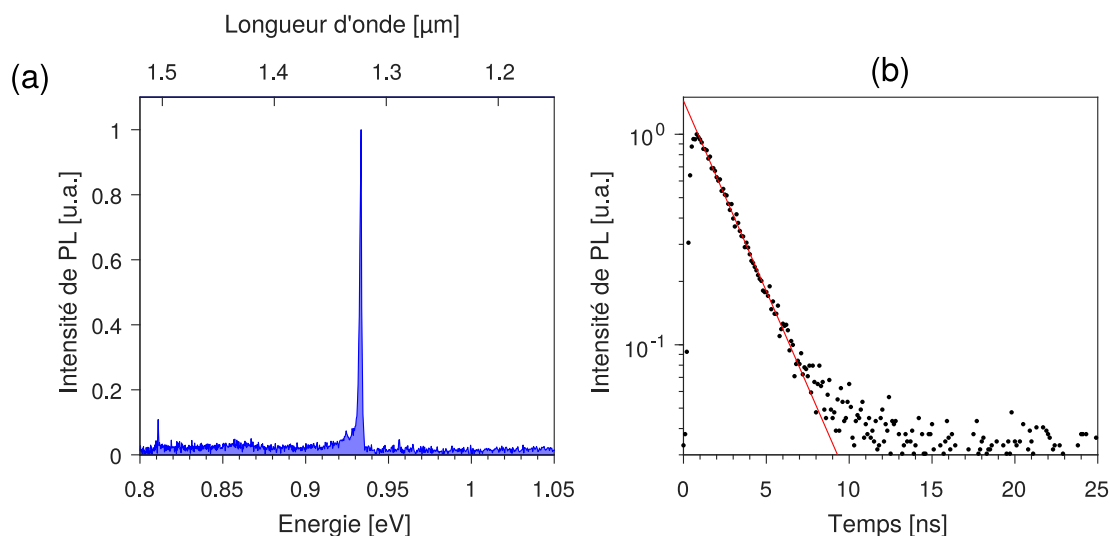


FIGURE A.4 : (a) Spectre de PL à 10 K pour une boîte quantique InAs/InP unique excité à 2.3 eV avec une puissance de 1 μ W. (b) Mesure du temps de vie de la boîte quantique en échelle semi-logarithmique; la droite rouge est une fonction mono-exponentielle décroissante avec un temps de déclin de 1.8 ns.

déclin de l'intensité de PL est mono-exponentielle sur la décade mesurée. La droite rouge en figure A.4 (b) correspond à un ajustement mono-exponentielle avec un temps de déclin de $\tau = 1.8 \pm 0.2$ ns. Cette valeur est similaire à ce qui a été obtenu dans la littérature concernant des boîtes quantiques InAs/InP émettant dans les longueurs d'onde télécoms [165, 170, 174] où des valeurs entre 0.5 ns et 2 ns sont fréquemment mesurées. Plus spécifiquement, elle est en accord avec les valeurs de temps de vie (entre 0.5 – 2 ns) obtenues par Bulgarini et al. pour des boîtes quantiques en nano-fils avec $D_{NW}/\lambda = 0.25 - 0.28$.

On note cependant une importante composante ayant un long temps de vie qu'on distingue à partir de 8 ns, et pourrait s'expliquer par des états multi-excitonique induit par la longueur du nano-fil [175–178]. En effet, l'excitation laser à 2.3 eV se fait au-dessus du gap de In et se traduit pas des porteurs photo-généré sur toute la longueur du nano-fil (14 μ m), alors que la couche d'InAs se situe plutôt à la base.

Nous avons mesuré le spectre de PL en fonction de la puissance d'excitation dont les résultats (figure A.5 (a)). Pour des puissances faibles ($P < 15\mu W$), on a essentiellement la raie d'émission de la boîte quantique à 0.93 eV (figure A.4 (a)). Pour des puissances plus élevées on a l'apparition de raies d'émission additionnelles localisées à une énergie de 0.85 eV, 0.87 eV et 0.92 eV. Ces nouvelles raies d'émission sont liés à des niveaux d'excitation supérieurs de la boîte quantique (bi-exciton, tri-exciton etc.).

Nous avons mesuré l'intensité de PL émise à 0.93 eV en fonction de la puissance (figure A.5

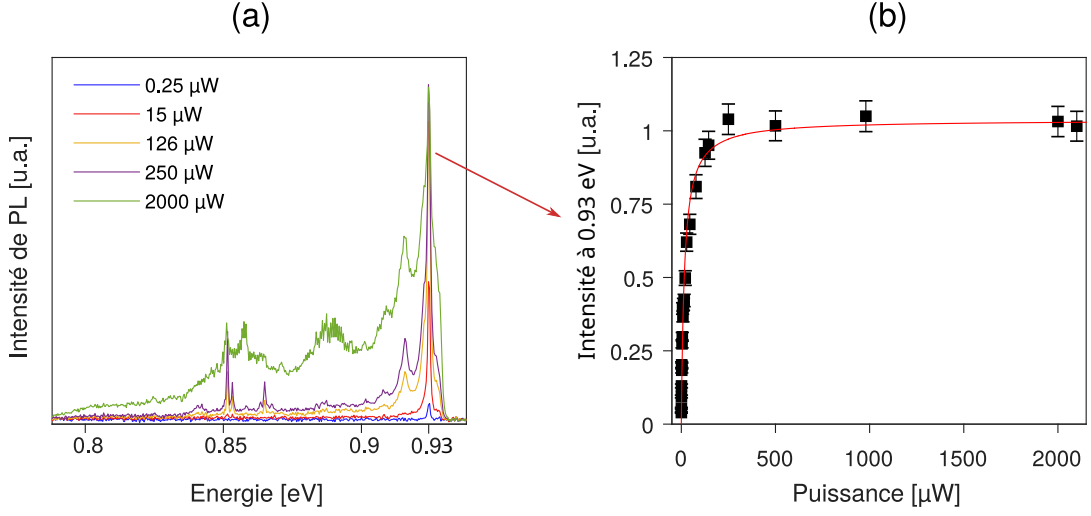


FIGURE A.5 : (a) Spectre de PL d'un nano-fil en fonction de la puissance d'excitation. (b) Intensité de la raie à 0.93 eV en fonction de la puissance laser; la courbe rouge est un ajustement selon la fonction 3.9 avec $P_{sat} = 16\mu W$.

(b)). Comme on pouvait s'y attendre pour un système à deux niveaux isolé, l'intensité de PL montre un comportement de saturation. La courbe rouge est un ajustement par la relation 3.9 pour une puissance de saturation de $P_{sat} = 16.3 \pm 0.3\mu W$.

Ce résultat montre que le rapport entre le signal émis dans la raie 0.93 eV et le signal total diminue avec la puissance. Pour détecter essentiellement le signal de PL lié à une unique transition radiative, et avoir ainsi un rapport signal-sur-bruit (gris) optimisé, il faut se mettre dans un faible régime d'excitation ($P < P_{sat}\mu W$). C'est un point critique dans les mesures d'auto-corrélation qui seront présentées qui dépendent du rapport signal-sur-bruit.

Dans le but de prouver l'émission de photon unique d'une boîte quantique InAs/InP, nous avons mesuré la fonction d'auto-corrélation en se mettant à faible puissance d'excitation ($P < P_{sat}$).

La figure A.6 (a) et (b) montre respectivement la mesure de $g^2(\tau)$ d'une boîte quantique en nano-fil avec un angle d'inclinaison de $\alpha = 7^\circ$ et de $\alpha = 2^\circ$. Les données ont été ajustées par la fonction suivante :

$$g^2(t) = c - ae^{-|t|/\tau}. \quad (\text{A.1})$$

En particulier, la courbe rouge sur la figure A.6 (a) est calculée avec $c = 1$, $a = 0.7 \pm 0.05$ et $\tau = 2.0 \pm 0.1$ ns. Il suit que $g^2(0) = 0.30 \pm 0.05$ et prouve le caractère unique de l'émission de photon par la boîte quantique étudiée. Concernant la deuxième boîte quantique (figure A.6 (a)), on a $g^2(0) = 0.05 \pm 0.01$. On constate que la valeur de $g^2(0)$ pour la boîte quantique InAs/InP de $14\mu m$ de hauteur ($\alpha = 2^\circ$) est plus grande que celle de hauteur $5\mu m$ ($\alpha = 7^\circ$).

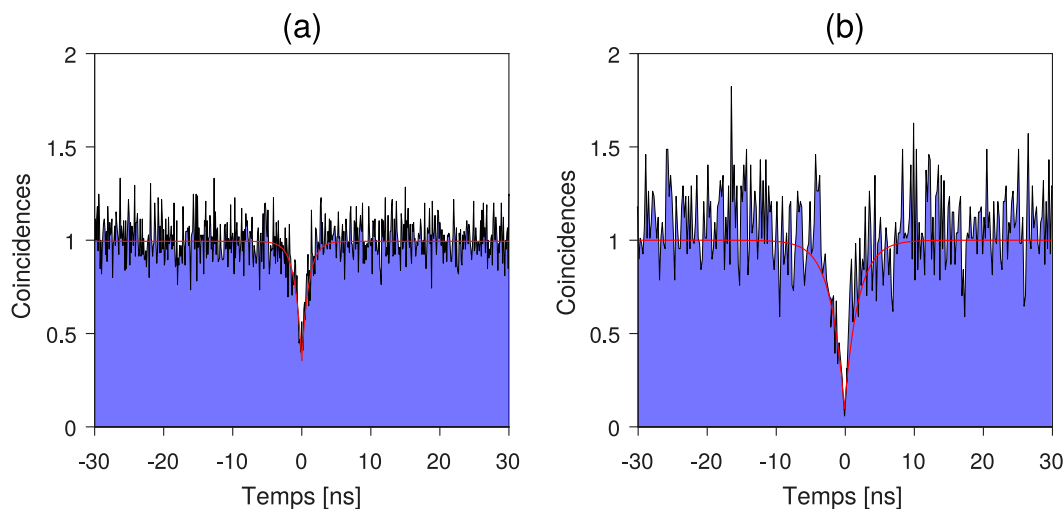


FIGURE A.6 : Mesure d'auto-corrélation de l'intensité de boîtes quantiques uniques en nano-fil InAs/InP avec (a) $\alpha = 2^\circ$ émettant à 0.99eV (1256nm) et (b) $\alpha = 7^\circ$ émettant à 0.93 eV (1328nm). Les courbes rouges sont des ajustements par la relation 3.34 avec respectivement $g^2(0) = 0.3$ et $g^2(0) = 0.05$.

Plus un nano-fil est long et plus nombreux seront les défauts d'empilements qui se forme lors de la croissance des nano-fils. Ces défauts piègent les porteurs photo-générés et induisent des états multi-excitoniques qui peuvent dégradé la pureté de l'émission unique de photon [179]. En conséquence, plus le nano-fil est long et moins bon est le $g^2(0)$.

A.3 Conclusion

On a montré qu'il était possible d'intégrer une boîte quantique InAs/InP en nano-fil sur un substrat de silicium. On a vu que pour un couplage efficace du dipôle d'émission ($1.3\mu m$) de la boîte avec le mode fondamental de propagation du nano-fil, le diamètre du nano-fil doit avoir un diamètre de $D_{NW} = 350nm$. De plus, le bout supérieur du nano-fil doit être en forme d'aiguille pour maximiser l'extraction de lumière. Ceci a été obtenue contrôlant la température de croissance de la coquille d'InP. On a montré une émission de photons uniques par des boîtes quantiques en nano-fil. D'un côté le nano-fil doit être le plus étroit pour maximiser l'efficacité d'extraction, mais d'un autre côté plus le nano-fil est étroit plus il est long et dégrade la pureté la pureté de la source de photons uniques. Nous avons attribué cet effet à des défauts de formations lors de la croissance du nano-fil dont leur nombre augment avec la longueur du nano-fil.

Ce travail représente une méthode élégante pour obtenir des sources de photons uniques brillantes sur un substrat de silicium en couplant des boîtes quantiques dans des guides d'onde

A. Propriétés opto-électroniques de boîtes quantiques en nano-fil InAs/InP

que sont les nano-fils. Cela représente une avancée significative dans le domaine de l'intégration de boîtes quantiques dans des dispositifs opto-électroniques à base de silicium fonctionnant dans le domaine des longueurs d'onde de télécoms.

B

Nanostructures

La technique de lithographie sur substrat de silicium est parmi la plus maîtrisée et représente en outre la supériorité des centres G dans l'élaboration de structure nano-photonique. Dans le but d'augmenter l'efficacité d'extraction qui est de moins de 1% pour les centres G, on a fabriqué des cristaux photoniques à mode lents. Ceux-ci permettent comme pour les miroirs de favoriser l'émission de lumière dans la direction parallèle au substrat. Pour fabriquer de telle structure nous avons utilisé une combinaison de lithographie à faisceau d'électrons et une technique de gravure par plasma par couplage inductif ("ICP = induced coupled plasma").

Durant cette thèse j'ai contribué personnellement à la fabrication des cristaux photoniques sous la direction de Sébastien Cuffe de l'institut de nanotechnologie de Lyon. Bien qu'il n'y ait pas eu de résultats majeurs on tient tout de même à présenter qualitativement certains des résultats les concernant. On commencera en section [B.1](#) à expliquer les procédures de gravure, puis on présentera qualitativement les prémices des résultats concernant les cristaux photoniques en section [B.2](#).

B.1 Gravure

La méthode de gravure combine de la lithographie par faisceau d'électron pour façonner le masque, et de la gravure mécano-chimique inductif à plasma (ICP).

La procédure de gravure comporte 3 étapes qui sont illustrées sur la figure [B.1](#) (a) qu'on explique en détail ci-dessous :

1. **Dépôt de la résine** : On utilise un substrat de silicium sur isolant SiO_2 (SOI), qu'on recouvre d'une résine HSQ inorganique (ne contient pas de carbones).
2. **Lithographie** : On expose ensuite la surface de l'échantillon à un faisceau d'électrons selon un chemin prédéfini qui transformera la résine en silice. En outre l'épaisseur de la silice dépendra de la dose d'électron.
3. **Gravure par ICP** : L'étape qui suit consiste à graver le silicium par la technologie ICP (Induced-Coupled-Plasma). Ce dernier consiste en une gravure chimique et mécanique. Chimique car le gaz de Cl_2 va réagir avec le silicium pour former des agrégats SiCl et mécanique car les particules de SiCl sont éjectées par les ions du plasma. Cette

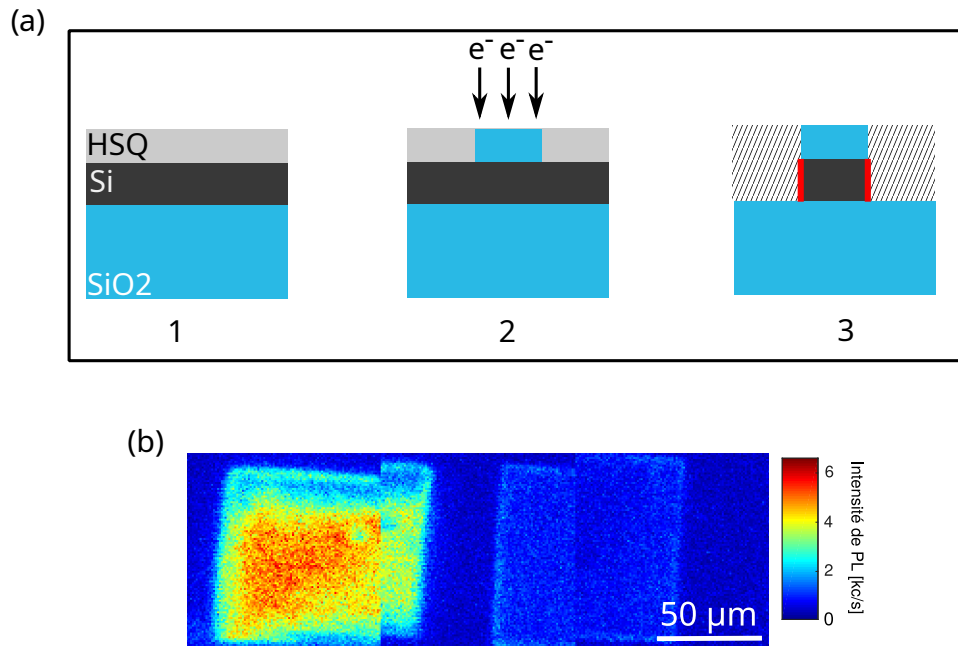


FIGURE B.1 : (a) Schéma illustrant les différents procédés de gravure. (b) Cartographie du signal de photoluminescence à 10K de deux carrés en silicium lithographiés (le carré de gauche correspond à la dose de lithographie la plus petite).

technologie grave seulement le silicium de manière anisotrope et permet d'avoir des parois de gravure plus raide que la méthode RIE ("RIE = reactive ion etching").

La figure B.1 (b) montre une cartographie de PL correspondant à deux carrés gravés selon cette procédure pour deux doses différentes. Le carré de gauche correspond à une dose de lithographie plus faible que celui de droite. Étant donné que le substrat n'a connu ni implantation carbone ni irradiation protons, il est étonnant de mesurer un fort signal de PL des centres G [42]. De plus il semble que l'intensité de signal dépende de la dose. Si le carré de gauche émet un intense signal de PL d'environ $60000c/s$ en son centre, le carré qui correspond à une plus forte dose émet surtout aux bords du carré avec un signal de PL beaucoup plus faible qui est de $5000c/s$. Nous expliquons cet observation du fait que les parois sont directement en contact avec la gravure alors que le dessus du carré est protégé par la silice. C'est donc bien la gravure qui active les centres G proche de la surface et non pas l'exposition au faisceau d'électrons comme on aurait pu intuitivement penser à première vue. D'un autre côté le signal de PL est intense sur tout le carré de gauche car la dose étant trop faible elle n'a pas pu produire une épaisseur suffisante de silice pour protéger la surface de la gravure.

En résumé la gravure du substrat génère des centres G. Cela est d'un côté une bonne nouvelle car elle permet par le même procédé de graver la nano-structure et les émetteurs intégrés mais d'un

autre côté elle ne permet une création de centres G qu'en surface, rendant difficile le couplage efficace des centres G aux modes du champs de la structure photonique.

B.2 Cristaux photoniques

Les cristaux photoniques sont des structures périodiques diélectrique modifiant la propagation de la lumière de la même manière que les énergies des électrons sont affectées par la périodicité d'un réseau d'atomes dans un semi conducteurs. Cela aura pour effet l'apparition d'une relation de dispersion différente que pour les photons dans le vide ($\omega(\mathbf{k}) = c\mathbf{k}$). En particulier on a conçu des cavités à modes lents à haut facteur de qualité ($Q > 20000$) [180] qui se caractérise des vitesse de groupe nulle pour les longueurs d'onde proche de $1.3\mu m$ (ZPL des centres G). En conséquence les photons émis par les centres G dans le plan du cristal seront bloqué et on donc un maximum d'émission dans la direction perpendiculaire au plan. Pour façonner à souhait la relation de dispersion en jouant sur les facteurs suivants : la période a du cristal photonique, le facteur de remplissage a/d , où d et le diamètre de la nano-cavité (figure B.2 (b)), sur le type de réseau (carré, hexagonale etc.) et enfin sur la géométrie de le paramètre de maille. Comme illustré sur la figure B.2 nous avons opté pour un réseau carré de nano-piliers de $220nm$ de hauteur, dans l'idée de guider les photons efficacement vers l'extérieur du substrat et d'obtenir un effet Purcell le cas échéant.

B.2.1 Caractérisation des cristaux photoniques

Via des calculs numériques nous avons pu déterminer les paramètres a et d pour avoir des modes photoniques en résonance avec l'émission des centres G. Nous présentons par la figure B.2 la mesure de réflectivité d'un cristal photonique résolue en angle ayant les paramètre suivant : $a = 504nm$ et $d/a = 0.8$. Ce type de mesure courante permet de d'obtenir directement la relation de dispersion des modes photoniques d'un cristal photonique et permet de s'assurer que les propriétés de cette structure soit conforme à nos attentes.

Cette expérience consiste à mesurer le signal d'une lampe blanche réfléchit par le cristal photonique. Le signal de réflectivité détecté par par une CCD située dans le plan de fourrier d'une lentille disposé en amont. On distingue bien la dispersion photonique qui est situé comme voulu autour de $1280nm$. On note cependant que pour des angles proches de 0 le signal de réflectivité est absent puisque le facteur de qualité Q est infini. De plus on remarque que les modes photoniques qui correspondent à un maximum de réflectivité, se décalent vers les plus grandes longueurs d'onde en augmentant l'angle d'émission. L'objectif de microscope collecte les photons dans un angle solide qui dépend de son ouverture numérique, en conséquence plus l'angle de collection est grand est plus la largeur à mi-hauteur apparente mesuré en PL sera

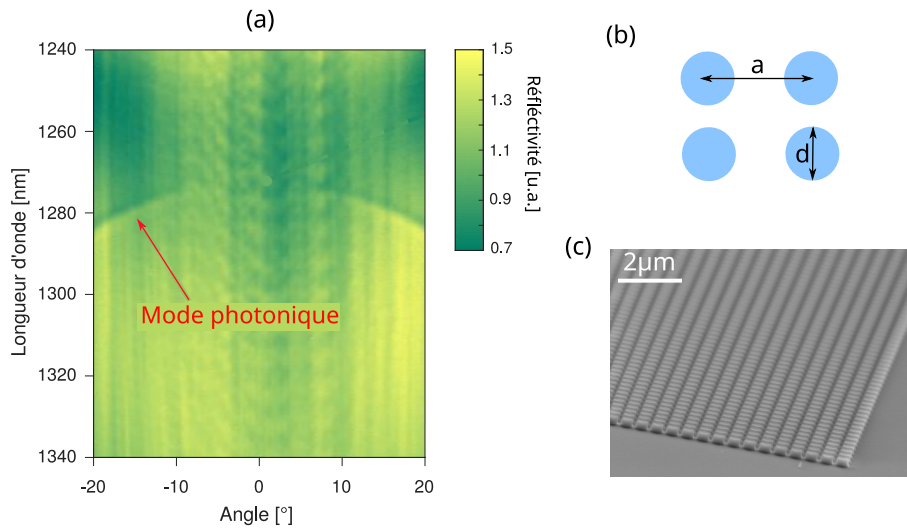


FIGURE B.2 : (a) Mesure de réflectivité résolue en angle d'un cristal photonique. (b) Schéma définissant le paramètre de maille a et le facteur de remplissage a/d d'un cristal photonique carré. (c) Image MEB d'un cristal photonique carré.

grande puisque qu'on intègre sur l'angle solide. Si la relation de dispersion était plate la largeur à mi-hauteur ne dépendrait pas de l'angle de collection.

B.2.2 Spectre d'émission de centre G dans des cristaux photoniques

Nous avons mesuré le spectre de PL issue de cristaux photoniques à basse température pour différentes période a du cristal mais avec $d/a = 0.8$ constant. Nous illustrant les résultats obtenue pour trois valeur de a différentes. Tout d'abord les cartographies de PL montré sur la figure B.3 (c) pour $a = 504nm$, $a = 505nm$ et $a = 507nm$, avec des modes photoniques centré en $1278nm$, $1284nm$ et $1290nm$ respectivement indique que la gravure a bien créé des centres G. De plus l'intensité de signal de PL est plus faible ($20000c/s$) pour $a = 504nm$ que pour les deux autres ($505nm$). Ceci peut se comprend par le fait que plus le paramètre a augmente et plus le mode photonique se décalent vers le rouge. Pour $a = 504$, on a un mode photonique à $1277nm$ on est à un peu plus basse énergie que celle de la ZPL des centres G, alors que pour $a = 505nm$ et $a = 507nm$ qui ont des modes à $1284nm$ et $1290nm$ respectivement on capture la ZPL ainsi qu'une partie de la PSB des centres G. Ceci se confirme par la figure B.3 (a) et (b) qui montre les spectres de PL issus des cristaux photoniques dans des domaines de longueur d'onde de $1260 - 1340nm$ et $1270 - 1290nm$ respectivement. En gris nous avons placé le spectre de référence d'un ensemble de centres G d'un substrat plat et irradié en protons. Et on a normalisé l'ensemble des spectres par leur maximum d'intensité de la ZPL.

Ces spectres sont nettement différent de celui de référence par une largeur à mi-hauteur plus

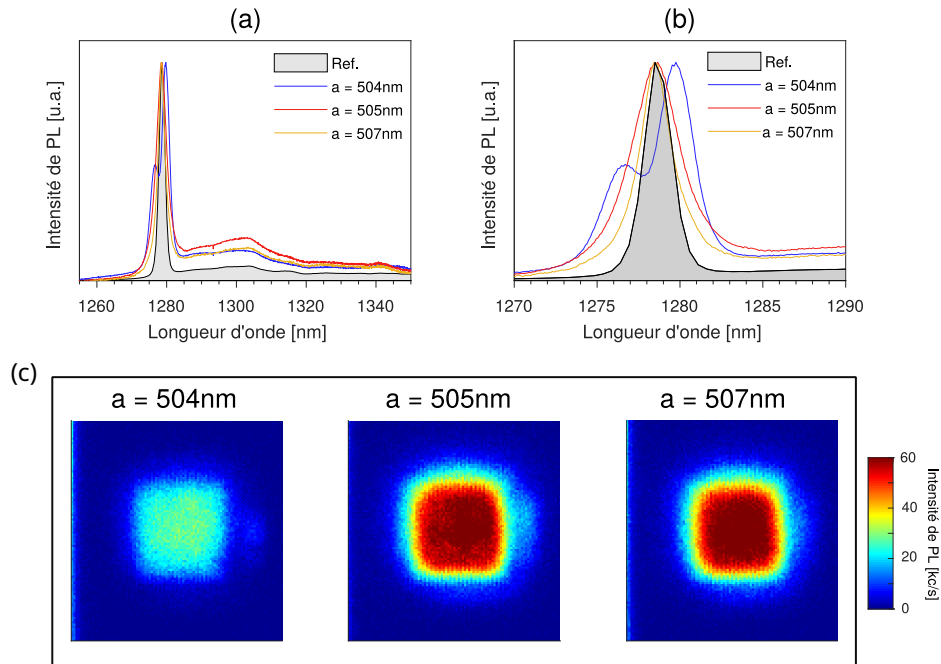


FIGURE B.3 : (a) et (b) Spectre de PL de centres G dans des cristaux photoniques ayant différent paramètre de maille a (indiqué en légende). (c) Cartographie du signal de photoluminescence de trois cristaux photonique de dimension $50 \times 50 \mu^2$.

grande d'un facteur 2 et par une intensité moyenne de la PSB plus importante dans les trois cas considérés. On note aussi que la forme de la ZPL dépend du paramètre a (figure B.3 (b)). Dans l'ordre décroissant de la largeur à mi-hauteur on $a = 504\text{nm}$, $a = 505\text{nm}$ et $a = 504\text{nm}$. En particulier le spectre bleu possède deux pics contrairement aux deux autres. Ceci s'explique par le fait que la cavité pour $a = 504\text{nm}$ possède un mode photonique non résonnant avec la ZPL des centres G et amplifie alors la queue de la ZPL à plus haute énergie.

En définitif, bien que l'on observe un léger effet photonique, nous sommes encore loin de coupler efficacement les centres G aux modes photoniques, nous n'avons pas significativement gagné en intensité de PL mesurée. On évoque pour cela deux raisons : (i) Les centres G sont proches de la surface et ne se couplent donc pas bien aux modes photoniques, et (ii) l'orientation du dipôle du centre G n'est pas contrôlée, et seulement une petite partie se couple légèrement au cristal photonique. Des efforts sont encore à produire pour espérer gagner en efficacité d'extraction et avoir de l'effet Purcell. En ce sens il faudrait pouvoir contrôler avec précision la profondeur des centres G, qui n'est encore qu'à ces balbutiements.

Ensemble de systèmes à trois niveaux

Dans cette annexe nous détaillons le calcul de la valeur moyenne de la population de l'état excité $N_2^{(3)}(t)$ dans le cadre d'un ensemble de modèle à trois niveaux.

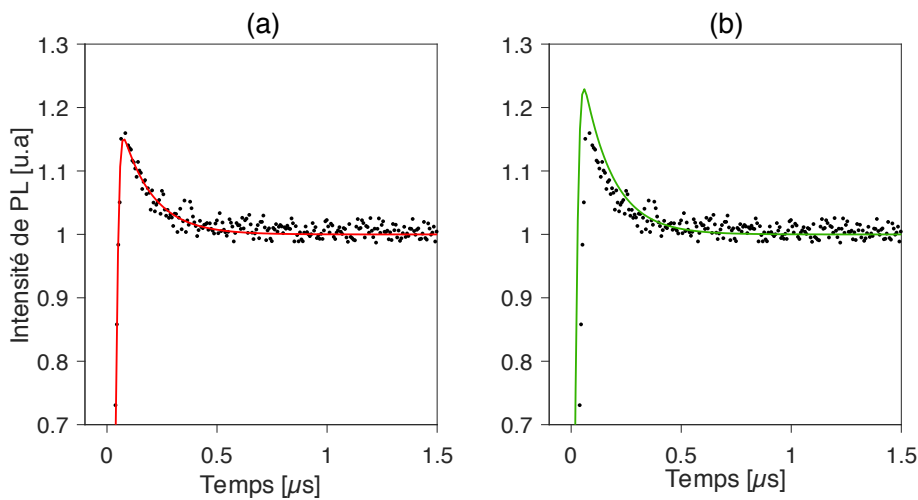


FIGURE C.1 : Ajustements des données expérimentales par l'expression C.1 en prenant en compte $N_G = 64$ centres G (a) et $N_G = 1$ centre G (b) et où les paramètres du tableau 3.1 ont été utilisés pour le calcul ; la mesure (points noirs) a été reprise de la figure 3.17 (b) à une puissance laser de $750 \mu\text{W}$.

Nous avons donné, en section 3.1.4, l'expression analytique de $N_2^{(3)}(t)$ pour un unique système à trois niveaux. Seulement cette expression ne peut fidèlement décrire les résultats puisque que l'on excite un ensemble de centres G, en d'autre terme un ensemble de systèmes à trois niveaux. Pour illustrer ce propos, on présente figure C.1, les résultats du calcul de l'expression 3.36 avec les paramètres donnés dans le tableau 3.1 pour $N_G = 64$ (a) et $N_G = 1$ (b) ; les points noirs représentent la mesure effectuée avec une puissance d'excitation $P = 750 \mu\text{W}$ (voir figure 3.17 (b)). On remarque que la courbe calculée dépend du nombre de centres G considéré par notre modèle. Le temps de déclin de l'overshoot est plus grande et son amplitude plus petite en prenant en compte un ensemble de centres G (courbe rouge figure C.1 (a)) que pour un seul centre G (courbe verte figure C.1 (b)).

Expérimentalement on a vu (figure 3.18) que la forme de l'overshoot dépend de la puissance d'excitation. Dans le régime où $50 \mu\text{W} < P < 750 \mu\text{W}$, on a observé que l'amplitude de l'overshoot

augmente et le temps de déclin diminuait en augmentant la puissance. Sous une excitation laser avec un profil gaussien, les centres G au centre du faisceau sont excités par une plus grande puissance et que pour les centres G plus éloignés. Ainsi les centres G éloignés contribuent à diminuer l'amplitude de l'overshoot mesurée et augmenter le temps de déclin de ce dernier. Cette observation explique pourquoi la courbe calculée pour un seul centre G a tendance à surestimer la mesures aux temps courts dans la figure C.1.

En faisant les hypothèses que les centres G sont (i) localisés uniformément dans un plan et (ii) excités par un un faisceau gaussien de la forme $P(\mathbf{r}) = P_0 e^{-r^2/w}$, nous avons montré en section 3.1.4 qu'il est possible d'établir une expression analytique de l'intensité de photoluminescence d'un ensemble de centre G en utilisant l'expression 3.10 dans 3.8. Seulement pour un modèle à trois niveaux ce type de calcul est impossible. En supposant que l'extension spatiale du centre G est bien plus petite que le "waist" du laser, on peut faire l'approximation suivante :

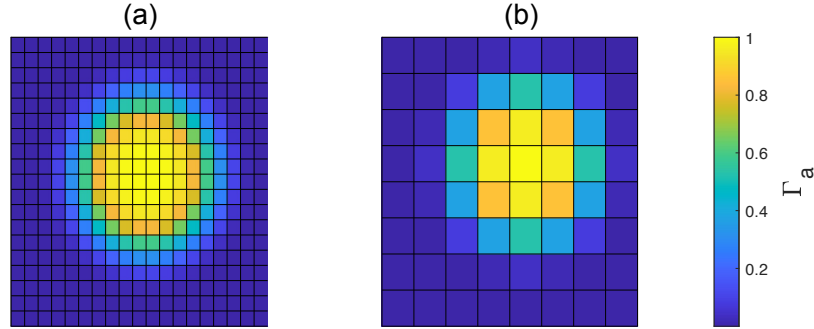


FIGURE C.2 : Représentation en 2 dimensions des valeurs des éléments de matrice de Γ_a (donnés par C.4) pour $n_G = 20$ (a) $n_G = 8$ (b); ici nous avons pris $\Gamma_a = 1$.

$$N_{tot}^{(3)}(t) = \int N_2^{(3)}(p(\mathbf{r}, t) r dr \approx \frac{1}{N_G} \sum_{ij} N_2^{(3)}(r_{ij}, t), \quad (C.1)$$

où r_{ij} sont les éléments de la matrice \mathbf{R} qui vérifie

$$\mathbf{R}^2 = \mathbf{X}^2 + \mathbf{Y}^2, \quad (C.2)$$

$$\text{où } \mathbf{Y} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_{n_G} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -3w \\ -3w + \frac{3w}{n_G-1} \\ \vdots \\ 3w \end{pmatrix}, \quad \mathbf{X} = \begin{pmatrix} x_1 & x_2 & \dots & x_{n_G} \end{pmatrix} \\ = \begin{pmatrix} -3w & -3w + \frac{3w}{n_G-1} & \dots & 3w \end{pmatrix} = \mathbf{Y}^T;$$

w le "waist" du faisceau laser et $n_G^2 = N_G$ avec N_G le nombre de centres G considéré. Ici nous avons choisit de nous restreindre aux centres G qui sont au plus à une distance de $3w$ du centre du faisceau, puisque l'intensité du faisceau laser à une distance de $3w$ n'est plus qu'à 10^{-4} de l'intensité au centre du faisceau et leurs contributions est donc négligeable.

Seul le taux d'excitation Γ_a et celui de repompage Γ_{32} dépendent de la puissance et donc de la position dans l'expression C.1. De plus Γ_a et Γ_{32} sont a posteriori proportionnelle à la puissance laser (voir section 3.3.4). Ces deux derniers points se traduisent ainsi :

$$\Gamma_{32} \equiv \Gamma_{32} e^{-\mathbf{R}^2/w^2}, \quad (\text{C.3})$$

$$\Gamma_a \equiv \Gamma_a e^{-\mathbf{R}^2/w^2}, \quad (\text{C.4})$$

où Γ_a et Γ_{32} sont les paramètres d'ajustements qui correspondent à la valeur de ces paramètres au centre du faisceau laser. On peut visualiser le résultat de cette procédure dans la figure C.2 où on a représenté la matrice $\mathbf{\Gamma}_a$ avec $\Gamma_a = 1$ pour $n_G = 20$ (a) et $n_G = 8$ (b). En chacun des carrés de la figure C.2 on calcul $N_2^{(3)}(t)$ via l'équation 3.34, puis on en fait la moyenne. Et cela nous permet finalement d'obtenir le résultat de l'équation C.1.

Enfin le dernier point que nous abordons dans cette annexe est le fait que nous avons choisis en section 3.3.4 $N_G = 8 \times 8 = 64$ centres G (soit $n_G = 8$) pour l'ensemble des ajustements (voir figure 3.22 (a)). Ce choix est illustré sur la figure C.3 où nous avons calculé $N_{tot}^{(3)}(t)$ pour différentes valeur de n_G sans changer les paramètres d'ajustement (tableau 3.1) ; les données expérimentales pour $P = 750 \mu\text{W}$ sont rappelées par les disques gris. Pour $n_G < 8$, le calcul ne reproduit pas fidèlement le résultat aux temps courts. En revanche à partir de $n_G = 8$, le calcul converge, ce qui est indiqué par le fait que la courbe en violet ($n_G = 20$) et en jaune ($n_G = 8$) dans le figure C.3 se superpose. Ainsi pour limiter le temps de calcul on se contente de $n_G = 8$ pour l'ensemble des ajustements effectué section 3.3.

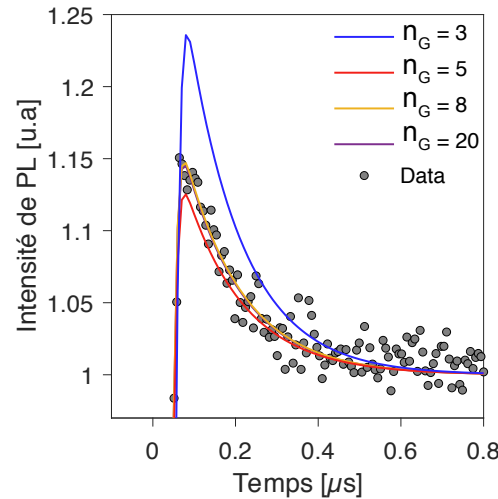


FIGURE C.3 : Calcul de l'expression C.1 pour différentes valeurs de n_G ; les point gris sont issus de la figure 3.17.



Bibliographie

- [1] F. Priolo, T. Gregorkiewicz, M. Galli, et T. F. Krauss. “Silicon nanostructures for photonics and photovoltaics.” *Nature Nanotechnology*, **9**, 19 (2014).
- [2] Y. Akahane, T. Asano, B.-S. Song, et S. Noda. “High-Q photonic nanocavity in a two-dimensional photonic crystal.” *Nature*, **425**, 944 (2003).
- [3] M. Notomi, A. Shinya, S. Mitsugi, G. Kira, E. Kuramochi, et T. Tanabe. “Optical bistable switching action of Si high-Q photonic-crystal nanocavities.” *Optics Express*, **13**, 2678 (2005).
- [4] S. Matsuo, *et al.* “20-Gbit/s directly modulated photonic crystal nanocavity laser with ultra-low power consumption.” *Optics Express*, **19**, 2242 (2011).
- [5] M. Fujita. “Simultaneous Inhibition and Redistribution of Spontaneous Light Emission in Photonic Crystals.” *Science*, **308**, 1296 (2005).
- [6] D. J. Lockwood. “Chapter 1 Light Emission in Silicon.” Dans “Semiconductors and Semimetals,” volume 49, pages 1–35. Elsevier (1997). ISBN 978-0-12-752157-2.
- [7] Y. Suematsu et A. Rodney Adams. *Handbook of semiconductor lasers and photonic integrated circuits*. London by Chapman and Hall (1994).
- [8] X. Sun, J. Liu, L. C. Kimerling, et J. Michel. “Room-temperature direct bandgap electroluminescence from Ge-on-Si light-emitting diodes.” *Optics Letters*, **34**, 1198 (2009).
- [9] S.-L. Cheng, J. Lu, G. Shambat, H.-Y. Yu, K. Saraswat, J. Vuckovic, et Y. Nishi. “Room temperature 16 μm electroluminescence from Ge light emitting diode on Si substrate.” *Optics Express*, **17**, 10019 (2009).
- [10] J. R. Sanchez-Perez, *et al.* “Direct-bandgap light-emitting germanium in tensilely strained nanomembranes.” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **108**, 18893 (2011).

BIBLIOGRAPHIE

- [11] J. R. Jain, A. Hryciw, T. M. Baer, D. A. B. Miller, M. L. Brongersma, et R. T. Howe. “A micromachining-based technology for enhancing germanium light emission via tensile strain.” *Nature Photonics*, **6**, 398 (2012).
- [12] R. E. Camacho-Aguilera, Y. Cai, N. Patel, J. T. Bessette, M. Romagnoli, L. C. Kimerling, et J. Michel. “An electrically pumped germanium laser.” *Optics Express*, **20**, 11316 (2012).
- [13] M. J. Süess, *et al.* “Analysis of enhanced light emission from highly strained germanium microbridges.” *Nature Photonics*, **7**, 466 (2013).
- [14] D. J. Lockwood, Z. H. Lu, et J.-M. Baribeau. “Quantum Confined Luminescence in Si / SiO₂ Superlattices.” *Physical Review Letters*, **76**, 539 (1996).
- [15] G. Dehlinger. “Intersubband Electroluminescence from Silicon-Based Quantum Cascade Structures.” *Science*, **290**, 2277 (2000).
- [16] N.-M. Park, T.-S. Kim, et S.-J. Park. “Band gap engineering of amorphous silicon quantum dots for light-emitting diodes.” *Applied Physics Letters*, **78**, 2575 (2001).
- [17] M. Grydlik, *et al.* “Lasing from Glassy Ge Quantum Dots in Crystalline Si.” *ACS Photonics*, **3**, 298 (2016).
- [18] M. Grydlik, *et al.* “Laser Level Scheme of Self-Interstitials in Epitaxial Ge Dots Encapsulated in Si.” *Nano Letters*, **16**, 6802 (2016).
- [19] M. Schatzl, *et al.* “Enhanced Telecom Emission from Single Group-IV Quantum Dots by Precise CMOS-Compatible Positioning in Photonic Crystal Cavities.” *ACS Photonics*, **4**, 665 (2017).
- [20] J. Weber, W. Schmid, et R. Sauer. “Localized exciton bound to an isoelectronic trap in silicon.” *Physical Review B*, **21**, 2401 (1980).
- [21] M. T. Asom, J. L. Benton, R. Sauer, et L. C. Kimerling. “Interstitial defect reactions in silicon.” *Applied Physics Letters*, **51**, 256 (1987).
- [22] G. Davies, E. C. Lightowers, R. C. Newman, et A. S. Oates. “A model for radiation damage effects in carbon-doped crystalline silicon.” *Semiconductor Science and Technology*, **2**, 524 (1987).
- [23] G. Davies. “The optical properties of luminescence centres in silicon.” *Physics Reports*, **176**, 83 (1989).
- [24] J. Tersoff. “Carbon defects and defect reactions in silicon.” *Physical Review Letters*, **64**, 1757 (1990).
- [25] O. O. Awadelkarim, A. Henry, B. Monemar, J. L. Lindström, Y. Zhang, et J. W. Corbett. “Photoluminescence study of radiative channels in ion-implanted silicon.” *Physical Review B*, **42**, 5635 (1990).

-
- [26] R. B. Capaz, A. Dal Pino, et J. D. Joannopoulos. “Identification of the migration path of interstitial carbon in silicon.” *Physical Review B*, **50**, 7439 (1994).
- [27] U. Wahl, A. Vantomme, G. Langouche, J. G. Correia, et ISOLDE Collaboration. “Lattice Location and Stability of Ion Implanted Cu in Si.” *Physical Review Letters*, **84**, 1495 (2000).
- [28] S. Mirabella, *et al.* “Interaction between self-interstitials and substitutional C in silicon : Interstitial trapping and C clustering mechanism.” *Physical Review B*, **65**, 045209 (2002).
- [29] S. K. Estreicher, D. West, J. Goss, S. Knack, et J. Weber. “First-Principles Calculations of Pseudolocal Vibrational Modes : The Case of Cu and Cu Pairs in Si.” *Physical Review Letters*, **90**, 035504 (2003).
- [30] A. Carvalho, D. J. Backlund, et S. K. Estreicher. “Four-copper complexes in Si and the Cu-photoluminescence defect : A first-principles study.” *Physical Review B*, **84**, 155322 (2011).
- [31] A. Chroneos, E. N. Sgourou, C. A. Londos, et U. Schwingenschlögl. “Oxygen defect processes in silicon and silicon germanium.” *Applied Physics Reviews*, **2**, 021306 (2015).
- [32] R. J. Spry et W. D. Compton. “Recombination Luminescence in Irradiated Silicon.” *Physical Review*, **175**, 1010 (1968).
- [33] A. Bean et R. Newman. “Low temperature electron irradiation of silicon containing carbon.” *Solid State Communications*, **8**, 175 (1970).
- [34] C. E. Jones, E. S. Johnson, W. D. Compton, J. R. Noonan, et B. G. Streetman. “Temperature, stress, and annealing effects on the luminescence from electron-irradiated silicon.” *Journal of Applied Physics*, **44**, 5402 (1973).
- [35] J. R. Noonan, C. G. Kirkpatrick, et B. G. Streetman. “Photoluminescence from Si irradiated with 1.5-MeV electrons at 100 °K.” *Journal of Applied Physics*, **47**, 3010 (1976).
- [36] C. G. Kirkpatrick, J. R. Noonan, et B. G. Streetman. “Recombination luminescence from ion implanted silicon.” *Radiation Effects*, **30**, 97 (1976).
- [37] C. P. Foy, M. C. d. Carmo, G. Davies, et E. C. Lightowers. “Uniaxial stress measurements on the 0.97 eV line in irradiated silicon.” *Journal of Physics C : Solid State Physics*, **14**, L7 (1981).
- [38] G. Davies et M. C. d. Carmo. “Isotope effects on the 969 meV vibronic band in silicon.” *Journal of Physics C : Solid State Physics*, **14**, L687 (1981).
- [39] G. Davies, E. C. Lightowers, M. F. Thomaz, et J. G. Wilkes. “A metastable precursor to the production of the two-carbon-atom ‘G’ centre in irradiated crystalline silicon.” *Semiconductor Science and Technology*, **3**, 608 (1988).

- [40] R. Sauer et J. Weber. “Photoluminescence characterization of deep defects in silicon.” *Physica B+C*, **116**, 195 (1983).
- [41] N. Magnea, A. Lazrak, et J. L. Pautrat. “Luminescence of carbon and oxygen related complexes in annealed silicon.” *Applied Physics Letters*, **45**, 60 (1984).
- [42] J. Weber, R. J. Davis, H. U. Habermeier, W. D. Sawyer, et M. Singh. “Photoluminescence detection of impurities introduced in silicon by dry etching processes.” *Applied Physics A Solids and Surfaces*, **41**, 175 (1986).
- [43] J. L. Benton, J. Michel, L. C. Kimerling, B. E. Weir, et R. A. Gottscho. “Carbon reactions in reactive ion etched silicon.” *Journal of Electronic Materials*, **20**, 643 (1991).
- [44] G. Davies, Kwok Tat Kun, et T. Reade. “Annealing kinetics of the dicarbon radiation-damage center in crystalline silicon.” *Physical Review B*, **44**, 12146 (1991).
- [45] T. K. Kwok. “Carbon- and oxygen-related point defects created by annealing the dicarbon radiation-damage center in crystalline silicon.” *Physical Review B*, **51**, 17188 (1995).
- [46] E. V. Lavrov, L. Hoffmann, et B. Bech Nielsen. “Local vibrational modes of the metastable dicarbon center (C s – C i) in silicon.” *Physical Review B*, **60**, 8081 (1999).
- [47] S. Hayama, G. Davies, J. Tan, J. Coutinho, R. Jones, et K. M. Itoh. “Lattice isotope effects on optical transitions in silicon.” *Physical Review B*, **70**, 035202 (2004).
- [48] G. Davies, *et al.* “Radiation damage in silicon exposed to high-energy protons.” *Physical Review B*, **73**, 165202 (2006).
- [49] S. Cloutier, C.-H. Hsu, P. Kossyrev, et J. Xu. “Enhancement of Radiative Recombination in Silicon via Phonon Localization and Selection-Rule Breaking.” *Advanced Materials*, **18**, 841 (2006).
- [50] C. A. Londos, E. N. Sgourou, et A. Chroneos. “Impact of isovalent defect engineering strategies on carbon-related clusters in silicon.” *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, **24**, 1696 (2013).
- [51] K. Thonke, H. Klemisch, J. Weber, et R. Sauer. “New model of the irradiation-induced 0.97-eV (G) line in silicon : A C S - Si * complex.” *Physical Review B*, **24**, 5874 (1981).
- [52] K. Thonke, G. Watkins, et R. Sauer. “Carbon and oxygen isotope effects in the 0.79 eV defect photoluminescence spectrum in irradiated silicon.” *Solid State Communications*, **51**, 127 (1984).
- [53] L. W. Song, X. D. Zhan, B. W. Benson, et G. D. Watkins. “Bistable interstitial-carbon–substitutional-carbon pair in silicon.” *Physical Review B*, **42**, 5765 (1990).
- [54] P. Leary, R. Jones, S. Öberg, et V. J. B. Torres. “Dynamic properties of interstitial carbon and carbon-carbon pair defects in silicon.” *Physical Review B*, **55**, 2188 (1997).

-
- [55] R. B. Capaz, A. Dal Pino, et J. D. Joannopoulos. “Theory of carbon-carbon pairs in silicon.” *Physical Review B*, **58**, 9845 (1998).
- [56] A. Mattoni, F. Bernardini, et L. Colombo. “Self-interstitial trapping by carbon complexes in crystalline silicon.” *Physical Review B*, **66**, 195214 (2002).
- [57] M. S. Potsidi et C. A. Londos. “The CiCs(Si) defect in silicon : An infrared spectroscopy study.” *Journal of Applied Physics*, **100**, 033523 (2006).
- [58] H. Wang, A. Chroneos, C. A. Londos, E. N. Sgourou, et U. Schwingenschlögl. “G-centers in irradiated silicon revisited : A screened hybrid density functional theory approach.” *Journal of Applied Physics*, **115**, 183509 (2014).
- [59] H. Wang, A. Chroneos, C. A. Londos, E. N. Sgourou, et U. Schwingenschlögl. “Carbon related defects in irradiated silicon revisited.” *Scientific Reports*, **4**, 4909 (2015).
- [60] D. Timerkaeva, C. Attacalite, G. Brenet, D. Caliste, et P. Pochet. “Structural, electronic, and optical properties of the C-C complex in bulk silicon from first principles.” *Journal of Applied Physics*, **123**, 161421 (2018). ArXiv : 1702.02334.
- [61] S. G. Cloutier, C.-H. Hsu, et J. Xu. “Directly-Pumped All-Silicon Laser.” Dans “Integrated Photonics Research and Applications/Nanophotonics,” page NWC1. OSA, Uncasville, Connecticut (2006).
- [62] L. T. Canham, K. G. Barraclough, et D. J. Robbins. “1.3- μm light-emitting diode from silicon electron irradiated at its damage threshold.” *Applied Physics Letters*, **51**, 1509 (1987).
- [63] L. Canham, M. Dyball, et K. Barraclough. “A study of carbon-implanted silicon for light-emitting diode fabrication.” *Materials Science and Engineering : B*, **4**, 95 (1989).
- [64] E. Rotem, J. M. Shainline, et J. M. Xu. “Enhanced photoluminescence from nanopatterned carbon-rich silicon grown by solid-phase epitaxy.” *Applied Physics Letters*, **91**, 051127 (2007).
- [65] K. Murata, Y. Yasutake, K.-i. Nittoh, S. Fukatsu, et K. Miki. “High-density G-centers, light-emitting point defects in silicon crystal.” *AIP Advances*, **1**, 032125 (2011).
- [66] K. M. Lee, K. P. O’Donnell, J. Weber, B. C. Cavenett, et G. D. Watkins. “Optical Detection of Magnetic Resonance for a Deep-Level Defect in Silicon.” *Physical Review Letters*, **48**, 37 (1982).
- [67] D. D. Berhanuddin, M. A. Lourenço, R. M. Gwilliam, et K. P. Homewood. “Co-Implantation of Carbon and Protons : An Integrated Silicon Device Technology Compatible Method to Generate the Lasing G-Center.” *Advanced Functional Materials*, **22**, 2709 (2012).
- [68] D. D. Berhanuddin, M. A. Lourenço, C. Jeynes, M. Milosavljević, R. M. Gwilliam, et K. P. Homewood. “Structural analysis of silicon co-implanted with carbon and high energy proton for the formation of the lasing G-centre.” *Journal of Applied Physics*, **112**, 103110 (2012).

- [69] *PhD Thesis Berhanuddin - Generation and characterisation of the carbon G-centre in silicon.pdf.*
- [70] P. Brüesch. *Phonons : Theory and Experiments I : Lattice Dynamics and Models of Interatomic Forces.* Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (1982). ISBN 978-3-642-81781-6. OCLC : 851370519.
- [71] S. Wei et M. Y. Chou. “Phonon dispersions of silicon and germanium from first-principles calculations.” *Physical Review B*, **50**, 2221 (1994).
- [72] R. L. Bjork. “Impurity-Induced Localized Modes of Lattice Vibration in a Diatomic Chain.” *Physical Review*, **105**, 456 (1957).
- [73] Y. Tian, G. B. Osterhoudt, S. Jia, R. J. Cava, et K. S. Burch. “Local phonon mode in thermoelectric Bi₂Te₂Se from charge neutral antisites.” *Applied Physics Letters*, **108**, 041911 (2016).
- [74] S. K. Estreicher, T. M. Gibbons, B. Kang, et M. B. Bebek. “Phonons and defects in semiconductors and nanostructures : Phonon trapping, phonon scattering, and heat flow at heterojunctions.” *Journal of Applied Physics*, **115**, 012012 (2014).
- [75] M. B. Bebek, C. M. Stanley, T. M. Gibbons, et S. K. Estreicher. “Temperature dependence of phonon-defect interactions : phonon scattering vs. phonon trapping.” *Scientific Reports*, **6**, 32150 (2016).
- [76] W. Setyawan et S. Curtarolo. “High-throughput electronic band structure calculations : Challenges and tools.” *Computational Materials Science*, **49**, 299 (2010).
- [77] W. Bludau, A. Onton, et W. Heinke. “Temperature dependence of the band gap of silicon.” *Journal of Applied Physics*, **45**, 1846 (1974).
- [78] J. R. Chelikowsky et M. L. Cohen. “Electronic structure of silicon.” *Physical Review B*, **10**, 5095 (1974).
- [79] J. I. Pankove et D. A. Kiewit. “Optical Processes in Semiconductors.” *Journal of The Electrochemical Society*, **119**, 156C (1972).
- [80] M. A. Green et M. J. Keevers. “Optical properties of intrinsic silicon at 300 K.” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, **3**, 189 (1995).
- [81] Y. Varshni. “Temperature dependence of the energy gap in semiconductors.” *Physica*, **34**, 149 (1967).
- [82] W. van Roosbroeck et W. Shockley. “Photon-Radiative Recombination of Electrons and Holes in Germanium.” *Physical Review*, **94**, 1558 (1954).
- [83] M. Kittler, M. Reiche, T. Arguirov, W. Seifert, et X. Yu. “Silicon-based light emitters.” *physica status solidi (a)*, **203**, 802 (2006).

-
- [84] J. Zhao, M. A. Green, et A. Wang. “High-efficiency optical emission, detection, and coupling using silicon diodes.” *Journal of Applied Physics*, **92**, 2977 (2002).
- [85] Ya-Ju Lee, Ching-Hua Chiu, Chih Chun Ke, Po Chun Lin, Tien-Chang Lu, Hao-Chung Kuo, et Shing-Chung Wang. “Study of the Excitation Power Dependent Internal Quantum Efficiency in InGaN/GaN LEDs Grown on Patterned Sapphire Substrate.” *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **15**, 1137 (2009).
- [86] Q. Wang, J. Ding, D. Ma, Y. Cheng, L. Wang, X. Jing, et F. Wang. “Harvesting Excitons Via Two Parallel Channels for Efficient White Organic LEDs with Nearly 100% Internal Quantum Efficiency : Fabrication and Emission-Mechanism Analysis.” *Advanced Functional Materials*, **19**, 84 (2009).
- [87] G. Erbert, *et al.* “High-power high-efficiency 1150-nm quantum-well laser.” *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **11**, 1217 (2005).
- [88] M. Reiche, M. Kittler, H. Uebensee, E. Pippel, A. Haehnel, et S. Birner. “Electronic properties of dislocations.” *Applied Physics A*, **122**, 389 (2016).
- [89] D. V. Lang. “Deep-level transient spectroscopy : A new method to characterize traps in semiconductors.” *Journal of Applied Physics*, **45**, 3023 (1974).
- [90] E. V. Lavrov, L. Hoffmann, et B. B. Nielsen. “Local vibrational modes of the metastable dicarbon center „Cs –Ci . . . in silicon.” page 6.
- [91] J.-P. Tetienne. “Un microscope de champ magnétique basé sur le défaut azote-lacune du diamant : réalisation et application à l’étude de couches ferromagnétiques ultramines.” page 195.
- [92] A. Baghdadi. “Measurement of the Oxygen and Carbon Content of Silicon Wafers by Fourier Transform IR Spectrophotometry.” Dans L. A. Casper, editor, “Microelectronics Processing : Inorganic Materials Characterization,” volume 295, pages 208–229. American Chemical Society, Washington, DC (1986). ISBN 978-0-8412-0934-3 978-0-8412-1127-8.
- [93] D. Mathiot et D. Mathiot. “Dopage et Diffusion dans le Silicium.” page 27.
- [94] F. Boucard. “Modélisation de la diffusion des dopants dans le silicium pour la réalisation de jonctions fines.” page 206.
- [95] C. E. Jones, D. Schafer, W. Scott, et R. J. Hager. “Carbon-acceptor pair centers (X centers) in silicon.” *Journal of Applied Physics*, **52**, 5148 (1981).
- [96] R. Hull et I. of Electrical Engineers, editors. *Properties of crystalline silicon*. Number 20 dans EMIS datareviews series. INSPEC, London (1999). ISBN 978-0-85296-933-5. OCLC : 833493792.

BIBLIOGRAPHIE

- [97] V. D. Tkachev, A. V. Mudryi, et N. S. Minaev. “Noble Gas Atoms as Chemical Impurities in Silicon.” *Physica Status Solidi (a)*, **81**, 313 (1984).
- [98] A. Carvalho, R. Jones, J. Coutinho, et P. R. Briddon. “Density-functional study of small interstitial clusters in Si : Comparison with experiments.” *Physical Review B*, **72**, 155208 (2005).
- [99] W. Kürner, R. Sauer, A. Dörnen, et K. Thonke. “Structure of the 0.767-eV oxygen-carbon luminescence defect in 450 °C thermally annealed Czochralski-grown silicon.” *Physical Review B*, **39**, 13327 (1989).
- [100] G. Bohnert, K. Weronek, et A. Hangleiter. “Transient characteristics of isoelectronic bound excitons at hole-attractive defects in silicon : The C(0.79 eV), P(0.767 eV), and H(0.926 eV) lines.” *Physical Review B*, **48**, 14973 (1993).
- [101] S. G. Cloutier, P. A. Kosyrev, et J. Xu. “Optical gain and stimulated emission in periodic nanopatterned crystalline silicon.” *Nature Materials*, **4**, 887 (2005).
- [102] G. E. Jellison. “Transient capacitance studies of an electron trap at $E_c - E_t = 0.105$ eV in phosphorus-doped silicon.” *Journal of Applied Physics*, **53**, 5715 (1982).
- [103] T. M. Quist, R. H. Rediker, R. J. Keyes, W. E. Krag, B. Lax, A. L. McWhorter, et H. J. Zeigler. “SEMICONDUCTOR MASER OF GaAs.” *Applied Physics Letters*, **1**, 91 (1962).
- [104] A. Siegman. *Lasers*. University science book (1986).
- [105] C. Chartrand, *et al.* “Highly enriched ^{28}Si reveals remarkable optical linewidths and fine structure for well-known damage centers.” *Physical Review B*, **98**, 195201 (2018). ArXiv : 1807.10718.
- [106] C. Beauflis, *et al.* “Optical properties of an ensemble of G-centers in silicon.” *Physical Review B*, **97**, 035303 (2018).
- [107] J. Claudon, *et al.* “A highly efficient single-photon source based on a quantum dot in a photonic nanowire.” *Nature Photonics*, **4**, 174 (2010).
- [108] *Thèse clément.*
- [109] *thèse léo.*
- [110] A. B. Shafer, L. R. Megill, et L. Droppleman. “Optimization of the Czerny–Turner Spectrometer*.” *Journal of the Optical Society of America*, **54**, 879 (1964).
- [111] G. Muñoz-Matutano, *et al.* “All-Optical Fiber Hanbury Brown & Twiss Interferometer to study 1300 nm single photon emission of a metamorphic InAs Quantum Dot.” *Scientific Reports*, **6**, 27214 (2016).
- [112] E. Pike. “Coherence and quantum optics.” *Optics & Laser Technology*, **6**, 238 (1974).

-
- [113] K. Huang et A. Rhys. “Theory of light absorption and non-radiative transitions in F-centres.” Dans “World Scientific Series in 20th Century Physics,” volume 23, pages 74–92. WORLD SCIENTIFIC (2000). ISBN 978-981-02-4235-0 978-981-279-372-0.
- [114] B. Krummheuer, V. M. Axt, et T. Kuhn. “Theory of pure dephasing and the resulting absorption line shape in semiconductor quantum dots.” *Physical Review B*, **65**, 195313 (2002).
- [115] C. B. Duke et G. D. Mahan. “Phonon-Broadened Impurity Spectra. I. Density of States.” *Physical Review*, **139**, A1965 (1965).
- [116] F. Violla, *et al.* “Unifying the Low-Temperature Photoluminescence Spectra of Carbon Nanotubes : The Role of Acoustic Phonon Confinement.” *Physical Review Letters*, **113**, 057402 (2014).
- [117] T. Vuong, G. Cassaboïs, P. Valvin, A. Ouerghi, Y. Chassagneux, C. Voisin, et B. Gil. “Phonon-Photon Mapping in a Color Center in Hexagonal Boron Nitride.” *Physical Review Letters*, **117**, 097402 (2016).
- [118] A. K. Buin, A. Verma, et M. P. Anantram. “Carrier-phonon interaction in small cross-sectional silicon nanowires.” *Journal of Applied Physics*, **104**, 053716 (2008).
- [119] C. de Tomas, A. Cantarero, A. F. Lopeandia, et F. X. Alvarez. “Thermal conductivity of group-IV semiconductors from a kinetic-collective model.” *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **470**, 20140371 (2014).
- [120] H. Wang, A. Chroneos, C. A. Londos, E. N. Sgourou, et U. Schwingenschlögl. “Carbon related defects in irradiated silicon revisited.” *Scientific Reports*, **4**, 4909 (2014).
- [121] A. Alkauskas, B. B. Buckley, D. D. Awschalom, et C. G. Van de Walle. “First-principles theory of the luminescence lineshape for the triplet transition in diamond NV centres.” *New Journal of Physics*, **16**, 073026 (2014).
- [122] H.-S. Nguyen. “Contrôle optique de l’émission résonnante de boîtes quantiques semiconductrices.” page 211.
- [123] M. Abbarchi, *et al.* “Phonon sideband recombination kinetics in single quantum dots.” *Journal of Applied Physics*, **104**, 023504 (2008).
- [124] G. Cassaboïs, P. Valvin, et B. Gil. “Intervalley scattering in hexagonal boron nitride.” *Physical Review B*, **93**, 035207 (2016).
- [125] M. Cardona et M. L. W. Thewalt. “Isotope effects on the optical spectra of semiconductors.” *Reviews of Modern Physics*, **77**, 1173 (2005).
- [126] “Parameter Sets Due to Fittings of the Temperature Dependencies of Fundamental Bandgaps in Semiconductors.” page 34.

BIBLIOGRAPHIE

- [127] S. Saikan, A. Imaoka, Y. Kanematsu, K. Sakoda, K. Kominami, et M. Iwamoto. “Temperature dependence of Debye-Waller factor in dye-doped polymers.” *Physical Review B*, **41**, 3185 (1990).
- [128] D. Rosales, *et al.* “Excitons in nitride heterostructures : From zero- to one-dimensional behavior.” *Physical Review B*, **88**, 125437 (2013).
- [129] A. Beveratos. “Réalisation expérimentale d’une source de photons uniques par fluorescence de centres colorés individuels dans le diamant ; application à la cryptographie quantique.” page 151.
- [130] *Thèse Anaïs Dréau.*
- [131] S.-Y. Lee, *et al.* “Readout and control of a single nuclear spin with a metastable electron spin ancilla.” *Nature Nanotechnology*, **8**, 487 (2013).
- [132] M. Berthel, O. Mollet, G. Dantelle, T. Gacoin, S. Huant, et A. Drezet. “Photophysics of single nitrogen-vacancy centers in diamond nanocrystals.” *Physical Review B*, **91**, 035308 (2015). ArXiv : 1501.03714.
- [133] I. Aharonovich, D. Englund, et M. Toth. “Solid-state single-photon emitters.” *Nature Photonics*, **10**, 631 (2016).
- [134] P. Kok, W. J. Munro, K. Nemoto, T. C. Ralph, J. P. Dowling, et G. J. Milburn. “Linear optical quantum computing with photonic qubits.” *Reviews of Modern Physics*, **79**, 135 (2007).
- [135] J. L. O’Brien, A. Furusawa, et J. Vucković. “Photonic quantum technologies.” *Nature Photonics*, **3**, 687 (2009).
- [136] P. Lodahl, S. Mahmoodian, et S. Stobbe. “Interfacing single photons and single quantum dots with photonic nanostructures.” *Reviews of Modern Physics*, **87**, 347 (2015).
- [137] H.-K. Lo, M. Curty, et K. Tamaki. “Secure quantum key distribution.” *Nature Photonics*, **8**, 595 (2014).
- [138] H. J. Kimble, M. Dagenais, et L. Mandel. “Photon Antibunching in Resonance Fluorescence.” *Physical Review Letters*, **39**, 691 (1977).
- [139] F. Diedrich et H. Walther. “Nonclassical radiation of a single stored ion.” *Physical Review Letters*, **58**, 203 (1987).
- [140] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J.-P. Poizat, et P. Grangier. “Single Photon Quantum Cryptography.” *Physical Review Letters*, **89**, 187901 (2002).
- [141] S. Praver et I. Aharonovich. *Quantum information processing with diamond : principles and application.*

-
- [142] J. Wrachtrup, S. Y. Kilin, et A. P. Nizovtsev. “Quantum computation using the ^{13}C nuclear spins near the single NV defect center in diamond.” *Optics and Spectroscopy*, **91**, 429 (2001).
- [143] L. Childress, J. M. Taylor, A. S. Sørensen, et M. D. Lukin. “Fault-Tolerant Quantum Communication Based on Solid-State Photon Emitters.” *Physical Review Letters*, **96**, 070504 (2006).
- [144] W. Pfaff, *et al.* “Unconditional quantum teleportation between distant solid-state quantum bits.” *Science*, **345**, 532 (2014).
- [145] J.-H. Kim, T. Cai, C. J. K. Richardson, R. P. Leavitt, et E. Waks. “Two-photon interference from a bright single-photon source at telecom wavelengths.” *Optica*, **3**, 577 (2016).
- [146] K. Takemoto, Y. Nambu, T. Miyazawa, Y. Sakuma, T. Yamamoto, S. Yorozu, et Y. Arakawa. “Quantum key distribution over 120 km using ultrahigh purity single-photon source and superconducting single-photon detectors.” *Scientific Reports*, **5**, 14383 (2015).
- [147] J. Wang, *et al.* “Bright room temperature single photon source at telecom range in cubic silicon carbide.” *Nature Communications*, **9**, 4106 (2018).
- [148] V. D. Tkachev et A. V. Mudryi. “Piezospectroscopic effect on zero-phonon luminescence lines of silicon.” *Journal of Applied Spectroscopy*, **29**, 1485 (1978).
- [149] M. Manceau. “Single CdSe/CdS dot-in-rods fluorescence properties.” page 223.
- [150] P. R. Dolan, X. Li, J. Storteboom, et M. Gu. “Complete determination of the orientation of NV centers with radially polarized beams.” *Optics Express*, **22**, 4379 (2014).
- [151] C. H. Bennett et G. Brassard. “Quantum cryptography : Public key distribution and coin tossing.” *Theoretical Computer Science*, **560**, 7 (2014).
- [152] R. G. Neuhauser, K. T. Shimizu, W. K. Woo, S. A. Emedocles, et M. G. Bawendi. “Correlation between Fluorescence Intermittency and Spectral Diffusion in Single Semiconductor Quantum Dots.” *Physical Review Letters*, **85**, 3301 (2000).
- [153] M. Abbarchi, *et al.* “Spectral diffusion and line broadening in single self-assembled GaAs AlGaAs quantum dot photoluminescence.” *Applied Physics Letters*, **93**, 162101 (2008).
- [154] B. Henderson et G. Imbusch. *Optical spectroscopy of inorganic solids*.
- [155] M. Fox. *Quantum optics : an introduction*. Number 15 dans Oxford master series in physics. Oxford University Press, Oxford ; New York (2006). ISBN 978-0-19-856672-4 978-0-19-856673-1.
- [156] P. Stepanov, *et al.* “Highly directive and Gaussian far-field emission from “giant” photonic trumpets.” *Applied Physics Letters*, **107**, 141106 (2015).

- [157] M. Munsch, *et al.* “Dielectric GaAs Antenna Ensuring an Efficient Broadband Coupling between an InAs Quantum Dot and a Gaussian Optical Beam.” *Physical Review Letters*, **110**, 177402 (2013).
- [158] I. Friedler, C. Sauvan, J. P. Hugonin, P. Lalanne, J. Claudon, et J. M. Gérard. “Solid-state single photon sources : the nanowire antenna.” *Optics Express*, **17**, 2095 (2009).
- [159] M. E. Reimer, *et al.* “Bright single-photon sources in bottom-up tailored nanowires.” *Nature Communications*, **3**, 737 (2012).
- [160] T. Mårtensson, *et al.* “Epitaxial III-V Nanowires on Silicon.” *Nano Letters*, **4**, 1987 (2004).
- [161] H. Khmisi, *et al.* “InAs/InP nanowires grown by catalyst assisted molecular beam epitaxy on silicon substrates.” *Journal of Crystal Growth*, **344**, 45 (2012).
- [162] M. H. Hadj Alouane, *et al.* “Excitonic properties of wurtzite InP nanowires grown on silicon substrate.” *Nanotechnology*, **24**, 035704 (2013).
- [163] R. Anufriev, *et al.* “Optical polarization properties of InAs/InP quantum dot and quantum rod nanowires.” *Nanotechnology*, **26**, 395701 (2015).
- [164] D. V. Beznasyuk, E. Robin, M. D. Hertog, J. Claudon, et M. Hocevar. “Dislocation-free axial InAs-on-GaAs nanowires on silicon.” *Nanotechnology*, **28**, 365602 (2017).
- [165] S. Haffouz, *et al.* “Bright Single InAsP Quantum Dots at Telecom Wavelengths in Position-Controlled InP Nanowires : The Role of the Photonic Waveguide.” *Nano Letters*, **18**, 3047 (2018).
- [166] F. Mallet, S. Petit, S. Lafont, P. Billot, D. Lemarchand, et G. Coquerel. “Crystal Growth Mechanism in a Solution of Hollow Whiskers of Molecular Compounds.” *Crystal Growth & Design*, **4**, 965 (2004).
- [167] Y.-M. Niquet et D. C. Mojica. “Quantum dots and tunnel barriers in In As / In P nanowire heterostructures : Electronic and optical properties.” *Physical Review B*, **77**, 115316 (2008).
- [168] M. Zielinski. “Fine structure of light-hole excitons in nanowire quantum dots.” *Physical Review B*, **88**, 115424 (2013).
- [169] G. Bulgarini, *et al.* “Nanowire Waveguides Launching Single Photons in a Gaussian Mode for Ideal Fiber Coupling.” *Nano Letters*, **14**, 4102 (2014).
- [170] J. Bleuse, *et al.* “Inhibition, Enhancement, and Control of Spontaneous Emission in Photonic Nanowires.” *Physical Review Letters*, **106**, 103601 (2011).
- [171] Y. Chen, L. Zhan, J. Wu, et T. Wang. “Polarization anisotropic transmission through metallic Sierpinski-Carpet aperture array.” *Optics Express*, **22**, 2222 (2014).
- [172] J. Zhang, S. Chattaraj, S. Lu, et A. Madhukar. “Mesa-top quantum dot single photon emitter arrays : Growth, optical characteristics, and the simulated optical response of

-
- integrated dielectric nanoantenna-waveguide systems.” *Journal of Applied Physics*, **120**, 243103 (2016).
- [173] N. Gregersen, T. R. Nielsen, J. Claudon, J.-M. Gérard, et J. Mørk. “Controlling the emission profile of a nanowire with a conical taper.” *Optics Letters*, **33**, 1693 (2008).
- [174] R. Hostein, *et al.* “Time-resolved characterization of InAsP/InP quantum dots emitting in the C-band telecommunication window.” *Applied Physics Letters*, **93**, 073106 (2008).
- [175] M. Lomascolo, *et al.* “Dominance of charged excitons in single-quantum-dot photoluminescence spectra.” *Physical Review B*, **66**, 041302 (2002).
- [176] R. J. Warburton, C. S. Dürr, K. Karrai, J. P. Kotthaus, G. Medeiros-Ribeiro, et P. M. Petroff. “Charged Excitons in Self-Assembled Semiconductor Quantum Dots.” *Physical Review Letters*, **79**, 5282 (1997).
- [177] A. Hartmann, Y. Ducommun, E. Kapon, U. Hohenester, et E. Molinari. “Few-Particle Effects in Semiconductor Quantum Dots : Observation of Multicharged Excitons.” *Physical Review Letters*, **84**, 5648 (2000).
- [178] R. J. Smith et R. G. Bryant. “Metal substitutions in carbonic anhydrase : a halide ion probe study.” *Biochemical and Biophysical Research Communications*, **66**, 1281 (1975).
- [179] N. Akopian, G. Patriarche, L. Liu, J.-C. Harmand, et V. Zwiller. “Crystal Phase Quantum Dots.” *Nano Letters*, **10**, 1198 (2010).
- [180] L. Ferrier, O. El Daif, X. Letartre, P. Rojo Romeo, C. Seassal, R. Mazurczyk, et P. Viktorovitch. “Surface emitting microlaser based on 2d photonic crystal rod lattices.” *Optics Express*, **17**, 9780 (2009).